

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

RAFAELA COUTINHO DE OLIVEIRA SANTOS

**PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SISTEMA IODETO DE CHUMBO E
METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO PARCIALMENTE COM ACETAMIDÍNIO**

Ilha Solteira - SP

2025



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RAFAELA COUTINHO DE OLIVEIRA SANTOS

**PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SISTEMA IODETO DE CHUMBO E
METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO PARCIALMENTE COM ACETAMIDÍNIO**

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

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira - SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

S237p Santos, Rafaela Coutinho de Oliveira.
Propriedades físicas e químicas do sistema iodeto de chumbo e metilamônio substituído parcialmente com acetamidínio / Rafaela Coutinho de Oliveira Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2025
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2025

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Perovskita de haleto. 2. Acetamidínio. 3. Propriedades. 4. Fotoestabilidade. 5. Estrutura.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SISTEMA IODETO DE CHUMBO E METILAMÔNIO SUBSTITUÍDO PARCIALMENTE COM ACETAMIDÍNIO

AUTORA: RAFAELA COUTINHO DE OLIVEIRA SANTOS

ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Ciência dos Materiais, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:



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



Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS

Documento assinado digitalmente

gov.br

FABIO LUIS ZABOTTO
Data: 12/12/2025 17:08:27-0300
Verifique em <https://validar.idi.gov.br>

Prof. Dr. FABIO LUIS ZABOTTO (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Ilha Solteira, 12 de dezembro de 2025.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Desde o século XX, as energias de fonte renováveis têm sido um dos focos principais da comunidade científica, visando em contribuir com avanços tecnológicos no objetivo de mitigar os impactos ambientais causados pelas indústrias devido a queima de combustíveis fósseis¹.

A energia solar têm papel fundamental na conversão de energia elétrica por meio de painéis fotovoltaicos². No site oficial da Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR) evidencia que o uso de placas fotovoltaicas trazem para o Brasil cerca de 88,3 milhões de toneladas de CO₂ evitadas.

Materiais semicondutores como o silício cristalino (c-Si), são utilizados na aplicação de células solares, atuando em 90% do mercado fotovoltaico pelo mundo³, atingindo uma eficiência máxima de 30% na conversão de energia solar em elétrica até o ano de 2022⁴. No entanto, uma das desvantagens é seu alto custo de produção, principalmente em processos envolvendo a purificação⁵. Entretanto, a partir de 2009, uma classe de materiais cerâmicos, chamadas de perovskitas orgânico-inorgânico de haleto, ou também chamadas de perovskitas híbridas de haleto, como o iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI₃), têm ganhado espaço no mercado devido à sua eficiência comparável às células de c-Si e baixo custo de produção⁶. Contudo, a facilidade em degradação desses materiais por meio da exposição a luz, umidade e calor ainda percorre como estudo no meio científico, que por sua vez, busca encontrar soluções para diminuir esse efeito⁷.

A presente pesquisa visa contribuir com o avanço na compreensão de propriedades físicas e químicas de um sistema de perovskita a base de (MAPbI₃), substituído parcialmente com um cátion do sítio A, chamado de acetamidínio (AC⁺), não somente para aplicação tecnológica em células solares e aparelhos optoeletrônicos, mas também para ampliar o conhecimento sobre a natureza das perovskitas híbridas.

Dedico este trabalho a todos os integrantes do grupo de pesquisa Ferroelétricos
situado no Departamento de Física e Química da UNESP FEIS

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo e família, por todo apoio que me forneceram. Sou muito grata ao sr. pelos ensinamentos de vida, conselhos, paciência, compreensão e orientações do trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fernando Brondani Minussi, por ter sido um exemplo de profissional, por me auxiliar com a extração e interpretação dos dados obtidos nesta pesquisa e pela sua admirável e inspiradora dedicação em seu trabalho como pesquisador.

Ao Prof. Me. Marco Antonio de Mello Teixeira, meu irmão de consideração, pelo apoio e conselhos de melhoria na escrita da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Saulo Portes dos Reis, por me apresentar ao grupo Ferroelétricos e por ter me ajudado com o processo de ingresso no Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa Ferroelétricos pela colaboração nos processos laboratoriais e computacionais envolvidos.

À UNESP câmpus Ilha Solteira, pelo fornecimento de aulas gratuitas de teatro e música aos alunos e membros da comunidade, aulas das quais trouxeram mais alegria em minha vida.

À minha mãe Ailse Alves Coutinho, minha irmã mais nova, Rebecca Coutinho de Oliveira Vieira e à minha avó Maria de Jesus Salomão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O desenvolvimento de muitas das tecnologias que tornam a nossa existência tão confortável está intimamente associado à disponibilidade de materiais adequados [...]. Nos tempos atuais, os dispositivos eletrônicos sofisticados dependem de componentes fabricados a partir dos chamados *materiais semicondutores*. (William D. Callister e David G. Rethwisch, 2016, p. 2).

RESUMO

As perovskitas de haleto constituem uma classe de materiais cerâmicos semicondutores com propriedades físicas e químicas relevantes para aplicações em células solares e dispositivos optoeletrônicos e eletroquímicos. Apesar dos avanços recentes, a instabilidade intrínseca, associada à arquitetura cristalina, e extrínseca, relacionada à degradação por umidade, oxigênio, luz e calor, ainda demanda investigação. A substituição de cátions orgânicos-inorgânicos no sítio A tem sido associada à melhoria da estabilidade estrutural; contudo, parâmetros como raio iônico efetivo, número de ligações N–H e dipolo elétrico influenciam a rede cristalina, afetando separação de cargas, simetria cristalina, defeitos e transporte iônico. Este trabalho objetiva determinar características físicas e químicas de perovskitas à base de iodeto de chumbo e metilamônio, com substituição parcial do cátion acetamidínio no sítio A. Foram sintetizadas seis amostras por solução sólida via rota mecanoquímica, contendo 0%, 4%, 8%, 12%, 16% e 20% de acetamidínio, cada. As amostras foram moldadas em pastilhas e sinterizadas a 120 °C por 120 minutos. Realizaram-se caracterizações estrutural, microestrutural, térmica e elétrica, além de ensaios de degradação acelerada induzida por luz. Resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura indicaram limite de solubilidade do cátion próximo de 10%. As temperaturas de transição de fase mostraram-se pouco afetadas pela substituição. A espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier indicou fraca interação do cátion com a estrutura inorgânica. Após degradação, análises de raios X e espectroscopia por energia dispersiva não evidenciaram melhora significativa da fotoestabilidade. As curvas de corrente elétrica em função da tensão elétrica indicaram atenuação da migração de íons de iodo, enquanto medidas de densidade de corrente e espectroscopia no ultravioleta-visível mostraram redução da condutividade eletrônica e pouca variação do *bandgap*, respectivamente.

Palavras-chave: Perovskita de haleto; Acetamidínio; Propriedades; Fotoestabilidade; Estrutura.

ABSTRACT

Halide perovskites constitute a class of ceramic semiconductor materials with physical and chemical properties relevant to applications in solar cells and optoelectronic and electrochemical devices. Despite recent advances, intrinsic instability, associated with the crystalline architecture, and extrinsic instability, related to degradation by moisture, oxygen, light, and heat, still require further investigation. The substitution of organic–inorganic cations at the A site has been associated with improved structural stability; however, parameters such as effective ionic radius, number of N–H bonds, and electric dipole influence the crystalline lattice, affecting charge separation, crystal symmetry, defect structure, and ionic transport. This work aims to determine the physical and chemical characteristics of lead iodide and methylammonium-based perovskites with partial substitution of the acetamidinium cation at the A site. Six samples were synthesized by the solid-solution method via a mechanochemical route, each containing 0%, 4%, 8%, 12%, 16%, and 20% acetamidinium. The samples were shaped into pellets and sintered at 120 °C for 120 minutes. Structural, microstructural, thermal, and electrical characterizations were performed, in addition to light-induced accelerated degradation tests. X-ray diffraction and scanning electron microscopy results indicated a cation solubility limit of approximately 10%. Phase transition temperatures were found to be only slightly affected by the substitution. Fourier-transform infrared spectroscopy indicated weak interaction of the cation with the inorganic framework. After degradation, X-ray diffraction and energy-dispersive spectroscopy analyses did not show a significant improvement in photostability. Current–voltage curves indicated attenuation of iodine ion migration, while current density measurements and ultraviolet–visible spectroscopy showed a reduction in electronic conductivity and little variation in the bandgap, respectively.

Keywords: Halide perovskite; Acetamidinium; Properties; Photostability; Structure.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: (a) Rede tridimensional do compartilhamento de octaedros $[BX_6]$, em que os pontos em vermelho representam o sítio A, os vértices em azul indicam o sítio B e o pontos em preto representam o sítio X da perovskita ABX_3 . (b) Célula unitária da estrutura cristalina de simetria cúbica.....21
- Figura 2: Esquema da rota de síntese via solução sólida para o processamento das amostras de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ em forma de pastilhas utilizando o método de mecanoquímica. Adaptado de27
- Figura 3: Representação esquemática das amostras em forma de pastilhas usadas no ensaio de degradação acelerada induzida por luz, em que para cada composição até $x \leq 0,12$: (a) representa uma única pastilha inteira usada em todas as medições de DRX e (b) representam 1/8 das pastilhas fragmentadas usadas para análise de MEV e EDS. Os valores 20h, 40h, 60h, 82h, 96h, 110h, 130h e 150h são os intervalos de tempo de degradação, respectivamente, no qual cada 1/8 de fragmento de pastilha foi submetido à exposição luminosa sendo posteriormente retirado para análise em MEV e EDS.....34
- Figura 4: Fotografia do aparato experimental utilizado no ensaio de degradação acelerada induzida por luz.35
- Figura 5: Padrões de difrações de raios-X das amostras cerâmicas $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$. As atribuições dos picos são: fase perovskita (P) e fase secundária ($ACPbI_3$), não perovskita (*).36
- Figura 6: (a) Parâmetros de rede em função da composição das amostras até $x = 0,12$ mol. (b) Volume da célula unitária e fator de tetragonalidade em função da composição das amostras até $x = 0,12$ mol. O fator de tetragonalidade é definido como $t = c/a$ 38
- Figura 7: Padrões de difração de raios X no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ destacando os principais planos cristalográficos (hkl) observados na Figura 4 para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. As indexações dos planos indicados foram baseadas no grupo espacial $I4cm$39

Figura 8: Padrões DRX da amostra MAPbI_3 ($x = 0,00$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI_3) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).....41

Figura 9: Padrões de DRX da amostra $\text{AC}_{0,04}\text{MA}_{0,96}\text{PbI}_3$ ($x = 0,04$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI_3) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).42

Figura 10: Padrões de DRX da amostra $\text{AC}_{0,08}\text{MA}_{0,92}\text{PbI}_3$ ($x = 0,08$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI_3) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).43

Figura 11: Padrões de DRX da amostra $\text{AC}_{0,12}\text{MA}_{0,88}\text{PbI}_3$ ($x = 0,12$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI_3) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).44

Figura 12: Relação entre a razão molar do iodo (I) e chumbo (Pb) com relação ao tempo de degradação das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$44

Figura 13: (a) Extensão da degradação, dados extraídos a partir dos resultados de EDS, em função do tempo de iluminação das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas ajustam a equação da lei cinética de primeira ordem. (b) Valores constantes de cinética extraídos dos dados ajustados em (a). As barras de erro representam os resíduos do ajuste.45

Figura 14: (a) Extensão da degradação, dados extraídos a partir dos resultados de DRX, em função do tempo de iluminação das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas ajustam a equação da lei cinética de primeira ordem. (b) Valores constantes de cinética extraídos dos dados ajustados. As barras de erro representam os resíduos do ajuste.....46

Figura 15: Fotografias indicando a evolução de degradação das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$ no início do ensaio (0 h) e ao término (150 h). ...	47
Figura 16: Imagens capturadas por MEV das amostras de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$, respectivamente.....	48
Figura 17: Imagens de MEV das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$, degradadas por iluminação entre 20 h a 150 h. Todas as micrografias estão em uma escala de $2 \mu m$	51
Figura 18: (a) Curvas de DSC obtidas em regimes de aquecimento das amostras em formato de pastilhas $x = 0,00; x = 0,04; x = 0,08$ e $x = 0,12$, todas com $500 \mu m$ de espessura. (b) Diagrama de fases temperatura-composição proposto para o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, nas faixas de $0^\circ C$ até $80^\circ C$. O dado representado com um triângulo indica o teor de AC^+ em que o limite de solubilidade é atingido. As linhas verticais tracejadas cinzas representam as composições distantes do limite de solubilidade, para as quais as transições de fase não foram determinadas.	52
Figura 19: Espectros de transmitância das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. Os espectros experimentais dos precursores MAI e ACI utilizados neste trabalho também são exibidos na figura para melhor comparação. As bandas não atribuídas são devido a ligações C-C, C-H, O-H ou modos acoplados de nenhum uso analítico neste trabalho.	54
Figura 20: (a) Curvas de absorção no espectro ultravioleta-visível (UV/Vis) em função do comprimento de onda das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. (b) Energia de <i>bandgap</i> (E_g) em função da composição das amostras. Os valores de E_g foram obtidos a partir da extrapolação linear em (a).....	57
Figura 21: (a) Curvas corrente-tensão elétrica (I-V) das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. As curvas foram medidas sob ciclos de polarização direta e reversa (a seta indica na figura). (b) Histerese nas curvas I-V em função da composição das amostras, determinada usando ciclos corrente-tensão na faixa de -6 a $+6 V$ e uma taxa de varredura de $0,1 V s^{-1}$	58

Figura 22: (a) Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função do campo elétrico aplicado (E) das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. Os dados apresentados nas curvas (J-E) foram obtidos usando medições corrente elétrica-tensão elétrica de 0 a +20 V e taxa de varredura de $0,5 \text{ V s}^{-1}$. As curvas mostradas são a média de quatro medições. (b) Condutividade elétrica (σ) em função da composição das amostras. A condutividade elétrica foi determinada a partir das curvas (J-E) para campos elétricos aplicados baixos.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das quantidades de precursores PbI_2 , MAI e ACI utilizados para a síntese das pastilhas cerâmicas do sistema $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$)..27

Tabela 2: Raio iônico efetivo (*ref*) das espécies utilizadas no sistema $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, número de ligações do tipo nitrogênio-hidrogênio (n_{NH}) e momento de dipolo (D) dos cátions do sítio A.40

Tabela 3: Características das bandas dos espectros de transmitância das amostras do sistema $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$), nos quais o símbolo (-) representa um valor inexistente ou desconhecido.....55

LISTA DE SÍMBOLOS

ABX_3	Fórmula geral de uma estrutura cristalina típica perovskita
BX_6	Octaedros da rede perovskita, ocupados pelos sítios B e X
$[PbI_6]^{4-}$	Octaedros da rede perovskita, ocupados pelos sítios Pb^{2+} e I^-
AC^+	Cátion de acetamidínio
MA^+	Cátion de metilamônio
GA^+	Cátion de guanidínio
FA^+	Cátion de formamidínio
EA^+	Cátion de etilamônio
$MAPbI_3$	Iodeto de chumbo e metilamônio
$AC_xMA_{1-x}PbI_3$	Iodeto de chumbo e metilamônio substituído parcialmente com acetamidínio
$GA_xMA_{1-x}PbI_3$	Iodeto de chumbo e metilamônio substituído parcialmente com guanidínio
N-H	Ligação química do tipo nitrogênio e hidrogênio
C-H	Ligação química do tipo carbono e hidrogênio
C-N	Ligação química do tipo carbono e nitrogênio
MAI	Iodeto de metilamônio
PbI_2	Iodeto de chumbo
ACI	Iodeto de acetamidínio
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FTIR	Espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
J-E	Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico
I-V	Corrente elétrica em função da tensão elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIOS NA PEROVSKITA MAPbI₃.....	23
3	OBJETIVOS DO ESTUDO	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	26
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....	29
4.2.1	Difração de raios X.....	29
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	29
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier.....	30
4.2.4	Calorimetria diferencial de varredura	31
4.2.5	Espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível.....	31
4.2.6	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia	32
4.2.7	Relação entre corrente elétrica e tensão elétrica	32
4.3	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO ACELERADA INDUZIDA POR LUZ.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	36
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
5.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	52
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO VIA TRANSFORMADA DE FOURIER.....	54
5.5	ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	57
5.6	RELAÇÃO ENTRE CORRENTE ELÉTRICA E TENSÃO ELÉTRICA	57
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	APÊNDICE A – AJUSTES LE BAIL E FITTINGS	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural contribuem com cerca de 80% das necessidades globais de energia primária^{8,9}. No entanto, as emissões gasosas feitas por usinas e fábricas são fatores que corroboram para o aquecimento global, fenômeno de chuva ácida, névoa urbana e, conseqüentemente, resultam em danos severos ao meio ambiente. Com isso, a comunidade científica percebeu uma necessidade mundial na redução das emissões de gás carbônico (CO₂) e na migração para fontes de energias renováveis visando a diminuição do impacto ambiental, dessas fontes destacam-se a energia: solar, eólica, hídrica, entre outras^{10,11}. Tal mobilização mundial resultou na inclusão de Energia Limpa e Acessível como um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecida pela Organização das Nações Unidas (ONU).

Neste cenário, a energia fotovoltaica é gerada a partir da absorção de energia solar na qual é convertida em eletricidade por meio de painéis solares fotovoltaicos^{12,13}. A obtenção de energia elétrica por meio do uso de painéis solares fotovoltaicos consiste em um dos mercados mais promissores no campo das energias renováveis^{14,15}. Desde o século XX, pesquisas sobre células solares vêm sendo realizadas, no desenvolvimento da energia fotovoltaica baseada em semicondutores dos grupos III-V e II-VI^{13,16,17}.

Em vista disso, o silício cristalino (c-Si) possui uma participação de cerca de 90% do mercado global na fabricação de células solares, sendo considerado a tecnologia fotovoltaica mais importante atualmente¹⁸. A primeira célula fotovoltaica de silício foi construída por volta de 1941, mas somente em 1954 atingiu uma eficiência de 6%¹⁹. Em 2004, células comerciais de silício apresentavam eficiências entre 14% e 17%²⁰ enquanto apenas no ano de 2014 houve um histórico recorde de eficiência na conversão de energia de 25,0% nas células solares de c-Si. A partir daí, a eficiência das células comerciais não tivera um significativo avanço.

Contudo, por volta do ano de 2009, surge uma classe de materiais semicondutores utilizado na aplicação de células solares, essas são as cerâmicas com estrutura cristalina do tipo perovskitas, que marcaram o início de um novo período promissor de pesquisas científicas visando aumentar a eficiência das células solares e reduzir os custos da energia solar^{21,22,23}. O iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI₃) é um representante típico das perovskitas híbridas de haleto que está promovendo uma revolução na tecnologia fotovoltaica na conversão de energia solar em energia elétrica por meio dos painéis fotovoltaicos. Apenas doze anos após as pesquisas pioneiras, a eficiência certificada de conversão de energia solar em energia elétrica

dessas perovskitas está atualmente em torno de 25,2%²⁴, alcançando a eficiência das células comerciais baseadas na tecnologia de c-Si.

O motivo do grande interesse da comunidade científica nas perovskitas híbridas de haleto se deve especialmente às suas excelentes propriedades optoeletrônicas como: energias de *bandgap* direto, alta mobilidade de portadores eletrônicos, tolerância a defeitos, entre outros, considerando também o seu potencial no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológico²⁵. Em termos de condutividade iônica, é bem estabelecido na literatura que a espécie iônica móvel no estado sólido está associada a algum tipo de defeito de vacância ou intersticial, cuja concentração é controlada por reações intrínsecas de defeitos do tipo Schottky e Frenkel¹⁵⁴.

Defeitos intrínsecos influenciam profundamente a performance de células solares²⁶ e detectores de radiação²⁷ baseados em perovskitas. Vacâncias de Pb (V''_{Pb}), metilamônio (V'_{MA}) e I (V^0_I) são os principais em perovskitas de haleto. Devido à natureza iônica dos perovskitas de haleto e à alta velocidade de migração de íons, esses defeitos pontuais carregados podem migrar para interfaces sob campos elétricos elevados³¹.

Ainda no ano de 2009, a perovskita à base de MAPbI₃ foi usada como um material semicondutor em célula solar para produzir um dispositivo fotovoltaico com 3,8% de eficiência de conversão em energia elétrica²⁸. Nos anos seguintes, um progresso significativo foi observado, indicando um melhor desempenho dos dispositivos fotovoltaicos^{29,30} e, cerca de uma década após o início das atividades na área, a eficiência de conversão de energia solar de células solares baseadas nas perovskitas chegou a 25,0%³¹ atingindo o mesmo percentual de eficiência que as células de c-Si, das quais demoraram cerca de 60 anos para alcançar este resultado.

Em termos de Ciência dos Materiais, uma rede cristalina do tipo perovskita é definida como uma estrutura composta por octaedros [BX₆], ligados pelos vértices, que cristalizam com uma estequiometria geral ABX₃ (ou equivalente)³², como indicado na Figura 1(a) enquanto a Figura 1(b) exibe a célula unitária de simetria cúbica, ideais para tais estruturas cristalinas¹¹².

Há perovskitas comumente estudadas na literatura em que o sítio X é ocupado por um ânion de oxigênio (O²⁻), como o titanato de bário (BaTiO₃), titanato de cálcio (CaTiO₃) e a ferrita de bismuto (BiFeO₃). Nas estruturas orgânico-inorgânicas de haleto esse sítio é ocupado por um ânion de halogênio, como de iodo (I⁻), bromo (Br⁻) ou cloro (Cl⁻), o sítio A pode ser ocupado por um cátion monovalente inorgânico como célio (Cs⁺), ou orgânico como por exemplo, formamidínio ([HC(NH₂)₂]⁺ = FA⁺); guanidínio ([C(NH₂)₃]⁺ = GA⁺) e metilamônio

($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ = \text{MA}^+$), enquanto o sítio B é ocupado por um cátion divalente, como chumbo (Pb^{2+}), estanho (Sn^{2+}) ou germânio (Ge^{2+})³⁴.

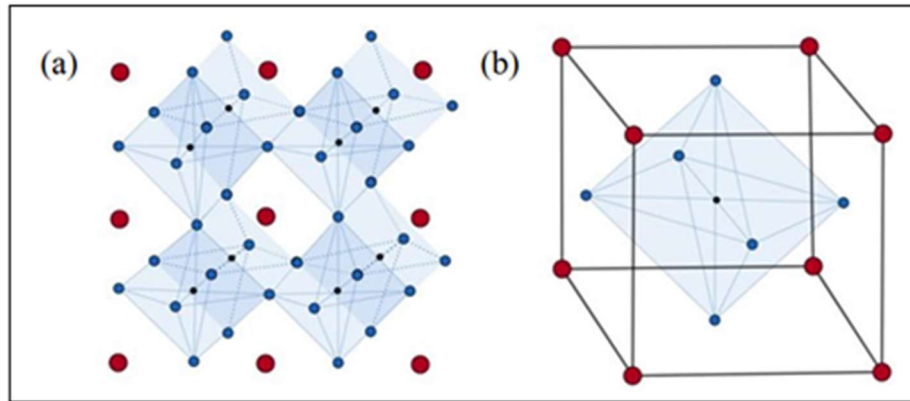


Figura 1: (a) Rede tridimensional do compartilhamento de octaedros $[\text{BX}_6]$, em que os pontos em vermelho representam o sítio A, os vértices em azul indicam o sítio B e os pontos em preto representam o sítio X da perovskita ABX_3 . (b) Célula unitária da estrutura cristalina de simetria cúbica.

Nesse cenário comparativo, o aumento dramático e sem precedentes na eficiência de células solares baseadas em perovskitas de haletos em um intervalo de tempo tão curto justifica esses materiais ganharem a liderança entre os materiais fotovoltaicos emergentes com potencial para o desenvolvimento da próxima geração de dispositivos fotovoltaicos³³. A alta eficiência fotovoltaica das perovskitas híbridas tem sido atribuída a fatores como: o *bandgap* ($\sim 1,6$ eV) adequado, altos coeficientes de absorção no espectro visível, alta mobilidade dos portadores de carga^{34,35}, defeitos pontuais e efeitos interfaciais dos contornos de grãos^{36,37}.

Apesar dos atributos favoráveis, há limitações que impedem aplicações das perovskitas de haletos em dispositivos comerciais. A baixa estabilidade térmica e a propensão de degradação do MAPbI_3 em atmosfera úmida^{38,39} estão entre os principais problemas que inviabilizam a produção de dispositivos fotovoltaicos funcionais. Estes fatores podem causar uma modificação química e estrutural do material pela formação de hidratos⁴⁰ de MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e pela decomposição térmica em PbI_2 e gases⁴¹ como amônia (NH_3) e iodometano (CH_3I), o que induz inevitavelmente a uma alteração prejudicial às propriedades fotovoltaicas do material.

Diferentes estratégias têm sido usadas para controlar a estabilidade e reduzir a degradação do MAPbI_3 . Melhorias de estabilidade do MAPbI_3 podem ser alcançadas pelo encapsulamento do dispositivo fotovoltaico⁴², adicionando filtros UV e suprimindo os estados de armadilha para degradação causada pelo ar, pela luz UV e pelos campos elétricos^{43,44}. No entanto, o MAPbI_3 parece ser termicamente instável mesmo em um ambiente inerte e a

degradação devido ao estresse térmico é considerada inevitável, uma vez que o aumento da temperatura das células solares durante a operação frequentemente ocorre. Isso representa um grande desafio para as aplicações de células solares porque as temperaturas de operação dos dispositivos podem atingir até 45 °C quando operando sob luz solar direta²⁴.

Especificamente nesta presente pesquisa, o foco central se voltará para a classe das perovskitas do tipo orgânico-inorgânicas de haleto à base de MAPbI₃, das quais têm sido objeto de intensa pesquisa nos últimos anos como materiais promissores para diversas aplicações como aparelhos e dispositivos optoeletrônicos incluindo lasers, diodos emissores de luz⁴⁵, fotodetectores altamente sensíveis^{46,47,48,49}, e energia fotovoltaica, em especial nas células solares de alta eficiência^{50,51}. A substituição dos cátions neste sistema será discutida no capítulo seguinte.

Os resultados experimentais reportados na literatura têm demonstrado que a natureza e a densidade dos estados de defeitos nas perovskitas são notavelmente sensíveis às condições de deposição de filmes do material^{52,53}. Além disso, a produção de filmes finos de MAPbI₃ a partir de rotas químicas é extremamente difícil e invariavelmente leva a filmes com imperfeições na cobertura de superfície com a formação de pequenos furos (*pinholes*) em uma grande área, o que influencia seriamente a estabilidade e a eficiência da célula solar^{54,55,56}. Com base no exposto, vê-se que desafios importantes devem ser vencidos, no que diz respeito ao controle da degradação do MAPbI₃, para a viabilizarão a nova geração de células solares destas perovskitas de haletos.

2 SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIOS NA PEROVSKITA MAPbI₃

As células solares de perovskita de última geração geralmente adotam múltiplos cátions como estratégia para obter melhor desempenho e maior estabilidade⁵⁷. Entretanto, uma das grandes limitações da perovskita MAPbI₃ é sua instabilidade quando exposta à umidade, luz e a temperaturas elevadas⁵⁸. A substituição de diferentes cátions no sítio MA tem sido uma abordagem importante para modificar e otimizar as propriedades físico-químicas dessa perovskita, visando melhorar sua eficiência, estabilidade e durabilidade⁵⁹. Sendo o mais amplamente estudado, e uma vez substituído, o cátion MA⁺ pode melhorar significativamente essas propriedades e aumentar a resistência da perovskita à degradação pela umidade, o que é essencial para aumentar a durabilidade e a vida útil dos dispositivos baseados em perovskita⁶⁰.

O cátion orgânico MA⁺ tem sido apontado como o principal responsável pela estabilidade da estrutura tetragonal da perovskita MAPbI₃⁶¹. A substituição parcial deste cátion por elementos eletropositivos como o rubídio⁶² e o FA⁺ tem demonstrado uma melhora significativa da estabilidade da estrutura perovskita induzida pelo menor raio iônico do cátion inorgânico⁶³. O cátion de guanidínio GA⁺ tem sido proposto como um candidato atraente para melhorar o desempenho e a estabilidade de células solares. O GA⁺ é obtido substituindo o hidrogênio C-H no FA⁺ por um grupo -NH₂, exibindo três grupos amina⁶⁴. O raio iônico do cátion GA⁺ é relativamente grande (~ 278 pm) para ser incorporado no sítio do iodeto de chumbo de acordo com a regra empírica de Goldschmidt⁶⁵.

Estudos recentes no sistema policristalino GA_xMA_{1-x}PbI₃ indicam que a incorporação de GA⁺ na estrutura MAPbI₃ reduz a temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica, tornando as soluções sólidas com altos teores de GA⁺ cúbicas à temperatura ambiente⁶⁶. A dependência da permissividade dielétrica em relação à temperatura mostrou que o aumento de GA⁺ em GA_xMA_{1-x}PbI₃ afeta o comportamento de polarização do material e as transições de fase de baixa temperatura e sugere que a relaxação de baixa frequência pode ser controlada pela migração de íons, com uma redução drástica da condutividade iônica com o aumento da substituição de GA⁺.

Estudos adicionais de envelhecimento e degradação dessas composições, com controle de umidade e temperatura, demonstram que mudanças nos parâmetros estruturais e microestruturais são muito menos pronunciadas em composições mistas do que no MAPbI₃ puro⁶⁷. A substituição mista do sítio MA por cátions FA⁺ e GA⁺ também tem sido alternativa para a obtenção de soluções sólidas GA_xFA_yMA_{1-x-y}PbI₃ como composições alternativas^{68,69}, além das substituições individuais.

A literatura reporta algumas informações acerca do cátion monovalente orgânico de acetamidínio ($[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+ = \text{AC}^+$), no qual já foi introduzido na perovskita MAPbI_3 para estabilizar a estrutura cristalina e reduzir a migração iônica do material, por conta de características como raio iônico efetivo maior do que o MA^+ , ponto de ebulição mais elevado, e maior quantidade de ligações coordenadas com Γ em comparação com MA^{+70} .

Outros estudos com filmes finos de AC^+ substituído em MAPbI_3 , indicam que houve um aumento da estabilidade a longo prazo durante testes de calor, umidade e luz⁷⁰, e que a substituição de 10% de AC^+ implica em uma queda da densidade de corrente devido ao aumento de fases segregadas de ACPbI_3 ⁹⁸.

No entanto há alguns estudos que divergem resultados sobre a substituição de AC^+ na matriz perovskita, como por exemplo o limite de solubilidade, fator importante na identificação de fases secundárias e estabilidade intrínseca e extrínseca. Assim, a presente proposta do trabalho visa estudar a substituição do cátion MA^+ por cátions de acetamidínio AC^+ formando o sistema químico de perovskita $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, e investigar o efeito da substituição sobre as propriedades estruturais, ópticas, térmicas, elétricas e degradação.

3 OBJETIVOS DO ESTUDO

Como dito anteriormente, alguns semicondutores com estrutura cristalina perovskita com fórmula ABX_3 têm sido estudados nas últimas décadas por serem considerados promissores na aplicação e no desenvolvimento de células solares e em dispositivos optoeletrônicos. Materiais como o $MAPbI_3$ vêm sendo explorados pela literatura, principalmente em substituições parciais envolvendo dois cátions no sítio A, formando sistemas com a fórmula $A_xMA_{1-x}PbI_3$ visando um aumento da estabilidade devido a alteração que o sítio A promove na estrutura cristalina, acarretando uma melhora na qualidade do cristal⁷¹.

A necessidade da substituição de AC^+ na estrutura de $MAPbI_3$, se deve pela investigação das propriedades físicas e químicas envolvendo o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, sistema obtido por meio dos sólidos precursores iodeto de metilamônio (MAI), iodeto de chumbo (PbI_2) e iodeto de acetamidínio (ACI), formando o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$.

Portanto, essa pesquisa visa, não somente compreender a natureza de perovskitas de haleto orgânico-inorgânico, mas também, contribuir nos desafios para que avanços tecnológicos sejam alcançados em suas devidas aplicações. Em linhas gerais, os objetivos do projeto de pesquisa foram:

- 1) Substituir o cátion MA^+ da perovskita $MAPbI_3$ por AC^+ com diferentes graus de substituição para determinar o limite de solubilidade das composições resultantes;
- 2) Sintetizar seis amostras no formato de pastilhas de perovskitas de haletos do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, correspondente aos graus de substituições de ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$) em mol, respectivamente;
- 3) Caracterizar as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e elétricas do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$);
- 4) Interpretar os dados obtidos para contribuir em linhas de pesquisa científica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os detalhes da preparação das amostras utilizadas no estudo, e informações sobre as técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização das propriedades físicas.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Pastilhas cerâmicas de perovskitas de haleto do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$) foram preparadas pelo método de rota de síntese via mecanoquímica a partir dos pós precursores (PbI_2 , Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), (MAI, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e (ACI, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$). Um total de aproximadamente 1,0000 g de precursores foram inseridos no interior de um recipiente hermético de politetrafluoretileno de 25 ml preenchido com cerca de 40% de seu volume de esferas de zircônia com diâmetros entre 2 e 6 mm. Assim, para obter o pó resultante, fez-se necessário agitar o conteúdo interno do recipiente com as pequenas esferas de zircônia inseridas por cerca de 40 minutos, tal procedimento foi realizado manualmente.

Dessa forma, realizou-se o processo de mecanoquímica que pode ser entendido como um processo químico ativado indiretamente pela energia mecânica, que, por meio de impactos, cisalhamento e deformações locais nos sólidos, gera calor localizado, defeitos cristalinos e aumento da área de contato entre os reagentes.^{72,73} Matematicamente, pela equação de Arrhenius, temos:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

uma relação em que T é a temperatura em Kelvin, k é a constante cinética de reação, R é a constante molar dos gases ideais, E_a é a energia de ativação, e A é o fator pré exponencial, também chamado de fator de frequência pois está associado às frequências de colisões entre as moléculas dos reagentes⁷⁴. Assim, ao agitar o recipiente contendo os precursores sólidos, as esferas de zircônia promovem impactos que facilitam a transferência de energia mecânica, favorecendo a fragmentação e a mistura dos reagentes, o que diminui a barreira de ativação efetiva e possibilita o avanço da reação química, atingindo a fase perovskita.

Os pós resultantes de cada composição de diferentes percentuais de AC^+ ($x = 0,00; x = 0,04; x = 0,08; x = 0,12; x = 0,16$ e $x = 0,20$) foram peneirados em uma peneira de abertura de

250 μm (malha 60) e secos e tratados termicamente a 65 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas em um forno de elétrico. Para fazer seis (6) pastilhas, foram utilizados 150 ± 5 mg dos pós uniformemente espalhados em uma cavidade circular de 10 mm de diâmetro de um molde metálico e compactados com uma pressão de cerca de 250 Mpa em uma prensa comum. Por fim, as pastilhas prensadas foram sinterizadas em um forno mufla a 120 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas e resfriadas lentamente até a temperatura de equilíbrio com o ambiente externo, aproximadamente 25 $^{\circ}\text{C}$ mantidas dentro do forno. A Figura 2 ilustra o esquema da rota de síntese com sólidos precursores no processamento das amostras de $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ em forma de pastilhas por meio de mecano-síntese. Informações acerca das composições de cada precursor utilizado nas amostra são apresentados na Tabela 1.

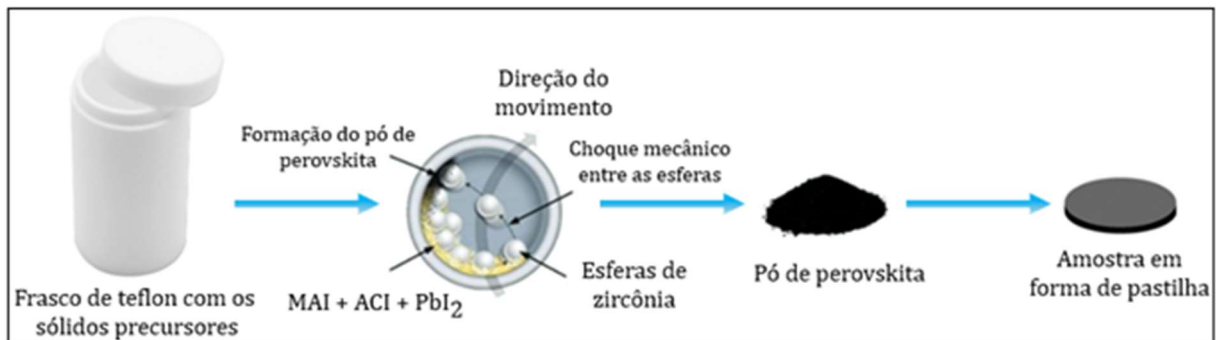


Figura 2: Esquema da rota de síntese via solução sólida para o processamento das amostras de $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ em forma de pastilhas utilizando o método de mecanoquímica. Adaptado de ⁷⁵.

Tabela 1: Resumo das quantidades de precursores PbI_2 , MAI e ACI utilizados para a síntese das pastilhas cerâmicas do sistema $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$).

Composição	PbI_2 (g)	MAI (g)	ACI (g)
MAPbI_3	0,7497	0,2585	0,0000
$\text{AC}_{0,04}\text{MA}_{0,96}\text{PbI}_3$	0,7470	0,2482	0,0122
$\text{AC}_{0,08}\text{MA}_{0,92}\text{PbI}_3$	0,7453	0,2378	0,0243
$\text{AC}_{0,12}\text{MA}_{0,88}\text{PbI}_3$	0,7449	0,2266	0,0365
$\text{AC}_{0,16}\text{MA}_{0,84}\text{PbI}_3$	0,7428	0,2160	0,0486
$\text{AC}_{0,20}\text{MA}_{0,80}\text{PbI}_3$	0,7415	0,2053	0,0606

Existem duas rotas comumente utilizadas na síntese de amostras de perovskitas híbridas, o método via solução precursora usada em processamento de filmes finos e solução sólida em processamento de pastilhas^{76,77}. O método via solução precursora, consiste em duas alternativas, *one step* e *two step*, no qual necessitam de um solvente e um agente que remova seu excesso, como por exemplo um antissolvente para a sintetização das amostras de perovskitas híbridas⁷⁸.

No entanto, a estabilidade das perovskitas híbridas estão intimamente relacionadas a interação química das soluções precursoras utilizadas - soluto e solvente - afetando a fase

cristalina do material ⁷⁹, a morfologia também é afetada possivelmente favorecendo a formação de fase segregada PbI_2 , causando alterações na estequiometria⁸⁰. Em contrapartida, a rota via soluções sólidas demonstra uma alternativa mais rápida e de fácil manipulação dos reagentes químicos, além de formar estruturas cristalinas estáveis e sem formação de precipitação de PbI_2 ^{81,82}. Por conta do método de mecanoquímica sem solvente oferece um maior controle da estequiometria das perovskitas de haleto²⁷ optou-se por utilizar tal metodologia na preparação das amostras.

Trabalhos recentes realizados pelo grupo de pesquisa Ferroelétricos da UNESP de Ilha Solteira na síntese de amostras de perovskita com sólidos precursores e via mecanoquímica demonstraram-se bem-sucedidos⁶⁶. Por esses motivos, optou-se por recorrer à rota via solução sólida realizando-se a mecanoquímica para a formação das pastilhas do sistema de perovskita $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ na presente pesquisa.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Segue a descrição da fundamentação das técnicas experimentais utilizadas como caracterizações das propriedades estruturais, microestruturais, térmicas e ópticas. Também serão apresentadas as informações sobre os equipamentos utilizados em cada técnica.

4.2.1 Difração de raios X

A Difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas usadas na determinação de propriedades estruturais de materiais, bem como, em identificar as fases cristalinas⁸³. Em materiais cristalinos, os átomos se organizam periodicamente e para que ocorra a difração, o comprimento de onda dos raios X devem ser da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos sólidos, permitindo que a radiação incidente seja espalhada de forma ordenada ocasionando uma interferência construtiva para certos ângulos, conforme a lei de Bragg, resultando no fenômeno de difração de raios X⁸⁴. As amostras são posicionadas dentro de um difratômetro, e então um feixe monocromático de raios X incide sobre a superfície, na medida em que um contador se move a uma velocidade angular constante, assim, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado (2θ), apresentando os picos de alta intensidade quando a condição de Bragg é satisfeita por um determinado conjunto de planos cristalográficos^{83,85}.

As análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) selecionada por meio de um monocromador. O difratômetro foi ajustado sob uma tensão elétrica de 40 kV e corrente elétrica de 20 mA, e configurado em modo *step scan* ($0,02^\circ \text{ min}^{-1}$), na faixa de 2θ de 10° a 50° para a obtenção dos difratogramas. Para a análise desses resultados foi utilizado por meio do *softwares* como o *Fullprof* nos ajustes Le Bail e o *Origin* no tratamento dos difratogramas.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural, útil na obtenção de imagens de alta ampliação e resolução das amostras, fornecendo informações acerca da morfologia do material. A amostra é inserida no microscópio eletrônico de varredura, no qual incide um feixe de elétrons acelerados em sua superfície. É nessa região de incidência que os sinais são gerados, podendo ser elétrons secundários,

retroespalhados e ondas de raios X produzidas, no qual serão detectados e utilizados na formação da imagem⁸⁶. No caso da MEV, os elétrons retroespalhados são coletados para formar a imagem exibida em um monitor digital⁸³. A análise baseada nos raios X emitidos será abordada na Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

A preparação das amostras cerâmicas em forma de pastilhas para a MEV de todas as composições, consiste primeiramente no revestimento metálico feito pelo método de pulverização catódica (*sputtering*), que consiste na deposição contínua de uma fina camada de ouro (Au), usada neste caso. Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta-amostra utilizando uma fita de carbono para a realização da análise em MEV.

Imagens de microestrutura das amostras foram captadas pelo equipamento Zeiss EVO LS15, com um feixe de tungstênio, operando na faixa de tensão entre 10 e 20 kV, por análise de elétrons secundários. Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente (~ 26-28 °C), a menos que indicado de outra forma.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier

As medidas feitas por meio de Espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier (FTIR) utilizam a radiação infravermelha como interação eletromagnética nas ligações químicas que compõem as amostras. Cada tipo de ligação química, possui uma frequência de vibração naturalmente diferente. Quando a amostra é submetida à radiação infravermelha, os diferentes tipos de ligações químicas absorvem energia vibracional, apresentando um pico (bandas de energia). Dessa forma, um intervalo de número de onda (cm^{-1}), específico para cada absorção pode ser atribuído aos tipos de ligação, como por exemplo, as bandas identificadas no sistema $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ são N-H e C-H. O espectrômetro utiliza a operação matemática de transformada de Fourier para separar as frequências de absorção individuais do interferograma. Assim, o gráfico de intensidade por tempo, é convertido em intensidade por frequência⁸⁷. Devido à complexidade do formalismo matemático envolvendo a transformada de Fourier, esse desenvolvimento não será discutido neste trabalho.

As medidas, foi realizada em um equipamento Nicolet NEXUS 670 com 256 varreduras, 2 cm^{-1} , em um intervalo de número de onda de 800 a 1800 cm^{-1} , utilizando o modo de transmissão de pastilhas contendo 2 mg de pós $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ dispersos em 200 mg de KBr, à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.2.4 Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica, que determina a temperatura e o fluxo de calor associados às transições de fases dos materiais em função do tempo e da temperatura⁸⁸. Em transições de primeira ordem, a temperatura de transição de fase é o ponto em que a capacidade calorífica atinge seu valor máximo⁸⁹. A calibração do instrumento permite a determinação da capacidade calorífica de uma amostra por meio de uma segunda amostra de referência inserida em um cadinho. Ambas as amostras recebem calor no qual a temperatura e a energia térmica são monitoradas por filamentos de platina. As medidas são feitas a partir dessa comparação com a amostra de referência.

Para adquirir os termogramas do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, as amostras foram preparadas utilizando fragmentos de 10–12 mg de pastilhas sinterizadas e adicionadas em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados, em seguida inseridas no equipamento DSC 25 (TA Instruments) e analisada em uma atmosfera de gás nitrogênio (N_2). As medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, submetendo a amostra a 1 (um) ciclo de aquecimento.

4.2.5 Espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV/Vis) baseia-se na absorção de energia da radiação eletromagnética nas faixas do ultravioleta (UV) e da luz visível (Vis)⁹⁰. Um espectrofotômetro UV/Vis funciona emitindo luz de diferentes comprimentos de onda sobre uma amostra e medindo a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida. A luz passa primeiro por um monocromador, que seleciona comprimentos de onda específicos, posteriormente, incide sobre a amostra e chega a um detector, que registra a intensidade da luz transmitida. A partir da diferença entre a luz incidente e a luz refletida, calcula-se a absorbância da amostra em função do comprimento de onda, obtendo o espectro UV/Vis. Para estimar o bandgap (E_g) de sólidos semicondutores, utiliza-se o método do Tauc plot, no qual a função de Kubelka–Munk é relacionada à energia dos fótons, permitindo a determinação da energia mínima necessária para a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução^{91,92,93}.

Foi realizado ajuste linear dos dados dispersos em gráfico de Tauc, no qual relaciona $h\nu$ sendo a energia do fóton incidente, γ como fator que depende da natureza da transição

eletrônica e $F(R)$ sendo a função de Kubelka-Munk, em que $F(R) = (1 - R)^2/2R$ e R , a reflectância considerando a amostra de espessura infinita. Segue a Equação (1):

$$(F(R).hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (1)$$

As medidas de UV/Vis foram coletadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, na faixa de 200 a 1400 nm, no modo de baixa velocidade com intervalo de dados de 1 nm. Os cálculos foram desenvolvidos por meio do *software Origin*.

4.2.6 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Ao MEV pode ser acoplado um sistema de EDS, o qual possibilita a determinação da composição quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos⁹⁴. Pelos princípios físicos da interação da radiação eletromagnética com a matéria, sabemos que um elétron de energia cinética inicial é desacelerado pela interação com um núcleo pesado do alvo, e a energia que ele perde aparece na forma de radiação como um fóton de raios X. O elétron interage com o núcleo carregado através do campo coulombiano, transferindo momento para o núcleo⁹⁵. A desaceleração do elétron causa a emissão de fótons que possuem energias específicas dos elementos da amostra, conferindo ao MEV a capacidade de detectar os chamados raios X característicos⁹⁶.

Com a superfície das pastilhas limpas e livres de rugosidade, recobriu-se as amostras com uma fina camada condutora de ouro via pulverização catódica. Assim, as análises de EDS acopladas a MEV foram realizadas utilizando o equipamento Oxford Instruments INCA x-act. As estimativas da composição elementar de iodo e chumbo foram baseadas em análises EDS em regiões de 1278 x 684 μm .

4.2.7 Relação entre corrente elétrica e tensão elétrica

Para obter-se os dados relativos às propriedades elétricas, como, curvas de corrente elétrica–tensão elétrica (I–V), histerese, curvas de densidade de corrente elétrica e campo elétrico aplicado (J-E) e condutividade elétrica (σ_e) das amostras, foram realizados os seguintes procedimentos: fez-se a deposição de eletrodos nas superfícies das faces de cada amostra em formato de pastilha do sistema de $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ por meio de pulverização catódica de partículas de ouro (*sputtering*), para que assim, a camada metálica permita a passagem de

corrente elétrica através de condução eletrônica e iônica. Assim, realizou-se o recobrimento completo de uma das faces de cada pastilha com deposições de ouro em duas camadas, sendo a operação de deposição de 5 minutos por camada. Em seguida, virou-se a amostra e realizou-se a deposição eletródos circulares, cada um com diâmetro de 0,5 mm na face oposta das pastilhas. Cada eletrôdo foi produzido com 2 camadas de ouro, com operação de deposição de 5 minutos por camada em atmosfera de argônio (Ar).

Para realizar o procedimento de *sputtering* foi usado um equipamento Scancoat Six Sputter Coater da marca Boc Edwards, com corrente mantida em 20 mA, tensão de 30 kV e vácuo da ordem de 10 mtorr. Dados de I-V em regime estacionário foram coletados utilizando um eletrômetro Keithley 6517B no escuro e à temperatura ambiente de 300 K.

Dados de J-E são obtidos dos valores de I-V e as medidas foram realizadas de 0,0 a +20,0 V com uma taxa de varredura de $0,5 \text{ V s}^{-1}$, utilizando as relações ($J=A/d$) e ($E=V/d$), em que A e d são, respectivamente, a área circular do eletrodo depositado em ouro ($\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$) e ($\sim 500 \text{ }\mu\text{m}$) a espessura do corte transversal da amostra, que foram extraídas por MEV.

Curvas I-V foram medidas sob ciclos de polarização direta e reversa e a curva de histerese I-V em função da composição das amostras, foi determinada por meio de ciclos corrente-tensão na faixa de -6,0 a +6,0 V e uma taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

4.3 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO ACELERADA INDUZIDA POR LUZ

Para uma investigação quantitativa e qualitativa do ensaio de degradação luminosa, fez-se necessário a extração de dados obtidos por meio de DRX, para avaliar os picos referentes as fases segregadas de triodeto de chumbo e acetamidínio (ACPbI_3) e iodeto de chumbo (PbI_2) ambas fases não-perovskita em função do tempo de degradação, MEV para a verificação da evolução microestrutural em função do tempo para cada composição, e por fim, EDS para obtenção dos percentuais de composição química, para adquirir a razão molar entre iodo (I) e chumbo (Pb), útil no cálculo de extensão de degradação (α) e da constante cinética de reação (k). Após a identificação do limite de solubilidade, 3 (três) amostras cerâmicas em formato de pastilhas densas foram sinterizadas para cada composição de: $x = 0,00$; $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$; totalizando 12 (doze) pastilhas usadas no ensaio, seguindo o mesmo procedimento experimental apresentado na seção: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS. Assim, foram submetidas a intervalos de tempo de exposição luminosa de 20h, 40h, 60h, 82h, 96h, 110h, 130h e 150h, respectivamente.

Para cada composição, uma das três amostras foi usada apenas para DRX periódico (em cada intervalo de tempo) enquanto as outras duas amostras de mesma composição foram fragmentadas em 1/4 cada, totalizando 1/8 de fragmentos das pastilhas. Cada 1/8 de fragmento foi submetido aos respectivos intervalos de tempos do ensaios de degradação, posteriormente retirados para análise em MEV e EDS. A Figura 3 ilustra esquematicamente como as três amostras foram usadas durante o processo experimental.

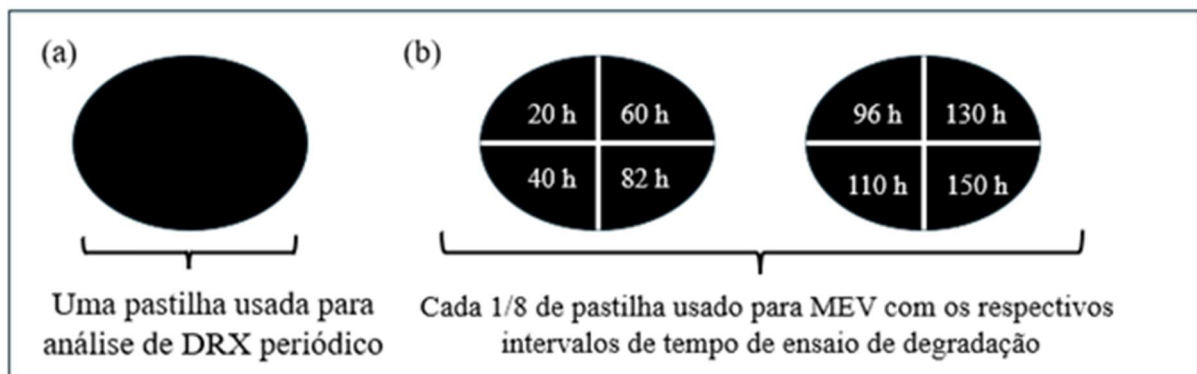


Figura 3: Representação esquemática das amostras em forma de pastilhas usadas no ensaio de degradação acelerada induzida por luz, em que para cada composição até $x \leq 0,12$: (a) representa uma única pastilha inteira usada em todas as medições de DRX e (b) representam 1/8 das pastilhas fragmentadas usadas para análise de MEV e EDS. Os valores 20h, 40h, 60h, 82h, 96h, 110h, 130h e 150h são os intervalos de tempo de degradação, respectivamente, no qual cada 1/8 de fragmento de pastilha foi submetido à exposição luminosa sendo

posteriormente retirado para análise em MEV e EDS.

As amostras foram distribuídas uniformemente na placa de Petri, que foi posicionada no centro da plataforma rotativa (6 Hz no sentido horário) e submetida à iluminação direta e refletida por espelho da lâmpada LED de luz branca. As especificações da lâmpada são potência de 6 W, fluxo luminoso de 560 lm e cor branca (6500 K). A caixa (30 x 20 x 15 cm) permaneceu fechada e selada com fita adesiva durante o teste. Monitoradas em todo o processo experimental, a temperatura foi mantida em torno de 35 °C a 40 °C, enquanto a umidade interna em torno de 40%, mediante a recipientes com cristais de sílica para retenção de umidade. Para isso, foi utilizado um aparato experimental, no qual consiste em uma caixa de madeira, enquanto seu interior possui um sistema de rotação, sensores, recipientes com sílica e uma lâmpada.

A Figura 4 exibe o aparato experimental utilizado. As análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), sob 40 kV e 20 mA, em modo de *scan contínuo* ($0,02^\circ \text{ min}^{-1}$), na faixa de 2θ de 10° a 50° .

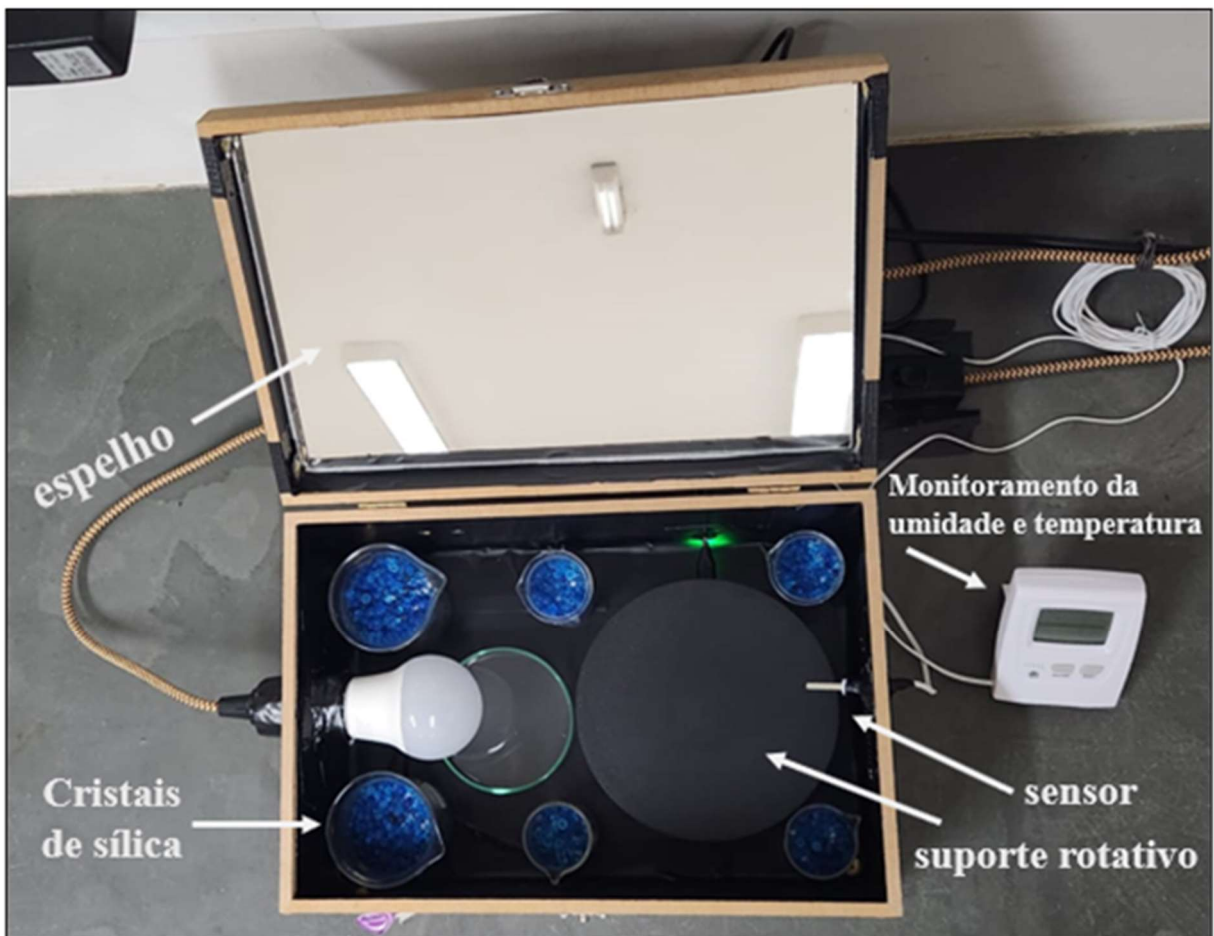


Figura 4: Aparato experimental utilizado no ensaio de degradação acelerada induzida por luz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 5 apresenta os padrões de raios X das amostras de todas as composições. Os picos representados pela letra (P) representam a estrutura cristalina do tipo perovskita, na qual são identificados em aproximadamente 14°; 28°; 31,5°; 34,8°; 41,5°; 42,5°; 43°; 45,5° e 47,5°, de simetria tetragonal (possível grupo espacial $I4cm^{97}$), enquanto o símbolo (*) representa as fases secundárias $ACPbI_3$ (estrutura não perovskita), que são identificados em aproximadamente 11,5°; 25°; 29,9°; 30°; 38°; 41° e 45°, (de simetria hexagonal $R\bar{3}m (166)^{98}$). Identifica-se o início do surgimento da fase secundária $ACPbI_3$ na composição de $x = 0,12$. Dessa forma, pode-se verificar que o limite de solubilidade é atingido entre $x = 0,08$ e $x = 0,12$.

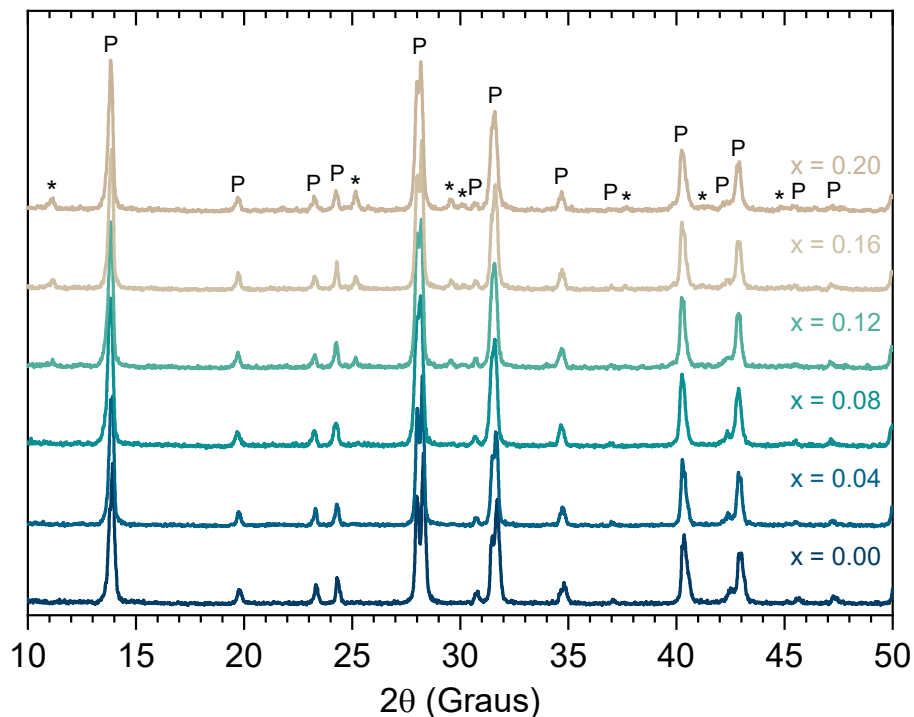


Figura 5: Padrões de difrações de raios-X das amostras cerâmicas $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$; $0,12$; $0,16$ e $0,20$. As atribuições dos picos são: fase perovskita (P) e fase secundária ($ACPbI_3$), não perovskita (*).

Adicionar cátions A orgânicos maiores que MA^+ , ajudam a estabilizar o sistema $AMAPbI_3$ por alguns fatores termodinâmicos dos quais destacam-se o fator entálpico e o fator entrópico⁹⁹. O sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ monofásico passa a acomodar os cátions AC^+ em sua rede cristalina, conseqüentemente distorcendo a rede inorgânica dos octaedros $[PbI_6]^4+$, como

um meio de melhoria da estabilidade estrutural¹⁰⁰. Termodinamicamente, o fator entálpico (ΔH) aumenta devido ao aumento da energia das ligações químicas do tipo Pb-I que são alteradas pela distorção dos ângulos e comprimentos de ligação, dos quais são afetados pelas interações eletrostáticas entre o cátion orgânico e a rede Pb-I¹⁰¹. No entanto, a parcela entrópica (ΔS) é maior em comparação à ΔH , fazendo com que o sistema reduza sua energia livre de Gibbs. Seguindo a Equação (2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow |-T\Delta S| > \Delta H \rightarrow \Delta G < 0 \quad (2)$$

Dessa forma, ocorre um aumento da entropia configuracional, ou seja, o número de arranjos e microestados possíveis aumenta devido à adição de mais cátions AC^+ , formando inúmeras maneiras da rede se reorganizar. Entretanto, quando o sistema passa da fase tetragonal para a cúbica, não há apenas a contribuição de uma parcela da entropia configuracional, mas também, das contribuições relacionadas à entropia vibracional e rotacional^{102,103}.

A estabilização da fase perovskita pela mistura dos cátions A decorre dos ganhos entrópicos e do pequeno aporte de energia interna necessário para a formação de sua solução sólida¹⁰⁴. Por isso, o acréscimo de AC^+ ou cátions maiores no sistema monofásico, podem corroborar com a tendência termodinâmica à estabilidade da rede¹⁰⁵, como já relatado em outros sistemas à base de $MAPbI_3$ dos quais houve substituições parciais com cátions maiores no sítio A. Como consequência, a rede tende ao retorno de seu estado de equilíbrio por meio de mecanismos de relaxamento em direção à diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG), para um sistema mais estável, termodinamicamente. Assim, a célula unitária tende a tornar-se mais cúbica por meio do processo de simetrização¹¹⁵.

Como observado nos padrões de DRX, o sistema a partir de $x = 0,12$ de AC^+ , passa a apresentar fases segregadas de $ACPbI_3$, isso ocorre porque a rede perovskita não tem mais capacidade para acomodar mais cátions AC^+ e ΔH passa a aumentar muito mais do que ΔS . Em outras palavras, ΔS estagna, pois há saturação e formação de agregados de AC^+ , devido à nucleação heterogênea significativa das fases secundárias, tornando o sistema bifásico. Dessa forma a energia livre de Gibbs obedece a Equação (3):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow |-T\Delta S| < \Delta H \rightarrow \Delta G > 0 \quad (3)$$

Esse fenômeno aumenta a energia livre de Gibbs tornando o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ bifásico mais instável termodinamicamente. O limite de solubilidade reportado na literatura do

cátion AC^+ no sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ é impreciso, em torno de $x = 0,15$ a $x = 0,50$ ^{106,107,108}, enquanto o valor obtido nesta pesquisa indica um limite de solubilidade de aproximadamente $x = 0,10$. Essa divergência de informações pode ter relação com alguns fatores como, rota de síntese utilizada¹⁰⁹, parâmetros de medição¹¹⁰ e arquitetura da estrutura¹¹¹. Nas condições de sinterização usadas nesta pesquisa, o processamento das amostras por mecanoquímica não apresentou segregação de PbI_2 , o que indica homogeneidade da composição e alta cristalinidade¹¹².

Define-se limite de solubilidade em sólidos como ‘a concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida homogênea’⁸³ na qual ocorre sem a formação de uma nova fase. A adição excessiva do soluto, além do limite de solubilidade da solução, acarreta na formação de outra solução sólida de diferente composição⁸³.

Portanto, de acordo com a observação realizada nos difratogramas da Figura 5, a partir da concentração $x = 0,12$; o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ passa a exibir novas fases do tipo $ACPbI_3$ (não perovskita) com picos representados pelo símbolo (*). Assim, considera-se que o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ é monofásico entre $x = 0,08$ e $x = 0,11$; indicando que as análises dos próximos processos de caracterizações serão investigadas até $x = 0,12$. A Figura 6(a) exibe os parâmetros de rede da célula unitária em função de cada composição, enquanto a Figura 6(b) nos mostra o volume da célula unitária e o fator de tetragonalidade ($t = c/a$) no qual indica que a célula unitária torna-se gradativamente menos tetragonal. O aumento logarítmico dos parâmetros de rede e volume da célula unitária confirmam essa hipótese, pois em aproximadamente $x = 0,08$ até $x = 0,12$ percebe-se um comportamento constante da curva, no qual o volume para de aumentar, confirmando que o limite de solubilidade está entre esses valores das composições.

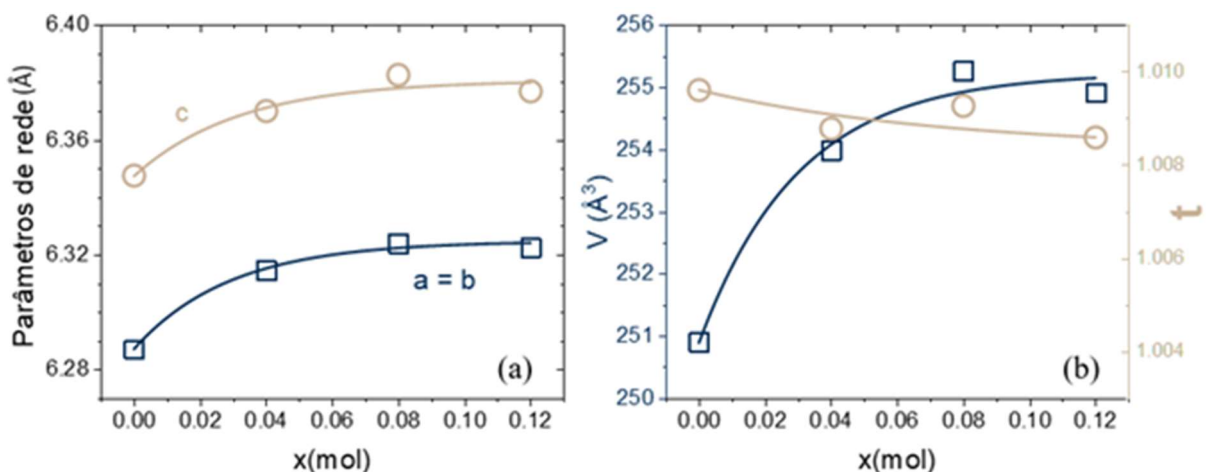


Figura 6: (a) Parâmetros de rede em função da composição das amostras até $x = 0,12$ mol. (b)

Volume da célula unitária e fator de tetragonalidade definido como ($t = c/a$) em função da composição das amostras até $x = 0,12$ mol. Os quadrados e círculos indicam a faixa de erro das medidas.

Pesquisas reportam que a incorporação de cátions A com raio iônico efetivo maiores em comparação com MA^+ , como FA^+ ($r_{ef} = 253$ pm), melhoram a estabilidade da perovskita quando submetida à iluminação¹¹³, umidade e morfologia do material¹¹⁴. As considerações realizadas até aqui, indicam uma estrutura cristalina estável em aproximadamente $x \leq 0,08$. Como dito anteriormente, o aumento do volume da célula unitária ocorre devido ao aumento de AC^+ , que está relacionado com o fenômeno de simetrização de rede, no qual é típico em cátions A de maiores raios iônicos efetivos em relação ao tamanho de MA^+ ^{115, 116}. Outros cátions A orgânicos grandes substituídos no sistema $AMAPbI_3$, como FA^+ e EA^+ provocaram diminuição do relaxamento de tensões nos monocristais e foram considerados como a razão para a maior estabilidade¹¹⁷. Portanto confirma-se que o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x \leq 0,08$) tende a ser mais estável devido à diminuição de ΔG , e simetrização da estrutura, tornando-a menos tetragonal e mais cúbica até essa composição. A tendência à fase cúbica também pode ser conferida pela sobreposição de picos vistos na Figura 7, em que os principais planos cristalográficos da estrutura perovskita são apresentados.

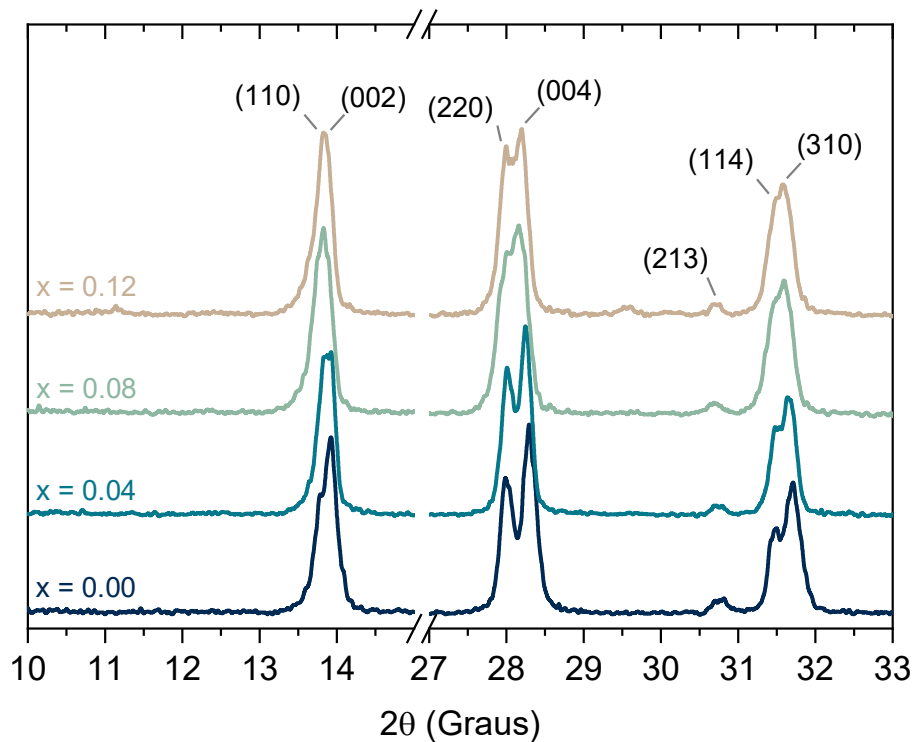


Figura 7: Padrões de difração de raios X no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ destacando os principais planos cristalográficos (hkl) observados na Figura 6 para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$

e 0,12. As indexações dos planos indicados foram baseadas no grupo espacial $I4cm$.

Esses planos correspondem respectivamente a, (110) e (002) em aproximadamente $13,8^\circ$; (220) e (004); próximo de $28,0^\circ$; (213), (114) e (310) próximos de $30,7^\circ$, $31,4^\circ$, e $31,8^\circ$. Percebe-se que a intensidade do pico referente ao plano (213) passa a diminuir conforme o aumento de substituição de AC^+ . Além disso, a sobreposição progressiva dos picos correspondentes aos planos, (110) com (002), (220) com (004) e (114) com (310) conferem à diminuição da fase tetragonal e modificação para a fase cúbica já retratado na literatura¹¹⁸. Mais informações acerca das espécies do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2: Raio iônico efetivo (r_{ef}) das espécies utilizadas no sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, número de ligações do tipo nitrogênio-hidrogênio (n_{NH}) e momento de dipolo (D) dos cátions do sítio A.

Sítio	Espécie	r_{ef} (pm)	n_{NH}	d (D)
A	AC^+	277	4	2,01
	MA^+	217	3	2,69
B	Pb^{2+}	119	-	-
X	I ⁻	220	-	-

Fonte: ^{66,114}.

Sabe-se que a estabilidade extrínseca dos materiais à base de perovskitas híbridas de haleto está relacionada com a capacidade de durabilidade e conservação das propriedades físicas e químicas em meios submetidos à interação de fatores externos como calor, umidade, diferentes atmosferas e pela exposição luminosa^{119,120,121}. Com isso, as amostras de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, até $x = 0,12$, foram submetidas a ensaios de degradação estrutural acelerada induzida por luz, com finalidade de análise de fases secundárias de PbI_2 e $ACPbI_3$ obtidas por meio do DRX e análises de EDS de grandezas como: extensão de degradação e constante cinética de reação.

A Figura 8 exibe os padrões de DRX do ensaio de degradação da amostra com $x = 0,00$ ($MAPbI_3$ puro), nela identifica-se os picos relativos à fase segregada de PbI_2 nas primeiras 20 horas de ensaio. Os dois picos representados por (#) correspondem aproximadamente a $12,7^\circ$ e 26° , respectivamente. O início das fases secundárias no sistema de $MAPbI_3$ em torno das primeiras 20 horas já foi reportada em outros ensaios de degradação⁶⁶. A luz e o oxigênio induzem a formação de ânions haleto por meio da doação de elétrons ao oxigênio do ambiente. Com isso, os ânions geram radicais livres que desprotonam o cátion MA^+ , dessa forma, formam-se moléculas de metilamina, na qual volatizam e deixam concentração de PbI_2 puro¹²². Essa formação de fase secundária acarreta em alguns fatores como a instabilidade¹²³, alterações

nas propriedades ópticas e elétricas do material¹²⁴. Primeiramente, o MAPbI₃ se decompõe em PbI₂ e outros componentes voláteis, e então o PbI₂ se decompõe ainda mais em chumbo (Pb) e iodo (I)^{125,134}.

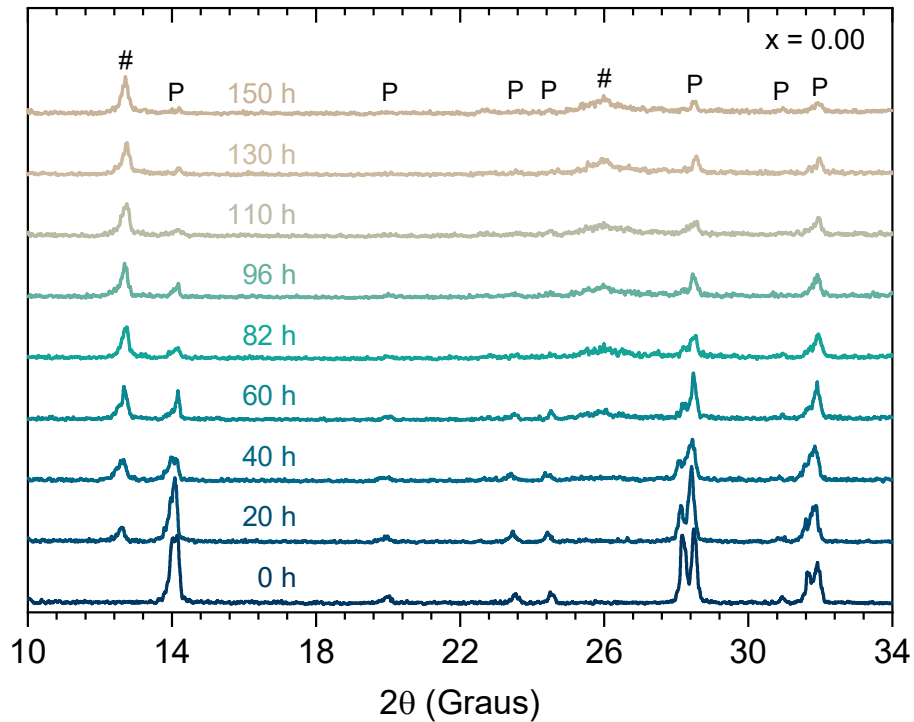
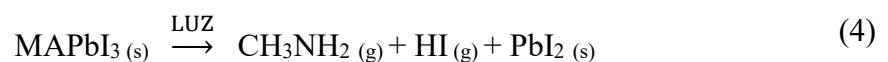


Figura 8: Padrões DRX da amostra MAPbI₃ (x = 0,00) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI₃) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI₂).

Observa-se uma diminuição da intensidade dos picos relativos à fase perovskita em função do tempo de exposição à luz, evidenciando a ação da radiação luminosa como agente volatilizador dos compostos orgânicos realçando a concentração de PbI₂. O processo de degradação pode ser expressos por (4) e (5), respectivamente:



A Figura 9 apresenta os padrões de DRX do ensaio de degradação da amostra x = 0,04. Os picos relativos à fase secundária de ACPbI₃ se encontram em aproximadamente 11,6°; 25,9° e 29,8°, respectivamente. O aparecimento desses picos surge entre 82 h e 96 h submetido à luz.

Ensaio de degradação luminosa com substituição de cátions orgânicos com raio iônico efetivo maiores do que o MA^+ já foram reportados na literatura.

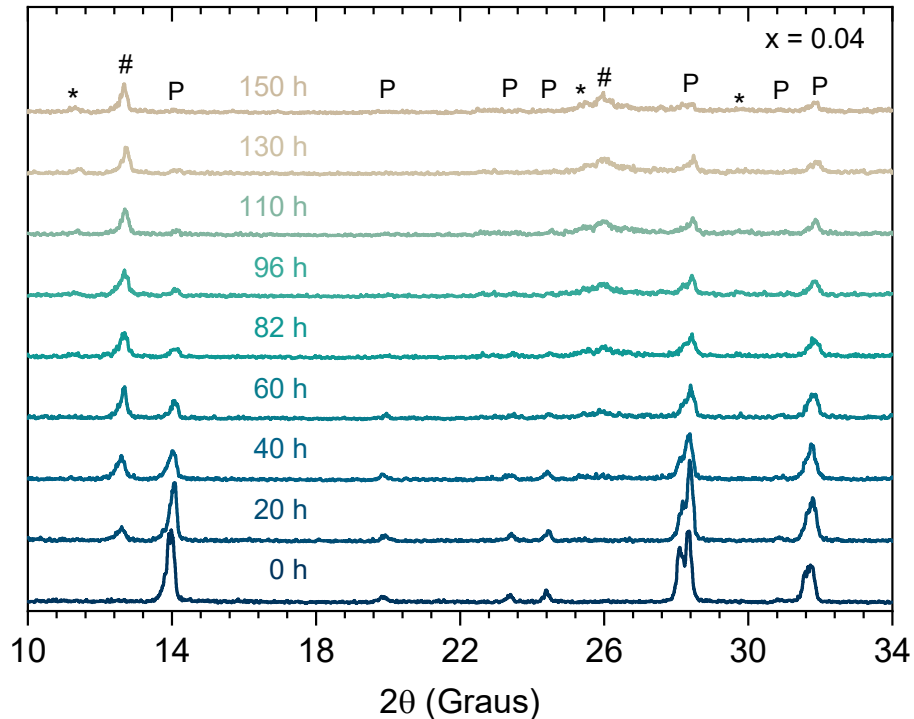


Figura 9: Padrões de DRX da amostra $\text{AC}_{0,04}\text{MA}_{0,96}\text{PbI}_3$ ($x = 0,04$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada (ACPbI_3) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).

O percentual de substituição que pode ser incorporado na rede perovskita, antes que qualquer quantidade mensurável de fases secundárias se forme, não parece diminuir com o aumento do tamanho do cátion. Por exemplo, as quantidades mensuráveis de cátions orgânicos como, dimetilamônio ($r_{ef} = 272$ pm) no qual apresentou fase perovskita com 15% de substituição, imidazólio ($r_{ef} = 258$ pm) que formou perovskita com 10% de substituição e o guanidínio ($r_{ef} = 278$ pm) no qual formou fase perovskita com até 20% de substituição, indicam que o efeito do tamanho cátion não é o único fator a ser levado em consideração. Descritores químicos e físicos como magnitude do momento de dipolo e ligações com hidrogênio também possuem um papel importante na tendência à degradação por luz^{113,126,127}.

Na Figura 10 os padrões de DRX da amostra $x = 0,08$ são indicados. Os picos relativos à fase ACPbI_3 começam a surgir aproximadamente entre 40 h a 60 h de ensaio de degradação.

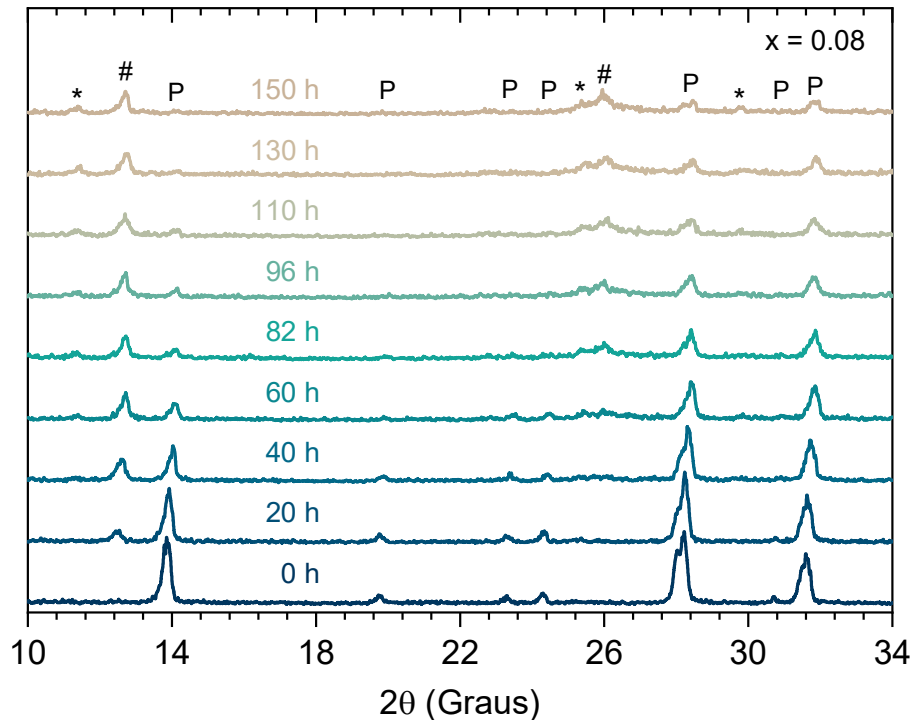


Figura 10: Padrões de DRX da amostra $AC_{0,08}MA_{0,92}PbI_3$ ($x = 0,08$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada ($ACPbI_3$) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).

Uma análise realizada com 10% de AC^+ em $MAPbI_3$ apresentou o surgimento de $ACPbI_3$ em aproximadamente 33h de exposição à luz⁶⁶, no qual também apresentou uma redução dos picos de perovskita conforme o aumento do tempo de exposição à luz, coincidindo com o resultado obtido na presente pesquisa.

A Figura 11 indica os padrões de DRX para a amostra $x = 0,12$. Os picos relativos à $ACPbI_3$ começam a surgir entre aproximadamente nas primeiras 20 h e 40 h submetidas à luz. Nesta amostra, o limite de solubilidade passa a ser atingido, e para todas as amostras, independentemente do teor de AC^+ , os picos da perovskita são desconsideráveis após 150 h, indicando decomposição majoritária dos compostos orgânicos envolvendo os cátions de AC^+ e MA^+ . Portanto, mediante ao processo de degradação e aparição de fases secundárias nos padrões de DRX logo nas primeiras horas de exposição, pode-se concluir que o cátion AC^+ não interfere consideravelmente em manter o sistema monofásico pelo período de tempo considerável. Para uma análise quantitativa, faz-se necessário mensurar fatores químicos que corroboram numericamente para a compreensão da degradação por luz das amostras.

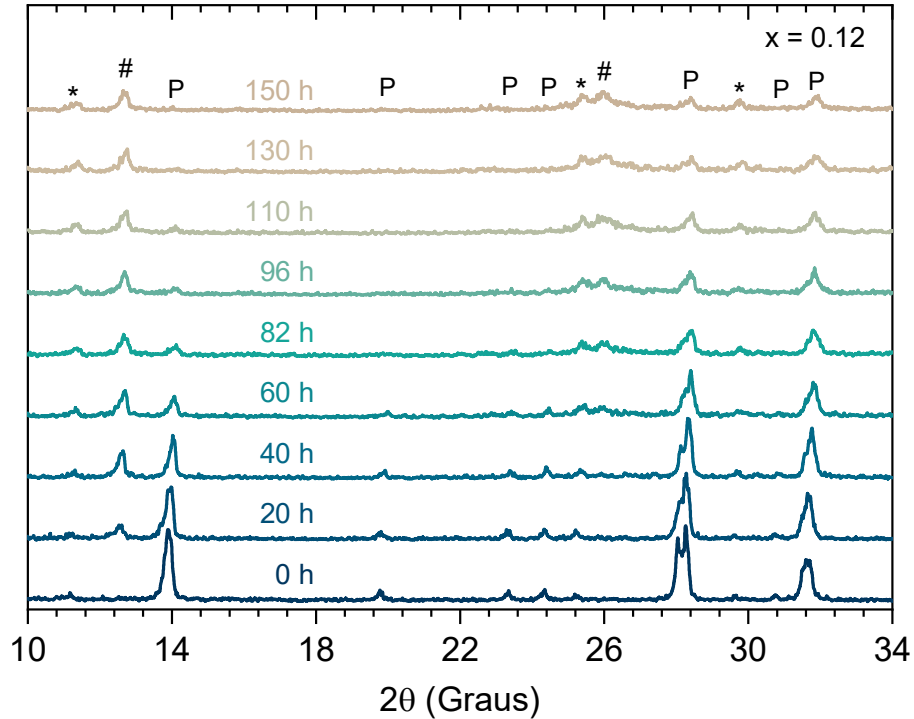


Figura 11: Padrões de DRX da amostra $AC_{0,12}MA_{0,88}PbI_3$ ($x = 0,12$) submetidas a diferentes tempos de teste de degradação acelerado por luz, entre 0 e 150 horas. As atribuições dos picos são: (P) perovskita; (*) fases não perovskita/fase segregada ($ACPbI_3$) e (#) fase não perovskita/fase segregada (PbI_2).

Assim, na Figura 12 têm-se as curvas relativas à razão molar entre iodo (I) e chumbo (Pb), denotada por (I/Pb), de todas as amostras durante o tempo contínuo de 0 h até 150 h de exposição à luz.

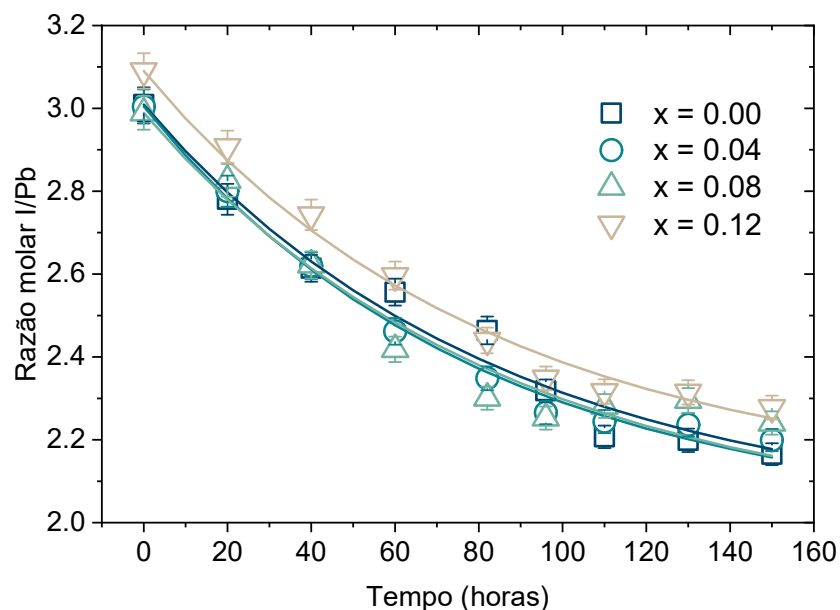


Figura 12: Relação entre a razão molar do iodo (I) e chumbo (Pb) com relação ao tempo de degradação das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$.

Como observado, a razão (I/Pb) decai com o passar do tempo de exposição à luz, dessa maneira, há uma perda por volatilização, tanto de I quando do Pb. Contudo, o I volatiliza muito mais que o chumbo nas condições experimentais usadas. Outro aspecto é que a curva relativa à amostra de $x = 0,12$ de AC^+ , possui um deslocamento de um décimo em comparação as curvas de outras composições, indicando que ao atingir a iminência do limite de solubilidade e o surgimento de fases segregadas, o sistema pode corroborar para uma redução da volatilização de I e Pb.

Com a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), obteve-se os percentuais das composições químicas das amostras, permitindo o cálculo da razão molar I/Pb. O decaimento da razão para todas as amostras parte de aproximadamente 3 em 0 h, e estabiliza em aproximadamente 2 em 150 h, (vide Figura 12). Dessa forma, a taxa de degradação será fornecida pelas seguintes relações matemáticas (6) e (7), respectivamente:

$$\alpha_{EDS} = R_0 - R_t \rightarrow \alpha_{EDS}(t) = 3 - R_t \quad (6)$$

$$\alpha_{EDS} = 1 - \exp(-k_{EDS}t) \quad (7)$$

Em que, $R_0 = 3$, R_t é a razão molar em um tempo t , α_{EDS} é a extensão de degradação calculada pela lei cinética de primeira ordem, e k_{EDS} é a constante cinética de reação. Estes dados são expressões graficamente por meio da Figura 13(a) e (b), respectivamente.

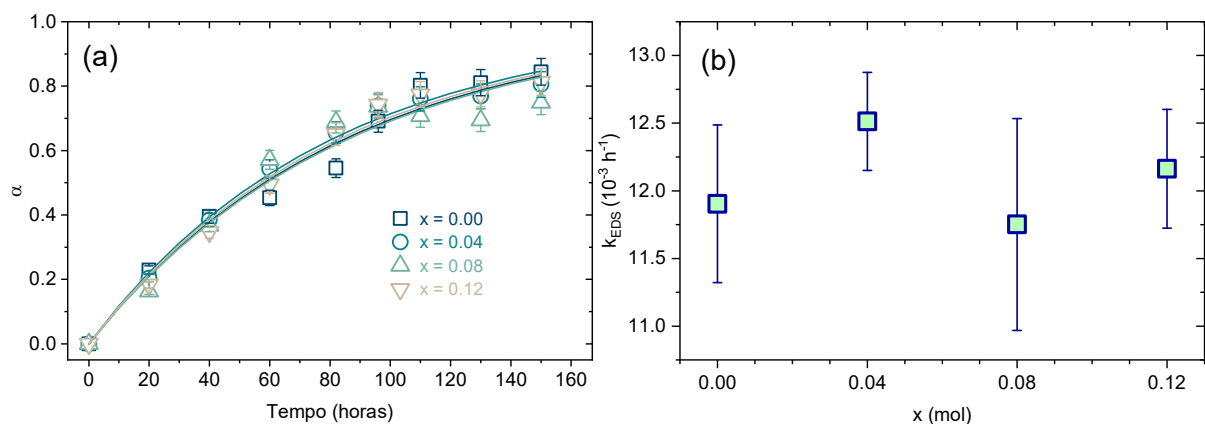


Figura 13: (a) Extensão da degradação, dados extraídos a partir dos resultados de EDS, em função do tempo de iluminação das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas ajustam a equação da lei cinética de primeira ordem. (b) Valores constantes de cinética extraídos dos dados ajustados em (a). As barras de erro representam os resíduos do ajuste.

Para uma análise da extensão de degradação (α_{DRX}) e da constante cinética de degradação por meio DRX (k_{DRX}), apresentado pela Figura 14, fez-se a soma das áreas abaixo dos picos relativos à perovskita correspondente aos tempos A_t por (8) :

$$\alpha_{\text{DRX}} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (8)$$

Em que A_0 é a soma das áreas no início do processo experimental. Assim como os ajustes realizados por meio da lei cinética de primeira ordem dos dados obtidos via EDS, determina-se k_{DRX} usando a relação análoga à (7), temos a relação (9):

$$\alpha_{\text{DRX}} = 1 - \exp(-k_{\text{DRX}}t) \quad (9)$$

Comparando a Figura 13(a) e a Figura 14(a), temos curvas semelhantes, mesmo com dois métodos experimentais distintos.

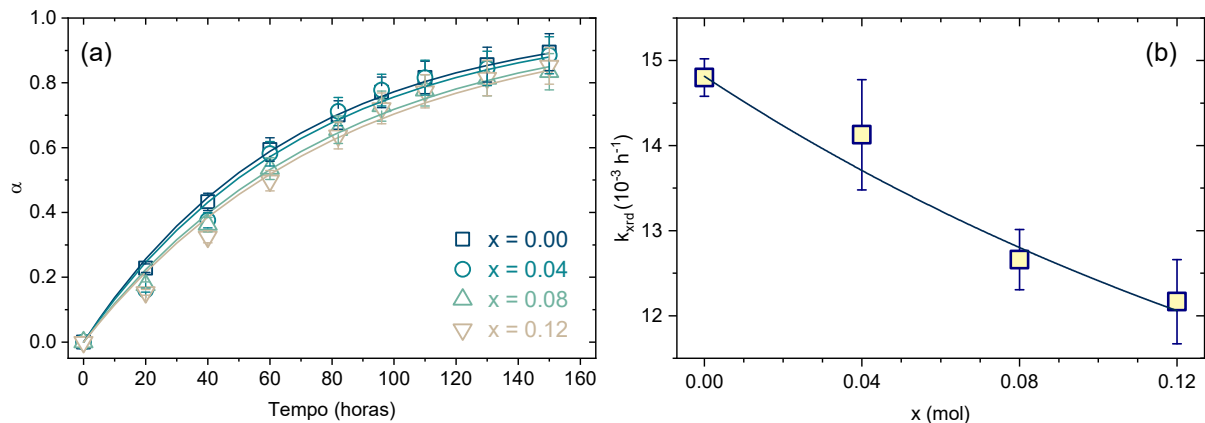


Figura 14: (a) Extensão da degradação, dados extraídos a partir dos resultados de DRX, em função do tempo de iluminação das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas ajustam a equação da lei cinética de primeira ordem. (b) Valores constantes de cinética extraídos dos dados ajustados. As barras de erro representam os resíduos do ajuste.

Analisando os resultados de k_{DRX} percebe-se uma redução do valor com o aumento de AC^+ nas composições (de $\sim 15 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ até $\sim 12 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), o que acarreta que a velocidade de reação diminui conforme o aumento do teor de AC^+ , implicando que a degradação da fase perovskita ocorre pela volatilização de compostos orgânicos das amostras. Dessa forma, no caso do DRX, parece haver uma tendência de aumento de estabilidade com o aumento do teor de AC^+ . Por conta da volatilização de materiais à base de MAPbI_3 expostos à luz, ocorre uma

maior concentração de PbI_2 nas amostras. Este mesmo efeito é perceptível em diversos outros estudos, tanto com filmes finos quanto via sólidos precursores. Isso é corroborado pelo fato do PbI_2 possuir uma coloração amarelada, portanto, o aspecto inicial das amostras de coloração preta muda para o amarelo após o ensaio de degradação. Fez-se a abordagem no ponto de vista de características químicas com relação à degradação das amostras, contudo, esse efeito também pode ser visível fisicamente.

A Figura 15, exibe as fotografias de cada amostra antes e após o ensaio de degradação luminosa. Durante a realização do preparo das amostras, percebeu-se uma alta sensibilidade do ACI com a absorção de umidade externa devido à sua característica higroscópica, maior em comparação com o MAI. Esse fator pode explicar o motivo da amostra $x = 0,00$ (0% de ACI) aparentar uma menor degradação após as 150h de ensaio.

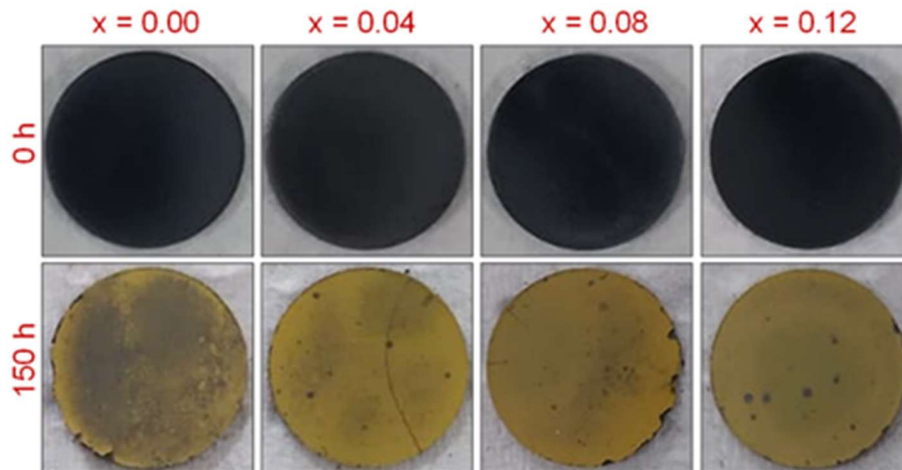


Figura 15: Fotografias indicando a evolução de degradação das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$ no início do ensaio (0 h) e ao término (150 h).

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 16, as imagens obtidas por meio de MEV antes de qualquer etapa de degradação para todas as composições, com a finalidade de análise qualitativa da evolução microestrutural da morfologia de cada amostra e comportamento da formação de grãos mesmo após o sistema atingir o limite de solubilidade. Todas as imagens estão em uma escala de 1 micrômetro.

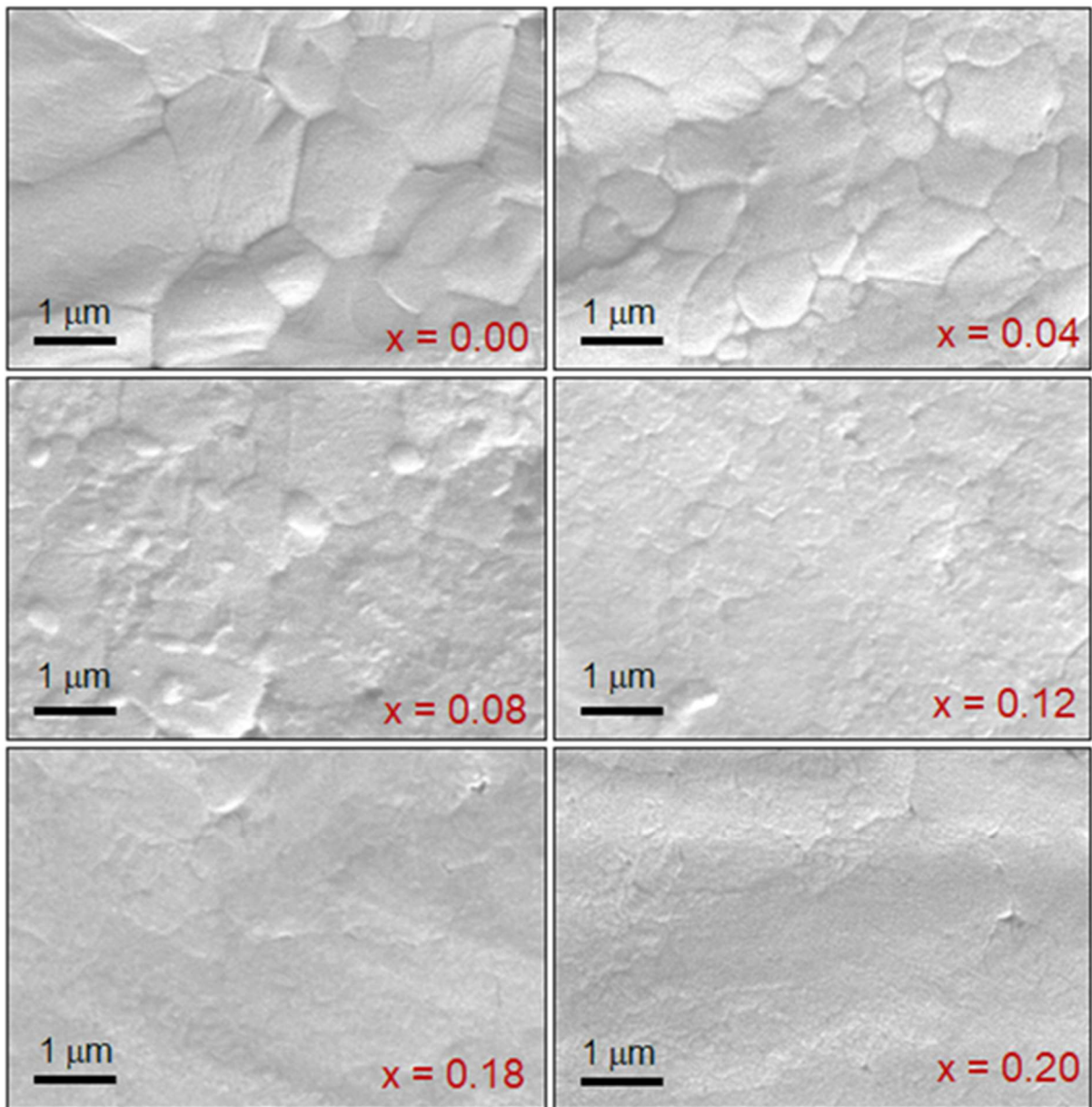


Figura 16: Imagens capturadas por MEV das amostras de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições de $x = 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16$ e $0,20$.

Como observado nos dados relativos aos difratogramas das amostras, no qual indicam o surgimento de fases secundárias, as micrografias obtidas por meio de MEV confirmam a formação de fases de alta cristalinidade, especialmente em baixos teores de AC^+ , onde a formação de grãos grandes e contornos de grão bem definidos é evidente nas composições com $x \leq 0,08$. Os efeitos da distorção de rede dos octaedros $[PbI_6]^{4-}$ devido ao aumento de AC^+ influenciam a nucleação de fases ao alterar a barreira de energia necessária para a formação de núcleos estáveis, o que impacta diretamente a morfologia final, determinando o tamanho e a uniformidade dos grãos cristalinos¹²⁸.

Para que os núcleos se formem de maneira estável, eles devem superar a barreira de energia de ativação, que corresponde ao máximo da variação da energia livre de Gibbs¹²⁹. Comparando com cátion de GA^+ substituído em $MAPI_3$, a maior estabilidade termodinâmica foi atribuída a dois fatores, sendo a distorção local da rede da perovskita devido ao desajuste de tamanho (de forma semelhante à substituição de MA^+ por FA^+) e às diferenças nas possíveis ligações de hidrogênio¹⁰⁸. Considerando que o tamanho do raio iônico de GA^+ e AC^+ são aproximadamente iguais, deduz-se uma possível estabilidade de AC^+ em $MAPbI_3$ como discutido anteriormente na análise envolvendo os padrões de DRX e parâmetros de rede.

Além disso, estudos com filmes finos de perovskita halogenada com grãos grandes e uniformes também exibiram maior estabilidade estrutural e morfológica em ar ambiente¹³⁰, o que é coerente com os mesmos indícios obtidos pela análise estrutural feita nas amostras em formato de pastilhas. Em comparação, têm-se que o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x \leq 0,08$), mantém melhor estabilidade intrínseca, ou seja, associada a própria arquitetura da rede perovskita devido a combinação das espécies químicas escolhidas, também, a morfologia apresentada é derivada da mitigação da migração iônica do material¹³¹.

No entanto, as micrografias com $x > 0,08$ sugerem um desaparecimento progressivo dos grãos bem definidos, coincidindo com teores de AC^+ acima do limite de solubilidade, exibindo o efeito das fases segregadas de AC^+ na microestrutura das amostras. Ao atingir o limite de solubilidade, percebe-se que não aparecem microconstituintes distintos nas micrografias, ao contrário do que ocorre, por exemplo, com teores de GA^+ acima do limite de solubilidade no sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$, onde a segregação de $GAPbI_3$ é evidenciada pela formação de fases alongadas em forma de bastonetes à medida que sua concentração aumenta^{132,133}. Devido aos tamanhos dos cátions GA^+ e AC^+ serem semelhantes, os resultados confirmam que outros descritores químicos e físicos podem afetar a morfologia do material, como por exemplo número de ligações N-H e/ou magnitude do momento de dipolo das quais são discrepantes para os dois cátions.

Para avaliar a evolução microestrutural das amostras nos ensaios de degradação, fez-se necessário obter as micrografias por meio de MEV, das quais podem ser conferidas por meio da Figura 17. Conforme o aumento do tempo de tratamento de todas as amostras, observa-se flutuações na evolução microestrutural, das quais transitam entre regulares, com grãos bem formados até um aspecto poroso com vazios visíveis. Esse mesmo efeito pode ser observado em tratamentos térmicos realizados em sistemas com de MAPbI₃ substituídos parcialmente com cátions de GA⁺ e FA⁺ ^{134,135}. Tais mudanças podem ser associadas ao mesmo fenômeno de volatilização das espécies orgânicas, também ocorrido em degradação acelerada por luz¹²².

É importante ressaltar que, materiais à base de MAPbI₃ também degradam devido ao contato com a atmosfera de oxigênio, no qual intensifica ainda mais os processos de volatilização dos componentes orgânicos, além da fotoindução¹³⁵. Por isso, a literatura relata outros trabalhos dos quais variam o tipo de atmosfera, como gás nitrogênio (N₂), gás argônio (Ar)¹³⁵, gás amônia (NH₃) e iodometano (CH₃I)⁴¹ e o vácuo¹³⁶, para uma análise mais ampla dos efeitos da atmosfera na degradação da estrutura perovskita.

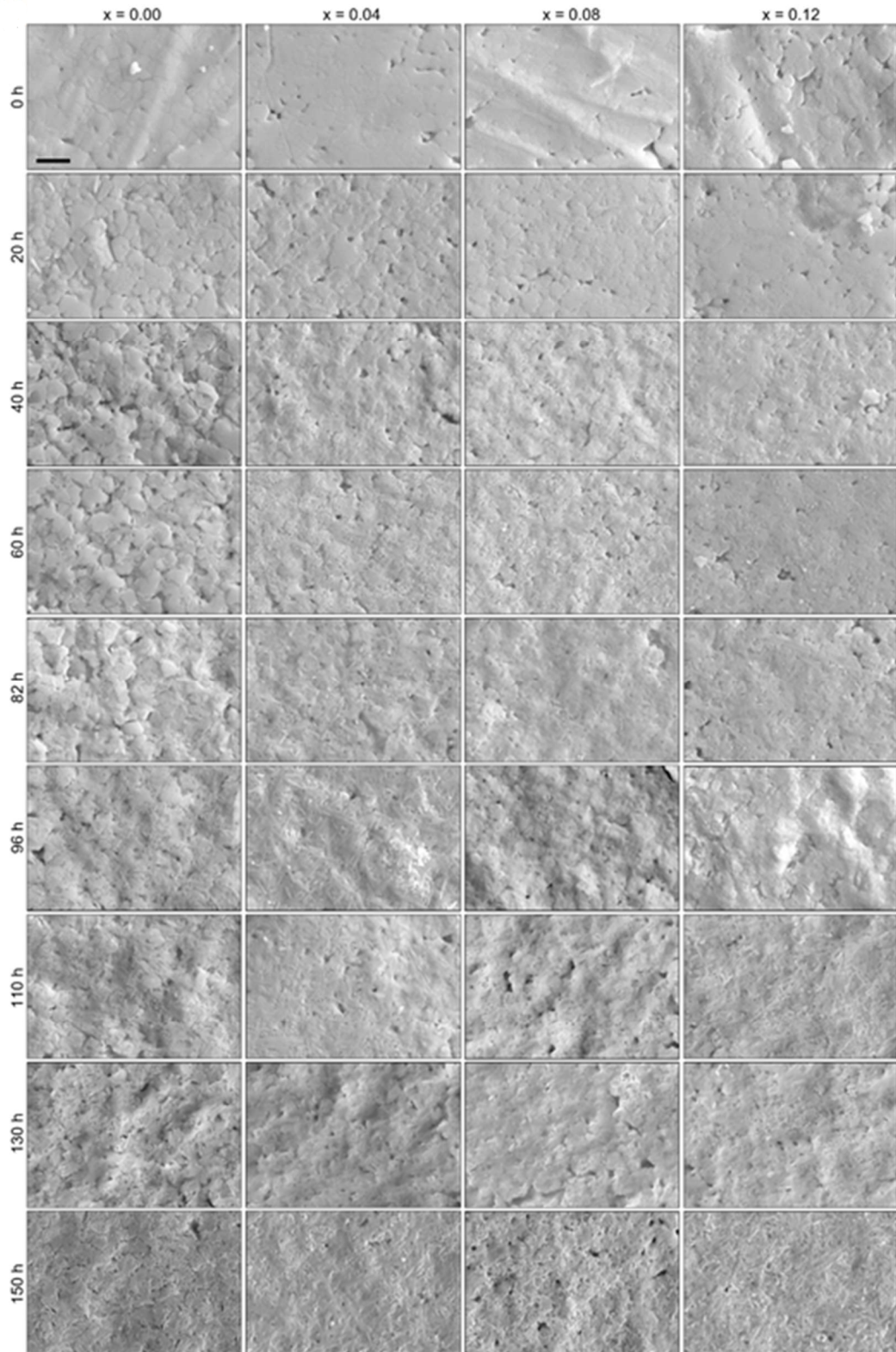


Figura 17: Imagens de MEV das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$, degradadas por iluminação entre 20 h a 150 h. Todas as micrografias estão em uma escala de $2 \mu\text{m}$.

5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Na Figura 18(a), os termogramas da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), exibem os picos endotérmicos (absorção de energia térmica) das amostras de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x \leq 0,12$), indicando as temperaturas de transição de fase tetragonal para cúbica ($T \rightarrow C$). O diagrama de fase da Figura 18(b) esquematiza as simetrias da estrutura cristalina em função da faixa de temperatura aplicada na DSC e da composição das amostras para uma possível transição de fase de primeira ordem.

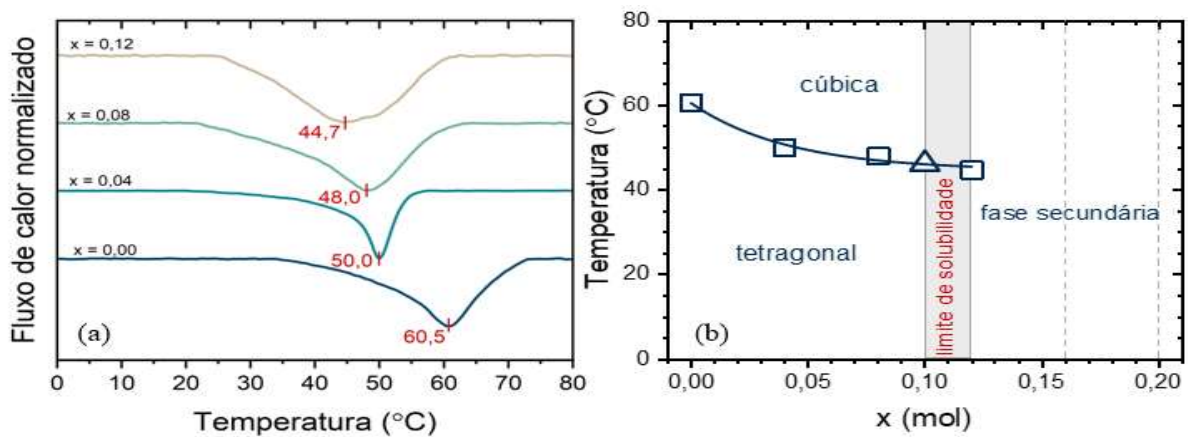


Figura 18: (a) Curvas de DSC obtidas em regimes de aquecimento das amostras em formato de pastilhas $x = 0,00$; $x = 0,04$; $x = 0,08$ e $x = 0,12$ nas faixas de temperatura de 0°C até 80°C , com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em que todas as amostras possuem $500\ \mu\text{m}$ de espessura. (b) Diagrama de fases temperatura-composição proposto para o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$. O dado representado com um triângulo indica o teor de AC^+ em que o limite de solubilidade é atingido. As linhas verticais tracejadas cinzas representam as composições distantes do limite de solubilidade, para as quais as transições de fase não foram determinadas.

Observa-se uma queda na temperatura de transição de fase ($T \rightarrow C$) com o aumento da composição de AC^+ . Os valores obtidos das temperaturas de transição de fase para cada amostra sendo elas as amostras de $x = 0,00$ que transiciona de tetragonal para cúbica em $60,5^\circ\text{C}$, $x = 0,04$ que transiciona de tetragonal para cúbica em $50,00^\circ\text{C}$; $x = 0,08$ que transiciona de tetragonal para cúbica em $48,0^\circ\text{C}$ e $x = 0,12$ que transiciona de tetragonal para cúbica em $44,7^\circ\text{C}$. A incorporação do cátion de AC^+ provoca um aumento nos parâmetros de rede, como discutido anteriormente, devido ao seu raio iônico efetivo ser maior do que o de MA^+ , o que sugere que o aumento do volume da célula unitária influencia na mudança de temperatura de transição de fase, estabilizando a simetria cúbica em uma temperatura menor nas amostras de maiores composições de AC^+ . Este fenômeno é conhecido como simetrização da rede cristalina, no qual a estrutura cristalina do material se ajusta devido à incorporação de novos íons no sítio

A. Simetrização da rede é um termo usado para descrever a dopagem intencional do MAPbI₃ com cátions orgânicos maiores no sítio A, o que acarreta na redução da temperatura de transição para a fase cúbica, cuja estabilidade é preferida em relação à simetria tetragonal para evitar tensões indesejadas na rede¹¹⁶. Esse mesmo fenômeno já foi observado com a substituição parcial de EA⁺ em MAPbI₃ com redução gradual das temperaturas de transição de fase, indicando estabilização da fase cúbica¹³⁷.

Sabe-se que as perovskitas híbridas de haleto passam por transições polimórficas em função da temperatura e pressão, sendo reportadas as fases do MAPbI₃ como: ortorrômbica (grupo espacial, *Pnma*), tetragonal (grupo espacial, *I4/mcm*) e cúbica (grupo espacial, *Pm $\bar{3}m$*)¹³⁸, no caso do MAPbI₃ puro, a transição de fase (T → C) ocorre em torno de 330 K. Conforme o material é aquecido, além da temperatura ambiente (300 K), a ligação entre o cátion MA⁺ e o I na fase tetragonal é progressivamente enfraquecida. Assim, o cátion começa a girar livremente dentro da estrutura inorgânica, portanto, aumento da entropia total. O ângulo de rotação dos octaedros na fase tetragonal diminui com o aumento da temperatura e, simultaneamente, as constantes de rede *c* e *a* se tornam iguais, resultando na fase cúbica¹³⁹. Com a adição de apenas 4% AC⁺ em MAPbI₃, têm-se que a estabilidade da fase cúbica ocorre em torno de 323 K (50,0°C) na primeira amostra e progredindo gradualmente para as outras composições, confirmando o fenômeno de simetrização.

A transição de fase tetragonal para cúbica ocorre quando o material absorve o calor latente, diretamente associado à variação de entalpia (ΔH) da transição. Termodinamicamente, essa condição corresponde ao ponto em que as energias livres de Gibbs das duas fases se igualam na temperatura de transição, ou seja, $\Delta G_{\text{tetragonal}} = \Delta G_{\text{cúbica}}$ ¹⁴⁰. A introdução de AC⁺ aumenta a variação de entropia total (ΔS_T), que incorpora diferentes contribuições: a entropia configuracional, decorrente do aumento da desordem na orientação dos cátions MA⁺ e AC⁺; a entropia vibracional, relacionada às mudanças nos modos de vibração da rede PbI₆; e a entropia rotacional, associada ao grau de liberdade de rotação dos cátions orgânicos dentro da perovskita. Dessa forma, o termo $T\Delta S$ passa a reduzir mais efetivamente ΔG , favorecendo a estabilização da fase cúbica. Assim, a absorção do calor latente fornece a energia necessária para compensar a diferença de entalpia entre as fases, enquanto o aumento da entropia total torna a fase cúbica termodinamicamente mais estável em temperaturas mais baixas.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO VIA TRANSFORMADA DE FOURIER

Para ampliar nossas informações acerca das interações químicas dos cátions orgânicos na estrutura perovskita, fez-se necessário obter os espectros de transmitância, no qual são vistos na Figura 19. A mesma possui uma faixa de número de onda entre 800 até 1800 cm^{-1} , juntamente com os padrões dos sólidos precursores orgânicos usados na síntese, MAI e ACI, usadas como referência das bandas absorção para uma melhor comparação. Dessa forma, detectou-se as ligações químicas referentes às ligações C–N e N–H, devido à ausência de oxigênio (O) na composição das amostras.

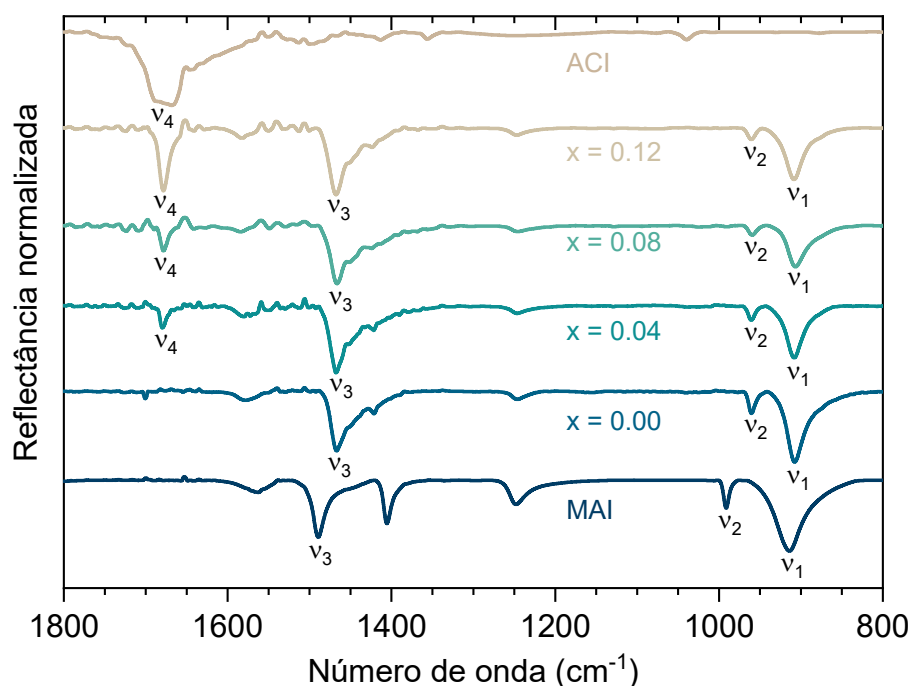


Figura 19: Espectros de transmitância das amostras $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, para as composições $x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$. Os espectros experimentais dos precursores MAI e ACI utilizados neste trabalho também são exibidos na figura para melhor comparação. As bandas não atribuídas são devido a ligações C-C, C-H, O-H ou modos acoplados de nenhum uso analítico neste trabalho.

Os cátions orgânicos $\text{AC}^+ = [\text{CH}_3\text{-C}(\text{NH}_2)_2]^+$ e $\text{MA}^+ = [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ fazem ligações químicas com os grupos funcionais, metil (-CH₃) e amino (-NH₂) dos quais possuem modos vibracionais que interagem com determinada faixa de número de onda do espectro infravermelho. A comparação dos espectros entre os sólidos precursores MAI e ACI, mostram que todos seus picos observados também aparecem nas composições $\text{AC}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, exibidos na Tabela 3.

Tabela 3: Características das bandas dos espectros de transmitância das amostras do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$), nos quais o símbolo (-) representa um valor inexistente ou desconhecido e (*) Modos v. são os modos vibracionais.

Banda	*Modos v.	Cátion	MAI	0,00	0,04	0,08	0,12	ACI
ν_1	$CH_3-NH_3^+$ rocking	MA^+	914	908	908	907	908	-
ν_2	C-N stretching	MA^+	991	960	961	960	960	-
ν_3	NH_3^+ sym. bending	MA^+	1489	1467	1467	1466	1468	-
ν_4	C-N stretching	AC^+	-	-	1680	1678	1678	1678

Fonte: ⁸⁷.

As bandas são identificadas pelo grupo metil em ν_1 , ν_2 e amino em ν_3 e ν_4 , respectivamente. A intensidade da banda correspondente à ligação C-N (stretching) em ν_4 , aumenta conforme o aumento do teor de AC^+ sem haver deslocamento com relação ao composto de iodeto de acetamidínio (ACI), efeito contrário às bandas relacionadas ao MA^+ em comparação com o composto iodeto de metilamônio (MAI).

Possivelmente, a interação dos cátions AC^+ com seu ambiente químico local não difere significativamente nos compostos. Esse efeito pode estar relacionado à energia reticular (entalpia reticular)¹⁴¹ dos precursores utilizados. As informações fornecidas pelo fabricante apontam que o ponto de fusão do ACI é em torno de 100 °C, bastante baixo em comparação ao MAI, que é em torno de 260 °C. Portanto, uma menor energia de ligação das interações do AC^+ com a estrutura inorgânica não provoca um deslocamento significativo nos modos vibracionais.

Houve pequenos deslocamentos dos modos vibracionais de MA^+ para valores de menor número de onda (red shift). Isso ocorre devido as diferenças químicas e estruturais que afetam a polarizabilidade local e a capacidade da formação das ligações de hidrogênio¹⁴². A presença de AC^+ , com tamanho maior e com distribuição de carga distinta em relação a MA^+ , altera a magnitude e a orientação dos dipolos locais, além de promover deformação da rede $[PbI_6]$, efeito visto no aumento dos parâmetros de rede, refletindo tanto na frequência quanto a amplitude das vibrações inorgânicas e orgânicas; dessa forma, mudanças na polarizabilidade e nos dipolos intrínsecos podem corroborar com deslocamentos nos modos vibracionais da perovskita¹⁴³.

No entanto, é visto que os deslocamentos das bandas de MA^+ não são significativamente afetados pela presença de AC^+ . Fisicamente, a hipótese desse fenômeno pode ser atribuída a intensidade do momento de dipolo de AC^+ (2,01 D) que possui magnitude semelhante ao MA^+ (2,69 D). Estudos hipotetizaram que cátions substituintes com momentos de dipolo muito maiores (ex.: $EA^+ = 4,97$ D) ou muito menores (ex.: $FA^+ = 0,22$ D e $GA^+ = 0$) que o MA^+ (2,69

D) poderiam provocar deslocamentos das nuvens eletrônicas por efeitos indutivos¹⁴⁴. Outros detalhes da estrutura da perovskita híbrida de haleto, envolvem as interações entre o cátion orgânico e a rede inorgânica, que são influenciadas pelas ligações de hidrogênio, essas têm sido propostas por diversos grupos como essenciais para a resposta ferroelétrica e a polarização espontânea¹⁴⁵. A frequência natural de vibração de uma ligação química ($\bar{\nu}$) é dada pela Equação (10), sendo (μ) é a massa reduzida do sistema:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (10)$$

Pequenos deslocamentos nos modos do MA^+ em relação ao MAI apontam que não houve alterações significativas de $\bar{\nu}$, sugerindo que os valores atribuídos à constante de ligação (K) não são altos o suficiente para mudanças consideráveis mudança nas frequências vibracionais. Portanto, conclui-se que as ligações de AC^+ não interagem fortemente no sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$. Tabela 3: Características das bandas dos espectros de transmitância das amostras do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ ($x = 0,00; 0,04; 0,08$ e $0,12$), nos quais o símbolo (-) representa um valor inexistente ou desconhecido e (*) Modos v. são os modos vibracionais.

5.5 ABSORÇÃO ÓPTICA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

As curvas de absorbância do espectro UV-Vis para todas as composições de $x \leq 0,12$ podem ser conferidas em uma faixa de comprimento de onda de 800 até 850 nm de acordo com a Figura 20(a).

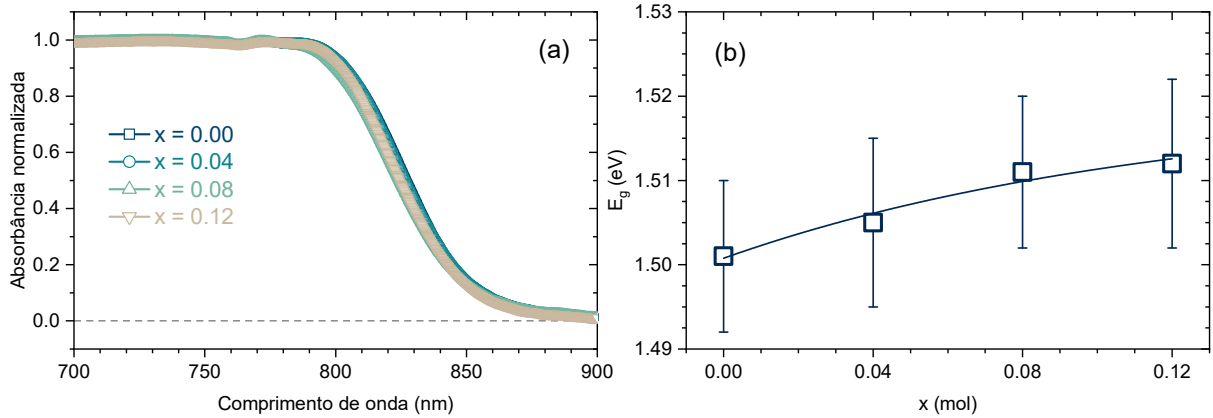


Figura 20: (a) Curvas de absorção no espectro ultravioleta-visível (UV/Vis) em função do comprimento de onda das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$. (b) Energia de *bandgap* (E_g) em função da composição das amostras. Os valores de E_g foram obtidos a partir da extrapolação linear em (a).

Os dados de E_g apresentam ligeiras variações entre 1,50 eV até 1,51 eV, conforme o aumento de AC^+ das amostras pela Figura 20(b), o que indica que AC^+ não afeta significativamente a rede perovskita. Em geral, as energias de E_g em perovskitas de haleto são praticamente independentes da composição no sítio A, pois as bandas de valência e de condução são formadas principalmente pelos orbitais externos das espécies pertencentes aos sítios B e X, sendo os cátions no sítio A apenas indiretamente influente. O sítio A do $MAPbI_3$, não contribui diretamente para a estrutura eletrônica de fronteira, mas pode exercer uma influência indireta ao modificar a estrutura cristalina¹⁴⁶. Para o $MAPbI_3$ e materiais relacionados, a banda de valência superior é predominantemente composta por orbitais 5p de I, enquanto a banda de condução é formada pelos orbitais 6p de Pb¹⁴⁷. Em comparação, as energias E_g do $MAPbI_3$ puro são de aproximadamente 1,55 eV^{34,148} até 1,60 eV³⁵, confirmando que os dados obtidos de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ não tiveram grandes modulações. Ainda no caso do $MAPbI_3$, o ajuste do *bandgap* é possível pela substituição de Pb por Sn¹⁴⁹, cátions do sítio B, resultando em um deslocamento do *bandgap* de 1,56 eV para 1,18 eV¹⁵⁰. Entretanto, a aplicação da substituição por Sn^{2+} é limitada pela maior instabilidade desse cátion.

5.6 RELAÇÃO ENTRE CORRENTE ELÉTRICA E TENSÃO ELÉTRICA

Para uma melhor avaliação das mudanças no comportamento de transporte de portadores de carga com a composição, fez-se medições elétricas para identificar o transporte eletrônico de portadores de carga de seus componentes iônicos. Realizaram-se medições elétricas de corrente-tensão (I-V) e densidade de corrente-campo elétrico (J-E), para avaliar possíveis mudanças no comportamento do transporte de portadores de carga em função da composição das amostras e distinguir o transporte eletrônico de carga de seus equivalentes iônicos.

As curvas I-V da Figura 21(a), na qual percebe-se uma diminuição da corrente elétrica (I) com relação ao aumento de AC^+ nas amostras. Comparando a amostra $x = 0,00$ com a amostra $x = 0,12$; os valores da corrente elétrica em uma faixa de tensão elétrica de -6 V e $+6$ V possuem uma redução de aproximadamente duas ordens de grandeza, de 10^{-8} a 10^{-6} A. Enquanto a Figura 21(b) indica que a curva de histerese I-V em função da composição das amostras também decai cerca de duas ordens de grandeza, de $3 \cdot 10^{-1}$ a $3 \cdot 10^1$ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. A curva de histerese I-V foi estimada a partir da diferença de áreas de $-6,0$ V a $0,0$ V e $0,0$ V a $+6,0$ V abaixo das curvas I-V de cada composição, todos os cálculos foram realizados por meio do *software Origin*.

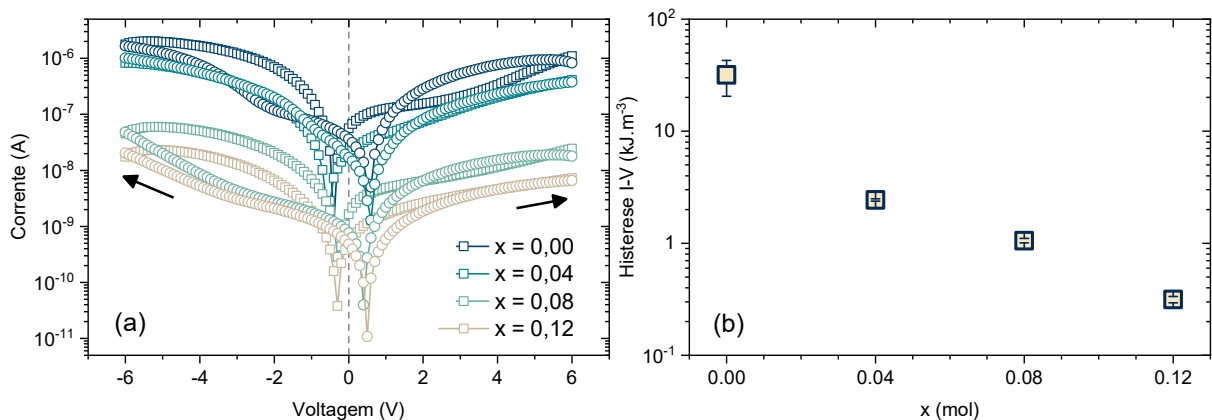


Figura 21: (a) Curvas corrente-tensão elétrica (I-V) das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$. As curvas foram medidas sob ciclos de polarização direta e reversa (a seta indica na figura). (b) Histerese nas curvas I-V em função da composição das amostras, determinada usando ciclos corrente-tensão na faixa de -6 a $+6$ V e uma taxa de varredura de $0,1$ V s^{-1} .

É notável que, o aumento de AC^+ provoca uma redução considerável da curva de histerese. O efeito de histerese é geralmente atribuído à interação entre o transporte eletrônico

rápido e o transporte iônico lento, resultando em processos de polarização dependentes do tempo, como polarização iônica e interfacial¹⁵¹. Por conta da natureza iônica dos materiais de perovskita, as baixas energias de formação¹⁵² e de ativação de migração¹⁵³ das espécies iônicas, muitos íons tornam-se móveis na presença de um gradiente de potencial¹⁰⁷. Os íons de iodeto (I^-) possuem a menor energia de ativação de migração entre MA^+ e Pb^{2+} o que contribui para o deslocamento desses íons na rede, dessa forma, os caminhos envolvidos no transporte iônico podem incluir defeitos de volume, como vacâncias dos íons de I^- como principais responsáveis pela migração iônica¹⁵⁴.

Outros estudos do sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$, afirmam que as distorções localizadas da rede causadas pelo desajuste de tamanho entre AC^+ e MA^+ possam constituir um efeito de impedimento histórico, que dificulta os caminhos de migração dos íons móveis de I^- , aumentando a energia de ativação da migração iônica¹⁰⁷. Como consequência, a redistribuição de carga dentro da estrutura é mais lenta, reduzindo a polarização local induzida pelos íons. Isso, por sua vez, diminui o efeito de histerese intrínseca relacionado ao deslocamento iônico, na presença de um campo elétrico externo aplicado.

O reflexo desse fenômeno também pode ser conferido nos dados relativos à diminuição da condutividade elétrica (σ), conseqüentemente, aumento da resistividade elétrica (ρ), tornando o material mais resistente ao fluxo de corrente elétrica em seu interior. Mais detalhes são observados nos dados da Figura 22(a), que exibe as curvas de densidade de corrente direta ($J = I/A$) em função do campo elétrico aplicado ($E = V/d$), em que A e d são, respectivamente, a área do eletrodo ($\sim 3,10^{-7} \text{ m}^2$) e a espessura da amostra ($\sim 500 \text{ }\mu\text{m}$).

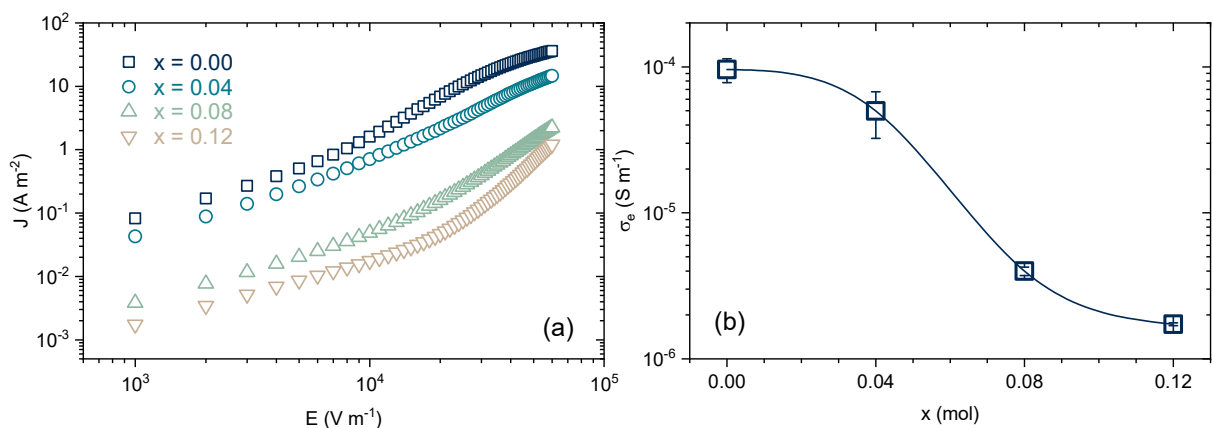


Figura 22: (a) Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função do campo elétrico aplicado (E) das amostras $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ para as composições $x = 0,00$; $0,04$; $0,08$ e $0,12$. Os dados apresentados nas curvas (J - E) foram obtidos usando medições corrente elétrica-tensão elétrica de 0 a +20 V e taxa de varredura de $0,5 \text{ V s}^{-1}$. As curvas mostradas são a média de quatro medições. (b) Condutividade elétrica (σ) em função da composição das amostras. A

condutividade elétrica foi determinada a partir das curvas (J-E) para campos elétricos aplicados baixos.

Em valores de campo elétrico (E) abaixo de aproximadamente 10^4 V.m^{-1} , os regimes de condução elétrica dominantes exibem comportamento ôhmico para todas as amostras. Em campos mais altos, as curvas parecem transitar para regimes não ôhmicos, sendo o modelo SCLC geralmente o mais eficaz na descrição da cinética dos portadores de carga eletrônicos em perovskitas híbridas de haleto, seguindo uma função do tipo $J \propto V^n$ comumente vista na literatura^{155,156,157}. Embora modelos diversos abordados na literatura investigam os mecanismos de condução em perovskitas haleto, simplificamos esta análise restringindo-a à faixa ôhmica. A diminuição da densidade de corrente (J) com o aumento de AC^+ indica que o material se tornou menos condutor e conseqüentemente mais resistivo, pois para o mesmo E aplicado, ocorre menor fluxo de carga no interior da amostra. Foi discutido que a presença de AC^+ provoca distorções na rede de octaedros $[\text{PbI}_6]^{4-}$, reduzindo a simetria e aumentando as irregularidades da rede cristalina. Essas distorções atuam como eventos de espalhamento de elétrons¹⁵⁸, dificultando o transporte das cargas e, conseqüentemente, diminuindo a mobilidade eletrônica^{159,160}.

Com isso, percebe-se que a incorporação do cátion AC^+ afeta significativamente a σ do material. A relação entre J e E é dada por $J = \sigma_e E$, e as condutividades eletrônicas (σ_e) de todas as composições foram estimadas por meio de um simples ajuste linear. A amostra de MAPbI_3 puro ($x = 0,00$) possui o valor σ_e de 10^{-4} S/m , e decai aproximando-se do limite de solubilidade em até 10^{-6} S/m (duas ordens de grandeza) conforme AC^+ é acrescentado nas outras amostras.

Da equação, $\sigma_e = q n_e \mu_e$, onde n_e e μ_e são, respectivamente, a densidade e a mobilidade dos portadores eletrônicos, e sabendo que estudos apontam que a substituição de cátions no sítio A de MAPbI_3 causam poucas variações da n_e ¹⁶¹, pode-se concluir que μ_e é o parâmetro mais influente por essas diferenças. Dessa forma, μ_e é um parâmetro útil na extensão de frequências de espalhamento devido as “forças de fricção” responsáveis por frear o movimento portadores de carga, causado por impurezas na rede cristalina⁸³, como a adição de AC^+ . Já foi relatado que soluções sólidas apresentam maior espalhamento de portadores devido à heterogeneidade inerente da rede cristalina⁶⁶. Particularmente, os cátions de AC^+ podem ser mais eficientes do que outros cátions orgânicos substituintes por reduzir a mobilidade dos portadores eletrônicos, para isso, supõe-se uma combinação de fatores como: o raio iônico efetivo, momento de dipolo consideravelmente alto e presença de elétrons π .

O cátion AC^+ apresenta uma rotação restrita da ligação C–N devido à nuvem de elétrons π deslocalizada sobre a ligação N–C–N, o que fortalece a ligação N–H \cdots I. Além disso, ele contém uma ligação N–H a mais do que MA^+ , o que aumenta a interação eletrostática com o octaedro $[PbI_6]^{4-}$. Ela por sua vez, fortalece a interação com os íons (I $^-$) na rede, deslocando levemente os octaedros ao redor^{98,162}. Esses efeitos combinados alteram os ângulos e distâncias de ligação, tornando a rede mais heterogênea e com regiões deformadas (distorções locais). Tais distorções locais também tornam o sistema favorável à redução da mobilidade¹⁶³.

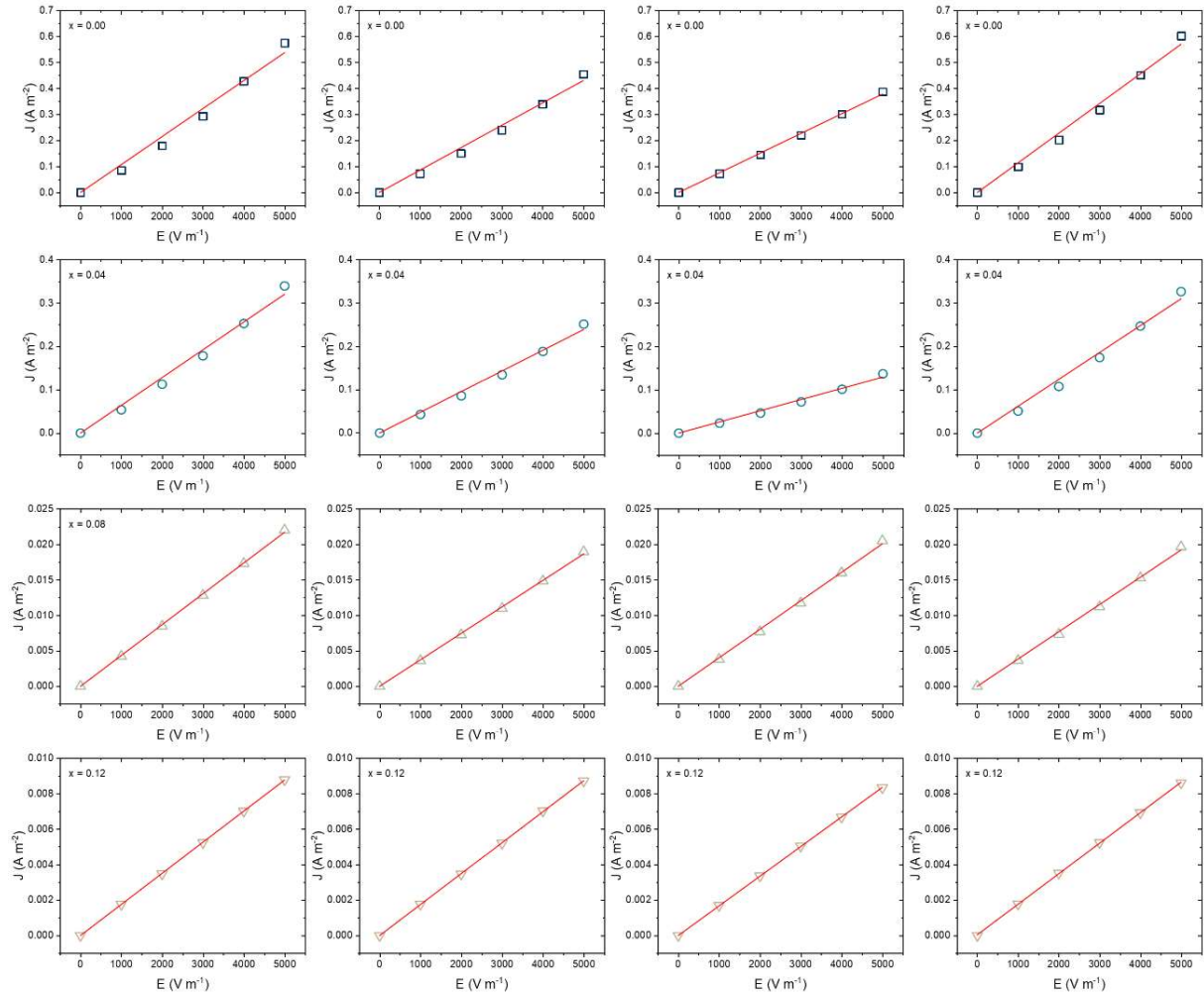
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estrutura, as propriedades elétricas e a estabilidade química das perovskitas $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ foram investigadas utilizando uma combinação de técnicas de caracterização como ferramentas de análise. O limite de solubilidade determinado dos cátions AC^+ na rede de $MAPbI_3$ foi de apenas cerca de $x = 0,10$; muito inferior aos valores atualmente apontados na literatura. Todas as composições monofásicas de $AC_xMA_{1-x}PbI_3$ apresentam estrutura tetragonal à 300K, com ligeira diminuição da temperatura de transição tetragonal-cúbica após substituições com AC^+ . Para uma análise mais detalhada do comportamento do material com relação à temperatura, sugere-se trabalhos futuros envolvendo tratamento térmico e o estudo mais aprofundado das temperaturas de transição de fases em função das composições. Dados envolvendo impedância, permissividade relativa, propriedades ferroelétricas e multiferroicas são sugestões para acrescentar em trabalhos e pesquisas futuras envolvendo o sistema $AC_xMA_{1-x}PbI_3$.

Contrariamente às propostas de alguns artigos vistos na literatura, os resultados da presente pesquisa sugerem que os cátions AC^+ não estão fortemente ligados à estrutura inorgânica de octaedros $[PbI_6]^{4-}$ e não conferem estabilidade significativa contra a degradação acelerada pela luz. Portanto, a presença do cátion AC^+ não corrobora para uma melhora significativa na instabilidade extrínseca da estrutura perovskita na presença de luz, pois houve degradação logo nas primeiras 20 horas de exposição luminosa. Por outro lado, corroborando a literatura, os cátions AC^+ efetivamente mitigam o transporte de carga e a histerese I-V, o que pode ser a principal razão para o aumento reportado na eficiência e na estabilidade operacional de células solares baseadas em perovskitas halogenadas contendo AC^+ . Os resultados consolidam os efeitos AC^+ em $MAPbI_3$ e ampliam o conhecimento sobre as correlações entre composição e propriedades em perovskitas halogenadas de sítio A misto.

APÊNDICE A – FITTINGS DOS DADOS I-V.

Curvas I-V:



Composição	Condutividade ($\mu\text{S m}^{-1}$)				
	Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 3	Eletrodo 4	Média
$x = 0.00$	108 ± 4	86.1 ± 2.4	75.7 ± 0.8	114 ± 3	95.9 ± 18.0
$x = 0.04$	64.1 ± 1.8	47.8 ± 1.1	25.9 ± 0.7	62.0 ± 1.7	49.9 ± 17.6
$x = 0.08$	4.35 ± 0.03	3.73 ± 0.03	4.02 ± 0.04	3.85 ± 0.04	3.99 ± 0.27
$x = 0.12$	1.75 ± 0.01	1.75 ± 0.01	1.67 ± 0.01	1.73 ± 0.01	1.73 ± 0.04

Para as medidas individuais dos eletrodos, os erros são os resíduos dos fits. Para o valor médio, o erro é o desvio padrão.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ K. Hötte, A. Pichler, and F. Lafond, “The rise of science in low-carbon energy technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **139**, 110654 (2021).
- ² G.T. Chala, and S.M. Al Alshaikh, “Solar Photovoltaic Energy as a Promising Enhanced Share of Clean Energy Sources in the Future—A Comprehensive Review,” *Energies* **16**(24), 7919 (2023).
- ³ L.C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, and L. Redorici, “Silicon solar cells: toward the efficiency limits,” *Advances in Physics: X* **4**(1), 1548305 (2019).
- ⁴ Z. Sun, X. Chen, Y. He, J. Li, J. Wang, H. Yan, and Y. Zhang, “Toward Efficiency Limits of Crystalline Silicon Solar Cells: Recent Progress in High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells,” *Advanced Energy Materials* **12**(23), 2200015 (2022).
- ⁵ A.S. Al-Ezzi, and M.N.M. Ansari, “Photovoltaic Solar Cells: A Review,” *ASI* **5**(4), 67 (2022).
- ⁶ H.J. Snaith, “Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(21), 3623–3630 (2013).
- ⁷ J. Bisquert, and E.J. Juarez-Perez, “The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.* **10**(19), 5889–5891 (2019).
- ⁸ R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain and S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 2262–2289.
- ⁹ F. R. Pazheri, M. F. Othman and N. H. Malik, A review on global renewable electricity scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31, 835–845.
- ¹⁰ N. Sasaki, W. Knorr, D. R. Foster, H. Etoh, H. Ninomiya, S. Chay, S. Kim and S. Sun, Woody biomass and bioenergy potentials in Southeast Asia between 1990 and 2020, *Applied Energy*, 2009, 86, S140–S150.
- ¹¹ M. P. Koh and W. K. Hoi, Sustainable biomass production for energy in Malaysia, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, 517–529.
- ¹² A. M. Soomar, A. Hakeem, M. Messaoudi, P. Musznicki, A. Iqbal and S. Czapp, Solar Photovoltaic Energy Optimization and Challenges, *Front. Energy Res.*, 2022, 10, 879985.
- ¹³ V.V. Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, and J.A. /L. Selvaraj, “Progress in solar PV technology: Research and achievement,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **20**, 443–461 (2013).
- ¹⁴ P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, Photovoltaic solar energy: Conceptual framework, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **74**, 590–601.
- ¹⁵ S.N. Vodapally, and M.H. Ali, “A Comprehensive Review of Solar Photovoltaic (PV) Technologies, Architecture, and Its Applications to Improved Efficiency,” *Energies* **16**(1), 319 (2022).
- ¹⁶ T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, and H.M. Upadhyaya, “Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects,” *Solar Energy* **85**(8), 1580–1608 (2011).
- ¹⁷ M.A. Green, “Silicon solar cells: state of the art,” *Phil. Trans. R. Soc. A.* **371**(1996), 20110413 (2013).
- ¹⁸ C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, “High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy Environ. Sci.* **9**(5), 1552–1576 (2016).

-
- ¹⁹ M.A. Green, “The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution,” *Progress in Photovoltaics* **17**(3), 183–189 (2009).
- ²⁰ L. Tsakalakos, “Nanostructures for photovoltaics,” *Materials Science and Engineering: R: Reports* **62**(6), 175–189 (2008).
- ²¹ M.I. Ahmed, A. Habib, and S.S. Javaid, “Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities,” *International Journal of Photoenergy* **2015**, 1–13 (2015).
- ²² N.-G. Park, “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology,” *Materials Today* **18**(2), 65–72 (2015).
- ²³ H.-S. Kim, S.H. Im, and N.-G. Park, “Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research,” *J. Phys. Chem. C* **118**(11), 5615–5625 (2014).
- ²⁴ J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F.T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J.H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D.S. Kim, M. Grätzel, and J.Y. Kim, “Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells,” *Nature* **592**(7854), 381–385 (2021).
- ²⁵ H. Cho, C. Wolf, J.S. Kim, H.J. Yun, J.S. Bae, H. Kim, J. Heo, S. Ahn, and T. Lee, “High-Efficiency Solution-Processed Inorganic Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Advanced Materials* **29**(31), 1700579 (2017).
- ²⁶ F. Wang, S. Bai, W. Tress, A. Hagfeldt, and F. Gao, “Defects engineering for high-performance perovskite solar cells,” *Npj Flex Electron* **2**(1), 22 (2018).
- ²⁷ W. Wang, and Q. Xu, “Guanidinium cation doped (Gua)_x(MA)_{1-x}PbI₃ single crystal for high performance X-ray detector,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1000**, 165234 (2021).
- ²⁸ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**(17), 6050–6051 (2009).
- ²⁹ W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S.I. Seok, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science* **348**(6240), 1234–1237 (2015).
- ³⁰ Y. Zhao, and K. Zhu, “Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications,” *Chem. Soc. Rev.* **45**(3), 655–689 (2016).
- ³¹ A decade of perovskite photovoltaics,” *Nat Energy* **4**(1), 1–1 (2019).
- ³² Q.A. Akkerman, and L. Manna, “What Defines a Halide Perovskite?,” *ACS Energy Lett.* **5**(2), 604–610 (2020).
- ³³ 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,” *Advanced Energy Materials* **7**(16), 1700264 (2017).
- ³⁴ S. Chatterjee, and A.J. Pal, “Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A* **6**(9), 3793–3823 (2018).
- ³⁵ R. Ali, G.-J. Hou, Z.-G. Zhu, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, “Predicted Lead-Free Perovskites for Solar Cells,” *Chem. Mater.* **30**(3), 718–728 (2018).
- ³⁶ 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**(7), 2118–2127 (2015).

-
- ³⁷ T. Miyasaka, "Lead Halide Perovskites in Thin Film Photovoltaics: Background and Perspectives," *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **91**(7), 1058–1068 (2018).
- ³⁸ Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J.M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia, and Y.-B. Cheng, "Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity," *J. Mater. Chem. A* **3**(15), 8139–8147 (2015).
- ³⁹ J. Troughton, K. Hooper, and T.M. Watson, "Humidity resistant fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells and modules," *Nano Energy* **39**, 60–68 (2017).
- ⁴⁰ A.M.A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M.I. Alonso, O.J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M.T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, and P.R.F. Barnes, "Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells," *Chem. Mater.* **27**(9), 3397–3407 (2015).
- ⁴¹ E.J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S.R. Raga, L.K. Ono, and Y. Qi, "Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis," *Energy Environ. Sci.* **9**(11), 3406–3410 (2016).
- ⁴² R. Cheacharoen, C.C. Boyd, G.F. Burkhard, T. Leijtens, J.A. Raiford, K.A. Bush, S.F. Bent, and M.D. McGehee, "Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling," *Sustainable Energy Fuels* **2**(11), 2398–2406 (2018).
- ⁴³ T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, and H.J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat Commun* **4**(1), 2885 (2013).
- ⁴⁴ W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Grätzel, and L. Han, "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers," *Science* **350**(6263), 944–948 (2015).
- ⁴⁵ J. Li, L. Xu, T. Wang, J. Song, J. Chen, J. Xue, Y. Dong, B. Cai, Q. Shan, B. Han, and H. Zeng, "50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite CsPbBr₃ QLEDs via Surface Ligand Density Control," *Advanced Materials* **29**(5), 1603885 (2017).
- ⁴⁶ M.I. Saidaminov, V. Adinolfi, R. Comin, A.L. Abdelhady, W. Peng, I. Dursun, M. Yuan, S. Hoogland, E.H. Sargent, and O.M. Bakr, "Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors," *Nat Commun* **6**(1), 8724 (2015).
- ⁴⁷ H. Wei, Y. Fang, P. Mulligan, W. Chuirazzi, H.-H. Fang, C. Wang, B.R. Ecker, Y. Gao, M.A. Loi, L. Cao, and J. Huang, "Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals," *Nature Photon* **10**(5), 333–339 (2016).
- ⁴⁸ Y. Liu, Y. Zhang, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, L. Pang, and S. (Frank) Liu, "Thinness- and Shape-Controlled Growth for Ultrathin Single-Crystalline Perovskite Wafers for Mass Production of Superior Photoelectronic Devices," *Advanced Materials* **28**(41), 9204–9209 (2016).
- ⁴⁹ L. Gao, K. Zeng, J. Guo, C. Ge, J. Du, Y. Zhao, C. Chen, H. Deng, Y. He, H. Song, G. Niu, and J. Tang, "Passivated Single-Crystalline CH₃NH₃PbI₃ Nanowire Photodetector with High Detectivity and Polarization Sensitivity," *Nano Lett.* **16**(12), 7446–7454 (2016).
- ⁵⁰ D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M.B. Johnston, L.M. Herz, and H.J. Snaith, "A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells," *Science* **351**(6269), 151–155 (2016).
- ⁵¹ Z. Chen, Q. Dong, Y. Liu, C. Bao, Y. Fang, Y. Lin, S. Tang, Q. Wang, X. Xiao, Y. Bai, Y. Deng, and J. Huang, "Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption," *Nat Commun* **8**(1), 1890 (2017).

-
- ⁵² J.M. Ball, and A. Petrozza, “Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells,” *Nat Energy* **1**(11), 16149 (2016).
- ⁵³ S. Heo et al. Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. *Energy Env. Sci* **10**, 1128-1133 (2017).
- ⁵⁴ D.P. Nenon, J.A. Christians, L.M. Wheeler, J.L. Blackburn, E.M. Sanehira, B. Dou, M.L. Olsen, K. Zhu, J.J. Berry, and J.M. Luther, “Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution,” *Energy Environ. Sci.* **9**(6), 2072–2082 (2016).
- ⁵⁵ Y. Rong, X. Hou, Y. Hu, A. Mei, L. Liu, P. Wang, and H. Han, “Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells,” *Nat Commun* **8**(1), 14555 (2017).
- ⁵⁶ T.T. Ava, A. Al Mamun, S. Marsillac, and G. Namkoong, “A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells,” *Applied Sciences* **9**(1), 188 (2019).
- ⁵⁷ N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Yang, M.K. Nazeeruddin, J. Maier, and M. Grätzel, “Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting,” *Angew Chem Int Ed* **53**(12), 3151–3157 (2014).
- ⁵⁸ B.P. Kore, M. Jamshidi, and J.M. Gardner, “The impact of moisture on the stability and degradation of perovskites in solar cells,” *Mater. Adv.* **5**(6), 2200–2217 (2024).
- ⁵⁹ F. Arabpour Roghabadi, M. Alidaei, S.M. Mousavi, T. Ashjari, A.S. Tehrani, V. Ahmadi, and S.M. Sadrameli, “Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers,” *J. Mater. Chem. A* **7**(11), 5898–5933 (2019).
- ⁶⁰ A. Kogo, Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, “Amorphous Metal Oxide Blocking Layers for Highly Efficient Low-Temperature Brookite TiO₂-Based Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**(3), 2224–2229 (2018).
- ⁶¹ A. Bonadio, F.P. Sabino, A.L.M. Freitas, M.R. Felez, G.M. Dalpian, and J.A. Souza, “Comparing the Cubic and Tetragonal Phases of MAPbI₃ at Room Temperature,” *Inorg. Chem.* **62**(19), 7533–7544 (2023).
- ⁶² M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science* **354**(6309), 206–209 (2016).
- ⁶³ M. Zhang, J.S. Yun, Q. Ma, J. Zheng, C.F.J. Lau, X. Deng, J. Kim, D. Kim, J. Seidel, M.A. Green, S. Huang, and A.W.Y. Ho-Baillie, “High-Efficiency Rubidium-Incorporated Perovskite Solar Cells by Gas Quenching,” *ACS Energy Lett.* **2**(2), 438–444 (2017).
- ⁶⁴ Y. Ding, Y. Wu, Y. Tian, Y. Xu, M. Hou, B. Zhou, J. Luo, G. Hou, Y. Zhao, and X. Zhang, “Effects of guanidinium cations on structural, optoelectronic and photovoltaic properties of perovskites,” *Journal of Energy Chemistry* **58**, 48–54 (2021).
- ⁶⁵ E. Jokar, C. Chien, C. Tsai, A. Fathi, and E.W. Diau, “Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10%,” *Advanced Materials* **31**(2), 1804835 (2019).
- ⁶⁶ F.B. Minussi, R.M. Silva, J.C.S. Moraes, and E.B. Araújo, “Organic cations in halide perovskite solid solutions: exploring beyond size effects,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**(31), 20770–20784 (2024).
- ⁶⁷ F.B. Minussi, E.M. Bertoletti, J.A. Eiras, and E.B. Araújo, “Intrinsic aging in mixed-cation lead halide perovskites,” *Sustainable Energy Fuels* **6**(21), 4925–4937 (2022).
- ⁶⁸ F.B. Minussi, R.M. Silva, and E.B. Araújo, “Composition-Property Relations for GA_xFA_yMA_{1-x-y}PbI₃ Perovskites,” *Small* **20**(7), 2305054 (2024).

-
- ⁶⁹ F.B. Minussi, R.M. Da Silva, and E.B. Araújo, “Differing Effects of Mixed A-Site Composition on the Properties of Hybrid Lead Iodide Perovskites,” *J. Phys. Chem. C* **127**(18), 8814–8824 (2023).
- ⁷⁰ K.-C. Hsiao, M.-H. Jao, K.-Y. Tian, T.-H. Lin, D.-P. Tran, H.-C. Liao, C.-H. Hou, J.-J. Shyue, M.-C. Wu, and W.-F. Su, “Acetamidinium Cation to Confer Ion Immobilization and Structure Stabilization of Organometal Halide Perovskite Toward Long Life and High-Efficiency p-i-n Planar Solar Cell via Air-Processable Method,” *Solar RRL* **4**(9), 2000197 (2020).
- ⁷¹ Y. Ma, Y. Wang, Y. Fang, Y. Jiang, Z. Dai, and J. Miao, “Recent Advances in the A-Site Cation Engineering of Lead Halide Perovskites,” *Advanced Optical Materials* **12**(30), 2401367 (2024).
- ⁷² X. Liu, Y. Li, L. Zeng, X. Li, N. Chen, S. Bai, H. He, Q. Wang, and C. Zhang, “A Review on Mechanochemistry: Approaching Advanced Energy Materials with Greener Force,” *Advanced Materials* **34**(46), 2108327 (2022).
- ⁷³ M. Kubicki, “Structural Aspects of Phase Transitions,” *SSP* **112**, 1–20 (2006).
- ⁷⁴ L. Dong, L. Li, H. Chen, Y. Cao, and H. Lei, “Mechanochemistry: Fundamental Principles and Applications,” *Advanced Science* **12**(24), 2403949 (2025).
- ⁷⁵ N. Leupold, K. Schötz, S. Cacovich, I. Bauer, M. Schultz, M. Daubinger, L. Kaiser, A. Rebai, J. Rousset, A. Köhler, P. Schulz, R. Moos, and F. Panzer, “High Versatility and Stability of Mechanochemically Synthesized Halide Perovskite Powders for Optoelectronic Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**(33), 30259–30268 (2019).
- ⁷⁶ W.A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N.P. Padture, and D.B. Mitzi, “Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films,” *Chem. Rev.* **119**(5), 3193–3295 (2019).
- ⁷⁷ A. Karmakar, A.M. Askar, G.M. Bernard, V.V. Terskikh, M. Ha, S. Patel, K. Shankar, and V.K. Michaelis, “Mechanochemical Synthesis of Methylammonium Lead Mixed-Halide Perovskites: Unraveling the Solid-Solution Behavior Using Solid-State NMR,” *Chem. Mater.* **30**(7), 2309–2321 (2018).
- ⁷⁸ Y. Zhou, O.S. Game, S. Pang, and N.P. Padture, “Microstructures of Organometal Trihalide Perovskites for Solar Cells: Their Evolution from Solutions and Characterization,” *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(23), 4827–4839 (2015).
- ⁷⁹ S. Wang, M.-H. Li, Y. Jiang, and J.-S. Hu, “Instability of solution-processed perovskite films: origin and mitigation strategies,” *Mater. Futures* **2**(1), 012102 (2023).
- ⁸⁰ P. Fassel, V. Lami, A. Bausch, Z. Wang, M.T. Klug, H.J. Snaith, and Y. Vaynzof, “Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices,” *Energy Environ. Sci.* **11**(12), 3380–3391 (2018).
- ⁸¹ A. Mancini, P. Quadrelli, C. Milanese, M. Patrini, G. Guizzetti, and L. Malavasi, “CH₃NH₃Sn_xPb_{1-x}Br₃ Hybrid Perovskite Solid Solution: Synthesis, Structure, and Optical Properties,” *Inorg. Chem.* **54**(18), 8893–8895 (2015).
- ⁸² M. Omidvar, H. Zhang, A. Ihalage, T. Graves Saunders, H. Giddens, M. Forrester, S. Haq, and Y. Hao, “Respiratory Data and code for ‘Accelerated Discovery of Perovskite Solid Solutions through Automated Materials Synthesis and Characterization,’” (2024).
- ⁸³ W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, Wiley, Hoboken, NJ, 9. ed., 2014.
- ⁸⁴ KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- ⁸⁵ M. Ermrich, and D. Opper, *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles*, 2nd revised edition. (PANalytical, Almelo, 2013).

-
- ⁸⁶ F.E. [UNESP Freitas, “Propriedades físicas de filmes finos de BiFeO₃ com variações composicionais em torno da estequiometria,” (2022).
- ⁸⁷ D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz and J. R. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*, Cengage Learning, Stamford, CT, Fifth edition., 2015.
- ⁸⁸ P. Gill, T.T. Moghadam, and B. Ranjbar, “Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience,” *J Biomol Tech* **21**(4), 167–193 (2010).
- ⁸⁹ A. Raudino, M.G. Sarpietro, and M. Pannuzzo, “Differential scanning calorimetry (DSC): theoretical fundamentals,” in *Drug-Biomembrane Interaction Studies*, (Elsevier, 2013), pp. 127–168.
- ⁹⁰ De Caro, C. A., & Haller, C. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry—Fundamentals and Applications. Mettler-Toledo International, 2015.*
- ⁹¹ E.S. Welter, S. Garg, R. Gläser, and M. Goepel, “Methodological Investigation of the Band Gap Determination of Solid Semiconductors via UV/Vis Spectroscopy,” *ChemPhotoChem* **7**(6), e202300001 (2023).
- ⁹² P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(23), 6814–6817 (2018).
- ⁹³ H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992).
- ⁹⁴ REIMER, L. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin: Springer, 2000.
- ⁹⁵ EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- ⁹⁶ Mohammed, Azad, and Avin Abdullah. "Scanning electron microscopy (SEM): A review." *Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. Vol. 2018. 2018
- ⁹⁷ B. Huang, Z. Liu, C. Wu, Y. Zhang, J. Zhao, X. Wang, and J. Li, “Polar or nonpolar? That is not the question for perovskite solar cells,” *National Science Review* **8**(8), nwab094 (2021).
- ⁹⁸ P. Singh, R. Mukherjee, and S. Avasthi, “Acetamidinium-Substituted Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Higher Open-Circuit Voltage and Improved Intrinsic Stability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**(12), 13982–13987 (2020).
- ⁹⁹ A. Cicciooli, and A. Latini, “Thermodynamics and the Intrinsic Stability of Lead Halide Perovskites CH₃ NH₃ PbX₃,” *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(13), 3756–3765 (2018).
- ¹⁰⁰ A.M. Ogunleye, H. Lee, A.M. Awwal, G. Kim, H. Kim, Y. Choi, and J. Park, “Inherent Lattice Distortion Engineering via Magnetic Field for High-Quality Strained MAPbI₃ Perovskite Single Crystals,” *Adv Materials Inter* **12**(9), 2400781 (2025).
- ¹⁰¹ A. Bonadio, C.A. Escanhoela, F.P. Sabino, G. Sombrio, V.G. De Paula, F.F. Ferreira, A. Janotti, G.M. Dalpian, and J.A. Souza, “Entropy-driven stabilization of the cubic phase of MaPbI₃ at room temperature,” *J. Mater. Chem. A* **9**(2), 1089–1099 (2021).
- ¹⁰² K.T. Butler, K. Svane, G. Kieslich, A.K. Cheetham, and A. Walsh, “Microscopic origin of entropy-driven polymorphism in hybrid organic-inorganic perovskite materials,” *Phys. Rev. B* **94**(18), 180103 (2016).
- ¹⁰³ G. Kieslich, J.M. Skelton, J. Armstrong, Y. Wu, F. Wei, K.L. Svane, A. Walsh, and K.T. Butler, “Hydrogen Bonding versus Entropy: Revealing the Underlying Thermodynamics of the Hybrid Organic–Inorganic Perovskite [CH₃ NH₃]PbBr₃,” *Chem. Mater.* **30**(24), 8782–8788 (2018).

-
- ¹⁰⁴ C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S.M. Zakeeruddin, U. Röhrlisberger, and M. Grätzel, "Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.* **9**(2), 656–662 (2016).
- ¹⁰⁵ K. Jayanthi, I. Spanopoulos, N. Zibouche, A.A. Voskanyan, E.S. Vasileiadou, M.S. Islam, A. Navrotsky, and M.G. Kanatzidis, "Entropy Stabilization Effects and Ion Migration in 3D 'Hollow' Halide Perovskites," *J. Am. Chem. Soc.* **144**(18), 8223–8230 (2022).
- ¹⁰⁶ X. Xiao, Y. Chu, C. Zhang, Z. Zhang, Z. Qiu, C. Qiu, H. Wang, A. Mei, Y. Rong, G. Xu, Y. Hu, and H. Han, "Enhanced perovskite electronic properties via A-site cation engineering," *Fundamental Research* **1**(4), 385–392 (2021).
- ¹⁰⁷ S. Tan, I. Yavuz, N. De Marco, T. Huang, S. Lee, C.S. Choi, M. Wang, S. Nuryyeva, R. Wang, Y. Zhao, H. Wang, T. Han, B. Dunn, Y. Huang, J. Lee, and Y. Yang, "Steric Impediment of Ion Migration Contributes to Improved Operational Stability of Perovskite Solar Cells," *Advanced Materials* **32**(11), 1906995 (2020).
- ¹⁰⁸ P. Singh, D.R. Ceratti, Y. Soffer, S. Bera, Y. Feldman, M. Elbaum, D. Oron, D. Cahen, and G. Hodes, "Guanidinium Substitution Improves Self-Healing and Photodamage Resilience of MAPbI₃," *J. Phys. Chem. C* **128**(47), 19999–20008 (2024).
- ¹⁰⁹ A. Dubey, N. Adhikari, S. Mabrouk, F. Wu, K. Chen, S. Yang, and Q. Qiao, "A strategic review on processing routes towards highly efficient perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A* **6**(6), 2406–2431 (2018).
- ¹¹⁰ 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**, 976–983 (2018).
- ¹¹¹ T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A.C. Grimsdale, and Y.M. Lam, "Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance," *J. Mater. Chem. A* **3**(17), 8943–8969 (2015).
- ¹¹² F.B. Minussi, "Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio," (2019).
- ¹¹³ C.L.C. Ellis, H. Javaid, E.C. Smith, and D. Venkataraman, "Hybrid Perovskites with Larger Organic Cations Reveal Autocatalytic Degradation Kinetics and Increased Stability under Light," *Inorg. Chem.* **59**(17), 12176–12186 (2020).
- ¹¹⁴ F. Sani, S. Shafie, H.N. Lim, and A.O. Musa, "Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review," *Materials* **11**(6), 1008 (2018).
- ¹¹⁵ Z. Shi, Y. Zhang, C. Cui, B. Li, W. Zhou, Z. Ning, and Q. Mi, "Symmetrization of the Crystal Lattice of MAPbI₃ Boosts the Performance and Stability of Metal-Perovskite Photodiodes," *Advanced Materials* **29**(30), 1701656 (2017).
- ¹¹⁶ M. Maćzka, M. Ptak, K. Fedoruk, D. Stefańska, A. Gaĝor, J.K. Zaręba, and A. Sieradzki, "The lattice symmetrization worked, but with a plot twist: effects of methylhydrazinium doping of MAPbI₃ on phase transitions, cation dynamics and photoluminescence," *J. Mater. Chem. C* **12**(4), 1396–1405 (2024).
- ¹¹⁷ C. Wu, K. Chen, D.Y. Guo, S.L. Wang, and P.G. Li, "Cations substitution tuning phase stability in hybrid perovskite single crystals by strain relaxation," *RSC Adv.* **8**(6), 2900–2905 (2018).
- ¹¹⁸ S. Toso, D. Baranov, U. Filippi, C. Giannini, and L. Manna, "Collective Diffraction Effects in Perovskite Nanocrystal Superlattices," *Acc. Chem. Res.* **56**(1), 66–76 (2023).
- ¹¹⁹ Y. Nakamura, N. Shibayama, K. Fujiwara, T. Koganezawa, and T. Miyasaka, "Degradation Mechanism of Halide Perovskite Crystals under Concurrent Light and Humidity Exposure," *ACS Materials Lett.* **4**(12), 2409–2414 (2022).

-
- ¹²⁰ S.W. Sharshir, A.A. El-Naggar, H.A. Ismail, M.M. Sami, L.A. Lotfy, M.R. Sharaby, H. Zhao, S.-H. Jang, A.A. Alsakran, N.S.A. EL-Gawaad, M. Ismail, E. Abdelnasser, A. El-Shaer, and M. Rashad, "Degradation mechanisms and stability challenges in perovskite solar cells: a comprehensive review," *Solar Energy* **299**, 113707 (2025).
- ¹²¹ D. Zhang, D. Li, Y. Hu, A. Mei, and H. Han, "Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards," *Commun Mater* **3**(1), 58 (2022).
- ¹²² G. Abdelmageed, L. Jewell, K. Hellier, L. Seymour, B. Luo, F. Bridges, J.Z. Zhang, and S. Carter, "Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells," *Applied Physics Letters* **109**(23), 233905 (2016).
- ¹²³ G. Zhang, Q. Wei, M. Ghasemi, G. Liu, J. Wang, B. Zhou, J. Luo, Y. Yang, B. Jia, and X. Wen, "Positive and Negative Effects under Light Illumination in Halide Perovskites," *Small Science* **4**(7), 2400028 (2024).
- ¹²⁴ S. Draguta, O. Sharia, S.J. Yoon, M.C. Brennan, Y.V. Morozov, J.S. Manser, P.V. Kamat, W.F. Schneider, and M. Kuno, "Rationalizing the light-induced phase separation of mixed halide organic–inorganic perovskites," *Nat Commun* **8**(1), 200 (2017).
- ¹²⁵ Y. Li, X. Xu, C. Wang, B. Ecker, J. Yang, J. Huang, and Y. Gao, "Light-Induced Degradation of CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite Thin Film," *J. Phys. Chem. C* **121**(7), 3904–3910 (2017).
- ¹²⁶ C.C. Boyd, R. Checharoen, T. Leijtens, and M.D. McGehee, "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics," *Chem. Rev.* **119**(5), 3418–3451 (2019).
- ¹²⁷ K. Dong, G. Yang, M. Wang, J. Bian, L. Zhu, F. Zhang, S. Yu, S. Liu, J. Xiao, X. Guo, and X. Jiang, "Impact of Dipole Effect on Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem* **17**(12), e202301497 (2024).
- ¹²⁸ P. Ahlawat, M.I. Dar, P. Piaggi, M. Grätzel, M. Parrinello, and U. Rothlisberger, "Atomistic Mechanism of the Nucleation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from Solution," *Chem. Mater.* **32**(1), 529–536 (2020).
- ¹²⁹ D. Liu, W. Zhou, H. Tang, P. Fu, and Z. Ning, "Supersaturation controlled growth of MAFAPbI₃ perovskite film for high efficiency solar cells," *Sci. China Chem.* **61**(10), 1278–1284 (2018).
- ¹³⁰ T. Geske, J. Li, M. Worden, X. Shan, M. Chen, S.G.R. Bade, and Z. Yu, "Deterministic Nucleation for Halide Perovskite Thin Films with Large and Uniform Grains," *Adv Funct Materials* **27**(40), 1702180 (2017).
- ¹³¹ J.-W. Lee, S.-G. Kim, J.-M. Yang, Y. Yang, and N.-G. Park, "Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells," *APL Materials* **7**(4), 041111 (2019).
- ¹³² L. Gao, X. Li, Y. Liu, J. Fang, S. Huang, I. Spanopoulos, X. Li, Y. Wang, L. Chen, G. Yang, and M.G. Kanatzidis, "Incorporated Guanidinium Expands the CH₃NH₃PbI₃ Lattice and Enhances Photovoltaic Performance," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**(39), 43885–43891 (2020).
- ¹³³ A.D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralairisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. De Miguel, and M.K. Nazeeruddin, "Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells," *Nat Energy* **2**(12), 972–979 (2017).
- ¹³⁴ F.B. Minussi, R.M. Silva, J.F. Carvalho, and E.B. Araújo, "Thermal degradation in methylammonium–formamidinium–guanidinium lead iodide perovskites," *J. Mater. Chem. C* **12**(14), 5138–5149 (2024).
- ¹³⁵ I. Deretzis, E. Smecca, G. Mannino, A. La Magna, T. Miyasaka, and A. Alberti, "Stability and Degradation in Hybrid Perovskites: Is the Glass Half-Empty or Half-Full?," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(11), 3000–3007 (2018).
- ¹³⁶ R.-P. Xu, Y.-Q. Li, T.-Y. Jin, Y.-Q. Liu, Q.-Y. Bao, C. O'Carroll, and J.-X. Tang, "In Situ Observation of Light Illumination-Induced Degradation in Organometal Mixed-Halide Perovskite Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**(7), 6737–6746 (2018).

-
- ¹³⁷ M. Šimėnas, S. Balčiūnas, A. Gaigor, A. Pieniżek, K. Tolborg, M. Kinka, V. Klimavicius, Š. Svirskas, V. Kalendra, M. Ptak, D. Szewczyk, A.P. Herman, R. Kudrawiec, A. Sieradzki, R. Grigalaitis, A. Walsh, M. Mączka, and J. Banys, “Mixology of MA_{1-x}EA_xPbI₃ Hybrid Perovskites: Phase Transitions, Cation Dynamics, and Photoluminescence,” *Chem. Mater.* **34**(22), 10104–10112 (2022).
- ¹³⁸ A. Alaei, A. Circelli, Y. Yuan, Y. Yang, and S.S. Lee, “Polymorphism in metal halide perovskites,” *Mater. Adv.* **2**(1), 47–63 (2021).
- ¹³⁹ A. Glushkova, K. Mantulnikovs, G. Giriat, K. Semeniuk, L. Forró, E. Horváth, and A. Arakcheeva, “Effect of Thermal Cycling on the Structural Evolution of Methylammonium Lead Iodide Monitored around the Phase Transition Temperatures,” *Solar RRL* **3**(7), 1900044 (2019).
- ¹⁴⁰ D.W. Readey, *Kinetics in Materials Science and Engineering* (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2017).
- ¹⁴¹ D.W. Ball, *Physical Chemistry* (Thomson-Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 2003).
- ¹⁴² M.A. Pérez-Osorio, R.L. Milot, M.R. Filip, J.B. Patel, L.M. Herz, M.B. Johnston, and F. Giustino, “Vibrational Properties of the Organic–Inorganic Halide Perovskite CH₃ NH₃ PbI₃ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra,” *J. Phys. Chem. C* **119**(46), 25703–25718 (2015).
- ¹⁴³ F. Brivio, J.M. Frost, J.M. Skelton, A.J. Jackson, O.J. Weber, M.T. Weller, A.R. Goñi, A.M.A. Leguy, P.R.F. Barnes, and A. Walsh, “Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide,” *Phys. Rev. B* **92**(14), 144308 (2015).
- ¹⁴⁴ F.B. Minussi, L. A. Silva, and E.B. Araújo, “Structure, optoelectronic properties and thermal stability of the triple organic cation GA_xFA_xMA_{1-2x}PbI₃ system prepared by mechanochemical synthesis,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**(8), 4715–4728 (2022).
- ¹⁴⁵ T. Ivanovska, C. Quarti, G. Grancini, A. Petrozza, F. De Angelis, A. Milani, and G. Ruani, “Vibrational Response of Methylammonium Lead Iodide: From Cation Dynamics to Phonon–Phonon Interactions,” *ChemSusChem* **9**(20), 2994–3004 (2016).
- ¹⁴⁶ A. Walsh, “Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites,” *J. Phys. Chem. C* **119**(11), 5755–5760 (2015).
- ¹⁴⁷ J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. Van Schilfgaarde, and A. Walsh, “Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells,” *Nano Lett.* **14**(5), 2584–2590 (2014).
- ¹⁴⁸ S.F. Hoefler, G. Trimmel, and T. Rath, “Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review,” *Monatsh Chem* **148**(5), 795–826 (2017).
- ¹⁴⁹ L. Li, F. Zhang, Y. Hao, Q. Sun, Z. Li, H. Wang, Y. Cui, and F. Zhu, “High efficiency planar Sn–Pb binary perovskite solar cells: controlled growth of large grains via a one-step solution fabrication process,” *J. Mater. Chem. C* **5**(9), 2360–2367 (2017).
- ¹⁵⁰ F. Hao, C.C. Stoumpos, R.P.H. Chang, and M.G. Kanatzidis, “Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**(22), 8094–8099 (2014).
- ¹⁵¹ J. Bisquert, “Electrical Charge Coupling Dominates the Hysteresis Effect of Halide Perovskite Devices,” *J. Phys. Chem. Lett.* **14**(4), 1014–1021 (2023).
- ¹⁵² W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, “Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber,” *Applied Physics Letters* **104**(6), 063903 (2014).

-
- ¹⁵³ 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**(7), 2118–2127 (2015).
- ¹⁵⁴ C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O’Regan, A. Walsh, and M.S. Islam, “Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells,” *Nat Commun* **6**(1), 7497 (2015).
- ¹⁵⁵ O. Almora, D. Miravet, M. García-Batlle, and G. Garcia-Belmonte, “Ballistic-like space-charge-limited currents in halide perovskites at room temperature,” *Applied Physics Letters* **119**(24), 242107 (2021).
- ¹⁵⁶ V.M. Le Corre, E.A. Duijnste, O. El Tambouli, J.M. Ball, H.J. Snaith, J. Lim, and L.J.A. Koster, “Revealing Charge Carrier Mobility and Defect Densities in Metal Halide Perovskites via Space-Charge-Limited Current Measurements,” *ACS Energy Lett.* **6**(3), 1087–1094 (2021).
- ¹⁵⁷ J.A. Röhr, D. Moia, S.A. Haque, T. Kirchartz, and J. Nelson, “Exploring the validity and limitations of the Mott–Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films,” *J. Phys.: Condens. Matter* **30**(10), 105901 (2018).
- ¹⁵⁸ C. Motta, F. El-Mellouhi, and S. Sanvito, “Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites,” *Sci Rep* **5**(1), 12746 (2015).
- ¹⁵⁹ N.T.P. Hartono, S. Sun, M.C. Gélvez-Rueda, P.J. Pierone, M.P. Erodici, J. Yoo, F. Wei, M. Bawendi, F.C. Grozema, M. Sher, T. Buonassisi, and J.-P. Correa-Baena, “The effect of structural dimensionality on carrier mobility in lead-halide perovskites,” *J. Mater. Chem. A* **7**(41), 23949–23957 (2019).
- ¹⁶⁰ 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**(7), 2264–2272 (2019).
- ¹⁶¹ F.B. Minussi, and E.B. Araújo, “On the prospects of high-entropy organic A-site halide perovskites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**(41), 26479–26488 (2024).
- ¹⁶² P.R. Varadwaj, A. Varadwaj, H.M. Marques, and K. Yamashita, “Significance of hydrogen bonding and other noncovalent interactions in determining octahedral tilting in the CH₃NH₃PbI₃ hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cell semiconductor,” *Sci Rep* **9**(1), 50 (2019).
- ¹⁶³ C. Li, J. Yang, F. Su, J. Tan, Y. Luo, and S. Ye, “Conformational disorder of organic cations tunes the charge carrier mobility in two-dimensional organic-inorganic perovskites,” *Nat Commun* **11**(1), 5481 (2020).