

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

Fernando Brondani Minussi

**Síntese e propriedades elétricas de perovskitas
de iodeto de chumbo e metilamônio**

Ilha Solteira

2019

Fernando Brondani Minussi

Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio

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, Câmpus 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

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M668s Minussi, Fernando Brondani.
Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio / Fernando Brondani Minussi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Perovskitas híbridas. 2. Propriedades elétricas. 3. Grãos e contornos de grão.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

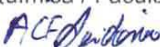
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio

AUTOR: FERNANDO BRONDANI MINUSSI

ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. MICHEL VENET ZAMBRANO
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos

Ilha Solteira, 27 de setembro de 2019

A terra ainda provê a nossa gênese; no entanto, frequentemente esquecemos que nosso alimento vem da fria, úmida e lamacenta Terra, que o oxigênio em nossos pulmões recentemente estava dentro de uma folha, e que todo o jornal ou livro que podemos pegar é feito a partir do centro das árvores que morreram para o bem de nossas vidas imaginadas. O que você tem nas mãos agora, sob estas palavras, é ar, tempo e luz solar sagrada.

Barbara Kingsolver

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço aos meus pais Carlos e Marli e à minha irmã Roberta pelo apoio incondicional e por sempre se doarem tanto sem nunca exigir nada em troca. Agradeço por absolutamente tudo em minha vida. Vocês são os responsáveis por tudo de bom que carrego comigo.

À minha namorada Andressa por todo carinho, amor e amizade. Você me motiva, todos os dias, a buscar ser uma versão melhor de mim.

Aos amigos de Ilha Solteira e de São Carlos, aos colegas de classe e a todos os companheiros que tornaram essa jornada mais fácil e agradável.

Ao meu orientador, Prof. Eudes, por me aceitar no grupo, pela paciência e dedicação na orientação do trabalho e nos ensinamentos nesses últimos anos.

À Prof. Rosangela Laurentiz por disponibilizar parte dos solventes utilizados nas sínteses.

Ao Saulo, pelas discussões em geral e pela aquisição e interpretação dos difratogramas e dos dados de impedância, e ao Murilo por ter colaborado em diversas das etapas de síntese. A execução desse trabalho teria sido impossível sem as suas contribuições.

Aos demais membros do Grupo Ferroelétricos por terem me acolhido e tornado o ambiente de trabalho mais prazeroso.

A todos os funcionários do Departamento de Física e Química, excepcionalmente ao Elton, pelo profissionalismo e solicitude na execução das análises de microscopia empregadas neste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Universidade de Estadual Paulista e a todos aqueles que direta ou indiretamente permitiram que eu pudesse estudar nessa maravilhosa Universidade.

RESUMO

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de células solares com o iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI_3) em virtude de suas excelentes propriedades fotovoltaicas. Apesar de altas eficiências de conversão de energia terem sido atingidas com essas células, a síntese desse material e algumas de suas características elétricas permanecem em estudo. No presente trabalho, mostrou-se que a síntese desse material na forma de filmes finos via *spin-coating* deve ser executada preferencialmente com soluções precursoras de dimetilsulfóxido depositadas sobre platina, com maiores tempos e temperaturas de secagem e aumento da taxa de remoção do solvente. Por sua vez, pastilhas de MAPbI_3 tiveram condições ótimas de sinterização a 120°C por 2h. O material foi caracterizado em termos de suas propriedades elétricas por meio da espectroscopia de impedância, com tensões de frequências na faixa de 300 Hz a 1 MHz e temperaturas no intervalo entre 100 e 430K, tendo sido observada uma histerese entre o aquecimento e o resfriamento nos comportamentos da permissividade elétrica, impedância, módulo elétrico e condutividade elétrica, que se mostraram sensíveis à temperatura e às frequências da tensão de teste. Ainda, foram observadas alterações dessas propriedades elétricas associadas às transições de fase, cujas temperaturas em que ocorrem se mostraram independentes da frequência da tensão. A fim de separar os efeitos diferenciados dos grãos e contornos de grão nas propriedades elétricas do MAPbI_3 , propôs-se um circuito equivalente que se mostrou eficiente para descrever o comportamento experimental do módulo elétrico e da impedância em função da frequência para temperaturas entre 300 e 430K. Os resultados indicam que a permissividade elétrica do MAPbI_3 é dominada pela permissividade dos contornos de grão, enquanto a condutividade é comandada pelos contornos de grão sobretudo em baixas frequências, sendo que, em altas frequências, a influência dos grãos passa a apresentar maior relevância. Os grãos têm permissividades e condutividades muito superiores às dos contornos de grão, nos quais se observou três processos relacionados à condutividade, com energias de ativação da ordem de 109, 205 e 330 meV, que correspondem às energias de ativação da amostra observadas para a amostra de MAPbI_3 estudada. Nos grãos, notou-se um processo independente da temperatura e outro com energia de ativação de aproximadamente 95 meV.

Palavras-chave: Perovskitas híbridas. Propriedades elétricas. Grãos e contornos de grão.

ABSTRACT

In recent years, great attention has been paid to the manufacture of solar cells with methylammonium lead iodide (MAPbI₃) due to its excellent photovoltaic properties. Although high energy conversion efficiencies have been achieved with these cells, the synthesis of this material and some of its electrical characteristics remain under study. In the present research, it was shown that the synthesis of this material in the form of spin-coating thin films should be performed preferably with dimethylsulfoxide precursor solutions deposited over platinum surfaces, with higher drying times and temperatures and increasing the solvent removal rate. In turn, MAPbI₃ pellets had optimum sintering conditions at 120°C for 2h. The material was characterized in terms of its electrical properties by impedance spectroscopy, with frequency voltages in the range of 300 Hz to 1 MHz and temperatures in the range 100 to 430K, and a hysteresis between heating and cooling was observed on permittivity, impedance, electrical modulus and conductivity behaviors, which were sensitive to temperature and applied voltage frequencies. In addition, changes in these electrical properties associated with phase transitions were observed, whose temperatures at which they occurred were independent of the voltage frequency. In order to separate the differentiated effects of grains and grain boundaries on the electrical properties of MAPbI₃, an equivalent circuit was proposed that was efficient to describe the experimental behavior of the frequency-dependent electrical modulus and impedance for temperatures between 300 and 430K. The results indicate that MAPbI₃ permittivity is dominated by the grain boundaries, while conductivity is controlled by grain boundaries especially at low frequencies, and at high frequencies the influence of grains becomes more relevant. Grains have much higher permittivities and conductivities than grain boundaries, in which three processes related to conductivity were observed, with activation energies of the order of 109, 205 and 330 meV, which correspond to the activation energies observed for the studied MAPbI₃ sample. In grains, it was observed one process independent on temperature and another one with activation energy of approximately 95 meV.

Keywords: Hybrid perovskites. Electrical properties. Grains and grain boundaries.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	9
2 OBJETIVOS	10
3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1 ESTRUTURA DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS	11
3.2 SÍNTESE DO MAPbI ₃ VIA SOLUÇÕES PRECURSORAS	14
3.3 COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO MAPbI ₃	17
3.3.1 Transporte de carga	17
3.3.2 Polarização elétrica	19
3.3.3 Efeito dos contornos de grão	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 VISÃO GERAL DO PROCEDIMENTO	23
4.2 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE MAPbI ₃	24
4.2.1 Preparo da solução precursora	24
4.2.2 Deposição sobre o substrato e tratamento térmico	24
4.3 SÍNTESE DAS PASTILHAS DE MAPbI ₃	25
4.3.1 Preparo do pó precursor	25
4.3.2 Prensagem do pó e sinterização	27
4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	27
4.4.1 Difratomia de raios X	27
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	27
4.5.1 Descrição do modelo	27
4.5.2 Obtenção das medidas experimentais	30
4.5.3 Estudo das propriedades elétricas	31
4.5.4 Comparação entre as propriedades elétricas dos grãos e contornos de grão	32
5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	34
5.1 ANÁLISE DAS FASES NOS FILMES FINOS DE MAPbI ₃	34
5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS FILMES FINOS DE MAPbI ₃	35
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE MAPbI ₃	50
6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	55
6.1 EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS	55

6.1.1	Comportamento da permissividade	55
6.1.2	Comportamento da impedância e do módulo elétrico	59
6.1.3	Comportamento da condutividade	62
6.2	EFEITO DA FREQUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS	64
6.2.1	Considerações gerais	64
6.2.2	Comportamento da permissividade	64
6.2.3	Obtenção dos <i>fittings</i> e comportamento da impedância e do módulo elétrico	67
6.2.4	Comportamento da condutividade	70
6.3	COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS GRÃOS E CONTORNOS DE GRÃO	71
6.3.1	Considerações gerais	71
6.3.2	Condutividade	72
6.3.3	Permissividade	74
6.3.4	Efeito do histórico térmico	76
6.3.5	Energias de ativação	77
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
8	REFERÊNCIAS	81
ANEXO I	RELAÇÕES ENTRE G E B E OS FORMALISMOS Z^* , ϵ_r^* E M^*	96
ANEXO II	DEDUÇÃO DAS RELAÇÕES ENTRE OS FORMALISMOS	98
ANEXO III	PERMISSIVIDADES DOS GRÃOS E DOS CONTORNOS DE GRÃO	103
ANEXO IV	PARÂMETROS DOS <i>FITTINGS</i> DO MODELO	105
ANEXO V	CONDUTIVIDADE DC E PERMISSIVIDADE DO MODELO	107
ANEXO VI	<i>FITTINGS</i> COLE-COLE E JONSCHER DA AMOSTRA	109

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A primeira perovskita híbrida orgânica-inorgânica tridimensional reportada na literatura foi o iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI₃), em 1973 [1]. Entretanto, apenas em 2009 [2] que se mostrou que esse material poderia ser usado como semicondutor em uma célula solar, tendo-se obtido um dispositivo fotovoltaico com eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês *power conversion efficiency*) de 3,8%. Foi, então, em 2012, que se obteve células solares com o MAPbI₃ com PCE da ordem de 10% [3,4], momento a partir do qual esse material se consolidou como uma das grandes apostas da comunidade científica para a fabricação de células fotovoltaicas de alta eficiência. Atualmente, essas células solares apresentam uma PCE certificada de 23,3%, comparável a tecnologias de células solares comerciais baseadas em filmes finos, por exemplo, de CdTe e Cu(InGa)Se₂ [5]. Entre outros fatores, essa eficiência é atribuída ao seu valor de *bandgap* apropriado, de cerca de 1,6 eV, bem como aos altos coeficientes de absorção no espectro até 800 nm, alta mobilidade de portadores de carga e distâncias de difusão dos portadores de até 100 μm [6-8]. Além disso, essas perovskitas possuem a vantagem de poderem ser processadas em solução sem a necessidade de tratamento em altas temperaturas, o que as torna um excelente material para aplicações optoeletrônicas de baixo custo [9].

Apesar de amplamente estudadas, as características do MAPbI₃ permanecem em debate. Por exemplo, é reconhecido que na temperatura ambiente o MAPbI₃ é também um condutor iônico, sendo que a migração iônica pode afetar as propriedades fotovoltaicas dessa perovskita [10]. Porém, os dados disponíveis na literatura sobre as energias de ativação para a condução iônica são bastante esparsos [11-15]. Ainda, não há consenso sobre a influência da frequência da tensão e da temperatura nas contribuições à resposta dielétrica das diferentes entidades da estrutura do MAPbI₃ [16,17]. Por fim, é considerado que o aumento do tamanho dos grãos seja benéfico para a eficiência das células solares do MAPbI₃ [18], mas há escassa informação específica sobre as propriedades dos contornos de grão desse material.

Considerando esse contexto, a presente pesquisa visa contribuir com a literatura vigente, buscando fornecer informações adicionais sobre a síntese e as características da condução e do comportamento dielétrico do MAPbI₃, propondo-se, adicionalmente, um modelo capaz de distinguir as diferentes contribuições dos grãos e contornos de grãos sobre as propriedades elétricas do material.

2 OBJETIVOS

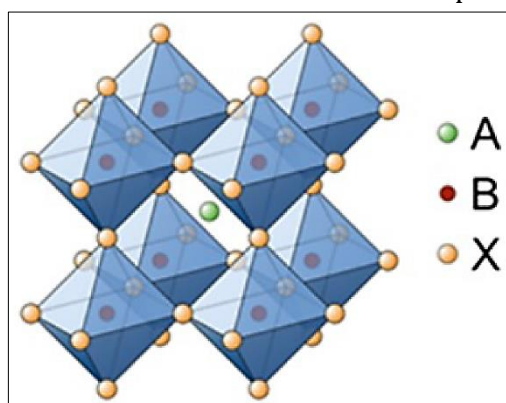
Os objetivos deste trabalho foram sintetizar o iodeto de chumbo e metilamônio, na forma de filmes finos e pastilhas, por diferentes rotas, observando-se as fases resultantes e as características das microestruturas obtidas e estudar, por meio da espectroscopia de impedância, os efeitos da temperatura, entre 100 e 430K, e da frequência, entre 300 Hz e 1 MHz, na condutividade elétrica e na resposta dielétrica do material, atribuindo, quando possível, quais os mecanismos responsáveis pela migração de portadores de carga e pela relaxação dielétrica. Ademais, propõe-se distinguir as contribuições individuais dos grãos e dos contornos de grão no comportamento elétrico geral do MAPbI₃ policristalino, utilizando, para tanto, um circuito equivalente representativo que permite diferenciar essas contribuições, visando obter as propriedades e os processos em cada um desses constituintes da microestrutura.

3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ESTRUTURA DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS

Em compostos ABX_3 de haletos, as estruturas do tipo perovskita (Figura 3.1) podem ser descritas como arranjos cristalinos nos quais o cátion monovalente A^+ ocupa o centro da célula unitária formada pela ligação entre vértices de octaedros BX_6 [19].

Figura 3.1 Esquema da estrutura cristalina de uma perovskita de haleto.



Fonte: adaptada de [7].

Idealmente, as perovskitas são cúbicas e, dependendo do tamanho do cátion A^+ e da sua interação com os octaedros de BX_6 , essas podem se adaptar em diferentes estruturas [20]. O parâmetro empírico conhecido por fator de tolerância de Goldschmidt (t) pode ser usado para prever a estabilidade e o tipo de distorção de uma perovskita [6]. Este fator é definido pela razão entre as distâncias A-X e B-X [21] e é dado por

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (3.1)$$

em que R_A , R_B e R_X são os raios iônicos efetivos das espécies A^+ , B^{2+} e X^- , respectivamente. Há uma vasta diversidade de composições possíveis para perovskitas híbridas (ou organometálicas), isto é, em que se tem cátions orgânicos nos sítios A^+ . Algumas dessas perovskitas híbridas podem ser formadas pelas espécies apresentadas na Tabela 3.1.

Na literatura, observa-se que as perovskitas cúbicas são compatíveis com um fator de tolerância na faixa entre 0,9 e 1,0 [22], sendo a estabilidade máxima dessa estrutura atingida no valor superior dessa faixa. Nos demais valores, há uma distorção/rotação dos octaedros de BX_6 . Se o cátion A^+ for muito pequeno ou o cátion B^{2+} for muito grande, tal que o fator de tolerância se situe na faixa entre 0,71 e 0,90, a estrutura resultante se torna uma perovskita ortorrômbica, romboédrica ou tetragonal. Por outro lado, se o cátion A^+ for muito grande, o fator de tolerância pode se tornar superior

à unidade e a estrutura assume um arranjo em camadas [23,24]. Em geral, as perovskitas são estáveis para fatores de tolerância entre 0,71 e 1,0 [26].

Tabela 3.1 Raios iônicos efetivos (RI_{ef}) de diferentes espécies para formação de perovskitas híbridas.

SÍTIO A ⁺		SÍTIO B ²⁺		SÍTIO X ⁻	
Espécie	RI_{ef} [pm]	Espécie	RI_{ef} [pm]	Espécie	RI_{ef} [pm]
Metilamônio, [CH ₃ NH ₃] ⁺	217	Ge ²⁺	73	F ⁻	129
Formamídio, [CH(NH ₂) ₂] ⁺	253	Sn ²⁺	110	Cl ⁻	181
Etilamônio, [CH ₃ CH ₂ NH ₃] ⁺	274	Sr ²⁺	118	Br ⁻	196
Guanidínio, [C(NH ₂) ₃] ⁺	278	Pb ²⁺	119	I ⁻	220

Fonte: adaptada de [7].

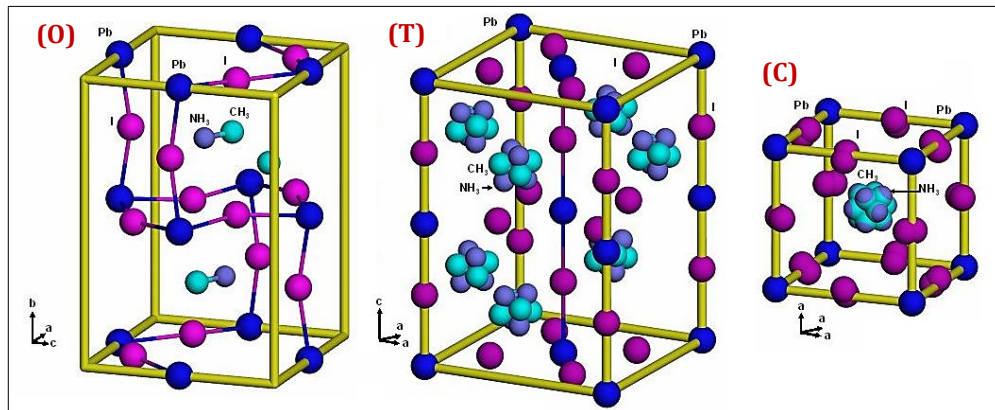
Embora útil, o uso fator de tolerância de Goldschmidt para estudo da estabilidade das perovskitas híbridas de haletos deve ser feito considerando suas limitações. Primeiramente, os cátions orgânicos não são esféricos e, por isso, é difícil definir um raio iônico efetivo para ser utilizado no cálculo do fator de tolerância. Também, em razão das baixas temperaturas de decomposição desses íons, as perovskitas híbridas tendem a ser sintetizadas em baixas temperaturas, sendo possível a formação de estruturas metaestáveis não previstas pelo fator de tolerância. Ainda, os haletos mais pesados são pouco eletronegativos, de forma que as suposições de ligações puramente iônicas e de que os íons são esferas rígidas tornam-se pouco válidas. Por fim, ignora-se o fato de que os raios iônicos dependem, na verdade, das espécies ligadas. [25]

Apesar das restrições, o fator de tolerância nessas perovskitas híbridas é adequado em diversos casos. Por exemplo, é previsto um valor de $t = 0,81$ para o iodeto de chumbo e metilamônio, MAPbI₃, consistente com a estrutura tetragonal estável à temperatura ambiente que é observada via difratometria de raios X [26]. Entretanto, o MAPbI₃ tetragonal pode passar por uma transição de fase para a estrutura cúbica a 330,4K e, em cerca de 161,4K, para uma estrutura ortorrômbica [27]. Essas estruturas do MAPbI₃ são ilustradas na Figura 3.2, sendo seu diagrama de fases apresentado na Figura 3.3.

Uma das importantes características das transições de fases no MAPbI₃ está relacionada às diferenças na orientação e nos graus de mobilidade dos íons CH₃NH₃⁺ (MA⁺). Na estrutura ortorrômbica, esses cátions orgânicos estão arranjados de maneira ordenada, com alinhamento do tipo cabeça-coluna em canais 1D [28], maximizando-se as interações do tipo dipolo-dipolo [29]. Já nas estruturas tetragonal e cúbica, os cátions MA⁺ podem sofrer rotações e alterar suas orientações dentro da célula [29]. Na estrutura cúbica,

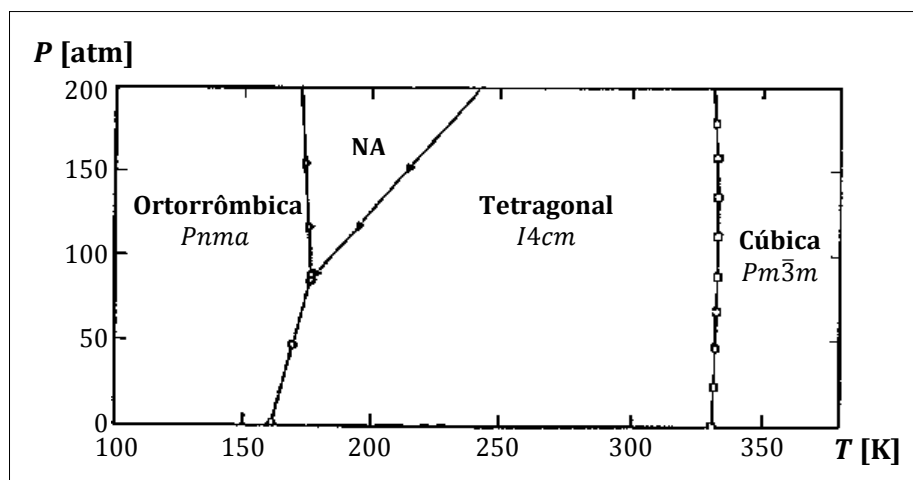
estima-se uma diferença de energia da ordem de apenas 15 meV do cátion MA⁺ nas orientações <100>, <110> e <111> [29], sendo a orientação preferencial em <100> [32]. A barreira de energia entre essas orientações é estimada como sendo menor que 40 meV [29]. Para a estrutura tetragonal, é reportada uma energia de ativação de aproximadamente 100 meV entre as diferentes orientações [16]. Na estrutura cúbica, também pode haver uma rotação relativa (*twist*) entre os grupos NH₃⁺ e CH₃ [33]. É sugerido que a sequência de transições de fase no MAPbI₃ corresponde à redução progressiva de determinados graus de liberdade do MA⁺ [34]. A transição da estrutura cúbica para a tetragonal resulta da remoção da desordem rotacional, enquanto que a desordem orientacional é preservada [35], ou seja, pode ocorrer apenas a reorientação dos dipolos elétricos.

Figura 3.2 Estruturas ortorrômbica (O), tetragonal (T) e cúbica (C) do MAPbI₃. Os respectivos parâmetros de rede são [30]: $a = 8,836\text{Å}$, $b = 12,580\text{Å}$, $c = 8,555\text{Å}$ (-173°C); $a = 8,851\text{Å}$, $c = 12,444\text{Å}$ (25°C); $a = 6,278\text{Å}$ (80°C). As células unitárias contêm 4, 4 e 1 fórmulas, respectivamente.



Fonte: adaptada de [31].

Figura 3.3 Diagrama de fases do MAPbI₃. Definição de grupos espaciais com base em [28]. NA: estrutura não atribuída.



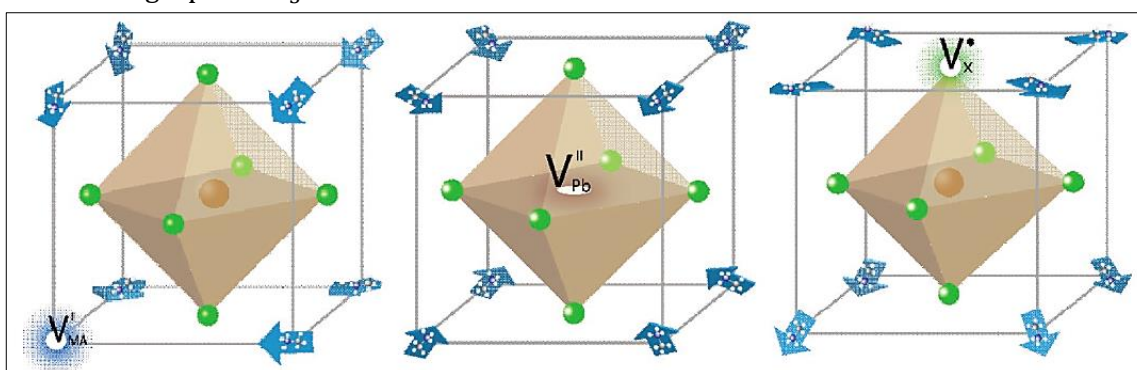
Fonte: adaptada de [27].

No que diz respeito aos defeitos pontuais no MAPbI₃, mostrou-se que a energia de formação para um defeito tipo Schottky, dado por

$$null \rightleftharpoons V'_{MA} + V''_{Pb} + 3V_I \quad (3.2)$$

é de cerca de 140 meV por defeito [29], sendo que, mesmo nos materiais estequiométricos, esse processo é termodinamicamente favorecido pelo aumento da entropia configuracional [36]. A complexidade da estrutura desse material pode ser exemplificada pela possível influência dessas vacâncias na orientação dos cátions MA⁺ como pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.4 Orientação relativa dos dipolos dos cátions MA⁺ (setas azuis) nas proximidades de vacâncias do metilamônio (V'_{MA}), do chumbo (V''_{Pb}) e do iodeto (V_X). As pontas das setas são atribuídas ao grupo -NH₃⁺ do metilamônio.



Fonte: adaptada de [29].

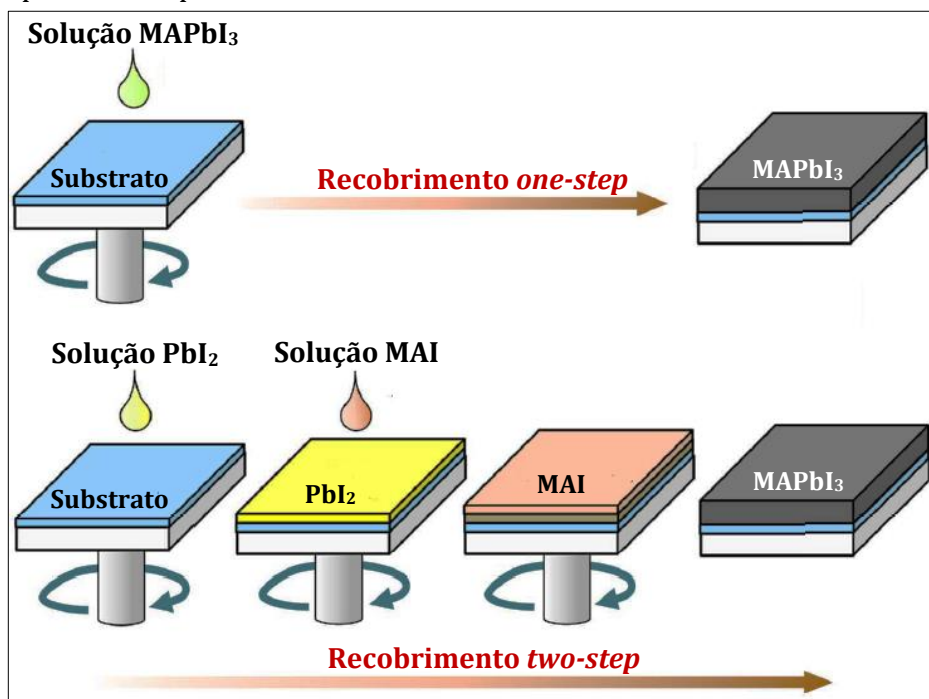
3.2 SÍNTESE DO MAPbI₃ VIA SOLUÇÕES PRECURSORAS

Para fabricação de filmes finos, as perovskitas híbridas podem ser sintetizadas usando-se rotas simples baseadas em soluções, como o *spin-coating*, em que se destacam as vias conhecidas por *one-step* e *two-step*. No primeiro caso, uma solução precursora da perovskita de interesse é depositada sobre um substrato e espalhada por meio da rotação do substrato, a fim de se atingir uma espessura uniforme. Já no processo conhecido por *two-step*, os precursores da perovskita são dissolvidos em soluções distintas e aplicadas separadamente para fabricação dos filmes. As representações dessas vias de recobrimento são mostradas na Figura 3.5. As discussões que seguem são relacionadas principalmente à via *one-step*.

Por conta da facilidade desses métodos, foram realizados vários estudos sobre a síntese e as propriedades das perovskitas híbridas por essas vias, objetivando controlar a morfologia e o tamanho dos grãos, uniformidade do material e o grau de recobrimento

dos substratos [37,38]. Tipicamente, as soluções precursoras da perovskita de MAPbI₃ são preparadas em solventes orgânicos polares, sendo os mais comuns a dimetilformamida (DMF) [39,40], o dimetilsulfóxido (DMSO) [41], a γ -butirolactona (GBL) [42,43] e a N,N-dimetilacetamida (DMA) [44]. Ainda, para se otimizar os resultados desejados, pode-se optar pela combinação de dois ou mais desses e/ou de outros solventes na formulação da solução precursora [45].

Figura 3.5 Esquema dos recobrimentos de substratos por vias *one-step* e *two-step* do *spin-coating* de soluções precursoras para síntese de filmes finos do MAPbI₃.



Fonte: adaptada de [44].

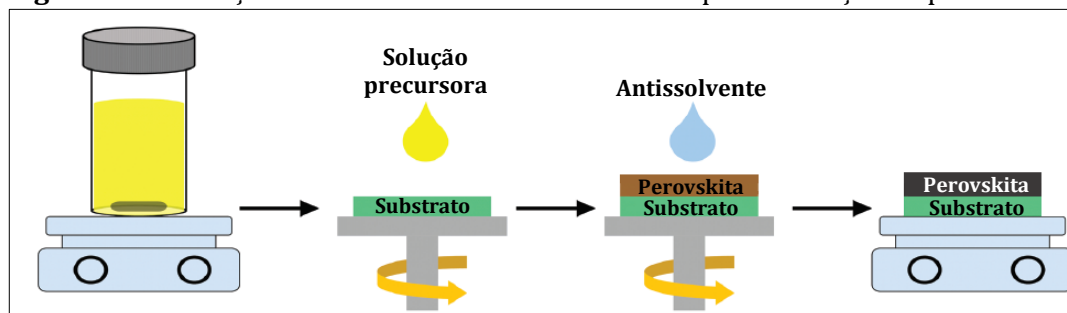
Ao serem dissolvidos, os precursores MAI e PbI₂ são dissociados em seus respectivos íons, sendo que os cátions, sobretudo o Pb²⁺, são coordenados por moléculas de solventes, como a DMF e o DMSO, que, sendo doadores de pares eletrônicos, formam adutos de Lewis com o Pb²⁺. Quando dissolvido em DMSO, o PbI₂ forma uma solução incolor que rapidamente adquire uma coloração amarela intensa quando da adição de excesso de iodeto. Na presença de excesso de ânions I⁻, essas moléculas de solvente são rapidamente substituídas da esfera de coordenação do Pb⁺ formando, por exemplo, o PbI₃⁻ e PbI₄²⁻ [46]. Na síntese do MAPbI₃, o MAI dissolvido pode atuar como fonte dos ânions I⁻ para formação desses complexos de chumbo.

Após a deposição no substrato, o excesso de solvente pode ser removido por aquecimento brando em uma chapa aquecida. Consequentemente, a remoção do solvente

vai progressivamente causando a saturação da solução remanescente no filme recém-depositado até que, atingida uma supersaturação, ocorre a nucleação e crescimento de fases cristalinas [47]. Em solventes DMF ou DMSO, esse processo resulta em compostos intermediários dados genericamente por MAI – PbI₂ – DMF e MAI – PbI₂ – DMSO, formados pelos precursores MAI e PbI₂ e moléculas do(s) solvente(s). Sugeriu-se que algumas das fases intermediárias formadas são o (MA⁺)₂(PbI₃⁻)₂ · (DMF)₂ [48] e o composto não estequiométrico (MA⁺)₂(Pb₃I₈²⁻) · (DMSO)₂ [49].

Outra estratégia para remover o excesso de solvente em filmes finos produzidos via *spin-coating* consiste do uso de antissolventes. Estes são solventes apolares que devem ser capazes de solubilizar os solventes usados na solução precursora da perovskita, mas nos quais os próprios precursores devem ser insolúveis. Geralmente, esses antissolventes são introduzidos durante a rotação no *spin-coating* sobre os filmes recém-depositados (Figura 3.6) e visam acelerar a remoção do excesso de solvente, induzindo uma rápida supersaturação da solução precursora depositada e, conseqüentemente, causando a precipitação de fases cristalinas sobre o substrato. [47]

Figura 3.6 Ilustração do tratamento com antissolvente para formação de perovskitas.



Fonte: adaptada de [47].

Diversos antissolventes são possíveis para síntese de filmes finos do MAPbI₃, como o clorobenzeno [50], tolueno [51,52] e éter etílico [5]. Ainda, pode-se optar por uma mistura de antissolventes, como clorobenzeno/2-propanol [53] e éter etílico/n-hexano [54]. Em geral, é reportado que o uso dessa estratégia beneficia a uniformidade dos filmes e melhora suas características microestruturais, como o aumento do tamanho dos grãos e a redução da densidade de defeitos.

Numa etapa posterior, os compostos intermediários devem ser decompostos na perovskita por meio da remoção das moléculas de solvente presentes da estrutura. Usualmente, essa remoção ocorre pelo aquecimento do filme em temperaturas acima de 100°C, na etapa conhecida por *annealing*. É reportado que a presença da DMF em

compostos intermediários induz um processo de dissolução e recristalização durante o *annealing* que aumenta o tamanho dos grãos [55]. Entretanto, é mostrado que as perovskitas formadas por soluções de DMF pura apresentam uma microestrutura de morfologia fibrosa, o que é indesejável para as propriedades desses filmes [56]. Isto é atribuído à possível nucleação e crescimento descontrolados de MAPbI₃ advindos dos intermediários MAI – PbI₂ – DMF [47]. Por outro lado, compostos intermediários contendo o DMSO são mais estáveis, o que pode levar ao retardo da cristalização do MAPbI₃ e, conseqüentemente, à maior uniformidade microestrutural dos filmes [41].

Uma estratégia adicional para a síntese do MAPbI₃ consiste da síntese de suas partículas. Isto pode ser feito pela adição direta de um antissolvente a uma solução precursora de MAPbI₃, por exemplo, em DMF. Essa abordagem foi realizada utilizando-se diferentes antissolventes, como o clorofórmio, diclorometano, éter etílico e tolueno, sendo os pós separados da solução por meio de filtração à vácuo [57]. Essas partículas podem ser usadas como material de partida para formação de outras soluções ou para síntese de pastilhas de MAPbI₃ via sinterização. Algumas condições reportadas para a sinterização desse sistema são a 120°C por 2h [16] e 90°C por 1h [17].

3.3 COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO MAPbI₃

3.3.1 Transporte de carga

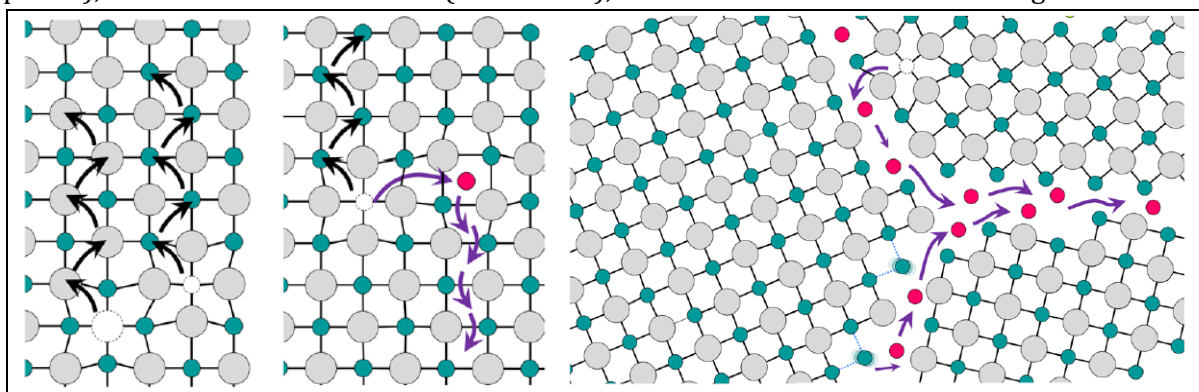
Há consenso na literatura de que o MAPbI₃ é um semicondutor misto eletrônico e iônico [58]. Nesse material, em geral, a mobilidade dos elétrons é muito superior à dos íons, cujas faixas são da ordem de 10 a 100 cm².V⁻¹.s⁻¹ [59,60] e de 10⁻⁷ a 10⁻⁹ cm².V⁻¹.s⁻¹ [61,62], respectivamente. É reportado que em condições de ausência de luz, a energia de ativação para a condução eletrônica é da ordem de 40 meV, enquanto a migração iônica possui energias de ativação muito superiores [63], como discutido na sequência.

Embora esses dados sugiram que a migração de íons no MAPbI₃ seja de menor importância, é reportado que a condução iônica e de defeitos nesse material esteja relacionada a observações fenomenológicas que incluem a histerese *J-V*, efeitos fotovoltaicos e mudanças estruturais induzidas pela luz, assim como as suas propriedades dielétricas e as degradações térmica e química [64], demonstrando que a compreensão da difusão dos íons e defeitos é, de fato, muito relevante no MAPbI₃.

A facilidade com que os íons se deslocam na estrutura é caracterizada, entre outros fatores, pela energia de ativação, E_a , que é influenciada pela estrutura cristalina do

material, o raio da espécie em movimento, a distância de salto e a carga dos íons [65]. No MAPbI_3 , qualquer um dos íons que constituem o material, a saber, MA^+ , Pb^{2+} e I^- , pode migrar pela rede cristalina, assim como espécies resultantes da decomposição do material, tais como íons H^+ [66]. Alguns caminhos e mecanismos típicos para a condução de íons são mostrados na Figura 3.7.

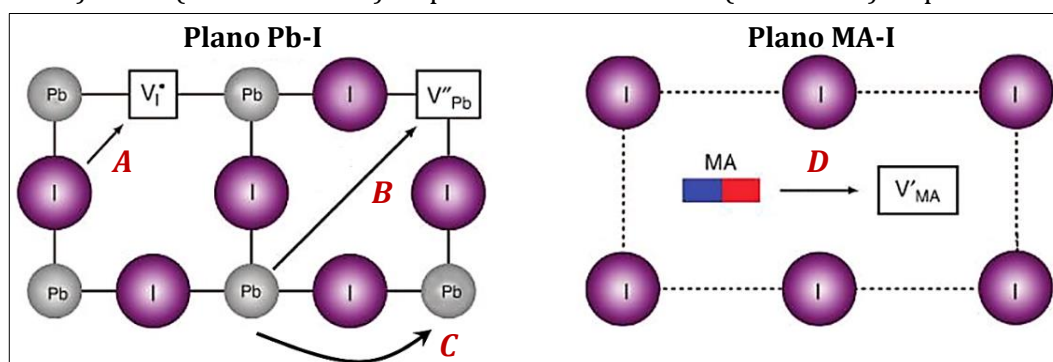
Figura 3.7 Mecanismos típicos de condução de íons. Esquerda: difusão de vacâncias (setas pretas); centro: difusão intersticial (setas roxas); direita: difusão em contornos de grão



Fonte: adaptada de [65].

Sendo o MAPbI_3 um material cristalino, a migração iônica via difusão de vacâncias ocorre em diferentes direções e distâncias (Figura 3.8), que levam a distintas energias de ativação [13]. Para os íons que formam o MAPbI_3 , amplas faixas de diferentes energias de ativação para condução foram reportadas, sendo algumas apresentadas na Tabela 3.2.

Figura 3.8 Ilustração de alguns dos caminhos de migração de íons e vacâncias no MAPbI_3 . Íons I^- (caminho A) e Pb^{2+} (caminhos B e C) no plano Pb – I e íons MA^+ (caminho D) no plano MA – I.



Fonte: adaptada de [65].

Embora não haja consenso sobre as energias de ativação para condução iônica no MAPbI_3 , há uma clara tendência de que os íons I^- e MA^+ sejam os principais responsáveis pela condução iônica nesse material. Relatam-se coeficientes de difusão do I^- em uma faixa de $5 \cdot 10^{-8}$ a $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [61,67-69] e, para o MA^+ , entre $4 \cdot 10^{-11}$ e $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [61,67].

Tabela 3.2 Resumo das características relacionadas à migração de íons no MAPbI₃.

Íon	Mecanismo	Energia de ativação	Referências
H ⁺	Intersticial	~0,1 - 0,29 eV	66
I ⁻	Vacâncias	0,08 - 0,58 eV	11-14
MA ⁺	Vacâncias	0,46 - 1,12 eV	11-14
Pb ²⁺	Vacâncias	0,80 - 2,31 eV	11-14

Fonte: autoria própria.

Quanto ao mecanismo de condução desses íons, destaca-se que, embora as energias de formação de defeitos Frenkel, dados, por exemplo, por



sejam estimadas como sendo pequenas, respectivamente, da ordem de 230 - 830 meV e 200 - 930 meV [70], a condução iônica no MAPbI₃ é dominada pela difusão de vacâncias, o que pode estar relacionado tanto ao grande tamanho dos íons desse material e ao fato de que o empacotamento das perovskitas é bastante denso. Isso também é consistente com o fato de que as energias de formação das vacâncias são bastante pequenas [58]. Por exemplo, estima-se que os defeitos Schottky dados por



possuam energias de formação de, respectivamente, apenas 80 meV [36] e entre 27 e 73 meV [71]. Considerando a condução por vacâncias, isso pode explicar a observação experimental de concentrações próximas das espécies I⁻ e MA⁺ responsáveis pela condução no MAPbI₃, das ordens de 10⁻¹⁵ cm⁻³ para o I⁻ e 10⁻¹⁶ cm⁻³ para o MA⁺ a 300K [72].

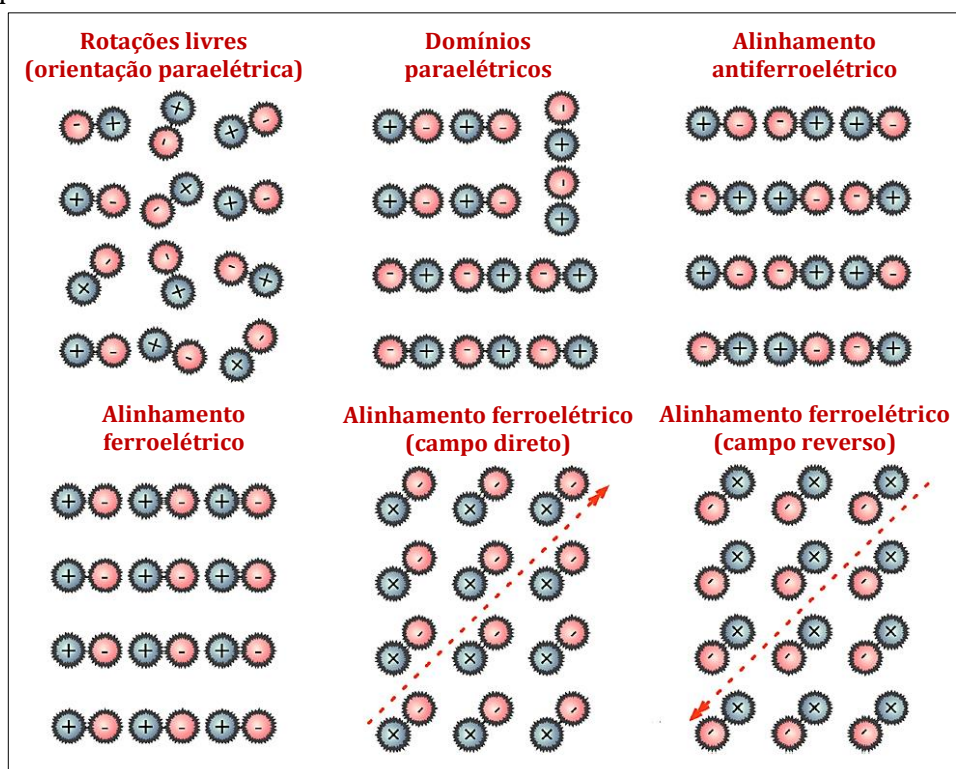
Outra peculiaridade acerca da condução iônica no MAPbI₃ está relacionada à transição de fase da estrutura tetragonal para a cúbica que esse material apresenta em cerca de 330K. Relata-se que na fase tetragonal, de baixa temperatura, as energias de ativação para a condução iônica são superiores àquelas exibidas na fase cúbica, de alta temperatura, o que leva a maiores condutividades nessa última [72-74].

3.3.2 Polarização elétrica

A polarização elétrica do MAPbI₃ pode ser advinda de três contribuições principais, a saber: a polarização iônica resultante do deslocamento do Pb²⁺ no octaedro PbI₆ [33], a polarização iônica associada ao deslocamento do MA⁺ em relação ao centro negativo do PbI₃⁻ e a polarização de orientação do dipolo do cátion MA⁺ [75].

Um sólido dielétrico típico exibirá uma permissividade elétrica relativa, ϵ_r , que resulta da combinação entre as polarizações eletrônica e iônica, ambas contribuindo para a resposta dielétrica macroscópica do material [76]. No MAPbI₃, a soma dessas duas contribuições é da ordem de 23 a 29 [77-80]. Como resultado dessa elevada permissividade elétrica relativa, pode haver uma interação eletrostática entre a rede e os portadores de carga [81-83]. Por sua vez, os dipolos moleculares associados ao cátion MA⁺ podem se orientar de diferentes maneiras na rede cristalina do MAPbI₃ (Figura 3.9), o que leva a distintas contribuições à permissividade elétrica relativa do sólido. Em 300K, estima-se que a contribuição rotacional do MA⁺ à permissividade relativa seja de aproximadamente 9 [29].

Figura 3.9 Algumas distribuições de orientações possíveis para os dipolos elétricos do MA⁺ na estrutura cristalina do MAPbI₃. As partes positivas da representação do cátion molecular se referem à extremidade -NH₃⁺. As setas vermelhas tracejadas indicam a direção de um campo elétrico aplicado.



Fonte: adaptada de [84].

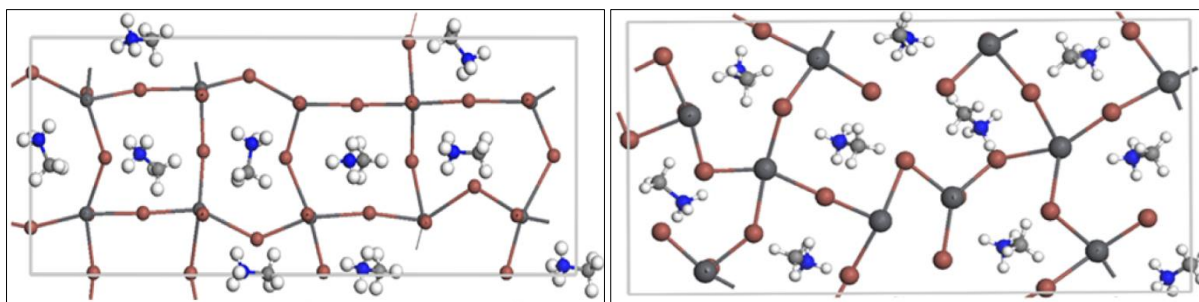
Isoladamente, o MA^+ possui um momento de dipolo de 2,29D e, dentro da estrutura do $MAPbI_3$, esse valor aumenta para 2,65D, o que pode ser atribuído, entre outros fatores, ao fato de que os cátions MA^+ , neste caso, estão rodeados por um meio polarizável correspondente aos centros PbI_3^- [84]. Em um alinhamento ferroelétrico, a energia de interação calculada entre um par de dipolos vizinhos é da ordem de 48 meV [84], o que pode ser um fator favorável à hipótese de que o $MAPbI_3$ é um material ferroelétrico.

De fato, é atribuído que um dos fatores responsáveis pelo alto desempenho das células solares fabricadas com o $MAPbI_3$ se deve à existência de domínios ferroelétricos. Em tese, esses domínios promoveriam, entre outros fatores, a separação de cargas e o aumento das distâncias e dos tempos para recombinação de portadores de carga [9,85], o que é atribuído à formação de caminhos preferenciais para migração de portadores sem que haja interação com portadores de sinais opostos [84,85]. Entretanto, apesar dos relatos teóricos e experimentais favoráveis à existência da ferroeletricidade no $MAPbI_3$ [86-91], parte da comunidade científica não acredita na existência desse fenômeno [75,92].

3.3.3 Efeito dos contornos de grão

Em virtude de sua estrutura de menor densidade de empacotamento (Figura 3.10), é esperado que a energia de ativação nos contornos de grão (GBs) seja aproximadamente metade daquela observada no interior dos grãos, uma vez que, nos GBs, apenas cerca de metade das ligações químicas são preservadas [65]. Resultados recentes obtidos com uma perovskita híbrida de chumbo sugerem que há segregação de íons nos contornos de grão (GBs), que estariam disponíveis para migração após a aplicação de uma tensão [94]. É sugerido que, no $MAPbI_3$, o cátion MA^+ tenha, de fato, uma difusividade maior nos contornos de grão [72]. Ainda, os íons em cristais iônicos podem ter altas difusividades quando se movem ao longo dos GBs [95-97]. Assim, por ambas as hipóteses, os GBs desempenhariam um papel importante para a condutividade iônica. Com efeito, é sugerido que os desvios entre energias de ativação para condução iônica obtidas via cálculos teóricos, em que são consideradas apenas as estruturas dos grãos, e as energias de ativação experimentais, usualmente menores do que as calculadas teoricamente, se devem à presença dos contornos de grão, uma vez que a condutividade de uma amostra pode ser dominada pela migração nos GBs [65].

Figura 3.10 Simulação das estruturas dos grãos (esquerda) e contornos de grão (direita) do MAPbI₃ a 300K. As distorções em relação às geometrias “ideais” são originadas do movimento térmico dos íons da rede.



Fonte: adaptada de [93].

É proposto que, no MAPbI₃, pode haver acúmulo de cátions MA⁺ nos contornos de grão e que, neste caso, o equilíbrio dado por



seria deslocado no sentido da formação do cátion H⁺, que migraria para o interior dos grãos e causaria um desbalanceamento de cargas na região dos GBs. Esse fenômeno resultaria em uma diferença de potencial, que seria um dos responsáveis pela separação de cargas geradas pela incidência de luz e a consequente alta distância de recombinação desses portadores [98]. O acúmulo de cátions MA⁺, nas proximidades de superfícies e contornos de grão, é corroborado por outros trabalhos [99]. Entretanto, os contornos de grão poderiam também funcionar como uma barreira para o movimento iônico quando os íons precisam atravessar os GBs [100-102]. Em parte, isso pode ser relacionado ao acúmulo de defeitos nos contornos de grão, que dificultariam a passagem de portadores de carga. De fato, é mostrado que ocorre a segregação preferencial de PbI₂ não convertido durante a síntese do MAPbI₃ nos contornos de grão [103], o que está relacionado à redução da condutividade iônica nesse material [104].

É mostrado que a eficiência de células solares é diretamente proporcional ao aumento do tamanho dos grãos, ou seja, à redução da área dos contornos de grão [105,106], o que é corroborado por resultados demonstrando que a taxa de recombinação de portadores de carga é, na verdade, aumentada nos GBs [93]. Portanto, nota-se que os efeitos dos contornos de grão nas propriedades do MAPbI₃, bem como as propriedades dos contornos de grão em si, permanecem em debate.

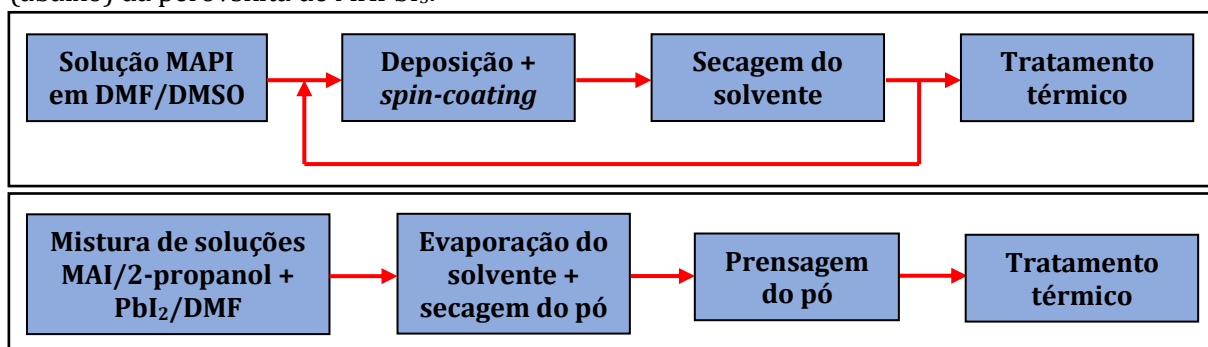
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 VISÃO GERAL DO PROCEDIMENTO

O procedimento para síntese dos filmes da perovskita foi feito pelo método *one-step* (vide seção Fundamentos e Revisão da Literatura), em que a formação das perovskitas ocorre por precipitação via secagem de solvente de uma mistura de iodeto de metilamônio (MAI) e de iodeto de chumbo (PbI_2), em proporção equimolar, dissolvidos em dimetilformamida (DMF) e/ou dimelsulfóxido (DMSO). A solução é depositada e dispersa em um substrato via *spin-coating* em sucessivas etapas, intercaladas por uma secagem (evaporação) do solvente, formando a perovskita MAPbI_3 (abreviada para MAPI) na forma de um filme fino. O filme passa então por um tratamento térmico de recozimento (chamado de *annealing*) para prosseguimento da reação e desenvolvimento da microestrutura. Finalmente, os filmes formados são caracterizados em termos de suas fases e das características microestruturais.

Por sua vez, a síntese de pastilhas da perovskita foi feita via sinterização de pós do precursor. Para a síntese dos pós, parte-se da mistura entre soluções previamente preparadas de iodeto de metilamônio em 2-propanol e de iodeto de chumbo em DMF. Essa mistura é suavemente aquecida sob agitação magnética até a completa evaporação dos solventes, sendo o pó remanescente seco em estufa. Na sequência, pequenas porções desse pó são prensadas em um molde de tamanho adequado e tratadas termicamente (sinterização). Por fim, as pastilhas são caracterizadas em termos de suas fases, características microestruturais e propriedades elétricas. Um fluxograma simplificado de cada um desses procedimentos é apresentado na Figura 4.1. Algumas características dos componentes usados para as sínteses são mostradas na Tabela 4.1.

Figura 4.1 Fluxograma do procedimento de síntese dos filmes finos (acima) e das pastilhas (abaixo) da perovskita de MAPbI_3 .



Fonte: autoria própria.

Tabela 4.1 Características gerais dos componentes, todos de procedência da Sigma-Aldrich, utilizados para a síntese das perovskitas. T_m e T_b são as temperaturas de fusão e de ebulição, respectivamente. MM é a massa molar e ρ a densidade.

Componente	Pureza [%]	MM [g.mol ⁻¹]	ρ [g.ml ⁻¹]	T_m [°C]	T_b [°C]
PbI ₂	> 99	461,01	6,16	402	-
MAI	> 98	158,97	-	270 a 280	-
DMF	> 99,8	73,09	0,944	-60,5	153
DMSO	> 99,5	78,13	1,100	19	189
2-propanol	> 99,5	60,10	0,786	-89	82,6
Etoxietano	> 99,8	74,123	0,713	-116,3	34,6

Fonte: autoria própria.

4.2 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE MAPbI₃

4.2.1 Preparo da solução precursora

Para preparo da solução de MAPbI₃, pesou-se em balança analítica porções determinadas e equimolares de MAI e de PbI₂, que foram inseridas em um frasco de vidro com tampa previamente limpo e seco em estufa. Adicionou-se, nesse frasco, determinados volumes de DMF e/ou DMSO e, após agitação suave em agitador magnético por cerca de 2h, à temperatura ambiente, todos os sólidos foram completamente dissolvidos, produzindo-se soluções de MAPbI₃ nas concentrações desejadas. Os frascos contendo as soluções finais foram vedados com filme de PVC e acondicionados em dessecador. Todas as sínteses de filmes da perovskita de MAPbI₃ foram realizadas retirando-se alíquotas dessas soluções. Na Tabela 4.2 são apresentados os dados referentes às soluções produzidas.

Tabela 4.2 Dados experimentais relativos às soluções precursoras de MAPbI₃. m é massa de cada componente, V o volume de solvente e M a concentração da solução precursora.

Solução	m MAI [g]	m PbI ₂ [g]	V DMF [μ l]	V DMSO [μ l]	M [mol.l ⁻¹]
Solução 1	0,3880	1,1133	3000	-	0,8
Solução 2	0,7270	2,0875	3000	-	1,5
Solução 3	0,5515	1,5832	3000	400	1,0
Solução 4	0,4541	1,3169	-	1590	1,8

Fonte: autoria própria.

4.2.2 Deposição sobre o substrato e tratamento térmico

Inicialmente, um substrato foi previamente limpo e seco em chapa aquecida à cerca de 250°C por 30 minutos. Após resfriamento do substrato, este foi inserido no *spinner* e

imobilizado via bomba a vácuo. Na sequência, uma pequena quantidade de solução de MAPI foi retirada do frasco e depositada no centro do substrato com auxílio de uma pipeta de Pasteur, ou de uma micropipeta. Executou-se a dispersão (*spin-coating*) da solução sobre o substrato utilizando-se condições previamente estabelecidas de rotação no *spinner* e com uso ou não de agentes adicionais durante a operação. Posteriormente, o substrato recoberto pela solução é retirado do equipamento e colocado sobre uma chapa previamente aquecida, em temperaturas e por tempos determinados, para evaporação do solvente. Essa sequência composta pela deposição da solução, sua dispersão sobre o substrato e posterior secagem é repetida por um número desejado de vezes até que, finalmente, é feito o tratamento térmico em forno elétrico previamente aquecido na temperatura e tempo desejados. Ao todo, sintetizou-se 27 filmes de MAPbI₃, de acordo com as diferentes variáveis escolhidas para síntese dos mesmos, que são mostradas na Tabela 4.3.

4.3 SÍNTESE DAS PASTILHAS DE MAPbI₃

4.3.1 Preparo do pó precursor

Para preparo do pó de MAPbI₃, pesou-se em balança analítica porções equimolares de MAI e de PbI₂ (Tabela 4.4), que foram inseridas em frascos de vidro com tampa previamente limpos e secos em estufa. Dissolveu-se o MAI em 2-propanol e o PbI₂ em DMF sob agitação branda em agitador magnético por cerca de 2h, à temperatura ambiente, produzindo-se soluções com as concentrações desejadas. Posteriormente, foram misturadas as soluções de cada componente e manteve-se o sistema em agitação por cerca de 12h à temperatura ambiente. A mistura resultante foi, então, aquecida a 60°C sob agitação magnética até a completa evaporação dos solventes, em cerca de 8h, sendo o pó remanescente, de coloração amarelada intensa, seco em estufa a 70°C por 12h, gerando-se um pó marrom escuro de MAPbI₃. O pó foi moído com gral e pistilo e guardado em frasco lacrado com filme PVC em um dessecador.

Tabela 4.4 Dados experimentais relativos às soluções precursoras usadas na síntese do pó de MAPbI₃.

Solução	<i>m</i> MAI [g]	<i>m</i> PbI ₂ [g]	<i>V</i> DMF [μl]	<i>V</i> 2-propanol [μl]	<i>M</i> [mol.l ⁻¹]
MAI	0,4867	-	-	6000	0,5
PbI ₂	-	1,3969	3000	-	1,0

Fonte: autoria própria.

Tabela 4.3 Variáveis estudadas e seus respectivos dados empregados na síntese via *spin-coating* dos filmes de MAPbI₃. * Pt-NO: platina policristalina não orientada; Pt-O: platina policristalina orientada em (111); FTO: óxido de estanho dopado com flúor. ** Volume de solução depositada sobre o substrato antes do início da rotação. *** [Tempo (s); velocidade de rotação (rpm)] aplicados - agente adicional usado durante a rotação; **** O número se refere à quantidade de etapas sucessivas de deposição, dispersão e secagem do solvente, sendo o volume de cada deposição igual ao de deposição inicial.

AMOSTRA	VARIÁVEL								
	Solução	Substrato*	Deposição inicial**	Condições de rotação***	Tempo de secagem	Temperatura de secagem	Número de deposições****	Tempo de tratamento	Temperatura de tratamento
MAPI-1	Solução 1	Pt-NO	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	2 min	50°C	3	20 min	100°C
MAPI-2	Solução 1	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	50°C	4	20 min	100°C
MAPI-3	Solução 1	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	2 min	50°C	3	20 min	100°C
MAPI-4	Solução 1	Pt-NO	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	50°C	4	20 min	100°C
MAPI-5	Solução 1	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	50°C	3	20 min	100°C
MAPI-6	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	50°C	2	20 min	100°C
MAPI-7	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	50°C	3	20 min	100°C
MAPI-8	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	2	20 min	100°C
MAPI-9	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	2	60 min	100°C
MAPI-10	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Gotejamento de 200 µl de solução	5 min	70°C	1	60 min	100°C
MAPI-11	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Sem agente adicional	-	-	4	20 min	100°C
MAPI-12	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Incidência de ar quente a 20 cm	-	-	4	20 min	100°C
MAPI-13	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Incidência de ar quente a 15 cm	-	-	3	60 min	100°C
MAPI-14	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Incidência de ar quente a 10 cm	-	-	20	20 min	125°C
MAPI-15	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 2000] - Incidência de luz IR a 5 cm	-	-	4	20 min	100°C
MAPI-16	Solução 2	Pt-O	1 gota	[30, 5000] - Incidência de luz IR a 5 cm	-	-	4	20 min	100°C
MAPI-17	Solução 2	FTO	2 gotas	[30, 2000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	4	20 min	100°C
MAPI-18	Solução 2	Pt-O	4 gotas	[30, 5000] - Gotejamento de 100 µl de 2-propanol	5 min	70°C	1	20 min	100°C
MAPI-19	Solução 3	Pt-O	250 µl	[30, 3000] - Gotejamento de 400 µl de etoxietano	5 min	50°C	1	20 min	100°C
MAPI-20	Solução 3	FTO	100 µl	[30, 3000] - Gotejamento de 200 µl de etoxietano	5 min	50°C	1	20 min	100°C
MAPI-21	Solução 4	FTO	4 gotas	[30, 2000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	1	20 min	100°C
MAPI-22	Solução 4	Pt-O	4 gotas	[30, 2000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	1	20 min	100°C
MAPI-23	Solução 4	Pt-O	4 gotas	[30, 5000] - Sem agente adicional	5 min	70°C	1	20 min	100°C
MAPI-24	Solução 4	FTO	8 gotas	[40, 3000] - Incidência de ar quente a 15 cm	5 min	80°C	1	20 min	120°C
MAPI-25	Solução 4	Pt-O	4 gotas	[60, 4000] - Gotejamento de 150 µl de solução	5 min	80°C	1	20 min	120°C
MAPI-26	Solução 4	Pt-O	4 gotas	[60, 4000] - Gotejamento de 250 µl de solução	5 min	80°C	1	20 min	120°C
MAPI-27	Solução 4	Pt-O	-	[60, 5000] - Gotejamento de 300 µl de solução	5 min	80°C	1	30 min	120°C

Fonte: autoria própria

4.3.2 Prensagem do pó e sinterização

Inseriu-se cerca de 250 mg do pó de MAPbI_3 na cavidade circular com 13 mm de diâmetro de um molde metálico. O pó foi espalhado para preenchimento uniforme da cavidade e compactado com pressão de aproximadamente 220 MPa, formando-se uma pastilha de MAPbI_3 com espessura da ordem de 800 μm . Na sequência, sinterizou-se a pastilha em forno usando-se condições pré-determinadas de tempo e temperatura de tratamento. Ao todo, foram sintetizadas 3 pastilhas em diferentes condições, que são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Variáveis estudadas e respectivos valores empregados na síntese das pastilhas de MAPbI_3 .

Amostra	Tempo de sinterização	Temperatura de sinterização
MAPI-28	2 horas	120°C
MAPI-29	6 horas	120°C
MAPI-30	2 horas	170°C

Fonte: autoria própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.4.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X (DRX) da marca Rigaku, modelo Ultima IV, localizado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), utilizando-se radiação $\text{K-}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, em modo contínuo, com velocidade de varredura de 2° por minuto, no intervalo de 2θ de 10 a 60°.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da microestrutura das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO LS15, localizado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), com um feixe de tungstênio, operando na faixa de tensão entre 10 e 20 kV, por análise de elétrons secundários (modo SE).

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.5.1 Obtenção das medidas experimentais

Para estudo das propriedades elétricas, realizou-se a análise via espectroscopia de impedância, em que são considerados quatro formalismos relacionados entre si, a saber,

a impedância (Z^*), a admitância (Y^*), a permissividade elétrica relativa (ϵ_r^*) e o módulo elétrico (M^*). Utilizou-se, nesta análise, a abordagem de números complexos, na qual as definições matemáticas dos formalismos citados são apresentadas na Tabela 4.6.

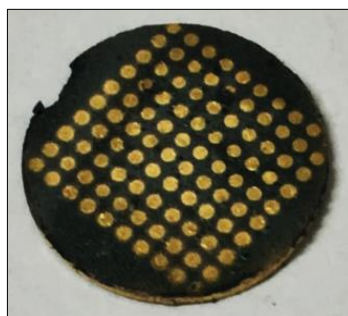
Tabela 4.6 Definições dos formalismos na abordagem de números complexos.

FORMALISMO	DEFINIÇÃO
Impedância	$Z^* = Z' - iZ''$
Admitância	$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY''$, sendo $Y' = G$ e $Y'' = B$
Permissividade	$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$
Módulo	$M^* = \frac{1}{\epsilon_r^*} = M' + iM''$

Fonte: autoria própria.

Para obtenção das medidas elétricas via espectroscopia de impedância, realizou-se a deposição de eletrodos na pastilha de MAPbI₃ por meio da pulverização catódica (ou *dc sputtering*) de ouro, utilizando-se o equipamento Scancoat Boc Edwards, com corrente mantida em 20 mA, tensão de 30 kV e vácuo da ordem de 10 mtorr. Inicialmente, realizou-se o recobrimento completo de uma das faces da pastilha com deposições de ouro em duas camadas, sendo a operação de deposição de 5 minutos por camada. Na sequência, virou-se a amostra e, com auxílio de uma máscara de cobre, realizou-se a deposição, na outra face, de 100 eletrodos, cada um com diâmetro de 0,5 mm (área de 196×10^{-9} m²), como pode ser observado na Figura 4.2. Novamente, cada eletrodo foi produzido com 2 camadas de ouro, com operação de deposição de 5 minutos por camada.

Figura 4.2 Esquema dos eletrodos de ouro depositados em uma pastilha de MAPbI₃.



Fonte: autoria própria.

Com o procedimento descrito anteriormente, tratou-se cada um dos 100 eletrodos como um pequeno capacitor plano de placas paralelas. Daí, aplicou-se uma tensão alternada do tipo senoidal, com tensão de pico de 300 mV, utilizando-se o

equipamento analisador de impedâncias (impedancímetro) Agilent 4284A, coletando-se 16 pontos (frequências) no intervalo de frequências de 300 Hz a 1 MHz, com medidas na faixa de temperaturas entre 100 e 430K, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Realizou-se o controle da temperatura em sistema fechado, com vácuo da ordem de 5 mtorr, utilizando-se o equipamento Displex ARS CSW-202, com taxa de 0,3 K.min⁻¹.

Entre 100 eletrodos produzidos, foram escolhidos aqueles representativos com base em testes de medidas da perda dielétrica (abaixo de 0,05) e da capacitância, ambos em 10 kHz na temperatura ambiente. O impedancímetro forneceu medidas de condutância e susceptância para cada uma das 16 frequências na faixa estudada. Daí, os valores de cada formalismo, para as diferentes temperaturas e frequências, foram convertidos a partir dessas medidas de B e G referente ao eletrodo escolhido. As equações usadas para conversões são dadas na Tabela 4.7. As deduções dessas equações são apresentadas no Anexo I.

Tabela 4.7 Equações para conversão dos formalismos a partir das medidas de B e G . C_0 : capacitância do vácuo ($\epsilon_0 a/d$), em que d é a espessura da amostra e a a área do eletrodo.

FORMALISMO	EQUAÇÕES
Impedância	$Z' = \frac{G}{B^2 + G^2} ; Z'' = \frac{B}{B^2 + G^2}$
Permissividade	$\epsilon_r' = \frac{B}{\omega C_0} ; \epsilon_r'' = \frac{G}{\omega C_0}$
Módulo	$M' = \omega C_0 \left(\frac{G}{B^2 + G^2} \right) ; M'' = \omega C_0 \left(\frac{B}{B^2 + G^2} \right)$

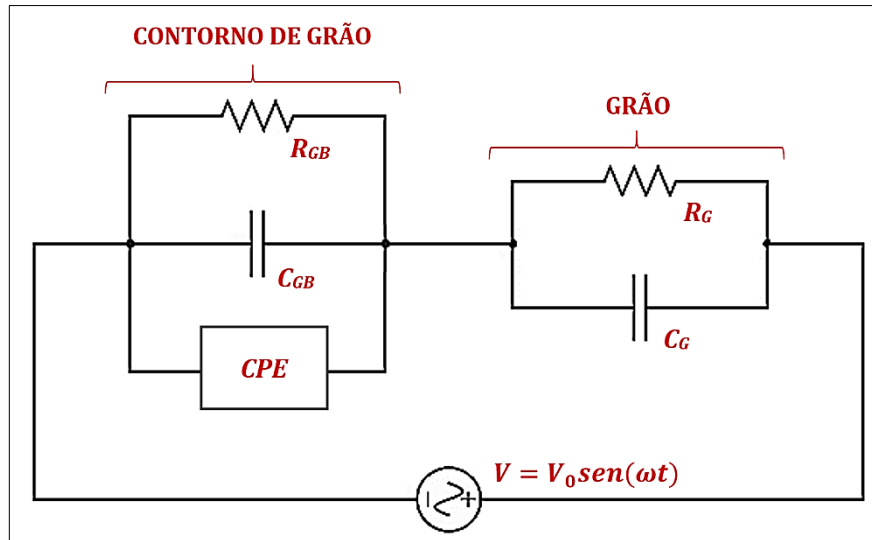
Fonte: autoria própria.

4.5.2 Descrição do modelo

O circuito equivalente proposto para a análise das propriedades elétricas do MAPbI₃ é dado na Figura 4.3. Em geral, materiais policristalinos podem ter o *bulk* (grão) representado por uma associação em paralelo entre um resistor, responsável pela modulação dos efeitos resistivos (ou seja, de dissipação de energia), e um capacitor, responsável por modular os efeitos de polarização (ou seja, de armazenamento de carga) [107]. Por sua vez, a região dos contornos de grão pode ser representada de maneira análoga, mas com adição, em paralelo, de um elemento chamado de CPE (do inglês *constant phase element*). Trata-se de um elemento de significado empírico, responsável por atribuir efeitos relacionados à heterogeneidade estrutural do contorno de grão, que

reflete uma distribuição de tempos de relaxação dielétrica [107]. A interpretação ou análise de um espectro de impedância requer um modelo adequado. Entretanto, considerando a complexidade do sistema em questão, em que se tem contribuições eletrônicas e iônicas à condutividade, não há um consenso sobre quais as equações que modulam os dispositivos baseados no MAPbI₃ [108]. Assim, a proposta de um modelo consolidado na literatura, mas ainda não utilizado para o MAPbI₃, é coerente.

Figura 4.3 Representação do circuito equivalente proposto para análise elétrica do MAPbI₃.



Fonte: autoria própria.

Para o circuito equivalente proposto, as equações dos formalismos para o grão e para os contornos de grão são dadas respectivamente nas Tabelas 4.8 e 4.9. As deduções dessas equações são apresentadas no Anexo II.

Tabela 4.8 Equações dos formalismos para o circuito referente ao grão. R_G : resistência do grão; C_G : capacitância do grão; G_G : condutância do grão; B_G : susceptância do grão; ω : frequência angular da tensão alternada.

FORMALISMO	EQUAÇÕES
Impedância	$Z'_G = \frac{R_G}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$; $Z''_G = \frac{\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$
Admitância	$Y'_G = G_G = \frac{Z'_G}{Z_G'^2 + Z_G''^2}$; $Y''_G = B_G = \frac{Z''_G}{Z_G'^2 + Z_G''^2}$
Permissividade	$\epsilon'_G = \frac{Z''_G}{\omega(Z_G'^2 + Z_G''^2)} \frac{1}{C_0}$; $\epsilon''_G = \frac{Z'_G}{\omega(Z_G'^2 + Z_G''^2)} \frac{1}{C_0}$
Módulo	$M'_G = \omega C_0 Z''_G$; $M''_G = \omega C_0 Z'_G$

Fonte: autoria própria.

Tabela 4.9 Equações dos formalismos para o circuito referente ao contorno de grão. R_{GB} : resistência do contorno de grão; C_{GB} : capacitância do contorno de grão; G_{GB} : condutância do contorno de grão; B_{GB} : susceptância do contorno de grão; A, n : parâmetros empíricos associados ao elemento CPE.

FORMALISMO	EQUAÇÕES
Impedância	$Z'_{GB} = \frac{[R_{GB} + R_{GB}^2 A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]}{[1 + R_{GB} A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]^2 + [\omega C_{GB} R_{GB} + R_{GB} A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]^2}$ $Z''_{GB} = \frac{[\omega C_{GB} R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]}{[1 + R_{GB} A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]^2 + [\omega C_{GB} R_{GB} + R_{GB} A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]^2}$
Admitância	$Y'_{GB} = G_{GB} = \frac{Z'_{GB}}{Z'_{GB}{}^2 + Z''_{GB}{}^2} ; Y''_{GB} = B_{GB} = \frac{Z''_{GB}}{Z'_{GB}{}^2 + Z''_{GB}{}^2}$
Permissividade	$\epsilon'_{GB} = \frac{Z''_{GB}}{\omega(Z'_{GB}{}^2 + Z''_{GB}{}^2)} \frac{1}{C_0} ; \epsilon''_{GB} = \frac{Z'_{GB}}{\omega(Z'_{GB}{}^2 + Z''_{GB}{}^2)} \frac{1}{C_0}$
Módulo	$M'_{GB} = \omega C_0 Z''_{GB} ; M''_{GB} = \omega C_0 Z'_{GB}$

Fonte: autoria própria.

4.5.3 Estudo das propriedades elétricas

Uma vez convertidos os valores de B e G para os demais formalismos, estudou-se a influência da temperatura, na faixa entre 100 e 430K, sobre as permissividades, impedâncias, módulos elétricos e condutividade em algumas frequências selecionadas. Adicionalmente, para estudar a influência da frequência sobre essas propriedades elétricas, foram plotados os pontos de Z' , Z'' , M' e M'' , em função da frequência, para 27 temperaturas na faixa de 300 a 430K dos pontos obtidos da curva de aquecimento. Para tanto, utilizou-se o *software* OriginPro 2018. Daí, para cada um dos conjuntos de pontos, obteve-se os *fittings* que melhor se ajustam aos pontos experimentais, cujas equações são apresentadas na Tabela 4.10. A execução desses *fittings* foi realizada com as restrições de que todos os valores deveriam ser positivos e que $0 < n \leq 1$.

Tabela 4.10 Equações para *fitting* dos pontos experimentais. Para o presente caso, f é a frequência da tensão aplicada, tal que $\omega = 2\pi f$, e f_G, f_{GB} são, respectivamente, as frequências de relaxação do grão e do contorno de grão, em que $f_G = 1/2\pi C_G R_G$ e $f_{GB} = 1/2\pi C_{GB} R_{GB}$. Os parâmetros calculados para ajuste dos pontos experimentais são $R_{GB}, C_{GB}, A, n, R_G$ e f_G .

EQUAÇÕES
$Z' = \frac{[R_{GB} + R_{GB}^2 A (2\pi f)^n \cos(\frac{\pi n}{2})]}{[1 + R_{GB} A (2\pi f)^n \cos(\frac{\pi n}{2})]^2 + [(2\pi f) C_{GB} R_{GB} + R_{GB} A (2\pi f)^n \sin(\frac{\pi n}{2})]^2} + \frac{R_G}{1 + (\frac{f}{f_G})^2}$

Tabela 4.10 Continuação

$$Z'' = \frac{[(2\pi f)C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2A(2\pi f)^n \text{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]}{\left[1 + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{cos}\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right]^2 + [(2\pi f)C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]^2} + \frac{R_G\left(\frac{f}{f_G}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_G}\right)^2}$$

$$M' = 2\pi f C_0 \left[\frac{[(2\pi f)C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2A(2\pi f)^n \text{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]}{\left[1 + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{cos}\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right]^2 + [(2\pi f)C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]^2} + \frac{R_G\left(\frac{f}{f_G}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_G}\right)^2} \right]$$

$$M'' = 2\pi f C_0 \left[\frac{[R_{GB} + R_{GB}^2A(2\pi f)^n \text{cos}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]}{\left[1 + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{cos}\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right]^2 + [(2\pi f)C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(2\pi f)^n \text{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)]^2} + \frac{R_G}{1 + \left(\frac{f}{f_G}\right)^2} \right]$$

Fonte: autoria própria.

4.5.4 Comparação entre as propriedades elétricas dos grãos e contornos de grão

Comparativamente, estudou-se as características condutivas e capacitivas dos grãos e dos contornos de grãos por meio dos cálculos das condutividades e das permissividades relativas. Para o estudo dos efeitos condutivos do material, com base nos valores encontrados para os parâmetros R_G e R_{GB} , foram obtidas as respectivas condutividades dc (estáticas), σ_{dc} , tal que

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{aR} \quad (4.1)$$

sendo R a resistência do grão ou do contorno de grão. Assim, foram traçadas curvas da condutividade dc, para o grão e para o contorno de grão, em função da temperatura. Para obtenção das respectivas energias de ativação, considerou-se que a condutividade elétrica via transporte de íons obedece à expressão

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_c}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

em que σ_0 é um fator pré-exponencial, E_c a energia de ativação para a condução e k_B é a constante de Boltzmann. Rearranjada, essa equação leva à

$$\ln\sigma_{dc} = \ln\sigma_0 - \frac{E_c}{k_B T} \quad (4.3)$$

Assim, pelo *plot* de $\ln\sigma$ em função de T^{-1} , determinaram-se as respectivas energias de ativação para a condução iônica no grão e no contorno de grão pelo coeficiente angular das retas obtidas.

No que diz respeito aos efeitos capacitivos, para as diversas temperaturas escolhidas, obteve-se as permissividades infinitas do grão e do contorno de grão, determinadas, respectivamente, por

$$\epsilon_G^\infty = \frac{C_G}{C_0} = \frac{1}{C_0} \frac{1}{2\pi R_G f_G} \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{GB}^\infty = \frac{C_{GB}}{C_0} \quad (4.5)$$

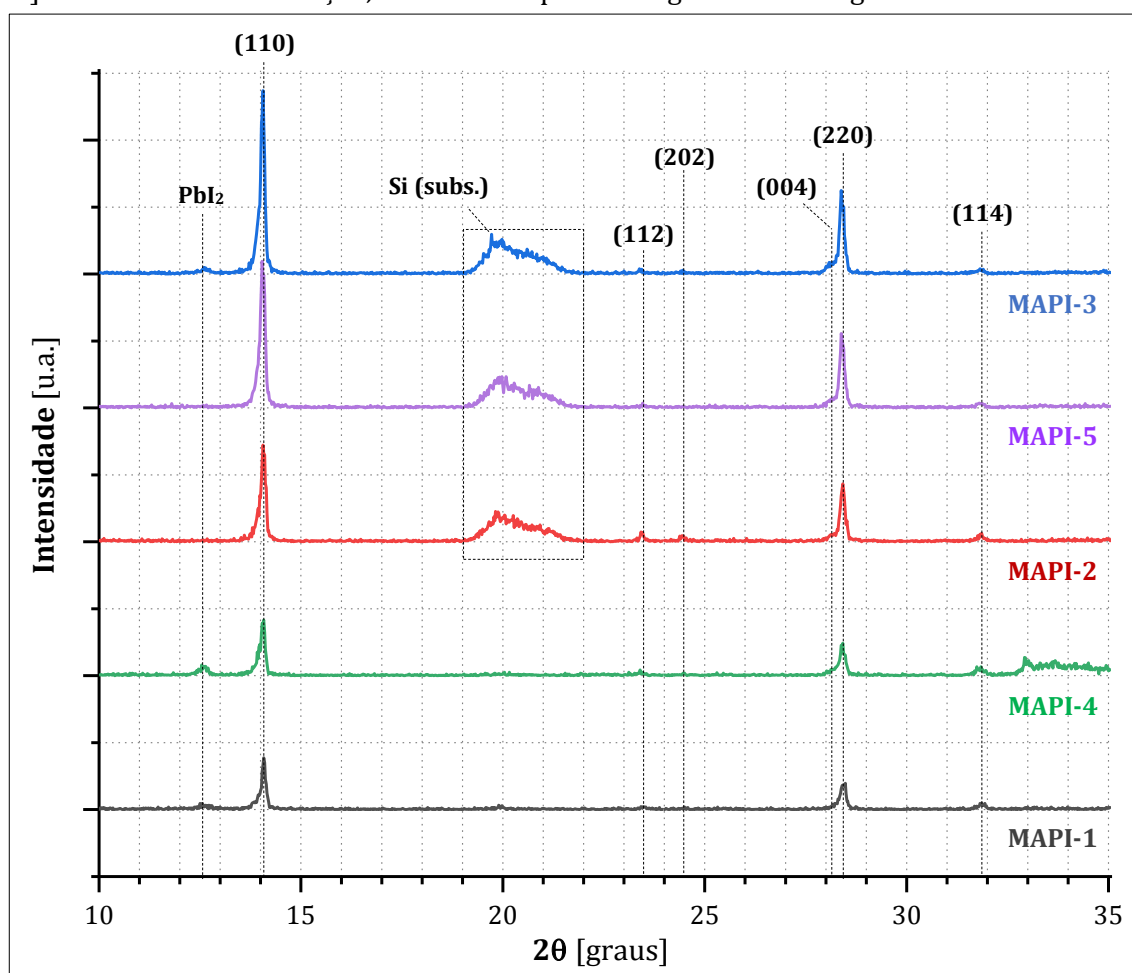
Os detalhes das determinações dessas e de outras propriedades elétricas do MAPbI₃, relevantes para melhor interpretação dos dados, são discutidas oportunamente nas seções adiante.

5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

5.1 ANÁLISE DAS FASES NOS FILMES FINOS DE MAPbI₃

Para estudar a composição de fases presentes nos filmes de MAPbI₃, a estrutura das amostras MAPI-1 a MAPI-5 foi caracterizada utilizando-se a difratometria de raios X, cujos resultados são apresentados na Figura 5.1. Com base nos perfis obtidos, para todos os casos, os sinais relevantes de MAPbI₃ são associados à estrutura cristalina tetragonal. Ainda, observa-se apenas uma fase secundária, associada a cristais de PbI₂, que é comumente relatada na literatura [57,109,110]. Desta forma, é possível afirmar que a síntese do MAPbI₃ tetragonal via *spin-coating, one-step*, à temperatura ambiente de uma solução precursora foi bem-sucedida.

Figura 5.1 Difratogramas das amostras MAPI-1 a MAPI-5. Atribuição dos sinais feita com base em [111]. Para melhor visualização, é mostrada apenas a região do difratograma com sinais nítidos.



Fonte: autoria própria.

Como observações gerais, os filmes fabricados sobre substratos com platina não orientada (MAPI-1 e MAPI-4) mostraram formação de fases cristalinas de PbI₂,

independente do tempo de secagem e do número de deposições. Também, nos filmes depositados sobre a platina orientada, não foi observado sinal relevante de fases cristalinas de PbI_2 ao se elevar o tempo de secagem de 2 minutos (MAPI-3) para 5 minutos (MAPI-2 e MAPI-5), independentemente do número de deposições. Ainda, a razão entre as intensidades dos sinais referentes aos planos (114) e (110), assim como a razão entre os sinais de (114) e (220), são maiores nos filmes fabricados sobre a platina não orientada. Esta última observação leva à hipótese de que a orientação do substrato (platina) em contato direto com o filme depositado pode levar à orientação do filme de MAPbI_3 em si. Essa hipótese é corroborada pelo fato de que a intensidade do sinal referente ao plano (110) é superior nos filmes produzidos em substrato orientado em comparação com aqueles feitos sobre a platina não orientada, o que pode estar relacionado a um maior grau de orientação dos cristais (grãos) no eixo c da estrutura tetragonal [112].

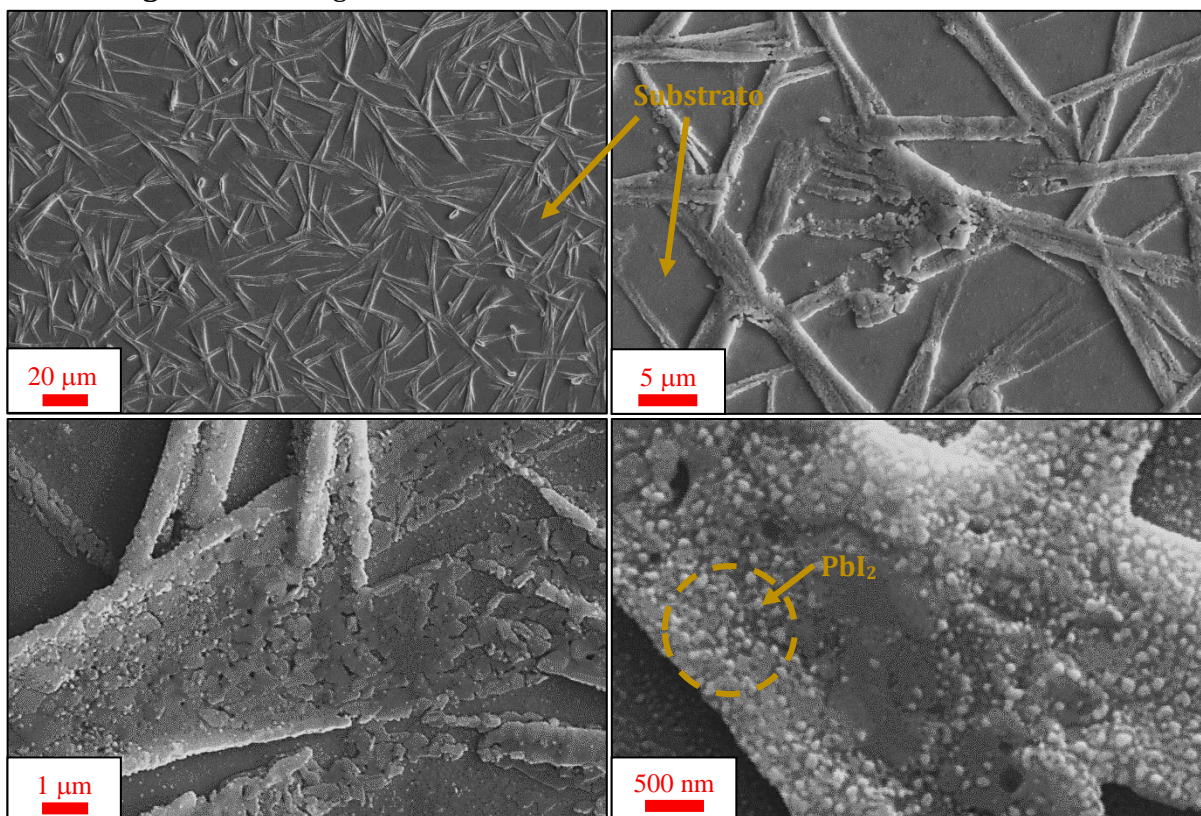
Assim, pode-se dizer que os resultados sugerem uma possível influência da orientação do substrato na formação de cristais orientados de MAPbI_3 em filmes finos e na supressão da formação de fases secundárias, notadamente o PbI_2 . Parece também contribuir para esse fato o uso de maiores tempos de secagem dos filmes após o *spin-coating* do substrato.

Portanto, em geral, as demais amostras de MAPbI_3 foram sintetizadas sobre substratos de platina orientada e com uso de maiores tempos ou temperaturas de secagem visando reduzir a formação de cristais de PbI_2 , considerado deletério para as propriedades elétricas e fotovoltaicas desses materiais [113].

5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS FILMES FINOS DE MAPbI_3

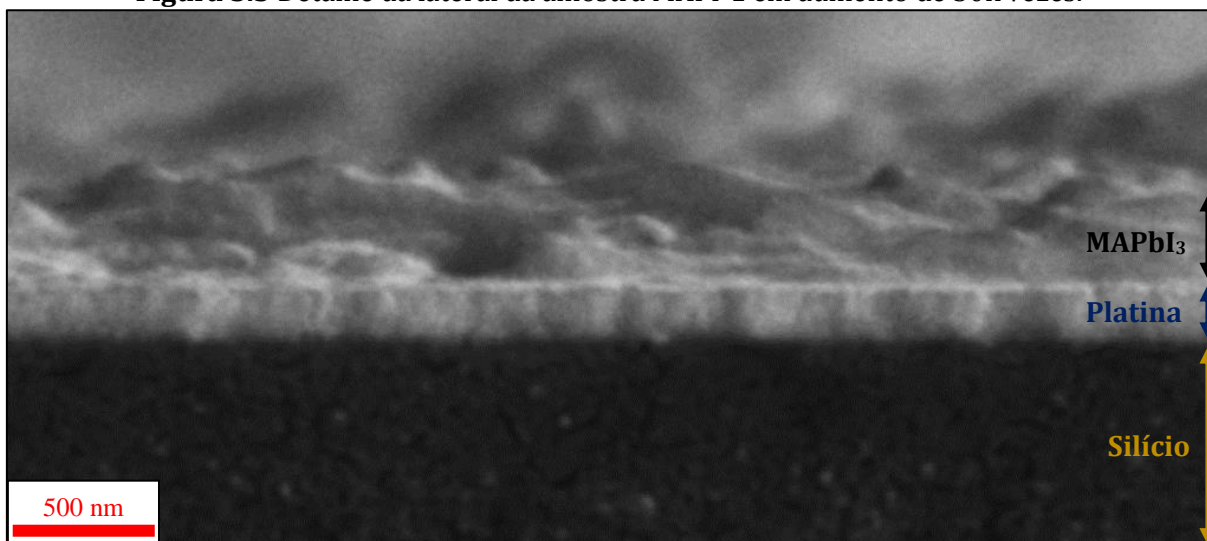
Os aspectos relevantes da microestrutura dos filmes de MAPbI_3 foram avaliados por imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura. Na amostra MAPI-1 (Figura 5.2), revelou-se o recobrimento incompleto dos substratos com a perovskita. A existência dessas zonas não recobertas, chamadas de *pinholes*, é bastante reportada na literatura para filmes finos de MAPbI_3 e são tidas como prejudiciais para a sua performance fotovoltaica [56]. Nota-se também que os grãos têm tamanhos relativamente uniformes, da ordem de 500 nm, e são arrançados na forma de “fibras” com orientações aleatórias ao longo de toda superfície. Ademais, a partir da análise da lateral da amostra (Figura 5.3), também fica claro que a topografia do filme é bastante irregular, considerando as regiões recobertas pelo MAPbI_3 .

Figura 5.2 Micrografias da amostra MAPI-1, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

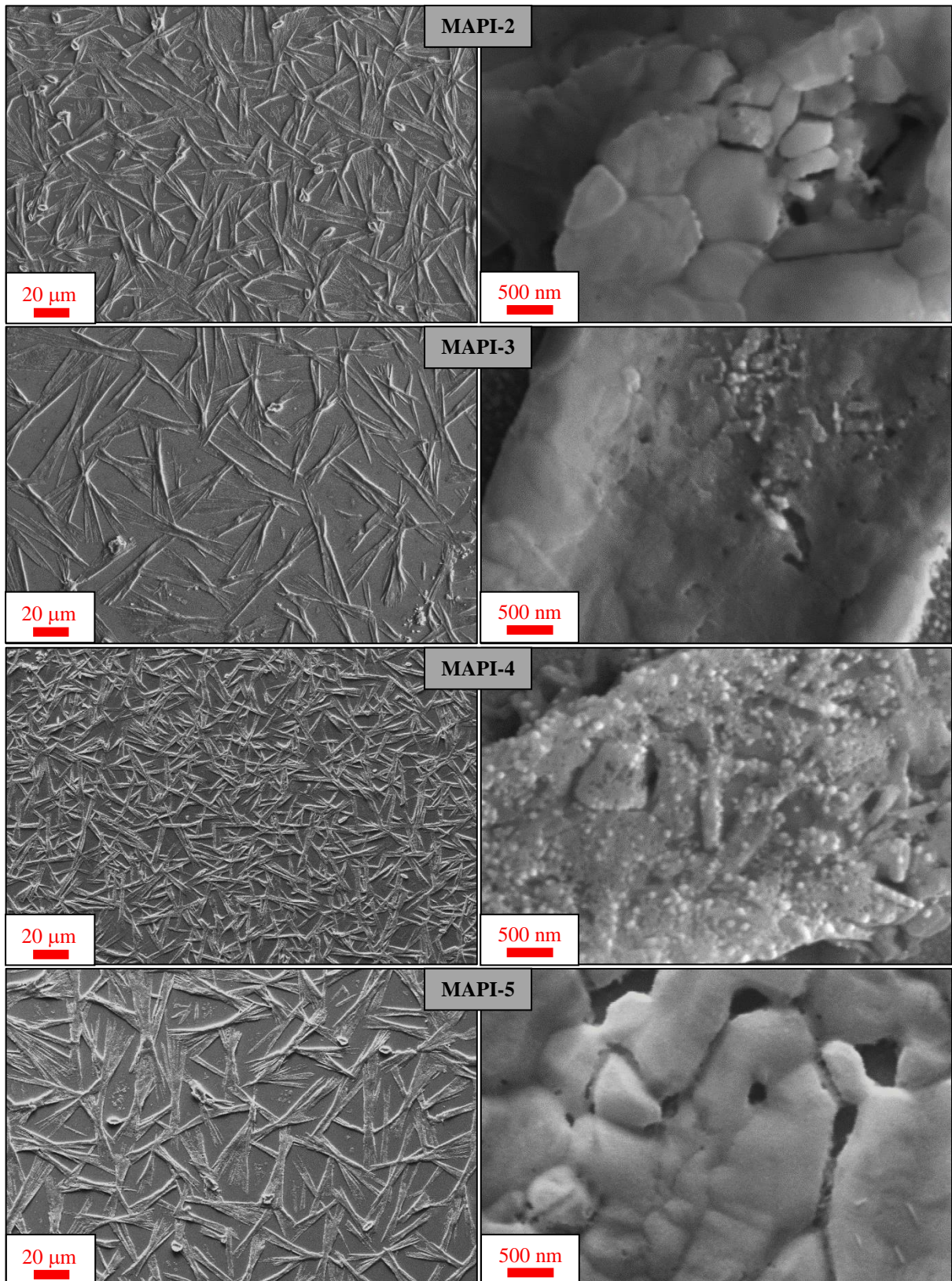
Figura 5.3 Detalhe da lateral da amostra MAPI-1 em aumento de 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

Essencialmente, essas características microestruturais destacadas também são observadas nas amostras MAPI-2 a MAPI-5 (Figura 5.4). De forma geral, as amostras feitas com maior número de deposições (MAPI-2 e MAPI-4) parecem apresentar menores regiões não recobertas pela perovskita que as outras amostras, o que faz sentido intuitivamente.

Figura 5.4 Micrografias das amostras MAPI-2 a MAPI-5, em aumentos de 1k (esquerda) e 50k (direita) vezes.



Fonte: autoria própria.

Por sua vez, as amostras produzidas em substrato não orientado (MAPI-1 e MAPI-4) parecem ter grãos arranjados em fibras mais estreitas que as demais. Ainda, fica evidente a presença de pequenas segregações circulares com aspecto mais claro nas imagens das amostras MAPI-1, MAPI-3 e MAPI-4, que possivelmente são atribuídas aos cristais de PbI_2 , cujos sinais foram observados nos difratogramas apresentados anteriormente. Não foi possível observar uma relação clara entre o tamanho médio de grãos e as variáveis de processo estudadas nessas amostras.

Considerando os aspectos notados na análise das micrografias, estabeleceu-se um estudo para o efeito do aumento da concentração da solução precursora ($0,8$ para $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$) como provável forma de aumentar o recobrimento da superfície dos substratos. Avaliou-se, também, a influência do aumento da temperatura de secagem entre deposições (de 50 para 70°C) e do tempo de tratamento térmico (de 20 para 60 minutos) e do método de deposição, usando-se um gotejamento contínuo da solução precursora durante o *spin-coating*. Nestes termos, foram produzidas as amostras MAPI-6 a MAPI-10, cujas micrografias são mostradas na Figura 5.5.

Figura 5.5 Micrografias das amostras MAPI-6 a MAPI-10, em aumentos de 1k (esquerda) e 50k (direita) vezes.

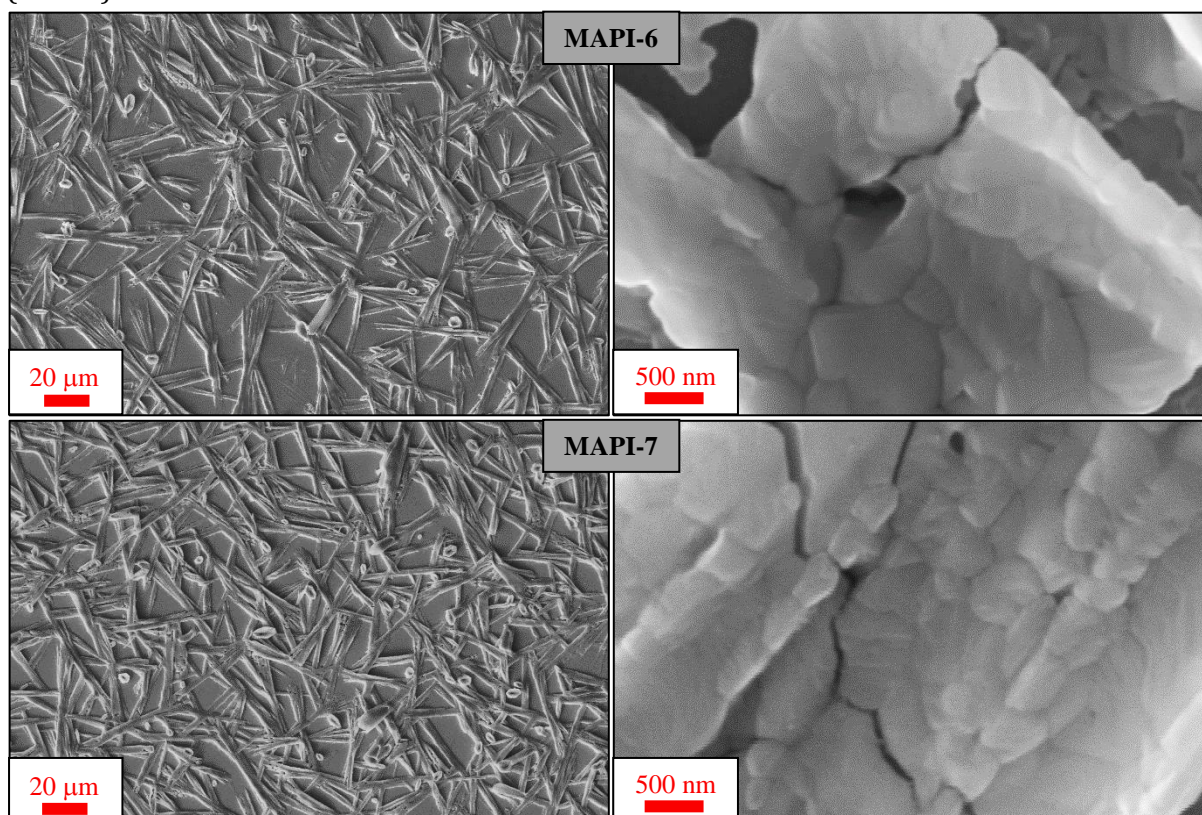
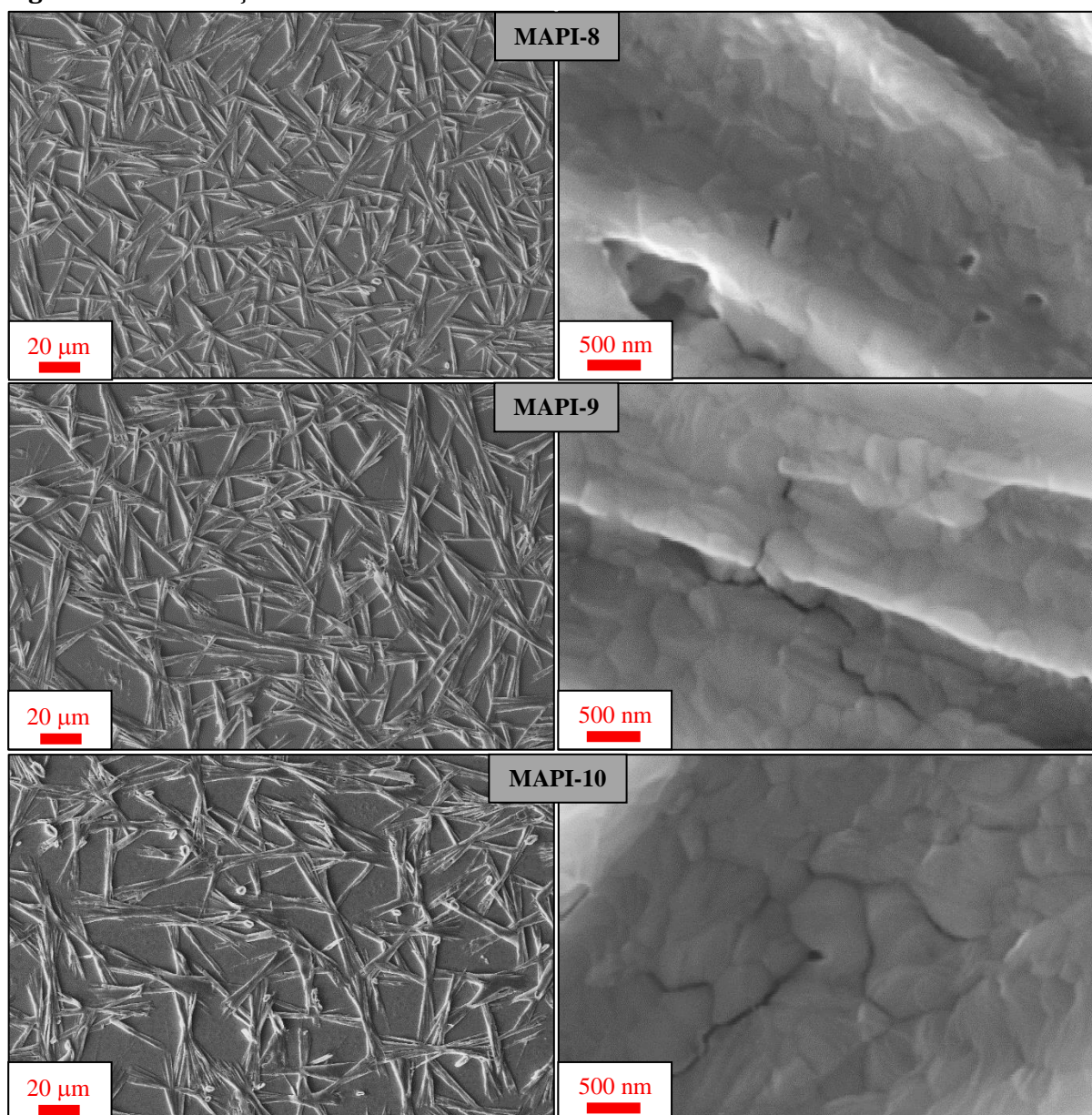


Figura 5.5 Continuação.



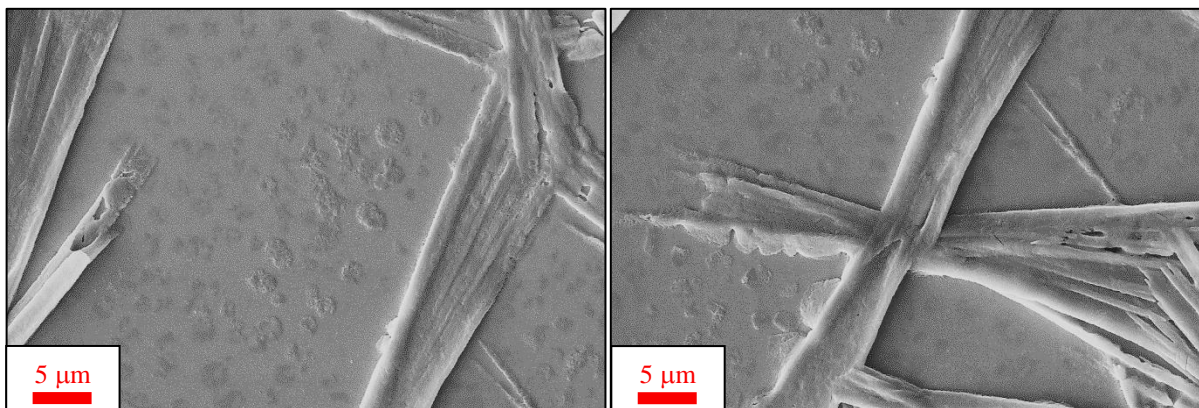
Fonte: autoria própria.

Pode-se dizer, com base nas imagens obtidas, que o padrão aleatório de crescimento de fibras de MAPbI_3 foi mantido entre as amostras MAPI-6 a MAPI-10. Embora estas amostras pareçam ter grãos com melhor definição que as anteriores, nenhuma amostra deste grupo demonstra um padrão evidentemente diferente das demais no que se refere ao tamanho médio e/ou distribuição de tamanhos dos grãos.

Entretanto, duas observações importantes podem ser feitas. Primeiramente, a julgar pelas imagens obtidas, os parâmetros empregados na síntese das amostras MAPI-6 a MAPI-10 parecem ter suprimido substancialmente a precipitação de cristais de PbI_2 . Já a segunda diz respeito ao aparecimento de zonas de crescimento de grãos em um

padrão aproximadamente circular entre as fibras primárias de MAPbI_3 na amostra MAPI-10 (Figura 5.6). Assim, é possível que o gotejamento contínuo de solução precursora constitua um caminho viável para a síntese de filmes finos com maior recobrimento dos substratos.

Figura 5.6 Micrografias da amostra MAPI-10, em aumento de 5k vezes.



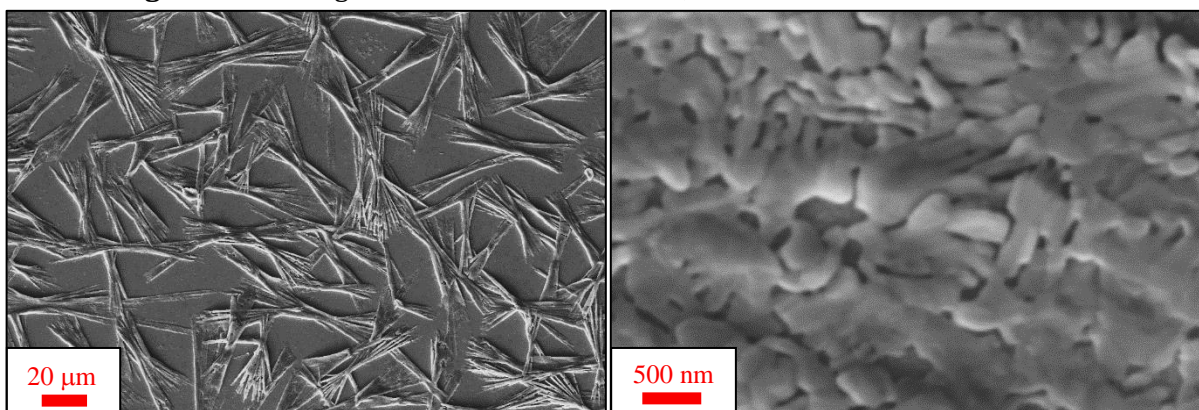
Fonte: autoria própria.

Esse fato novo trouxe à tona a hipótese de que um recobrimento homogêneo dos substratos pudesse ser alcançado reduzindo-se a taxa de formação de sólidos durante o *spin-coating*, haja vista que a formação das zonas circulares na amostra MAPI-10 ocorreu ao realizar-se o gotejamento contínuo de solução, o que mantém os solutos precursores do MAPbI_3 em contato com o solvente por um tempo maior e, portanto, com menor cinética de precipitação.

Para testar essa hipótese, realizou-se a síntese da amostra MAPI-11 sem o uso de etapas intercaladas de secagem do solvente. As micrografias (Figura 5.7) dessa amostra indicaram, entretanto, que, além de não se obter melhora significativa no padrão de formação das fibras, a eliminação da etapa de secagem em chapa entre deposições sucessivas resultou em uma aparente desfiguração dos contornos de grão até então obtidos, formando fibras porosas.

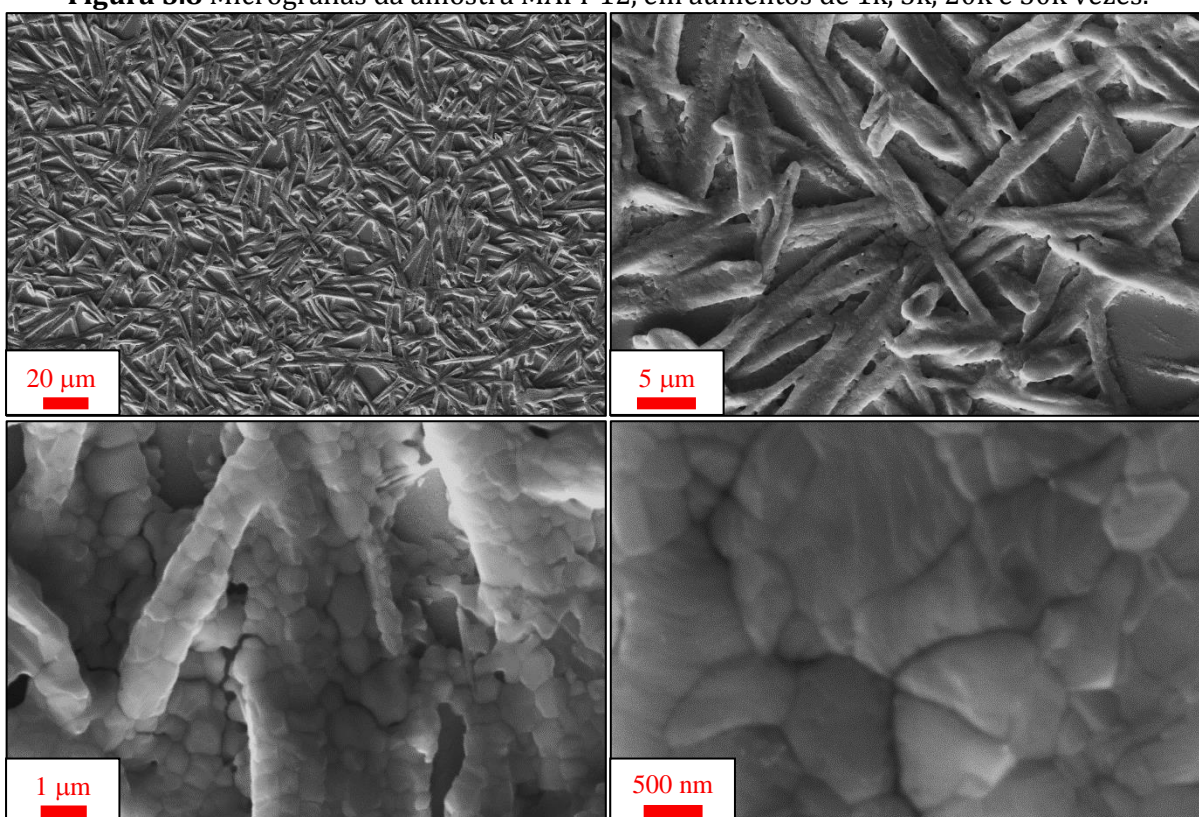
Sendo que a esperada redução da taxa de formação dos solutos provocou um efeito contrário ao desejado, testou-se a hipótese contrária, ou seja, do efeito do aumento da cinética de precipitação. Isto foi realizado incidindo-se um fluxo de ar quente sobre o substrato durante o *spin-coating*, considerando que a convecção forçada causaria o aumento da taxa de evaporação do solvente e provocasse a formação acelerada de MAPbI_3 . Micrografias da amostra MAPI-12 sintetizada com *spin-coating* assistido por incidência de ar quente são mostradas na Figura 5.8.

Figura 5.7 Micrografias da amostra MAPI-11, em aumentos de 1k e 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

Figura 5.8 Micrografias da amostra MAPI-12, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.

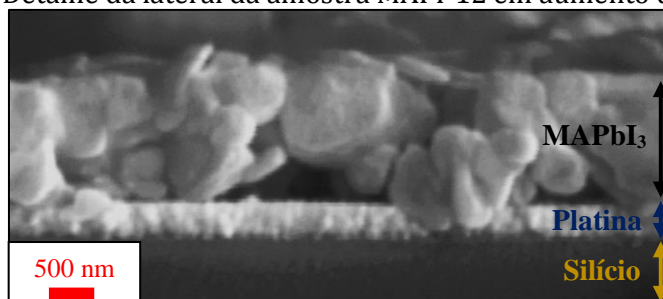


Fonte: autoria própria.

Com base nas imagens obtidas, ficou evidente que a incidência de ar aquecido durante o *spin-coating* tem efeito determinante sobre o recobrimento dos substratos. Apesar de persistir o mesmo padrão de fibras crescendo aleatoriamente sobre a superfície dos substratos, é notável que se obteve uma microestrutura com *pinholes* de áreas muito inferiores às apresentadas e todas as amostras sintetizadas anteriormente, bem como maior densidade dessas próprias fibras. Além disso, nota-se um aparente aumento do tamanho médio de grão, sendo possível encontrar diversos grãos com diâmetros

equivalentes da ordem de 1 μm . Ainda, outro fator que deve ser considerado é a maior uniformidade da espessura dos filmes obtidos via *spin-coating* assistido por incidência de ar quente, conforme pode ser observado na Figura 5.9.

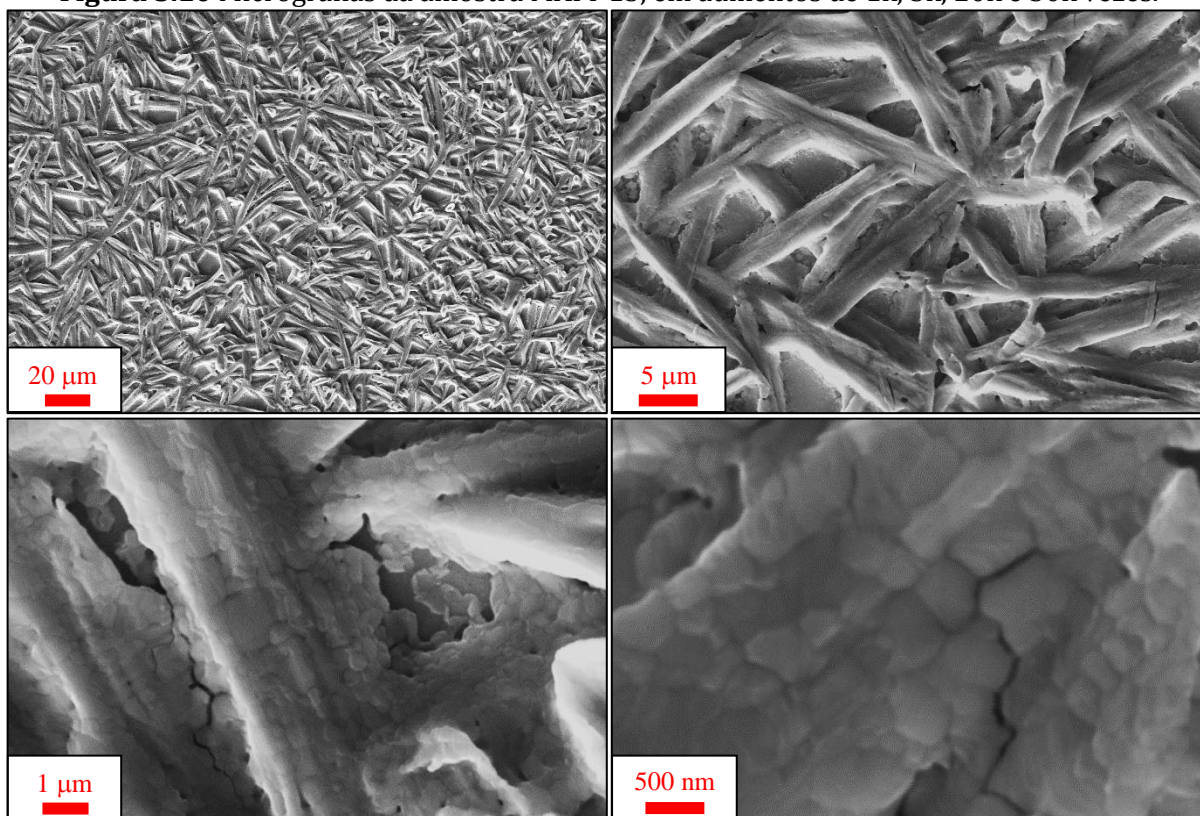
Figura 5.9 Detalhe da lateral da amostra MAPI-12 em aumento de 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

Considerando os indicativos do efeito benéfico do aumento da taxa de precipitação dos solutos sobre as características microestruturais, realizou-se a síntese da amostra MAPI-13 testando-se a aproximação entre a fonte de ar quente e o substrato durante o *spin-coating* (de 20 para 15 cm) e, na tentativa de gerar um tamanho médio de grão ainda maior, elevou-se o tempo de tratamento térmico em forno (de 20 para 60 minutos). Algumas micrografias são apresentadas na Figura 5.10.

Figura 5.10 Micrografias da amostra MAPI-13, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.



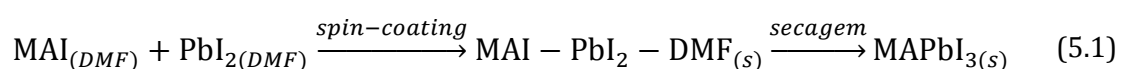
Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos para a amostra MAPI-13 não diferiram significativamente daqueles encontrados para a amostra MAPI-12. Assim, é possível que, nas condições estudadas, o tempo de tratamento térmico não exerça influência significativa sobre a microestrutura do MAPbI₃ formado por este método. Por sua vez, a amostra MAPI-14 foi sintetizada com 20 deposições, a fim de assegurar o recobrimento do substrato. Entretanto, ao se visualizar a essa amostra em microscópio óptico, também não se notou diferença significativa em relação à amostra MAPI-12. Assim, concluiu-se que, embora o aumento da taxa de evaporação do solvente tenha se mostrado determinante na microestrutura final dos filmes, ficou claro que não seria possível atingir o pleno recobrimento dos substratos somente por meio da incidência de ar aquecido.

Alternativamente, realizou-se a síntese das amostras MAPI-15 e MAPI-16 fazendo-se o *spin-coating*, respectivamente em rotações de 2000 e 5000 rpm, sob a incidência de radiação infravermelho, irradiada de uma lâmpada específica posicionada a 5 cm do substrato, com o objetivo de acelerar a evaporação do solvente. Entretanto, novamente, nenhum avanço foi obtido em relação às amostras anteriores. Já para a síntese da amostra MAPI-17, recorreu-se à troca do substrato de platina para o FTO (óxido de estanho dopado com flúor), muito difundido na literatura como suporte para perovskitas híbridas em células solares. Porém, na ausência de qualquer agente adicional durante o *spin-coating*, não foi possível obter um resultado melhor que os anteriores.

Outra forma de acelerar a precipitação dos solutos consiste do método do antissolvente, conforme discutido na seção de Fundamentos e Revisão da Literatura. Utilizou-se, para tanto, o gotejamento de 2-propanol durante o *spin-coating* do substrato na síntese da amostra MAPI-18. Entretanto, embora o PbI₂ seja praticamente insolúvel no 2-propanol, o MAI é bastante solúvel neste e, ao ser gotejado, causou a lixiviação das camadas de solução precursora já depositadas e, portanto, seu uso não foi bem-sucedido.

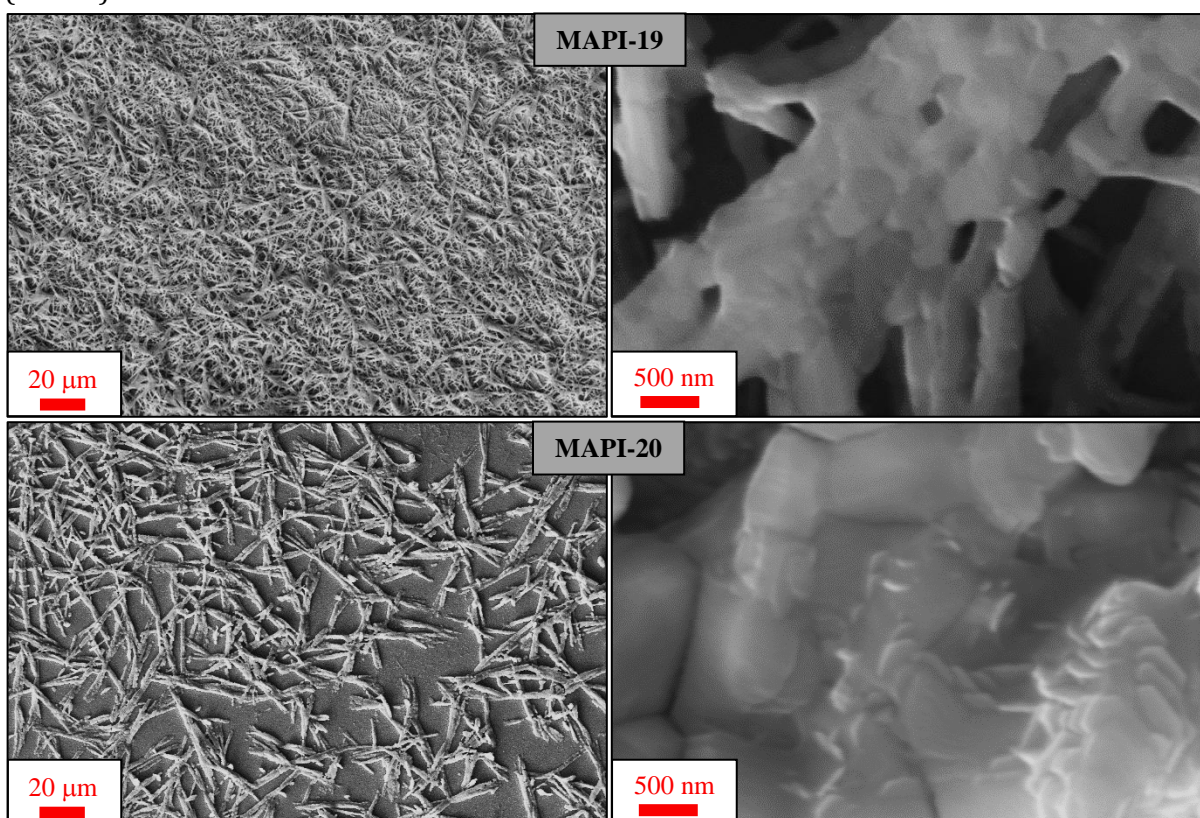
Esgotadas as alternativas, optou-se por trocar o solvente da solução precursora. Embora a DMF seja o solvente mais usado para síntese de filmes finos de sistemas semelhantes, é consolidado na literatura que o uso de soluções de DMF pura possuem a tendência de gerar *pinholes* [47]. Isto é atribuído à nucleação e crescimento descontrolados de cristais da perovskita MAPbI₃ a partir de compostos intermediários (adutos) de composição genérica MAI-PbI₂-DMF [47], de acordo com a sequência reacional [109]



É reportado na literatura que, para se controlar a formação de cristais de MAPbI₃ e se obter filmes de morfologia uniforme e com recobrimento completo do substrato, deve-se ter adutos mais estáveis [47]. Isto pode ser atingido usando-se o solvente DMSO, que forma fases intermediárias de composições diversas, dadas genericamente por MAI-PbI₂-DMSO, em que a interação entre os cátions de Pb²⁺ com o DMSO são mais fortes que aquelas entre esse cátion e o DMF, o que retarda a cristalização da perovskita e leva à maior uniformidade e densidade dos filmes resultantes [114].

Considerando esse contexto, foram sintetizadas as amostras MAPI-19 (substrato platina) e MAPI-20 (substrato FTO) a partir de uma solução contendo os precursores em uma mistura entre DMF e DMSO [115]. Adicionalmente, para acelerar a remoção do DMF e facilitar a formação de adutos MAI-PbI₂-DMSO (analogamente à Equação 5.1), empregou-se o gotejamento de éter dietílico [116], que pode ser convertido à MAPbI₃ na etapa de secagem [47]. As micrografias dos filmes resultantes são apresentadas na Figura 5.11.

Figura 5.11 Micrografias das amostras MAPI-19 e MAPI-20, em aumentos de 1k (esquerda) e 50k (direita) vezes.



Fonte: autoria própria.

A análise das imagens revela claramente que o método empregado altera as fibras de MAPbI₃, que se tornaram consideravelmente mais estreitas, similarmente ao que se

obteve com as amostras nas quais empregou-se a incidência de ar aquecido. Isso sugere que a elevação da taxa de remoção do solvente resulta em diminuição da largura das fibras. Ainda, obteve-se na amostra MAPI-19 uma notável cobertura do substrato, a maior até este momento, embora o mesmo resultado não tenha sido observado para a amostra MAPI-20. Ademais, para ambas as amostras, a estrutura de grãos foi bastante indefinida.

Dado o relativo sucesso empreendido com a adição de DMSO à solução precursora, optou-se por preparar uma nova solução de precursores dissolvidos nesse solvente puro. Daí, foram sintetizadas as amostras MAPI-21 (substrato FTO) e MAPI-22 (substrato platina). É reconhecido na literatura que filmes finos de MAPbI_3 possuem uma limitação de sua aplicação tecnológica em virtude de sua rápida degradação. Assim, para observar esse fenômeno, essas mesmas amostras foram novamente analisadas via microscopia eletrônica duas semanas após a sua síntese. As micrografias das amostras MAPI-21 e MAPI-22 recém-sintetizadas e após duas semanas em condições iguais (lacradas em placa de Petri com tampa e acondicionadas em dessecador) são ilustradas, respectivamente, nas Figuras 5.12 e 5.13.

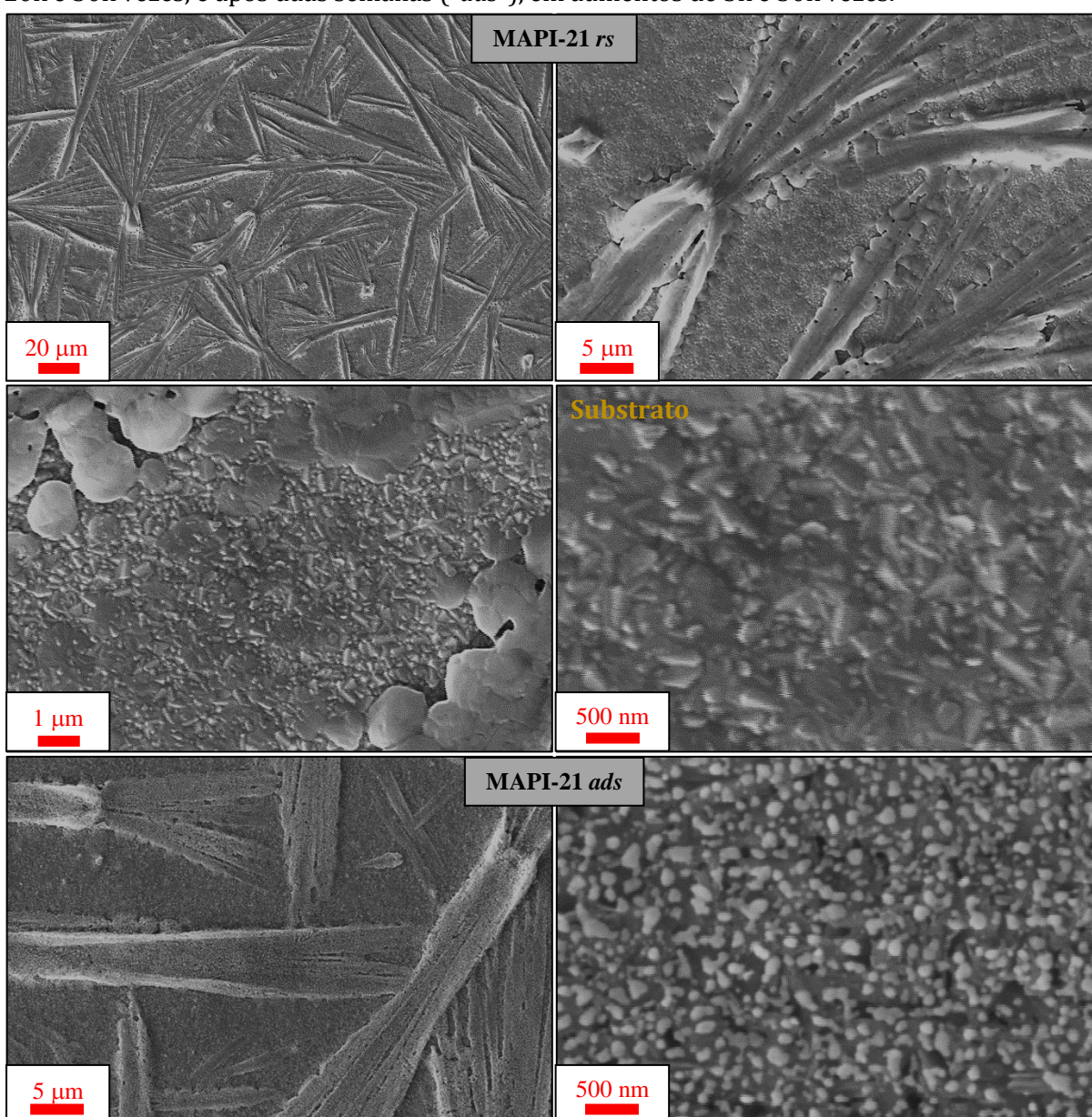
Pelas micrografias obtidas, alguns pontos devem ser observados. Primeiramente, nota-se que, similarmente à amostra MAPI-10, há formação de zonas aproximadamente circulares entre as fibras de MAPbI_3 em ambas as amostras, embora, na amostra MAPI-21, essas zonas sejam menos definidas que na amostra MAPI-22. De qualquer modo, esse resultado indica que a troca de solvente do DMF para o DMSO possivelmente produz um efeito similar ao do gotejamento contínuo de solução durante o *spin-coating*.

Ainda, nota-se um recobrimento acentuado do substrato na amostra MAPI-22, enquanto, em MAPI-21, não se obteve o mesmo. Dito isso, é possível que o uso do substrato de platina para soluções de MAPbI_3 em DMSO seja desejável com o propósito de atingir uma cobertura total das superfícies de deposição. Ainda, há de se destacar que os tamanhos dos grãos na amostra MAPI-21 são relativamente irregulares, enquanto na amostra MAPI-22 se obteve grãos de tamanhos bastante homogêneos. Assim, os resultados sugerem que uma uniformidade superior pode ser atingida por meio da deposição de soluções de MAPbI_3 em DMSO sobre substratos de platina, apesar do tamanho médio dos grãos ser relativamente pequeno.

Outro ponto relevante diz respeito à estabilidade dos filmes. Nota-se extensiva segregação de partículas esféricas, possivelmente atribuídas ao PbI_2 , na amostra MAPI-21 duas semanas após sua síntese, o que corrobora com informações reportadas na literatura

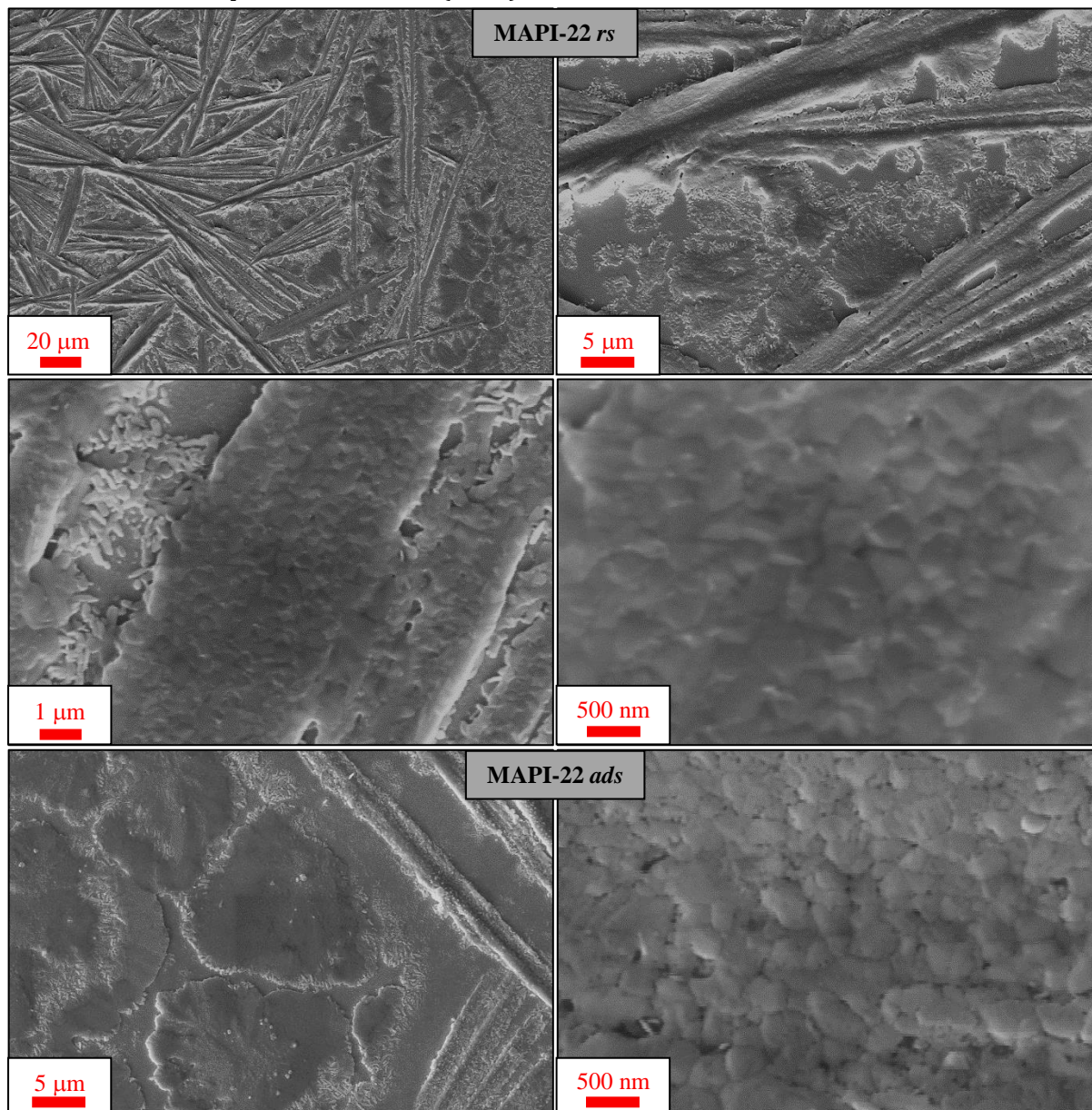
para a formação de iodeto de chumbo na superfície dessas perovskitas [46,117]. Essas partículas também podem ser resultantes da hidratação da perovskita, que ocorre pela formação inicial do monohidrato $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seguida da formação do dihidrato $(\text{MA})_2\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [99]. Por outro lado, esse mesmo fenômeno não foi observado na amostra MAPI-22, que se manteve praticamente intacta, no que diz respeito à formação de PbI_2 e/ou de hidratos após o mesmo período. Disto, conclui-se que o tipo de superfície em que é feita a deposição pode ser determinante para a estabilidade dos filmes produzidos e, portanto, esse parâmetro deve ser considerado em projetos com esses materiais.

Figura 5.12 Micrografias da amostra MAPI-21 recém-sintetizada (“rs”), em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes, e após duas semanas (“ads”), em aumentos de 5k e 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

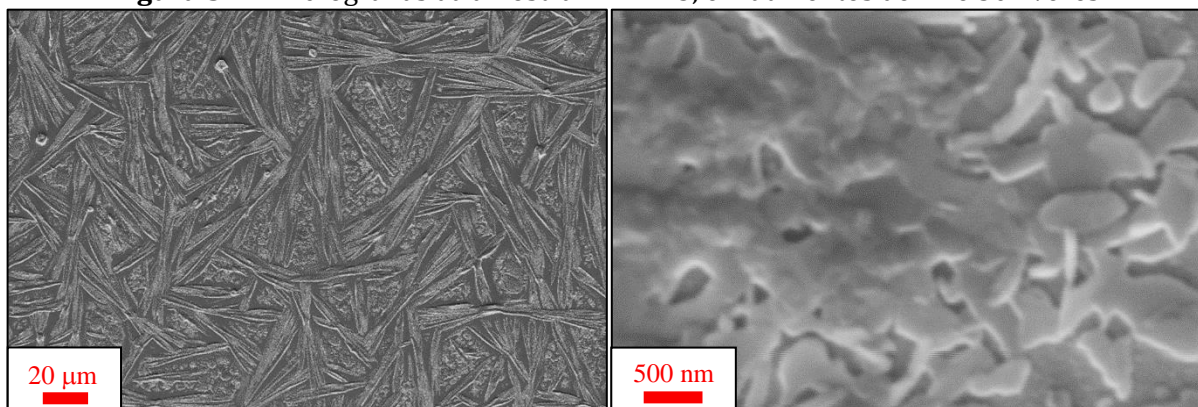
Figura 5.13 Micrografias da amostra MAPI-22 recém-sintetizada (“rs”), em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes, e após duas semanas (“ads”), em aumentos de 5k e 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

Posteriormente, na tentativa de se obter melhor distribuição do material sobre o substrato e atingir um melhor recobrimento, foram sintetizadas a amostra MAPI-23, mantendo-se as condições de síntese da amostra MAPI-22, mas aumentando-se a rotação de 2000 para 5000 rpm. A observação das imagens de sua microestrutura (Figura 5.14) demonstra que o padrão de cobertura do substrato com regiões circulares entre as fibras de MAPbI_3 se manteve aproximadamente igual, mas houve perda da definição de contornos de grão. Assim, concluiu-se que o uso de grandes velocidades de rotação no *spinner* pode ser prejudicial à homogeneidade do filme resultante.

Figura 5.14 Micrografias da amostra MAPI-23, em aumentos de 1k e 50k vezes.

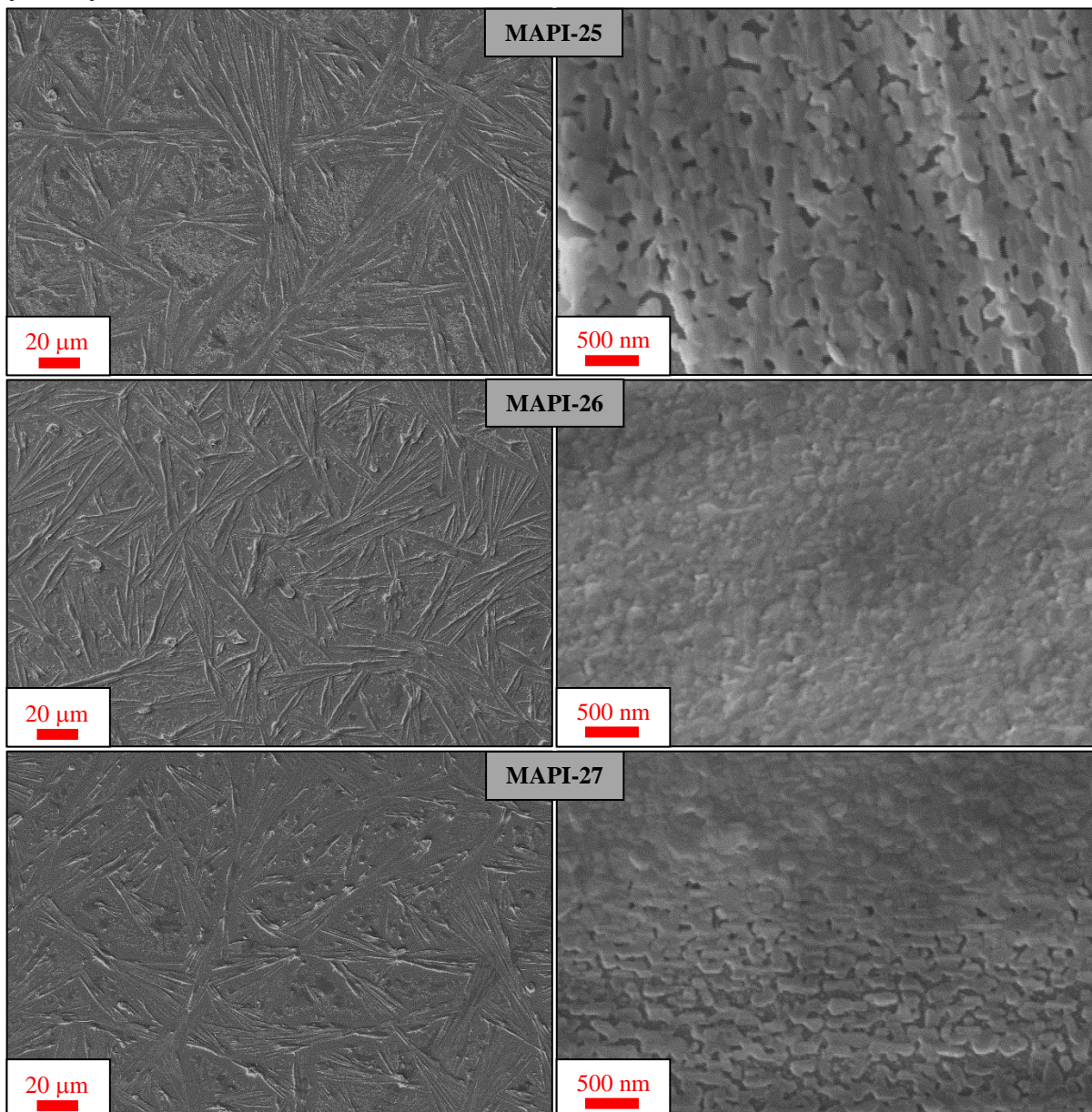


Fonte: autoria própria.

Na sequência, levando-se em consideração os resultados atingidos com a incidência de ar aquecido durante o *spin-coating* nas amostras MAPI-12 e MAPI-13, em que se obteve grande recobrimento do substrato, testou-se, na síntese da amostra MAPI-24, este mesmo procedimento, mas para a deposição de uma solução de DMSO em FTO. A análise das micrografias não revelou alteração em relação à amostra MAPI-21. Provavelmente, o efeito esperado não ocorreu por conta do elevado ponto de ebulição do DMSO em relação ao do DMF, fazendo com que a incidência de ar aquecido, da ordem de 80°C, não tenha contribuído apreciavelmente para a volatilização do DMSO, mantendo-se comparável a taxa de formação do intermediário MAI.PbI₂.DMSO durante o *spin-coating*.

Por fim, tomando por base o efeito benéfico do gotejamento contínuo de solução precursora no recobrimento do substrato, foram sintetizadas as amostras MAPI-25, MAPI-26 e MAPI-27, gotejando-se, ao longo de 60s de operação, respectivamente 150, 250 e 300 µl de solução sobre substrato de platina. As micrografias obtidas são mostradas na Figura 5.15. Em termos do crescimento do filme, nota-se, para as três amostras, o mesmo padrão de amostras anteriores. Embora isto seja esperado pelo uso do gotejamento contínuo, essa estratégia revelou-se ineficiente para a completa cobertura do substrato nas condições de operação empregadas. Observa-se que apenas na amostra MAPI-26 houve formação de contornos de grão regulares, com grãos de pequenos tamanhos, embora muito similares. A amostra MAPI-26 apresentou uma configuração sem definição clara de contornos de grão, enquanto a amostra MAPI-27, em que se nota tanto regiões de grãos definidos quanto de grãos desfigurados, aparenta ter uma microestrutura com morfologia intermediária entre as amostras MAPI-25 e 26. Isso pode ser uma consequência do fato de que o gotejamento sucessivo da solução acarreta em uma dissolução parcial do material previamente depositado no substrato.

Figura 5.15 Micrografias das amostras MAPI-25 a MAPI-27, em aumentos de 1k (esquerda) e 50k (direita) vezes.



Fonte: autoria própria.

Levando em consideração todos os resultados discutidos, pode-se concluir que apenas foi possível um bom recobrimento quando se utilizou o substrato de platina orientada e solução precursora de MAPbI_3 contendo DMSO, seja este puro ou dissolvido em DMF. Esses filmes demonstraram ser relativamente mais homogêneos e estáveis às condições ambientais. Já os filmes depositados em substrato de FTO se mostraram muito irregulares e com baixa estabilidade às condições ambientais, tendo sido intensamente modificados em apenas duas semanas após sua síntese.

De maneira geral, as amostras sintetizadas via soluções contendo DMF parecem ser mais susceptíveis à segregação de PbI_2 do que aquelas com soluções de DMSO puro. Esse solvente também parece benéfico para se gerar um aumento da cobertura dos substratos, assim como o aumento da taxa de remoção do solvente durante o *spin-coating*, seja pela aplicação de um antissolvente ou pela incidência de ar aquecido. Por fim, em alguns casos, o uso de velocidades de rotação elevadas parece gerar amostras sem contornos de grão definidos.

Apesar da extensa quantidade de informações coletadas, não foi possível sintetizar uma amostra que combinasse todas as características necessárias para a análise confiável das propriedades elétricas do MAPbI_3 , como o recobrimento completo do substrato, ausência de fases secundárias e grãos grandes e de tamanhos homogêneos. Portanto, optou-se por sintetizar o MAPbI_3 via compactação e sinterização de pós desse material.

5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE MAPbI_3

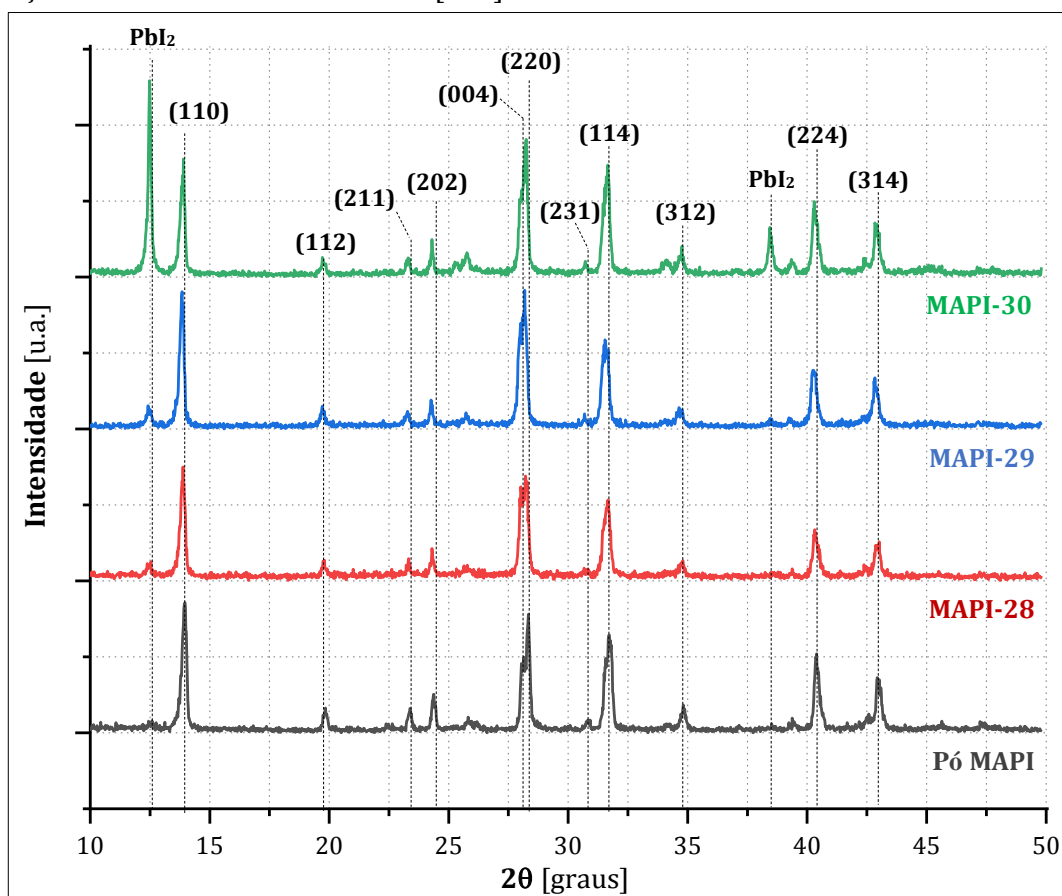
A sinterização de pó de MAPbI_3 foi realizada estudando-se a influência de apenas duas variáveis, a saber, o tempo e a temperatura de sinterização. Os difratogramas do pó precursor e das amostras MAPI-28, MAPI-29 e MAPI-30, são mostrados na Figura 5.16. Ficou claro que a evaporação de uma solução de DMF para síntese do pó de MAPbI_3 , em sua fase tetragonal, foi bem-sucedida, haja vista a presença dos sinais característicos dessa fase no perfil do difratograma e sendo o sinal do PbI_2 de baixa intensidade.

No que diz respeito às pastilhas sinterizadas, os mesmos picos do pó referentes à perovskita são observados, sem deslocamentos significativos, demonstrando que os tratamentos térmicos empregados preservam a fase tetragonal. Comparando-se os difratogramas das pastilhas com os dos filmes (vide Figura 5.1), nota-se diminuição da relação entre as intensidades dos sinais de (114) e (110), assim como o aparecimento de diversos sinais ausentes nos filmes, o que pode estar relacionado à inexistência de uma orientação preferencial dos cristais de MAPbI_3 nas pastilhas, o que é intuitivamente coerente para a conformação de pós.

Em termos de fases secundárias, notou-se um claro aumento da intensidade relativa entre os sinais dos picos do PbI_2 e de (110) das pastilhas em relação à do pó, sugerindo que o aumento de temperatura favorece a segregação de cristais desse componente. Por um lado, houve apenas um aumento sutil da relação de sinais do PbI_2 e

de (110) entre as amostras MAPI-28 e MAPI-29, sinterizadas a 120°C por 2 e 6h, respectivamente. Porém, na amostra MAPI-30, sinterizada a 170°C por 2h, essa relação é muito superior. Considerando essas observações, nas condições estudadas, é possível que a elevação de temperatura influencie mais a formação de fases secundárias do que somente o aumento do tempo de sinterização. Para melhor elucidação dos efeitos dos parâmetros de tratamento térmico nas características das pastilhas, obteve-se as micrografias das amostras MAPI-28 a 30, mostradas nas Figuras 5.17 a 5.19.

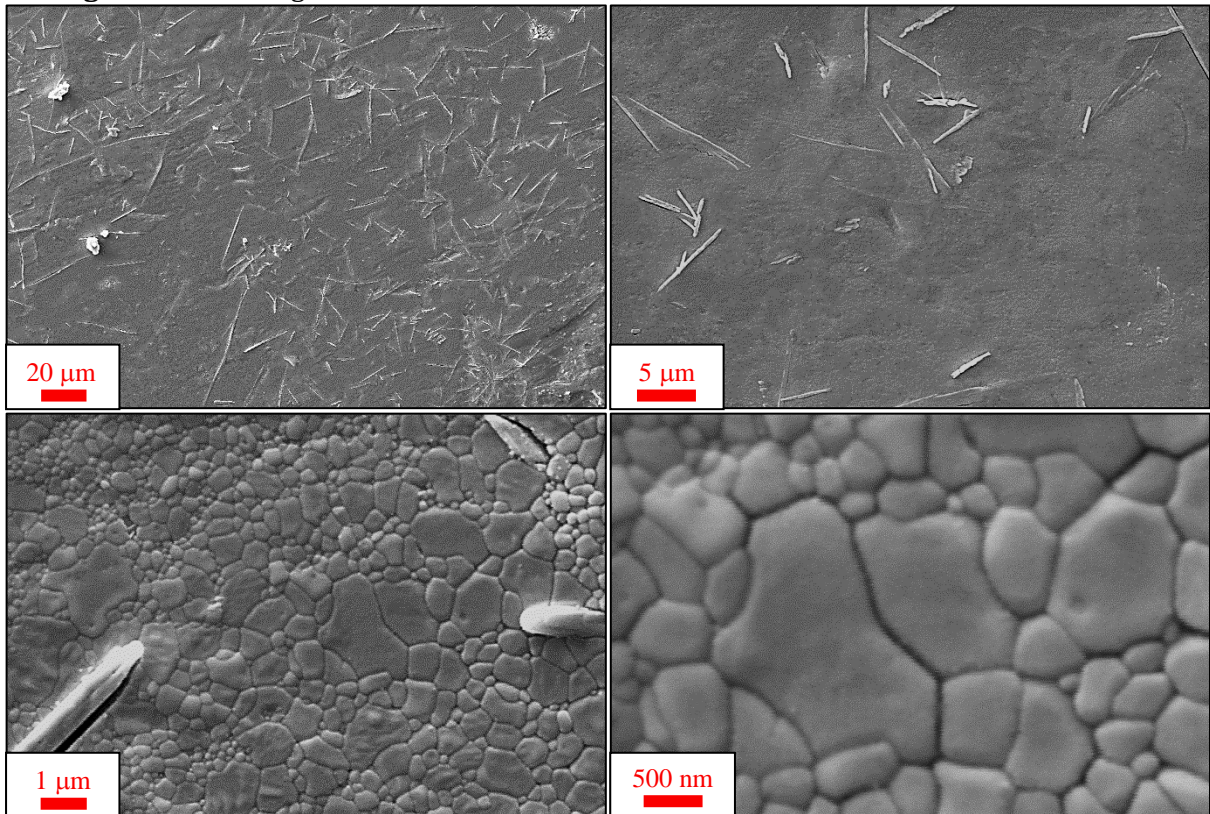
Figura 5.16 Difratomogramas do pó precursor de MAPbI_3 e das amostras MAPI-28 a MAPI-30. Atribuição dos sinais feita com base em [111].



Fonte: autoria própria.

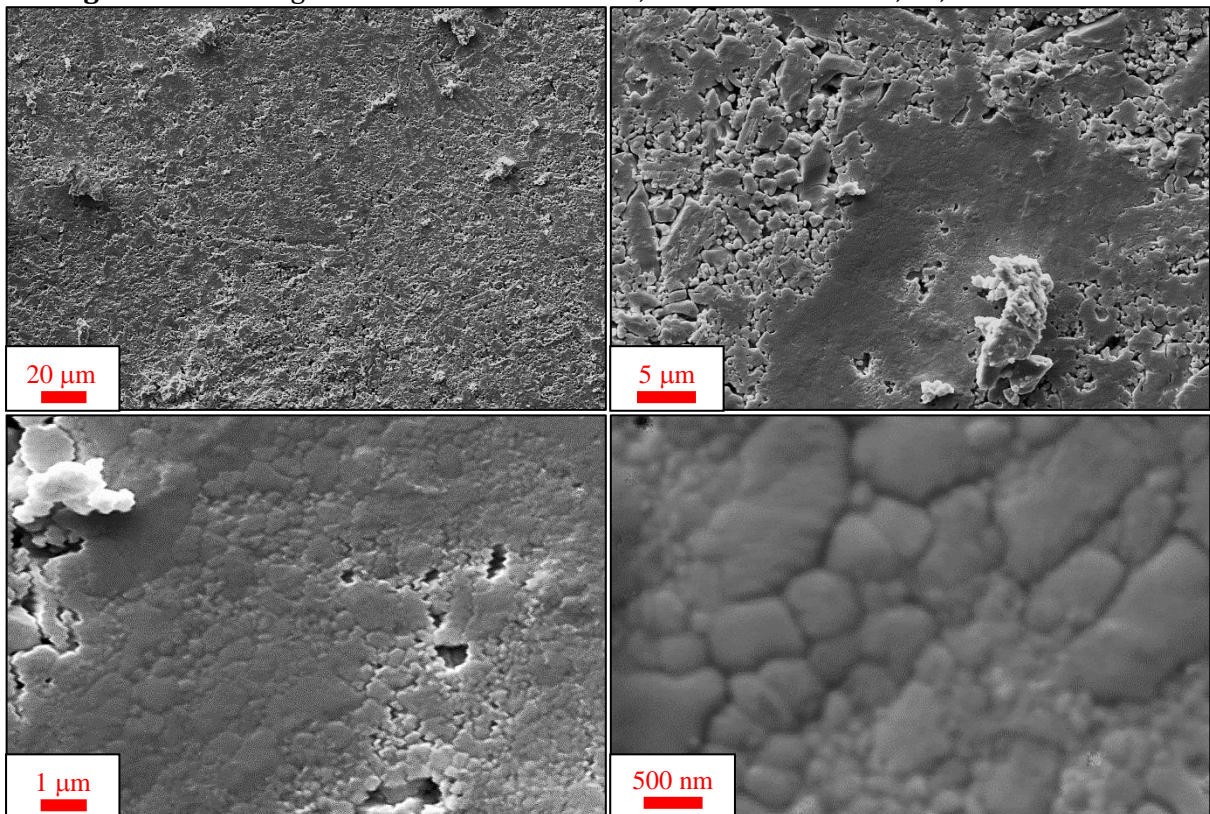
As imagens obtidas evidenciam a formação de contornos de grão nas três amostras sintetizadas via sinterização do pó de MAPbI_3 , indicando que este pode ser um processo alternativo à deposição de filmes finos para síntese desses materiais. Entretanto, em todos os casos, os grãos formados possuem tamanhos não uniformes, o que pode ser resultado da sinterização de um pó em que não foi realizado o fracionamento granulométrico, que poderia fornecer melhor controle sobre a distribuição de tamanhos de grãos na amostra final.

Figura 5.17 Micrografias da amostra MAPI-28, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.



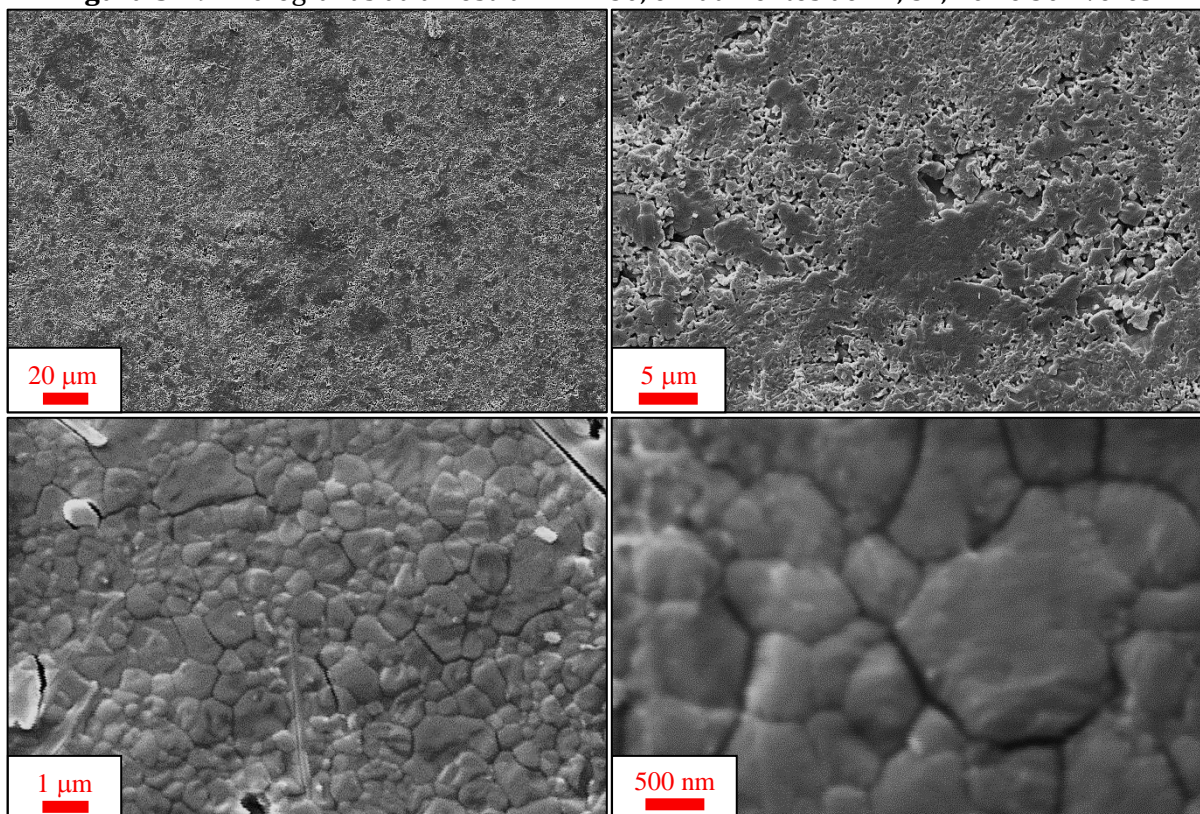
Fonte: autoria própria.

Figura 5.18 Micrografias da amostra MAPI-29, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.



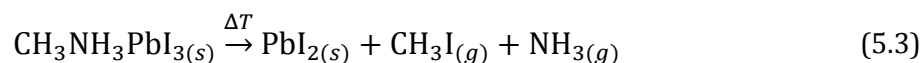
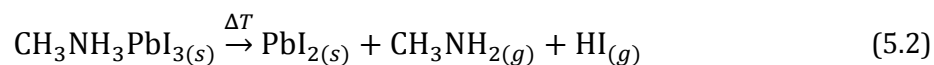
Fonte: autoria própria.

Figura 5.19 Micrografias da amostra MAPI-30, em aumentos de 1k, 5k, 20k e 50k vezes.



Fonte: autoria própria.

Foi possível obter uma microestrutura isenta de poros na amostra MAPI-28, porém, as amostras MAPI-29 e MAPI-30 mostraram grande porosidade. Haja vista que uma sinterização em condições brandas (120°C por 2h) foi suficiente para atingir uma grande densidade microestrutural, seria esperado que, em condições mais extremas de tempo ou temperatura, fosse obtido um resultado similar. Sendo assim, é provável que a presença de poros nas pastilhas seja consequência da degradação térmica da perovskita, o que é justificado em vista das possíveis reações de decomposição do MAPbI_3 [118]



Logo, considerando essas vias de degradação térmica, fica claro que a decomposição da perovskita resultaria em perda de material das pastilhas, o que explicaria tanto a formação dos poros quanto o aumento da proporção entre PbI_2 e MAPbI_3 , compatível com os resultados observados nos difratogramas das amostras sinterizadas.

Outra possibilidade para a formação dos poros nas amostras MAPI-29 e MAPI-30 consiste da agregação de grãos na superfície do material, fenômeno já observado em filmes finos de MAPbI₃ submetidos a aquecimentos prolongados e/ou em altas temperaturas [119]. Reporta-se que condições de tratamento térmico como 150°C por 10 minutos são suficientes para produzir esse efeito. Neste caso, o aumento da intensidade do pico em 12,5°, atribuído ao PbI₂ na amostra MAPI-30, eventualmente poderia estar relacionado a outro tipo de fenômeno que deveria ser estudado em trabalhos futuros.

De qualquer forma, baseado nos resultados obtidos, conclui-se que é possível realizar a síntese de um pó de MAPbI₃ tetragonal via evaporação de solução de precursores em DMF. Ademais, esse pó pôde ser sinterizado satisfatoriamente para síntese de pastilhas da perovskita. Ainda, há um aparente efeito prejudicial do aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico nas características das pastilhas, a saber, a formação de poros e a segregação de PbI₂.

Assim, com base nas discussões apresentadas, estabeleceu-se que a avaliação das propriedades elétricas do MAPbI₃ fosse feita na amostra MAPI-28, sinterizada em condições de menores tempos e temperaturas, que levaram à excelente densidade microestrutural e, possivelmente, com menor conteúdo de PbI₂ que as demais amostras sinterizadas. De certa forma, este é um aspecto interessante do presente trabalho, haja vista que estudos similares sobre as propriedades elétricas no MAPbI₃ foram realizados, em sua vasta maioria, em filmes finos ou em monocristais.

Por fim, sugere-se que, para continuidade do estudo da síntese dos filmes, deve-se considerar não apenas os fatores químicos da solução precursora, mas também as suas propriedades físicas, como viscosidade, molhabilidade e penetração nos substratos. Ademais, pode-se também estudar diferentes tratamentos das superfícies dos substratos de modo a melhorar a dispersão dos cristais da perovskitas durante a formação do filme sólido.

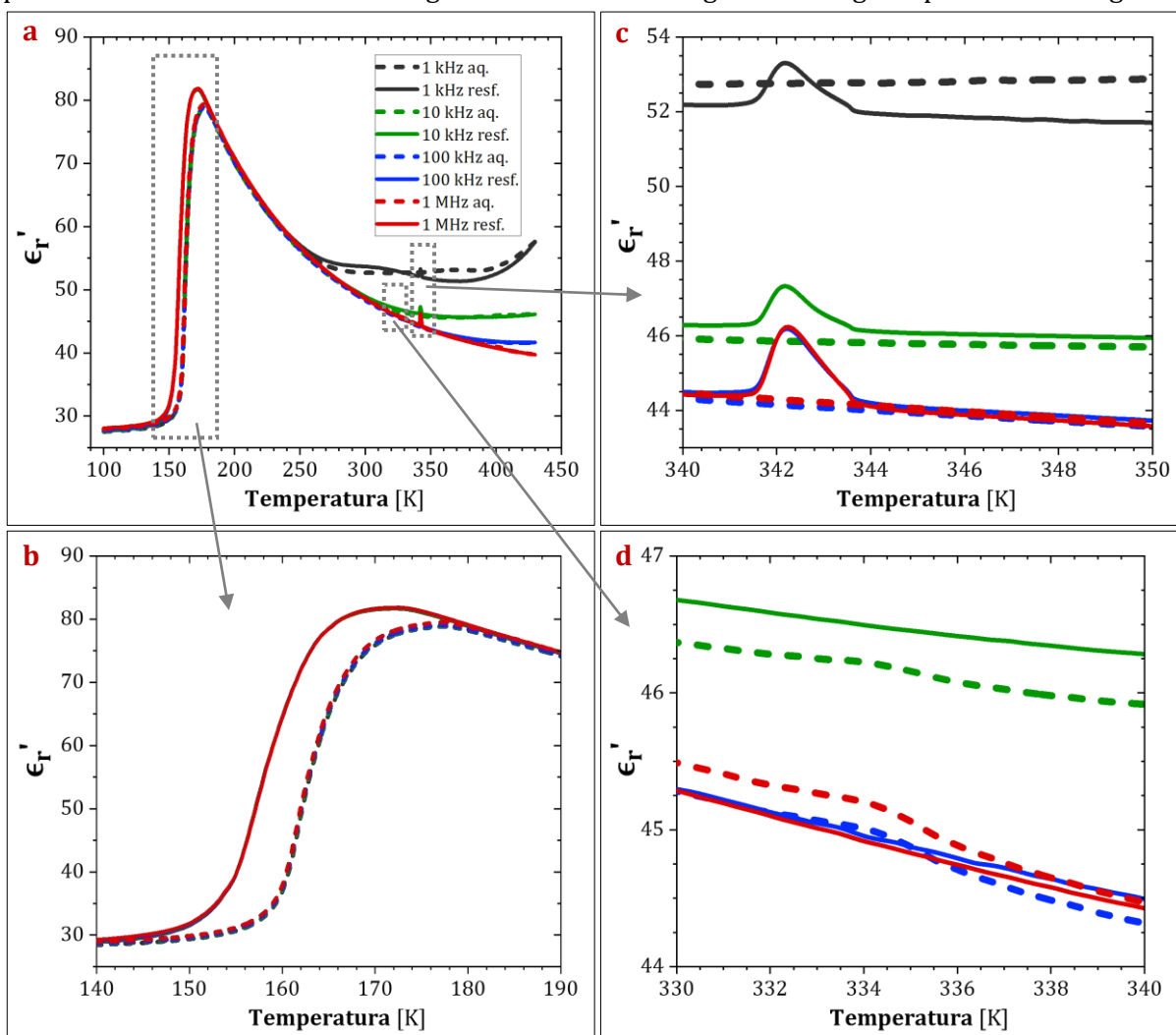
6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

6.1 EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

6.1.1 Comportamento da permissividade

Inicialmente, por possuir uma interpretação física direta, estudou-se o perfil da permissividade relativa do MAPbI₃ na faixa de temperaturas entre 100 e 430K. A parte real da permissividade (Figura 6.1) está associada macroscopicamente à capacitância da amostra e, em nível atômico, essa permissividade se relaciona à formação de dipolos elétricos, normalmente quando da presença de um campo elétrico.

Figura 6.1 Parte real da permissividade relativa do MAPbI₃ entre 100 e 430K em aquecimento (“aq.”) e resfriamento (“resf.”), para algumas frequências selecionadas. As imagens indicadas pelas setas são dos detalhes das regiões destacadas. As legendas são iguais para todas as figuras.



Fonte: autoria própria.

O comportamento geral da permissividade com a temperatura (Figura 6.1a), em aquecimento, pode ser descrito pela presença de uma região em baixas temperaturas

(100 a 150K), na qual a fase estável é de estrutura ortorrômbica, sendo observado que a permissividade é essencialmente independente da temperatura. Atribui-se esse comportamento a um ordenamento antiferroelétrico dos dipolos moleculares do cátion MA^+ nessa estrutura [120], ou seja, não contribuindo para a polarização macroscópica líquida da amostra. Assim, o valor da permissividade nessa faixa de temperaturas se deve apenas às contribuições das polarizações iônica e eletrônica.

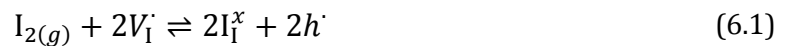
Com o avanço do aquecimento, observa-se um aumento abrupto da permissividade na faixa entre 160 e 170K aproximadamente (Figura 6.1b), relacionado à transição de fases entre as estruturas ortorrômbica e tetragonal. Cabe lembrar, conforme discussão da Seção 3.1, que os dipolos dos cátions MA^+ na estrutura do $MAPbI_3$ adquirem mobilidade rotacional na transição entre essas duas fases e, portanto, esse aumento súbito da permissividade está possivelmente relacionado, ao menos em parte, à contribuição da polarização molecular advinda desses cátions.

Após essa transição, o aquecimento resulta em uma queda progressiva da permissividade do $MAPbI_3$, o que pode ser atribuído ao aumento da liberdade rotacional dos dipolos moleculares, resultando em um alinhamento aleatório entre parte desses dipolos, ou seja, havendo um anulamento parcial de suas respectivas contribuições à polarização macroscópica da amostra. Essa característica paraelétrica intrínseca das fases tetragonal e cúbica é corroborada pela literatura [13,17,121].

Nas Figuras 6.1c e 6.1d, é possível notar uma perturbação na variação da permissividade com a temperatura, na faixa entre 330 e 345K, possivelmente relacionada à transição entre as estruturas tetragonal e cúbica. De fato, essa perturbação, na forma de um pico, seria esperada uma vez que essa transição é considerada de segunda ordem [29].

Um aspecto relevante é o de que essas transições citadas ocorrem em diferentes temperaturas, dependendo do histórico térmico da amostra, o que é conhecido por histerese. Em aquecimento, a transição da estrutura tetragonal para cúbica ocorre em cerca de 334°C, o que pode ser visto por um ombro sutil na curva da permissividade (Figura 6.1d), independentemente da frequência da tensão. Já em resfriamento (Figura 6.1c), a transição inversa ocorre em aproximadamente 343,5°C, havendo um pico bastante evidente na permissividade, embora também independente da frequência. Esse comportamento de histerese entre resfriamento e aquecimento é observado para todas as frequências e em toda a faixa de temperaturas estudada.

Uma possibilidade para a histerese advém do fato de que, em altas temperaturas, a formação de defeitos é favorecida e, eventualmente, a concentração de defeitos pode ser suficientemente elevada a ponto de modificar as características observadas da amostra, tanto as referentes ao comportamento dielétrico em função da temperatura quanto em relação às temperaturas de transição de fase. Além do provável aumento da concentração de defeitos Schottky e Frenkel, é possível que haja alguma degradação térmica da amostra, levando ao desvio da estequiometria do material. Também, embora menos provável, pode haver influência do fato de que as medidas são feitas em vácuo e, tomando o equilíbrio do iodeto^[58],

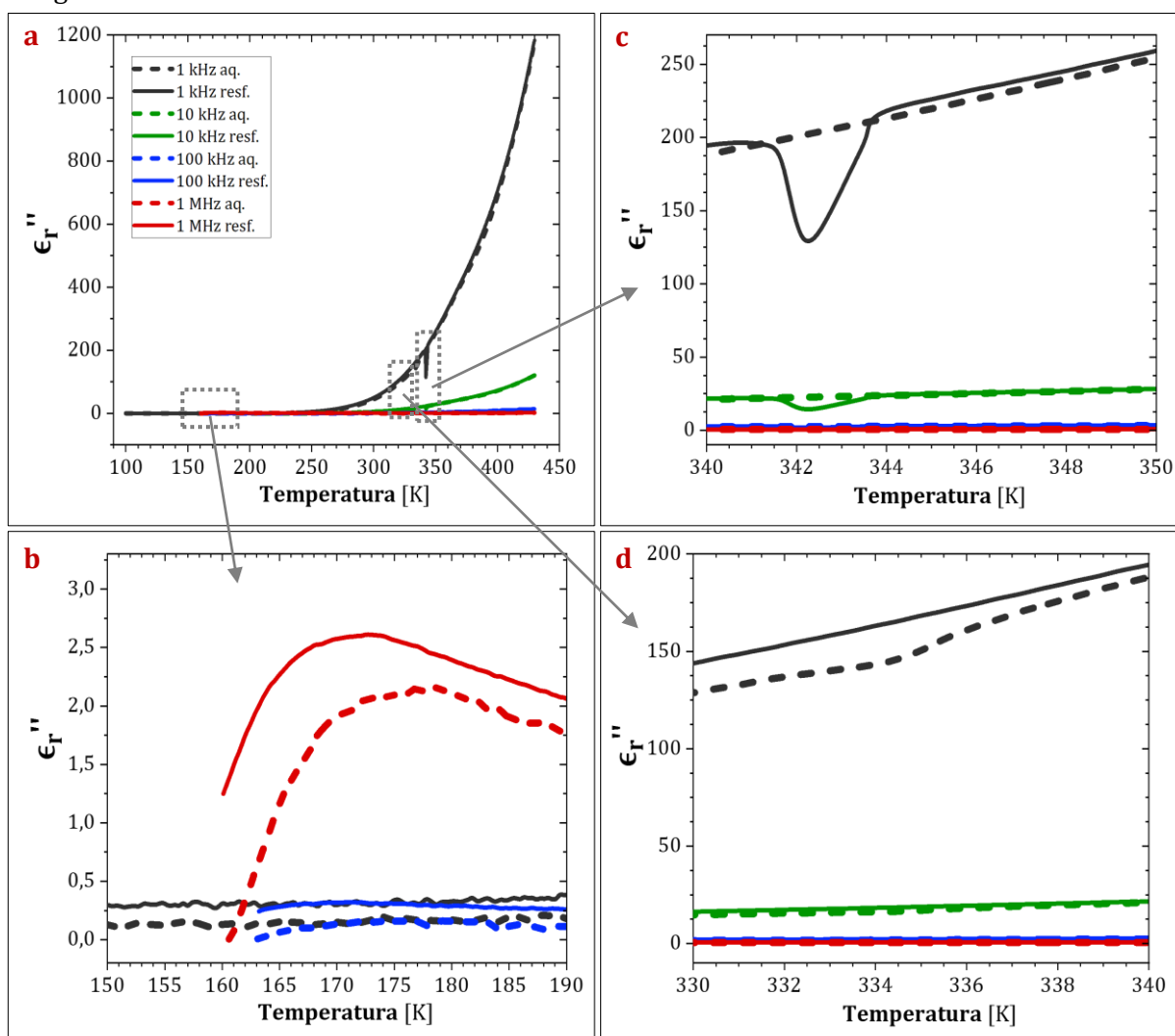


nota-se que, em condições de ausência de gás iodo na atmosfera, pode-se favorecer a formação de vacâncias do iodeto e liberação de gás iodo propriamente dito para o meio, resultando tanto em um desvio da estequiometria quanto no desequilíbrio entre as concentrações relativas de elétrons e buracos eletrônicos na amostra. Embora essa discussão seja pautada em suposições, salienta-se que se tratam de motivos plausíveis para explicar, ao menos em parte, a natureza das histereses observadas nas características da amostra de MAPbI₃ estudada.

Outra constatação quanto ao comportamento da permissividade com a temperatura consiste da influência da frequência em que as permissividades são medidas. Observa-se que, para a faixa de frequências estudada, as permissividades da amostra são independentes da frequência entre 100 e 240K. A partir dessa temperatura, inicia-se a divergência entre as permissividades, sendo que, quanto maiores as frequências da tensão aplicada, maiores as temperaturas em que passam a ocorrer essas diferenças entre as permissividades medidas. Essa observação pode ser atribuída à existência de contribuições extrínsecas à permissividade, advindas, por exemplo, do transporte iônico [123,124] e da separação de cargas em contornos de grão [17,73,124], que dominam o comportamento da permissividade sobretudo em baixas frequências e altas temperaturas. Essa atribuição é consistente com o MAPbI₃, em que são esperadas altas concentrações de defeitos pontuais, responsáveis pelo transporte iônico, e ao possível acúmulo de íons nos contornos de grão. Em tese, essa discussão corrobora com o comportamento de histerese da permissividade destacada anteriormente.

Por sua vez, a componente imaginária da permissividade (Figura 6.2), também chamada de perda dielétrica, está associada com a dissipação de energia, ou seja, à migração de portadores no material. É reconhecido na literatura, em estudos envolvendo o MAPbI₃, que a perda dielétrica é maior em menores frequências, o que é relacionado a efeitos de condutividade dc^[124], isto é, a condutividade em frequência nula.

Figura 6.2 Parte imaginária da permissividade relativa do MAPbI₃ entre 100 e 430K, em aquecimento (“aq.”) e resfriamento (“resf.”), para algumas frequências selecionadas. As imagens indicadas pelas setas são dos detalhes das regiões destacadas. As legendas são iguais para todas as figuras.



Fonte: autoria própria.

Como se pode observar na Figura 6.2a, a perda dielétrica é aproximadamente zero para a faixa de temperaturas entre 100 e 240K. A partir dessa temperatura, observa-se um rápido aumento da perda dielétrica para a frequência de 1 kHz. Em aproximadamente 300K, inicia-se o aumento da perda dielétrica na frequência de 10 kHz

e, em 370K, da perda dielétrica medida em 100 kHz. Essa dependência da perda dielétrica com a frequência possui o mesmo comportamento da permissividade com a frequência. Assim, é possível que o efeito da frequência em ambas componentes da permissividade relativa estejam relacionados aos mesmos fenômenos. De fato, considerando que a perda dielétrica está associada à migração de portadores, então é de se esperar que um aumento da concentração desses portadores resulte em um aumento da perda dielétrica, que é essencialmente o mesmo motivo pela qual a permissividade no MAPbI_3 demonstra ser afetada pela frequência.

Já para as Figuras 6.2b a 6.2d, nota-se claramente a existência da histerese revelada para a permissividade, assim como das perturbações à variação da perda dielétrica com a temperatura nas regiões das transições de fase. Em todos os casos, a transição de fases parece ser, novamente, independente da frequência da tensão. Salienta-se também que, em geral, a diferença entre as curvas de aquecimento e de resfriamento são maiores quanto menores forem as frequências da tensão para os dois componentes da permissividade.

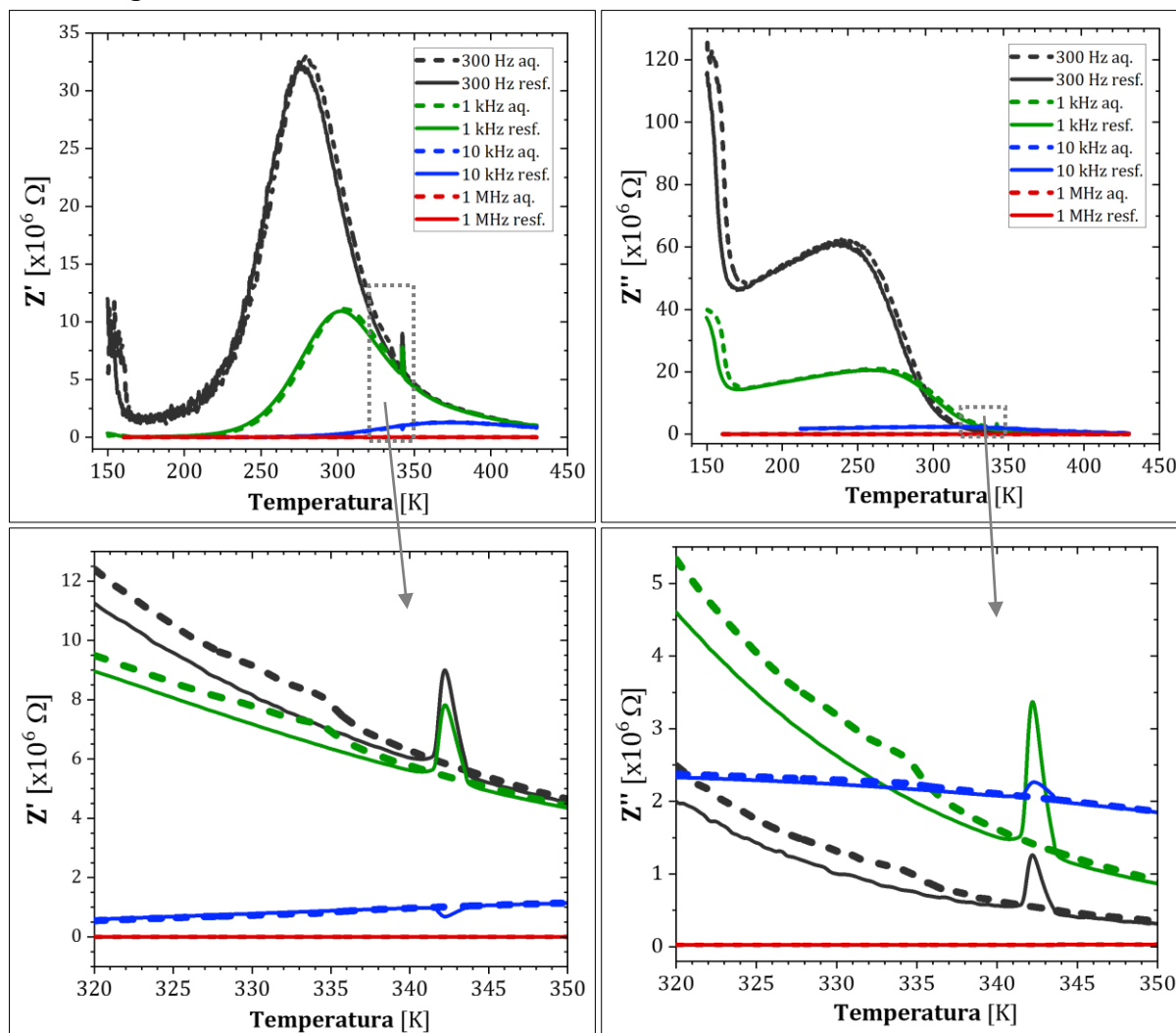
Neste contexto, cabe uma observação interessante, quanto ao comportamento da perda dielétrica do MAPbI_3 , nas proximidades da transição de fase entre as estruturas cúbica e tetragonal (Figuras 6.2c e 6.2d). Como se nota, a perda dielétrica associada à essa transição possui uma queda acentuada, enquanto, para a permissividade real, notou-se um aumento referente a essa transição. Isto pode ser explicado pelo fato de que, em geral, as respostas capacitivas e condutivas do material são concorrentes entre si, dado que um material muito condutivo é incapaz de ser localmente polarizado. Ou seja, na existência de uma queda na condutividade, pode-se esperar um aumento do armazenamento de cargas, o que está de acordo com o mostrado experimentalmente para o MAPbI_3 .

6.1.2 Comportamento da impedância e do módulo elétrico

A influência da temperatura nas componentes real e imaginária da impedância e do módulo elétrico, na faixa entre 150 e 430K, é apresentada nas Figuras 6.3 e 6.4. Fisicamente, é consolidado que as componentes M' e Z'' estão relacionadas aos efeitos de armazenamento de cargas, enquanto as componentes M'' e Z' são associadas à dissipação de energia. Entretanto, a interpretação, em nível atômico, de quais são os fatores que governam os comportamentos desses formalismos com a temperatura não são imediatos. Porém, mesmo assim, algumas características gerais podem ser evidenciadas. Enfatiza-se

que não há na literatura um conjunto de dados similar. Mais detalhes quanto à influência da temperatura e da frequência nesses formalismos são apresentados na próxima seção.

Figura 6.3 Partes real (esquerda) e imaginária (direita) da impedância do MAPbI_3 entre 150 e 430K, em aquecimento (“aq.”) e resfriamento (“resf.”), para algumas frequências selecionadas. As imagens indicadas pelas setas são dos detalhes das regiões destacadas. As legendas são iguais para todas as figuras.

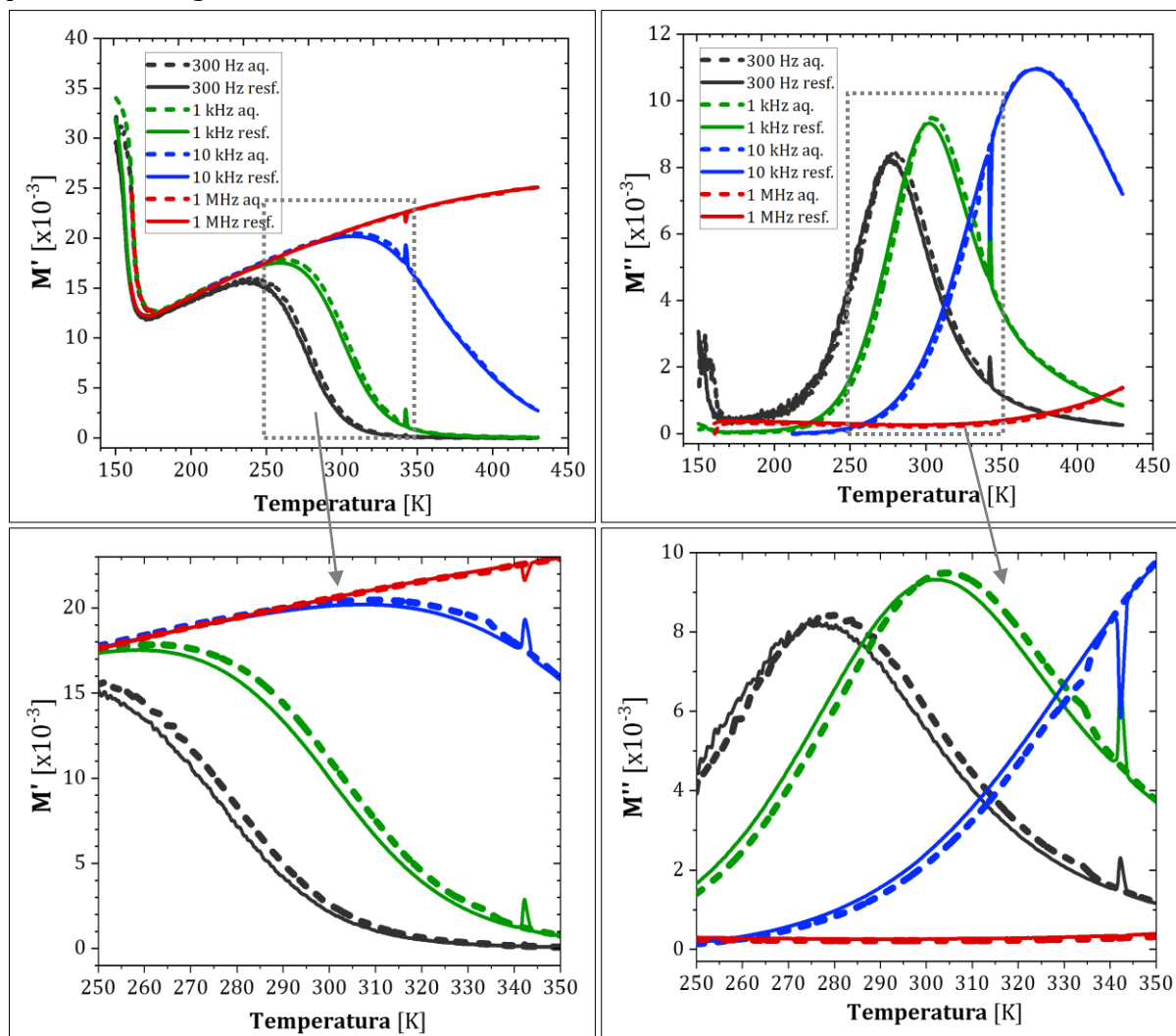


Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 6.3 e 6.4, observa-se um máximo em temperaturas intermediárias, aproximadamente entre 250 e 350K, tanto para a impedância quanto para o módulo elétrico. Em ambos esses formalismos, a temperatura na qual se dá esse máximo aumenta com a frequência da tensão. Entretanto, a intensidade desse máximo diminui com a frequência para as impedâncias e aumenta com a frequência para os módulos. Apesar disso, lembrando que esses formalismos são relacionados por $M' = \omega C_0 Z''$ e $M'' = \omega C_0 Z'$, então seria esperado que M' possuísse um comportamento similar ao de Z'' , assim

como deveria ocorrer entre M'' e Z' . De fato, nota-se que, para uma mesma frequência, os perfis das curvas dessas respectivas componentes são similares entre si.

Figura 6.4 Partes real (esquerda) e imaginária (direita) do módulo elétrico do MAPbI_3 entre 150 e 430K, em aquecimento (“aq.”) e resfriamento (“resf.”), para algumas frequências selecionadas. As imagens indicadas pelas setas são dos detalhes das regiões destacadas. As legendas são iguais para todas as figuras.



Fonte: autoria própria.

Assim como para as permissividades, observa-se, em todas as componentes da impedância e do módulo elétrico, uma histerese entre as curvas de aquecimento e de resfriamento para todas as frequências e ao longo de toda a faixa de temperaturas estudada, sendo que a diferença entre as curvas de resfriamento e aquecimento decresce com a frequência em todas essas componentes. Ademais, nota-se claramente as alterações do comportamento das curvas associadas às transições de fase no MAPbI_3 . Novamente, as

temperaturas em que se dão essas transições independem da frequência da tensão, sendo invariantes, também, com a componente e o formalismo em questão.

6.1.3 Comportamento da condutividade

A variação da condutividade com a temperatura, na faixa entre 270 e 430K, é mostrada na Figura 6.5. A condutividade foi calculada usando-se a expressão

$$\sigma = \frac{Gd}{a} \quad (6.2)$$

De forma geral, observa-se que a condutividade mostra um crescimento contínuo com o aumento da temperatura, o que deve estar associado ao esperado aumento da concentração de portadores e das respectivas difusividades. Em 1 MHz, observa-se um comportamento atípico comparativamente às demais, havendo uma redução da condutividade até cerca de 320K, que passa a aumentar após essa temperatura. Para frequências de 100 kHz ou menores, a condutividade apresenta um comportamento típico do aumento exponencial com a temperatura.

Note-se também que as curvas da condutividade e da perda dielétrica possuem perfis muito semelhantes em função da temperatura, o que pode ser explicado fisicamente pelo fato de que ambos são associados aos mesmos processos, isto é, à migração de portadores de carga, e pelo fato de que, matematicamente, essas características são relacionadas pela expressão [125]

$$\omega\epsilon_0\epsilon'' = \sigma - \sigma_{dc} \quad (6.3)$$

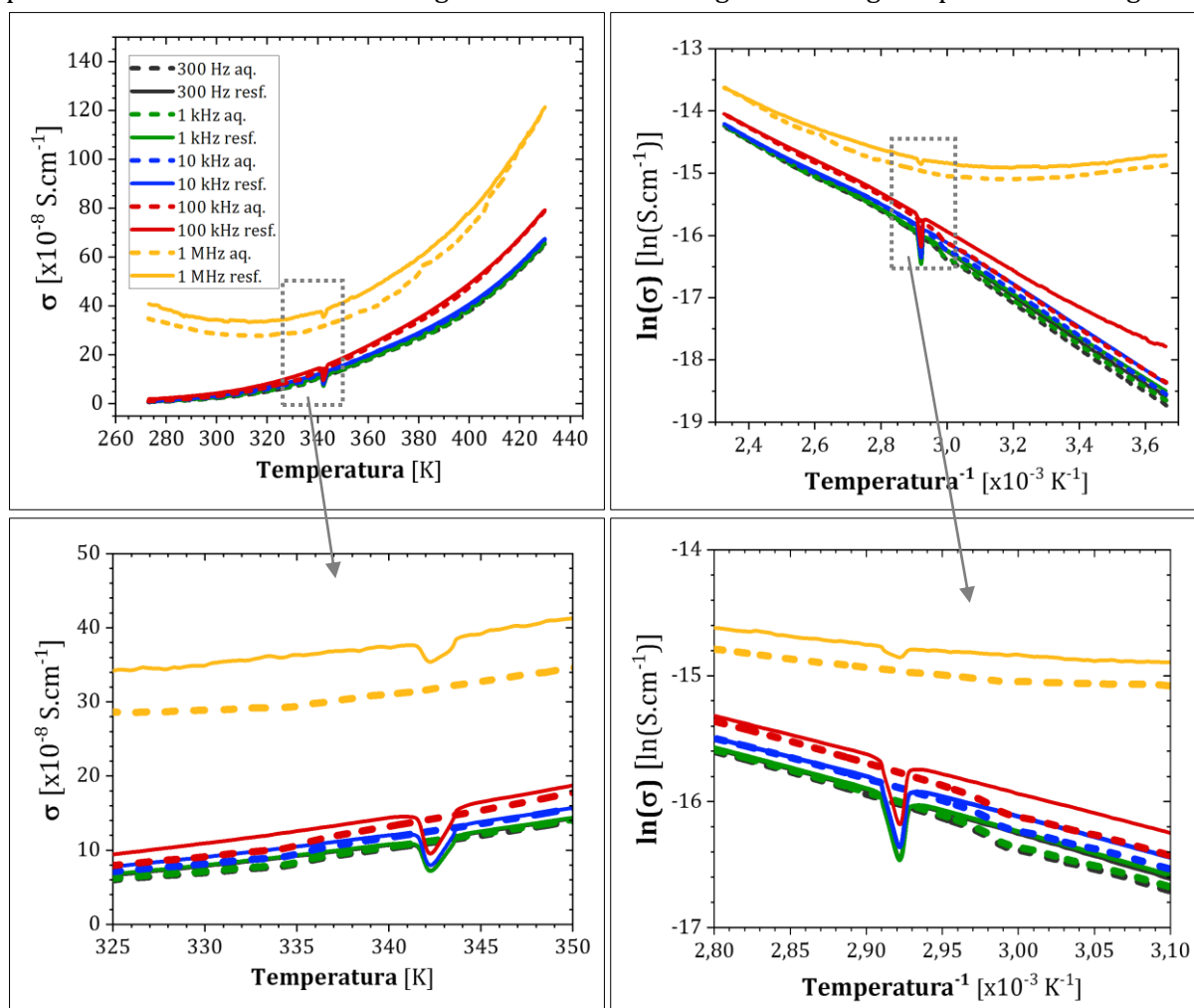
Esta equação também pode servir como explicação para a inversão do efeito da frequência nessas características. A perda dielétrica para uma dada temperatura diminui com a frequência, enquanto a condutividade aumenta.

As modificações dos perfis das curvas, associadas às transições em aquecimento e resfriamento, são observadas na condutividade, sendo também independentes da frequência. Em todas as frequências, a condutividade em aquecimento é inferior à de resfriamento em uma dada temperatura, o que pode estar associado à já enfatizada formação de defeitos para altas temperaturas, que, após o fim do ciclo de aquecimento, podem ser parcialmente preservados durante o resfriamento, produzindo uma condutividade superior à esperada.

A histerese discutida para as demais características elétricas também é notada nos perfis da condutividade em função da temperatura, mas, nesse caso, a diferença entre as curvas de resfriamento e aquecimento é maior quanto maior a frequência,

contrariamente ao observado em todas as demais propriedades estudadas até então. A razão para este fenômeno não é clara.

Figura 6.5 Condutividade linear em função da temperatura (esquerda) e logarítmica em função do recíproco da temperatura (direita) do MAPbI₃ na faixa entre 270 e 430K, em aquecimento (“aq.”) e resfriamento (“resf.”), para algumas frequências selecionadas. As imagens indicadas pelas setas são dos detalhes das regiões destacadas. As legendas são iguais para todas as figuras.



Fonte: autoria própria.

Por meio das observações feitas, nota-se que a temperatura exerce um efeito marcante em todas as características elétricas estudadas do MAPbI₃, sendo essa influência mais ou menos intensa dependendo da frequência da tensão aplicada. Pode-se concluir também que a histerese no comportamento elétrico do MAPbI₃ e os desvios a esse comportamento em função temperatura, aqui relacionados às transições de fase, parecem ser propriedades intrínsecas do material. Corroborar com esse fato a constatação de que as temperaturas em que os desvios ocorrem independem tanto da frequência quanto da característica elétrica em questão.

6.2 EFEITO DA FREQUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

6.2.1 Considerações gerais

Para avaliar a influência da frequência nas propriedades estudadas, foram usados apenas os dados de aquecimento por considerarmos a hipótese de que, na curva de resfriamento, os dados podem eventualmente ser alterados em virtude da indução de defeitos na amostra, levando a modificações da amostra. Além disso, optou-se por excluir os dados de temperaturas abaixo de 300K nas análises que seguem, uma vez que, abaixo dessa faixa, não se nota adequadamente os picos de M'' em baixas frequências, fazendo com que os *fittings* sejam pouco confiáveis. Mais detalhes são discutidos adiante.

6.2.2 Comportamento da permissividade

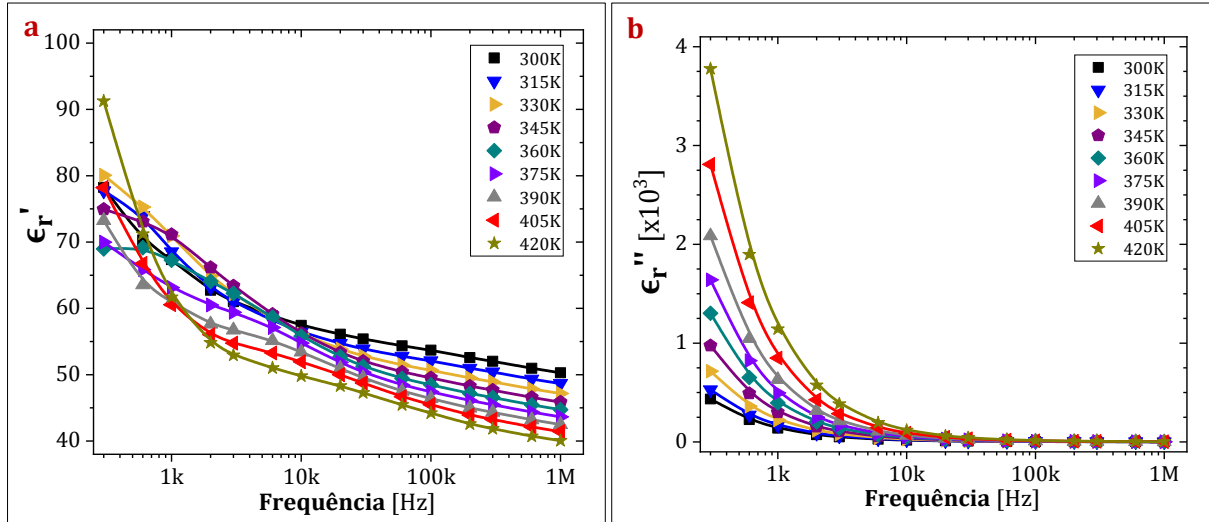
No intuito de se estudar a influência da frequência na permissividade (Figura 6.6), algumas descrições prévias devem ser feitas. A frequência de relaxação de um processo pode ser interpretada como sendo a frequência acima da qual esse processo em questão deixa de ser afetado pelo estímulo que, neste caso, trata-se da frequência da tensão aplicada. No MAPbI₃, as vibrações da rede possuem frequências fundamentais da ordem de 1 a 100 THz [29]. Ainda, estima-se que o tempo entre reorientações dos dipolos de cátions MA⁺ no MAPbI₃ é da ordem de 0,1 a 28 ps [78-80,126-128]. Ou seja, a frequência de reorientação desses dipolos situa-se na faixa entre 1 e 10 GHz para temperaturas acima de 210K, conforme evidenciado experimentalmente [16].

Assim, em tensões com frequências muito acima dessas faixas, espera-se que as respectivas contribuições à permissividade deixem de ser observadas. Por outro lado, em frequências muito abaixo da faixa em questão, a contribuição orientacional desses dipolos na permissividade é constante. Corroborando com essa discussão, sabe-se que esta faixa de frequências estudada é típica de mecanismos de polarização interfacial. Portanto, pode-se formular a hipótese de que os efeitos da frequência na permissividade, na faixa estudada, se devem a esses processos de polarização interfacial.

Na Figura 6.6a, observa-se que, para baixas frequências e a uma dada temperatura, há um máximo da permissividade, que decai com o aumento da frequência. É reportado na literatura que processos de relaxação interfacial associados aos contornos de grão no MAPbI₃ ocorrem em frequências entre 1 e 200 Hz, sendo a frequência de relaxação crescente com a temperatura [73]. Assim, os resultados mostrados indicam que o decaimento da permissividade com a frequência pode se dar pelo fato de que a faixa de

frequências estudada se encontra acima das frequências de relaxação associadas ao acúmulo de cargas em contornos de grão.

Figura 6.6 Pontos experimentais das componentes real (esquerda) e imaginária (direita) da permissividade relativa em função da frequência na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. As linhas são guia-olhos.



Fonte: autoria própria.

Partindo dessa hipótese, deveria ser possível descrever, ao menos qualitativamente, o comportamento das permissividades com a frequência por meio da expressão para a permissividade associada à parte dos contornos de grão, representada no circuito equivalente da Figura 4.3 (a dedução das expressões das permissividades do grão e dos contornos é mostrada no Anexo III). Por certo, tomando essa relação para o contorno de grão (*),

$$\epsilon'_{GB} = \frac{C_{GB}}{C_0} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \text{sen} \left(\frac{\pi n}{2} \right)$$

nota-se que, para um aumento da frequência, há uma redução da permissividade dos contornos de grão, uma vez que $0 < n \leq 1$. Assim, essa permissividade tende para C_{GB}/C_0 em altas frequências. Por sua vez, nota-se que a permissividade dos grãos, dada por

$$\epsilon'_G = \frac{C_G}{C_0}$$

é independente da frequência. Desta forma, com base nesses argumentos, pode-se justificar que a variação experimental da permissividade da amostra de MAPbI₃ possivelmente se deve à polarização interfacial nos contornos de grão.

Dito isso, algumas observações devem ser feitas. Primeiramente, o fato de que a permissividade dos grãos é, segundo o modelo empregado, independente da frequência, significa apenas que essa não contribui para explicar a variação da permissividade da amostra com a frequência, mas não que deve ser ignorada para explicar a permissividade total dessa amostra. Segundo, levando em consideração que a única diferença entre os circuitos equivalentes dos grãos e dos contornos de grão reside na presença do elemento CPE nos contornos, então é possível interpretar esse elemento, de acordo com o modelo proposto, como a contribuição, ao menos em parte, da polarização interfacial à permissividade do MAPbI₃ na faixa de frequências estudada. Por fim, é possível dizer que esses efeitos de distribuição dos contornos de grão influenciam o comportamento da amostra majoritariamente em baixas frequências. De fato, é consolidado na literatura que a influência dos contornos de grão nas propriedades elétricas em geral é vista em baixas frequências, enquanto dos grãos ocorre em altas frequências. Mais discussões quanto a essas influências são discutidas posteriormente.

Como adendo às observações sobre a permissividade, pode-se notar que, em todas as temperaturas, as permissividades convergem para valores próximos entre si, entre 40 e 50. Considerando a discussão exposta na Seção 3.3.2, o valor esperado para a permissividade em altas frequências é da ordem de 30 a 40, o que significa que os valores encontrados experimentalmente são consistentes com a literatura.

No que diz respeito à Figura 6.6b, nota-se que, para baixas frequências, as perdas dielétricas aumentam com a temperatura. Conforme já citado, as perdas dielétricas decorrem, sobretudo, de efeitos relacionados à condutividade, ou seja, à migração de longo alcance dos portadores de carga. Uma vez que as difusividades dos portadores de carga, (íons, no contexto dessa discussão) aumentam com a temperatura, então é esperado que o aumento da temperatura eleve a possibilidade de separação dos portadores, o que implica em um aumento das perdas dielétricas, o que está de acordo com os resultados experimentais.

Já um aumento da frequência da tensão deve reduzir a capacidade de separação de longo alcance dos portadores (íons), isto porque os intervalos decorridos entre os campos direto e reverso no interior da amostra são reduzidos com o aumento da frequência. Isso pode ser interpretado como se, em altas frequências, os íons ficassem “confinados” em suas posições na estrutura do MAPbI₃, limitando, simultaneamente, a contribuição desses íons tanto para a polarização quanto para perda dielétrica, o que é

exatamente a constatação feita com base nas curvas da Figura 6.6. Matematicamente, essa proposta pode ser corroborada pelas expressões para as perdas dielétricas dos grãos e contornos de grão, dadas respectivamente por

$$\epsilon_G'' = \frac{1}{\omega C_0 R_G}$$

$$\epsilon_{GB}'' = \frac{1}{\omega C_0 R_{GB}} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

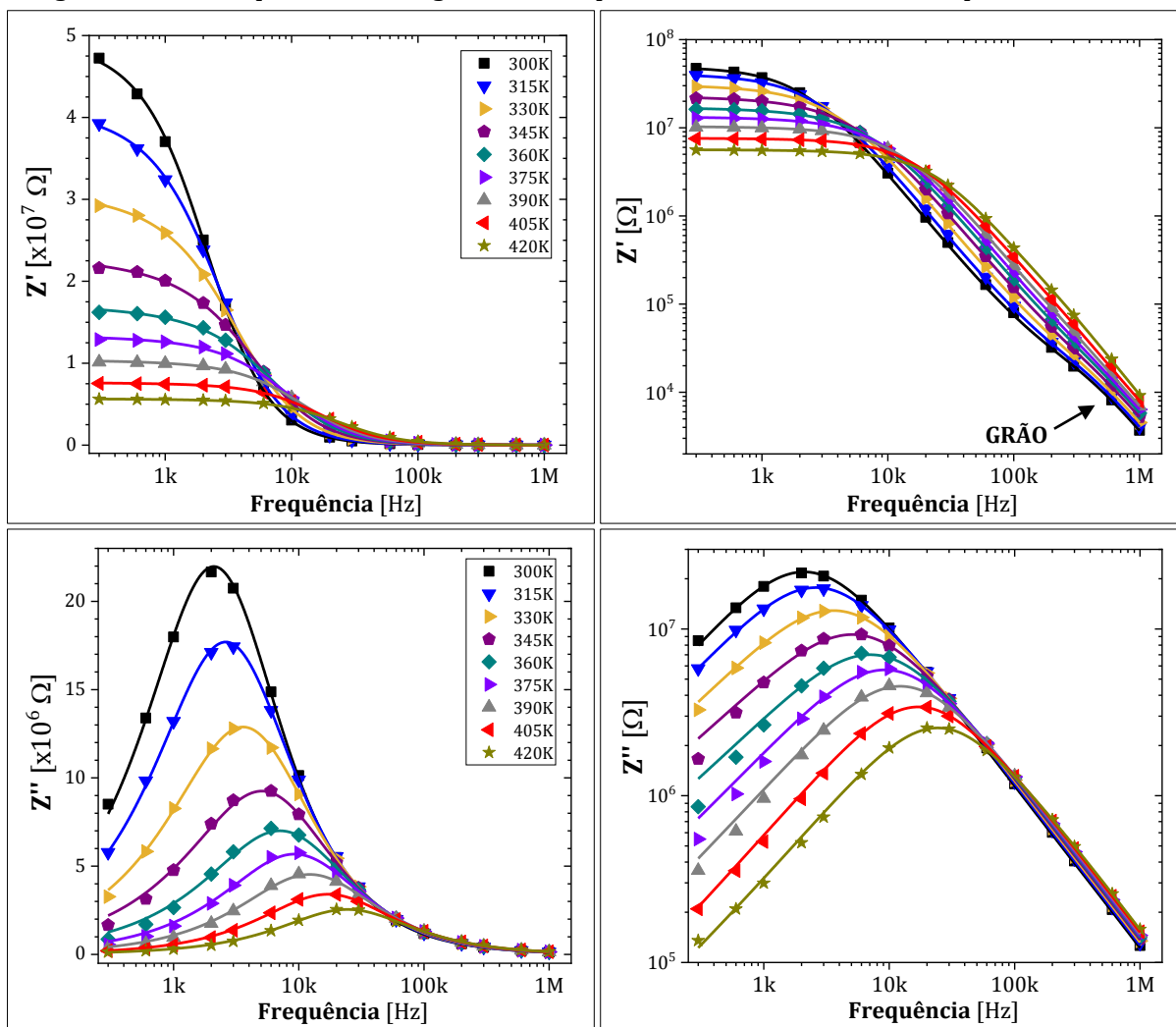
Logo, por ambas as equações, isto é, por ambas as contribuições dos grãos e dos contornos de grão, nota-se que as perdas dielétricas tendem a zero para altas frequências, assim como se observa experimentalmente. Tipicamente, essa redução da perda dielétrica com a frequência descreve o comportamento típico de materiais que apresentam condutividade iônica [129].

6.2.3 Obtenção dos *fittings* e comportamento da impedância e do módulo elétrico

Conforme demonstrado, o circuito equivalente, proposto neste trabalho, é capaz de explicar, qualitativamente, o comportamento elétrico do MAPbI₃ na faixa de frequências estudada e fornecer *insights* para os processos envolvidos nesse comportamento. Para avaliar sua eficácia em termos quantitativos, foram executados os *fittings* dos pontos experimentais das partes real e imaginária da impedância (Figura 6.7) e do módulo elétrico (Figura 6.8) em temperaturas na faixa entre 300 e 430K, usando-se as equações da Tabela 4.10. Os parâmetros encontrados para esses *fittings* são mostrados no Anexo IV. Como informado anteriormente, não é possível visualizar adequadamente os picos das curvas de M'' em função da frequência, sendo que essas curvas são usadas como ponto de partida para cálculo dos *fittings*.

Por sua vez, a justificativa para uso desses formalismos na obtenção dos *fittings* é que esses permitem visualizar os efeitos individuais de processos em baixas frequências, associados, principalmente, aos contornos de grão e, em altas frequências, associados majoritariamente aos grãos. Assim, pelo perfil dos pontos experimentais em função da frequência nas diferentes temperaturas, é possível estimar os valores para os parâmetros R_{GB} , C_{GB} , R_G e f_G , que são introduzidos no *software* como valores iniciais a partir dos quais os ajustes finos são feitos, resultando em maior consistência dos parâmetros calculados. Considerando o ajuste das linhas aos pontos experimentais, pode-se afirmar que os *fittings* obtidos se adequam satisfatoriamente aos resultados.

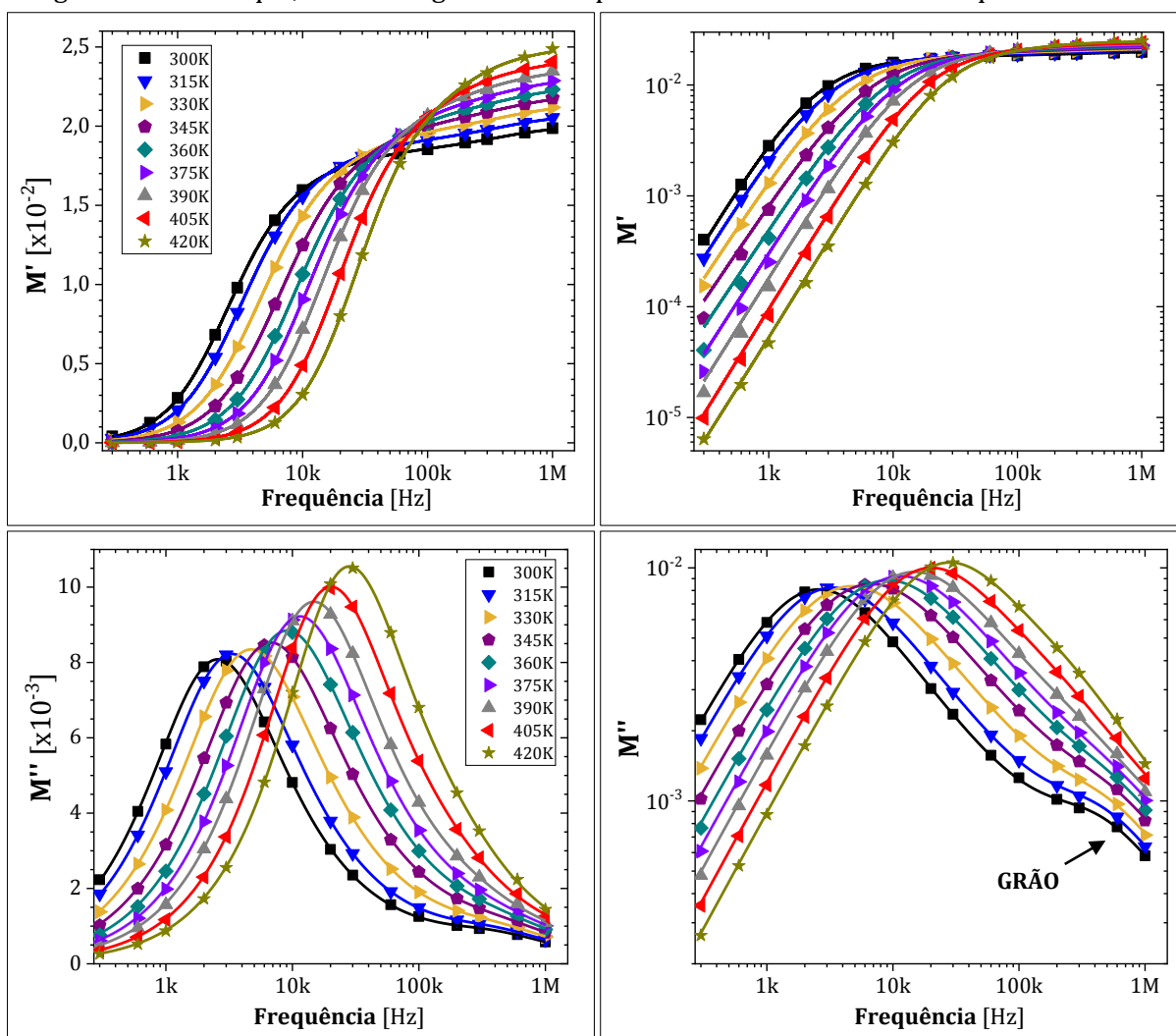
Figura 6.7 Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, em escalas linear (esquerda) e logarítmica (direita), em função da frequência na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. As linhas são *fittings* dos pontos experimentais. As legendas são iguais para todas as figuras. Em destaque, efeito dos grãos no comportamento de Z' em altas frequências.



Fonte: autoria própria.

Em termos do perfil das curvas, observa-se, na Figura 6.7, que uma alteração de comportamento das curvas em função da frequência é notada somente nos perfis da parte real da impedância e em altas frequências. Analogamente, na Figura 6.8, há uma alteração somente nos perfis em alta frequência das curvas da parte imaginária do módulo elétrico. Porém, nas curvas de M' e Z'' , associadas aos efeitos capacitivos, não são notados efeitos de grão (altas frequências), o que permite inferir que as variações nas mais baixas frequências são associadas, sobretudo, aos processos em contornos de grão, o que é consistente com a discussão feita para o comportamento da permissividade em função da frequência.

Figura 6.8 Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) do módulo elétrico, em escalas linear (esquerda) e logarítmica (direita), em função da frequência na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. As linhas são *fittings* dos pontos experimentais. As legendas são iguais para todas as figuras. Em destaque, efeito dos grãos no comportamento de M'' em altas frequências.

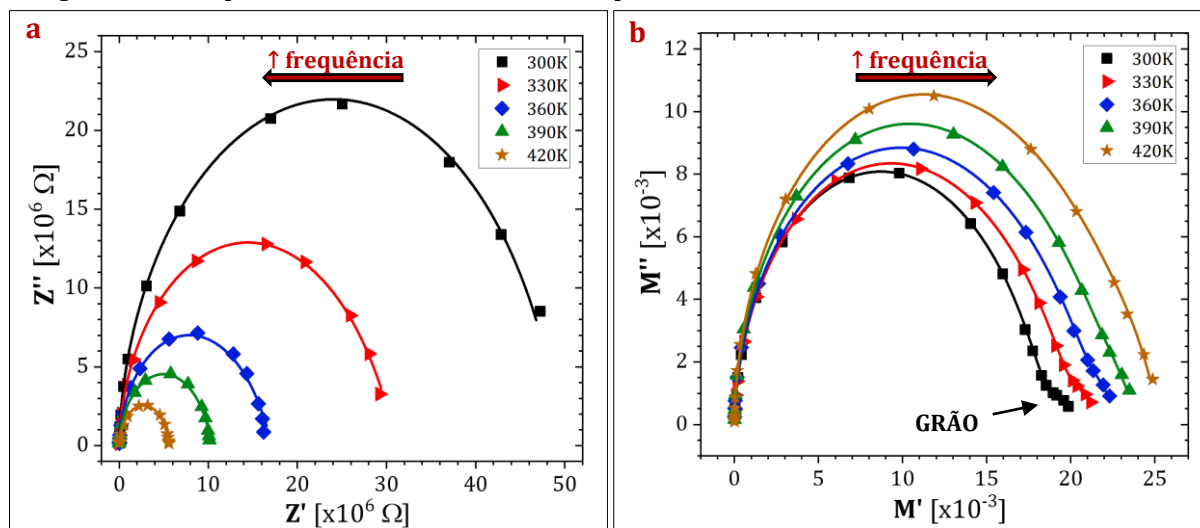


Fonte: autoria própria.

Para certificar a confiabilidade dos *fittings* , foram realizados os *plots* de Nyquist da impedância e do módulo elétrico (Figura 6.9), a partir da qual algumas constatações devem ser feitas. Primeiramente, observa-se que as linhas, correspondentes às curvas calculadas com os parâmetros em cada temperatura, ajustam-se precisamente aos pontos experimentais, indicando que os *fittings* obtidos são de fato consistentes. Segundo, pelo *plot* de Nyquist da impedância (Figura 6.9a), não é possível observar algum arco de um semicírculo em altas frequências, o que indica que a resistência associada aos contornos de grão é muito maior que a resistência dos grãos. Isso pode ser afirmado pois a “altura” desses semicírculos é diretamente proporcional às respectivas resistências. Ainda,

seguinto esse raciocínio, nota-se que a resistência dos contornos de grão diminui com o aumento da temperatura.

Figura 6.9 Plots de Nyquist da impedância (esquerda) e do módulo elétrico (direita) para temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. As linhas são *fittings* dos pontos experimentais, calculadas com os parâmetros do Anexo IV. Em destaque, efeito dos grãos no comportamento de M'' em altas frequências.



Fonte: autoria própria.

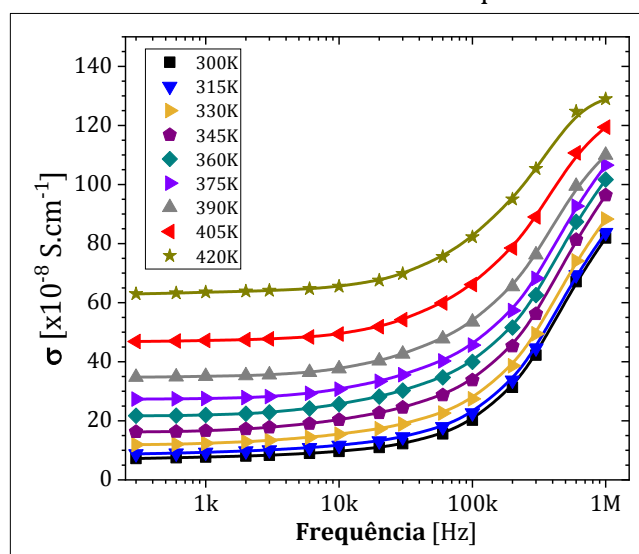
Por sua vez, pelo *plot* de Nyquist do módulo elétrico (Figura 6.9b), conclui-se que a capacitância dos grãos é superior à capacitância dos contornos de grão, que equivale a dizer que os grãos têm permissividades maiores que os contornos de grão. Essa afirmação se baseia no fato de que as alturas desses semicírculos são inversamente proporcionais às respectivas capacitâncias. Além disso, nota-se que as capacitâncias (e as permissividades) diminuem com a temperatura. Todas essas discussões corroboram com aquelas feitas para a variação das propriedades elétricas com a temperatura feitas na Seção 6.1.

6.2.4 Comportamento da condutividade

Para complementar os resultados, foram elaborados os gráficos das condutividades em função da frequência para diferentes temperaturas (Figura 6.10). Em cada temperatura, a extrapolação da curva para uma frequência nula fornece o valor da condutividade dc da amostra de MAPbI₃ utilizada. Nota-se também que há tendência do aumento da condutividade com a frequência para temperaturas constantes. Entretanto, observa-se que se faz necessária uma frequência mínima para que a condutividade de fato passe a aumentar, sendo essa proporcional à temperatura em que são feitas as medidas.

Essa frequência corresponde àquela em que ocorre o máximo nas curvas da componente imaginária da impedância.

Figura 6.10 Condutividade do MAPbI₃ em função da frequência na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas. Dados extraídos das curvas de aquecimento. As linhas são guia-olhos.



Fonte: autoria própria.

Por sua vez, em uma dada frequência, o aumento da temperatura também resulta na elevação da condutividade, o que é justificado pelas maiores difusividades dos portadores iônicos. Essa observação é exatamente a mesma feita na Seção 6.1.3.

As descrições propostas nessas análises englobaram uma visão sobre o comportamento geral da amostra de MAPbI₃, tendo sido feitas propostas qualitativas para as propriedades dos grãos e contornos de grão do material. Na sequência, é feita uma abordagem quantitativa sobre as propriedades desses componentes usando-se os parâmetros calculados com os *fittings* em cada temperatura.

6.3 COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS GRÃOS E CONTORNOS DE GRÃO

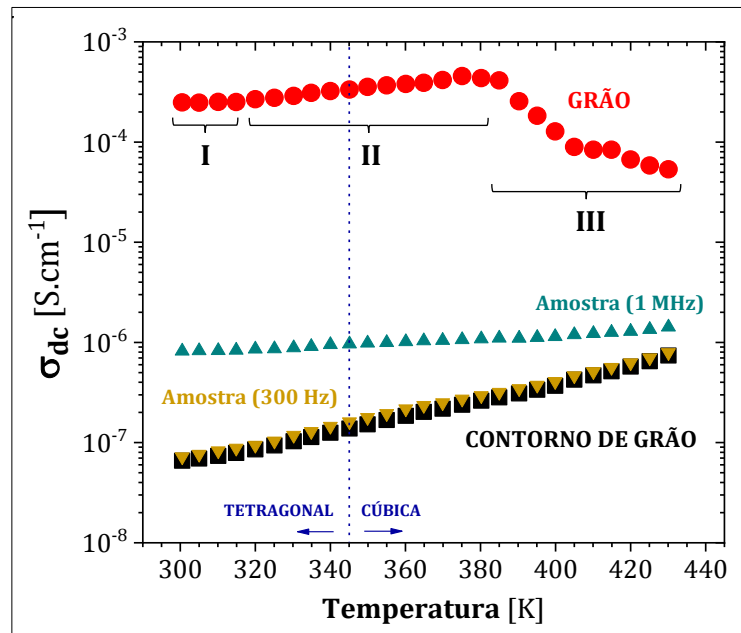
6.3.1 Considerações gerais

Os valores obtidos com os *fittings* foram usados na análise do efeito da temperatura sobre essas propriedades citadas. Com os parâmetros em questão, foram calculadas as condutividades e permissividades dos grãos e contornos de grão, que são ilustradas, respectivamente, nas Figuras 6.11 e 6.12. Cabe lembrar que os valores determinados são dependentes apenas da temperatura, e não da frequência. Esses valores são chamados de condutividade estática (dc) e permissividade infinita, isto é, aquela para a qual os valores de permissividade tendem em altas frequências.

6.3.2 Condutividade

Em termos da condutividade em função da temperatura (Figura 6.11), nota-se claramente que os grãos são muito mais condutores que os contornos de grão, o que pode ser atribuído a possível existência de um acúmulo de cargas nos contornos e às suas estruturas intrinsecamente desordenadas.

Figura 6.11 Condutividade dc (estática) dos grãos e contornos de grão do MAPbI₃. Para efeito de comparação, são mostradas as condutividades dependentes da frequência da amostra de MAPbI₃ em 300 Hz e 1 MHz. As regiões marcadas como I, II e III consistem de faixas de temperaturas em que há aparentes diferenças de comportamento das propriedades do grão.



Fonte: autoria própria.

Comparando-se as ordens de grandeza dessas condutividades com aquelas exibidas pela amostra como um todo (Figura 6.10), da ordem de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, é possível dizer que o transporte de portadores de carga no MAPbI₃ estudado é amplamente dominado pelos contornos de grão. Isso faz sentido do ponto de vista do fenômeno, tendo em vista que, no processo de condução (dc, no contexto dessa discussão), os portadores de carga presentes nos grãos terão de atravessar os contornos que, sendo muito menos condutores que os grãos, limitarão a condutividade macroscópica do material. Em termos da condutividade da amostra obtida pelo circuito equivalente (cuja dedução é mostrada no Anexo V),

$$\sigma = \frac{(\sigma_G \sigma_{GB}^2 + \sigma_G^2 \sigma_{GB}) + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB} + \epsilon_{GB}^{\infty 2} \sigma_G)}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

em que σ_G e σ_{GB} são as condutividades dc do grão e do contorno de grão, respectivamente, fica claro que, no limite de baixas frequências,

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_G \sigma_{GB}}{\sigma_G + \sigma_{GB}}$$

Ou seja, sendo a condutividade dos contornos de grão muito inferior à resistência dos grãos, então a condutividade dc da amostra deve ser, de fato, controlada pelos contornos de grão. Já para altas frequências, a condutividade infinita, σ_∞ , tem a forma

$$\sigma_\infty = \frac{\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB} + \epsilon_{GB}^{\infty 2} \sigma_G}{(\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

da qual se conclui que, assim como para baixas frequências, a condutividade em altas frequências tende a um valor constante, o que explica matematicamente a existência de dois platôs na variação da condutividade com a frequência apresentada Figura 6.10. Ademais, nota-se que, curiosamente, as condutividades infinitas dependem da relação entre as condutividades dos grãos e contornos de grão, que serão discutidas na sequência. Essa expressão também demonstra que em altas frequências passa a ser relevante a condutividade dos grãos, conforme observado na Figura 6.11.

Essa discussão pode ser usada para interpretar o aumento da condutividade com a frequência. Em baixas frequências, os portadores de carga presentes nos grãos podem percorrer distâncias suficientemente grandes a ponto de encontrar os contornos de grão, fazendo com que a condutividade medida seja limitada pelos contornos. Por sua vez, em frequências altas, as distâncias percorridas pelos portadores nos grãos são muito menores e, por isso, tendem a ficar mais limitados ao volume do próprio grão, o que se traduz em uma maior condutividade, passando o grão a contribuir mais para a condutividade do material. Isso é visualizado na comparação entre as condutividades dos grãos e contornos de grão com aquelas exibidas pela amostra em 300 Hz e 1 MHz.

Outra constatação interessante é de que a condutividade dos contornos de grão aumenta com a temperatura, o que é consistente com o esperado pelo aumento da concentração de portadores iônicos e das suas difusividades. Já nos grãos, há uma aparente mudança de comportamento entre as condutividades abaixo (região I), na qual a condutividade parece independente da temperatura, e acima (região II) de 320K (~47°C), em que se nota uma relação diretamente proporcional entre a condutividade e a temperatura. Embora a mudança de fase entre as estruturas tetragonal e cúbica prevista para o MAPbI₃ ocorra em 330K (~57°C), é reportado que essa transição possa ocorrer em

uma ampla faixa de temperaturas, entre 37 e 57°C [131-133]. Assim, é possível que, nos grãos, essa mudança de comportamento da condutividade com a temperatura eventualmente se deva à transição de fase entre as duas estruturas cristalinas. Entretanto, há uma mudança abrupta do comportamento da condutividade com a temperatura acima de 380K (região III), em que a estrutura cristalina esperada é da perovskita cúbica. A razão para essa observação, no sentido de sua interpretação física, deve ser avaliada com mais detalhes.

Por sua vez, os contornos de grão não apresentam uma alteração da condutividade com a temperatura que sugira uma influência da transição de fase, o que parece coerente com a proposta de que a estrutura dos contornos não deva ser sensível à estrutura cristalina dos grãos adjacentes.

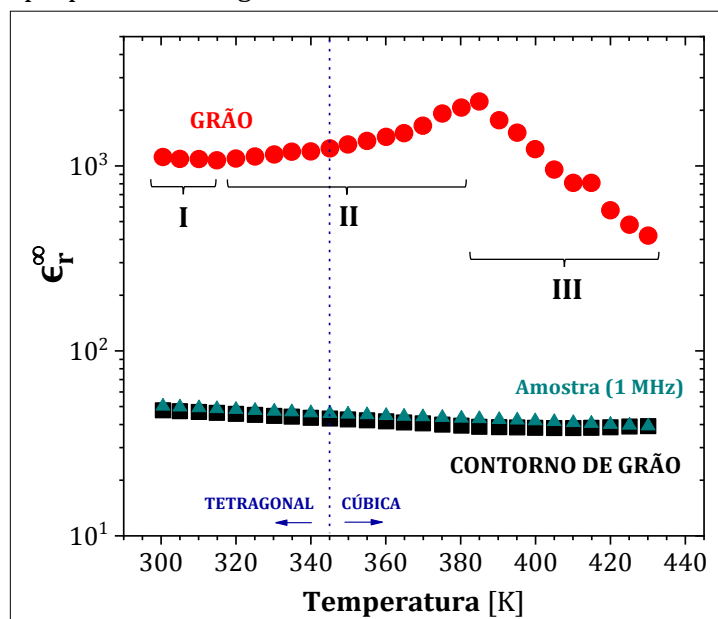
6.3.3 Permissividade

No que diz respeito à permissividade, em função da temperatura (Figura 6.12), alguns pontos chamam a atenção. Nota-se que os grãos possuem permissividades bastante altas, havendo aparentemente três comportamentos com a temperatura, sendo a faixa de temperaturas da região I com permissividades aproximadamente constantes e, na região II, diretamente proporcionais à temperatura. Assim como discutido para a condutividade, essa alteração no perfil da permissividade dos grãos pode estar associada à transição de fases entre as estruturas cúbica e tetragonal.

Os altíssimos valores da permissividade dos grãos, na faixa entre 1000 e 2000, sugerem que o MAPbI₃ pode ser, de fato, ferroelétrico, muito embora nenhum indicativo desse fenômeno tenha sido observado nos demais dados de impedância. Entretanto, é possível que a transição descrita na faixa de temperaturas em cerca de 340K (vide Figura 6.1) corresponde à temperatura de Curie do material. De fato, trata-se de um comportamento típico em materiais ferroelétricos da existência de um pico acentuado da permissividade em temperaturas acima da temperatura de transição de fase [134], como é notado na Figura 6.12 para o MAPbI₃. Ainda, sendo a estrutura cúbica centrossimétrica, então espera-se uma queda abrupta da permissividade após o pico citado, como é de fato observado na região III.

Já os contornos de grão mostram uma permissividade muito inferior à dos grãos, sendo uma das explicações possíveis para essa diferença o fato de que os contornos de grão são intrinsecamente desordenados e, por isso, podem ter anulação de dipolos, levando a menores permissividades.

Figura 6.12 Permissividade infinita dos grãos e contornos de grão do MAPbI₃. Para efeito de comparação, é mostrada a permissividade relativa da amostra de MAPbI₃ em 1 MHz. As regiões marcadas como I, II e III consistem de faixas de temperaturas em que há aparentes diferenças de comportamento das propriedades do grão.



Fonte: autoria própria.

Curiosamente, a permissividade dos contornos diminui com a temperatura. Pela observação da Figura 6.1a, foi mencionado que a permissividade da amostra de MAPbI₃ também diminui com a temperatura. Ainda, na Figura 6.6, destacou-se que as permissividades em altas frequências tendem à faixa entre 40 e 50, sendo que o valor em 1 MHz é inversamente proporcional à temperatura. Essas observações levam à conclusão de que a permissividade da amostra de MAPbI₃ estudada, também, é dominada pelos contornos de grão conforme mostrado na própria Figura 6.11. Matematicamente, de acordo com o modelo utilizado, isso pode ser justificado pela permissividade relativa em altas frequências, ϵ_r^∞ , da amostra obtida pelo circuito equivalente (vide demonstração no Anexo V), dada por

$$\epsilon_r^\infty = \frac{\epsilon_{GB}^\infty \epsilon_G^\infty}{\epsilon_{GB}^\infty + \epsilon_G^\infty}$$

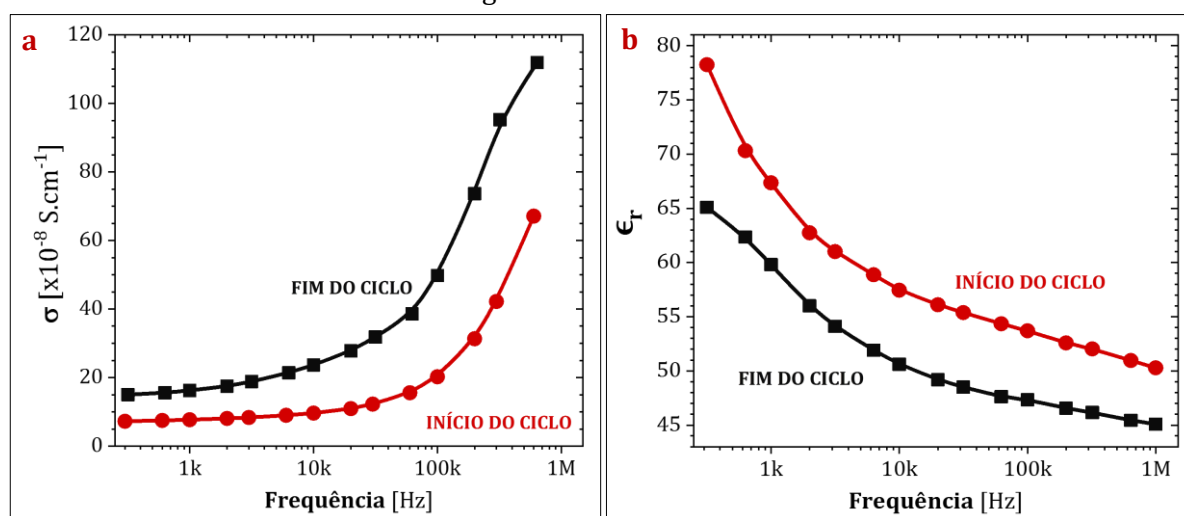
Dessa equação fica claro que, sendo a permissividade infinita do grão muito maior que a do contorno de grão, como é o presente caso, a permissividade da amostra tenderá para a própria permissividade do contorno de grão. Assim, o motivo pelo qual a permissividade da amostra de MAPbI₃ se deve apenas à permissividade dos contornos de grão é o mesmo no qual um circuito, contendo dois capacitores em série, terá uma capacitância menor do que a menor capacitância em questão.

Uma das explicações para o fato de que nenhum sinal de um comportamento ferroelétrico do MAPbI₃ tenha sido constatado nos estudos por impedância da amostra como um todo pode ser decorrente das baixas condutividades e permissividades dos contornos de grão, que parecem mascarar os efeitos dos grãos nas propriedades da amostra. Além disso, apresenta-se assim uma outra abordagem que corrobora com a hipótese feita na Seção 6.2.2 de que a variação da permissividade do MAPbI₃ com a frequência decorre da relaxação da polarização interfacial nos contornos de grão.

6.3.4 Efeito do histórico térmico

Com base nas discussões feitas até esse momento, estudou-se qualitativamente o efeito do histórico térmico na condutividade e na permissividade dos grãos e contornos de grão do MAPbI₃. Para tanto, obteve-se dados de impedância da amostra utilizada, em 300K, antes e após o aquecimento até 430K. Os resultados são apresentados na Figura 6.13.

Figura 6.13 Curvas da condutividade (esquerda) e da permissividade relativa (direita) em 300K em função da frequência, na faixa entre 300 Hz e 1 MHz, antes e depois de um ciclo de aquecimento e resfriamento até 430K. As linhas são guia-olhos.



Fonte: autoria própria.

Em termos da Figura 6.13a, há, claramente, um aumento da condutividade na amostra após o fim do ciclo térmico em toda faixa de frequências, o que sugere que parte dos defeitos formados em altas temperaturas é preservada após o resfriamento, resultando em maior concentração de portadores de carga disponíveis para a condução. Em baixas frequências, esse aumento é pequeno, indicando que os contornos de grão devem ser pouco alterados. No entanto, em altas frequências, nota-se um grande aumento

da condutividade, sugerindo que os grãos se tornam bem mais condutores após o ciclo térmico. Isto é compatível com a hipótese de preservação dos defeitos criados durante o aquecimento. Esses resultados corroboram com aqueles mostrados na Figura 6.5.

Já na Figura 6.13b, observa-se um efeito contrário. Após o fim do ciclo térmico, a amostra apresenta uma queda da permissividade. Baseando-se na ideia de que as permissividades e condutividades são propriedades concorrentes entre si, então era de se esperar que o aumento da condutividade resultasse na diminuição da permissividade, o que é de fato a constatação experimental.

Porém, tendo sido atribuído que a permissividade do MAPbI_3 se deve às propriedades dos contornos de grão, mais estudos devem ser feitos a fim de se compreender os fenômenos físicos envolvidos nas modificações dos contornos de grão, provocadas pelo ciclo térmico, que justificam essa queda observada em toda faixa de frequências. Evidentemente, pelos resultados encontrados, não é possível fazer suposições sobre o efeito do ciclo térmico na permissividade dos grãos.

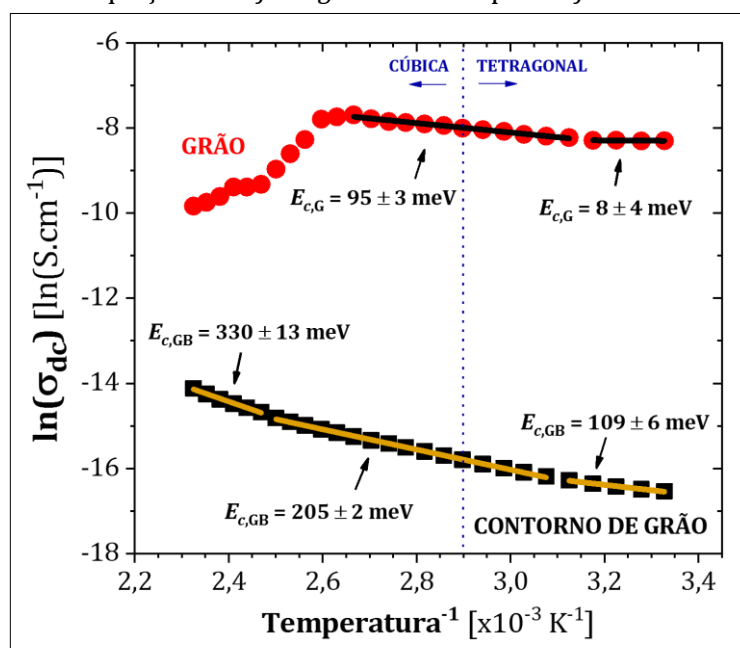
6.3.5 Energias de ativação

O último estudo acerca das propriedades dos grãos e dos contornos de grão do MAPbI_3 reside na compreensão das energias de ativação para a migração de seus portadores de carga. Os resultados são mostrados na Figura 6.14. Nota-se a existência de comportamentos distintos nos contornos de grão, com energias de ativação relativamente diferentes entre si. Com base nos valores apresentados na Tabela 3.2, é possível que os processos encontrados sejam relacionados à migração do ânion I⁻. Entretanto, por falta de resultados complementares, não se pode afirmar que estes processos estão mesmo associados à mesma espécie, participando de diferentes processos com energias distintas, ou se cada uma das energias de ativação está relacionada às diferentes espécies iônicas presentes no MAPbI_3 .

Nos grãos, nota-se que as energias de ativação determinadas são inferiores às daquelas dos contornos de grão. Há claramente um processo essencialmente independente da temperatura, que talvez seja atribuído à condução eletrônica por conta da baixíssima energia de ativação, o que é corroborado por resultados apresentados na literatura [73], inclusive no que diz respeito à faixa em que esse processo é observado, dominando a condutividade para temperaturas abaixo de aproximadamente 315K. Assim, é possível que a discussão feita sobre a independência da condutividade nos grãos na região I das

Figuras 6.11 e 6.12 também possa ser associada à migração de elétrons e buracos. Já o processo de maior energia nos grãos pode ser devido ao transporte de íons I⁻ pelos mesmos motivos dados para os contornos de grão. Por fim, em temperaturas acima de 380K, correspondente à região III das demais curvas, nota-se a queda da condutividade citada anteriormente, cuja explicação física deva ser investigada em maiores detalhes.

Figura 6.14 Logaritmo natural da condutividade estática em função do recíproco da temperatura para os grãos e contornos de grão do MAPbI₃. As retas são os *fittings* lineares, usados para determinação das energias de ativação para a condução (E_c) mostradas. As incertezas foram calculadas com base nas equações dos *fittings* fornecidas pelo *software*.



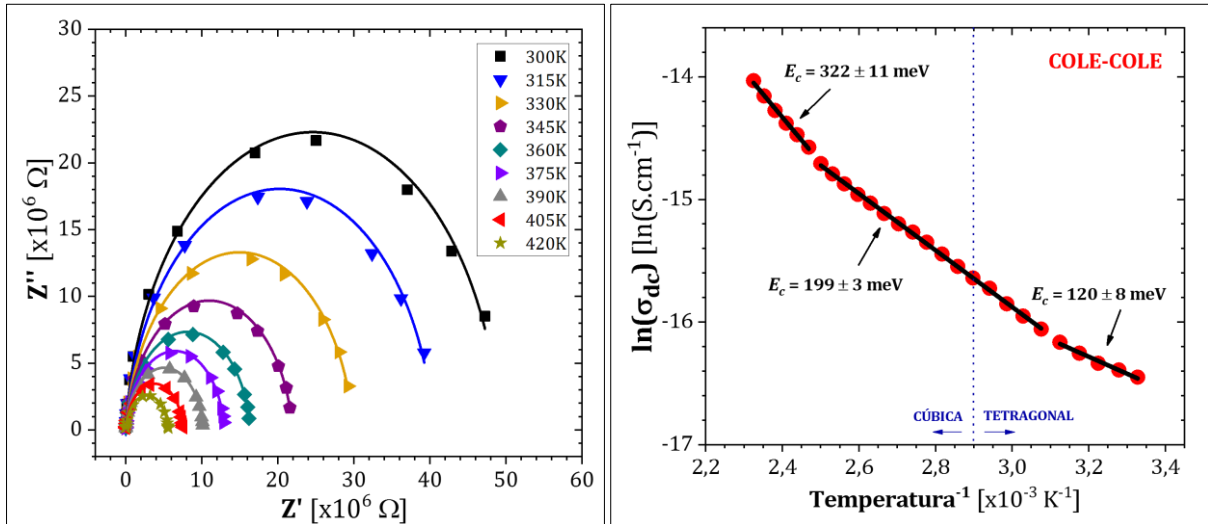
Fonte: autoria própria.

Comparou-se essas energias de ativação com aquelas obtidas para a amostra como um todo. Para tanto, utilizou-se os modelos de Cole-Cole e Jonscher, nos quais as respostas da condutividade com a frequência, em diferentes temperaturas, são determinadas considerando a amostra sem distinção entre grãos e contornos de grão. Uma breve discussão desses modelos e os parâmetros dos *fittings* obtidos pela aplicação dos mesmos são apresentados no Anexo VI. Nas Figuras 6.15 e 6.16 são mostrados os respectivos *fittings* obtidos e as energias de ativação da amostra com base nesses modelos.

Conforme pode ser notado, as energias de ativação determinadas com esses modelos mostram um comportamento essencialmente igual aos das energias de ativação obtidas para os contornos de grão, em que se notam três processos distintos. Além disso, parecem coincidir tanto as faixas de temperaturas desses processos quanto os valores das

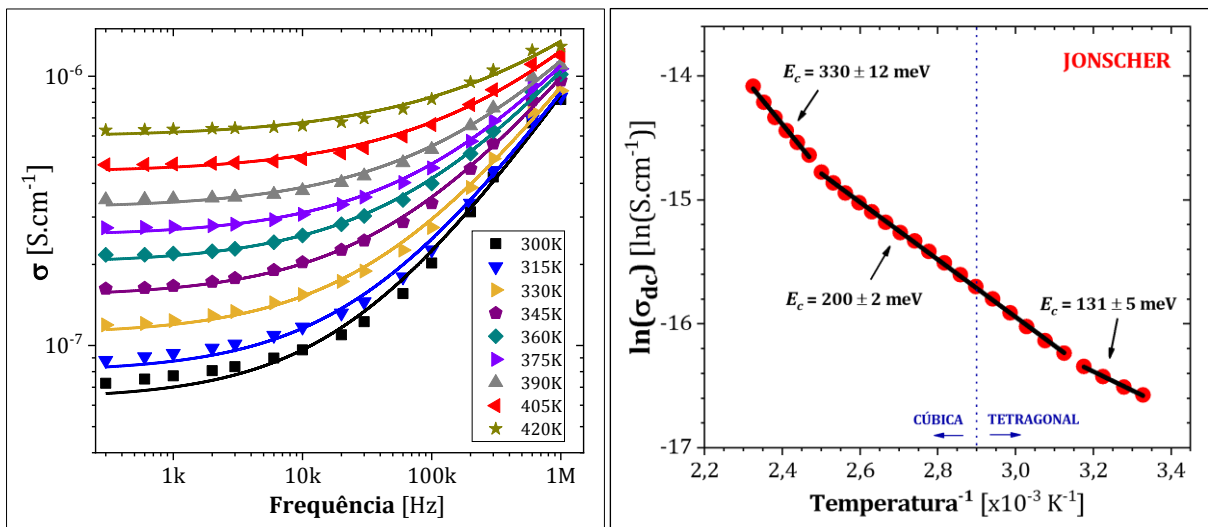
energias de ativação em si. Assim, pode-se concluir que as energias de ativação da amostra correspondem às próprias energias de ativação dos contornos de grão.

Figura 6.15 À esquerda, pontos experimentais do *plot* de Nyquist da impedância e linhas dos *fittings* Cole-Cole em frequências na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. À direita, pontos do logaritmo natural da condutividade dc em função da temperatura do MAPbI₃ extraídos dos *fittings* Cole-Cole. As retas são os *fittings* lineares, usados para determinação das energias de ativação para a condução (E_c) mostradas. As incertezas foram calculadas com base nas equações dos *fittings* fornecidas pelo *software*.



Fonte: autoria própria.

Figura 6.16 À esquerda, pontos experimentais da condutividade e linhas dos *fittings* Jonscher em frequências na faixa de 300 Hz a 1 MHz em temperaturas selecionadas do MAPbI₃. Dados extraídos das curvas de aquecimento. À direita, pontos do logaritmo natural da condutividade dc em função da temperatura do MAPbI₃ extraídos dos *fittings* Jonscher. As retas são os *fittings* lineares, usados para determinação das energias de ativação para a condução (E_c) mostradas. As incertezas foram calculadas com base nas equações dos *fittings* fornecidas pelo *software*.



Fonte: autoria própria.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A obtenção de filmes finos densos e uniformes de MAPbI₃ não foi possível com as condições de síntese empregadas. Entretanto, os resultados mostram que o uso de soluções precursoras de DMSO depositadas sobre platina, maiores tempos e/ou temperaturas de secagem e o aumento da taxa de remoção do solvente durante o *spin-coating* favorecem a produção de filmes finos mais densos e uniformes, além de serem menos sujeitos à precipitação de PbI₂ e à degradação por umidade. Por sua vez, a síntese de pastilhas densas a partir da prensagem de um pó de MAPbI₃ tetragonal foi bem-sucedida usando-se menores tempos e temperaturas de sinterização. Altas temperaturas e/ou tempos de sinterização favorecem a formação de poros e de PbI₂.

Em termos da caracterização elétrica do MAPbI₃, evidenciou-se uma histerese entre o aquecimento e o resfriamento nos comportamentos da permissividade, impedância e do módulo elétrico. Essas propriedades elétricas se mostraram bastante sensíveis à temperatura e às frequências da tensão aplicada. Ainda, foram observadas alterações dessas propriedades elétricas associadas às transições de fase, cujas temperaturas em que ocorrem se mostraram independentes da frequência da tensão.

O circuito equivalente, sugerido para modelagem da amostra de MAPbI₃ estudada, permitiu o *fitting* preciso dos dados experimentais do módulo elétrico e da impedância em função da frequência da tensão. Foi possível calcular as propriedades elétricas dos grãos e dos contornos de grão e distinguir suas influências sobre o comportamento da permissividade e da condutividade. Notoriamente, a permissividade do MAPbI₃ é dominada pela permissividade dos contornos de grão em altas frequências, enquanto a condutividade é comandada pelos contornos de grão, sobretudo, em baixas frequências, sendo que, em altas frequências, a influência dos grãos passa a ser mais relevante. Os grãos têm permissividades e condutividades muito superiores às dos contornos, em que aparentemente as energias de ativação para condução são mais elevadas. Por fim, as energias de ativação observadas para o MAPbI₃ também parecem ser controladas pelas energias de ativação dos contornos de grão.

Para trabalhos futuros, sugere-se implementar o modelo proposto para estudar uma faixa maior de frequências, que permita visualizar os efeitos dos grãos e contornos de grão em um intervalo maior de temperaturas. Também, utilizá-lo em sistemas do MAPbI₃ e outras perovskitas, variando-se as proporções estequiométricas dos componentes e, assim, separar os efeitos dos demais constituintes presentes.

8 REFERÊNCIAS

- [1] SMITH, M. D.; CRACE, E. J.; JAFFE, A.; KARUNADASA H. I. The diversity of layered halide perovskites. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v.48, p. 1–26, 2018.
- [2] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; Y. SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- [3] LEE, M.M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T.N.; SNAITH, H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, n. 6107, p. 643–647, 2012.
- [4] KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; LEE, K.-B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; YUM, J.-H.; MOSER, J.E.; GRATZEL, M.; PARK, N.-G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Sci. Rep.**, v. 2, n. 591, 2012.
- [5] TROUGHTON, J.; HOOPER, K.; WATSON, T. M. Humidity resistant fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells and modules. **Nano Energy**, v. 39, p.60–68, 2017.
- [6] CHATTERJEE, S.; PAL, A.J. Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 6, n. 9, p. 3793–3823, 2018.
- [7] HOEFLER, S.F.; TRIMMEL, G.; RATH, T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. **Monatsh. Chem.**, v. 148, n. 5, p. 795–826, 2017.
- [8] ALI, R.; HOU, G.-J.; ZHU, Z.-G.; YAN, Q.-B.; ZHENG. Q.-R.; SU, G. Predicted lead-free perovskites for solar cells. **Chem. Mater.**, v. 30, n. 3, p.718–728, 2018.
- [9] BI, F.; MARKOV, S.; WANG, R.; KWOK, Y.-H.; ZHOU, W.; LIU, L.; ZHENG, X.; CHEN, G.-H.; YAM, C.-Y. Enhanced photovoltaic properties induced by ferroelectric domain structures in organometallic halide perovskites. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 21 p.11151–11158, 2017.
- [10] MIYASAKA, T. Lead halide perovskites in thin film photovoltaics: background and perspectives. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 91, n. 7, p. 1058–1068, 2018.
- [11] AZPIROZ, J. M.; MOSCONI, E.; BISQUERT, J.; DE ANGELIS, F. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 7, p. 2118–2127, 2015.

- [12] HARUYAMA, J.; SODEYAMA, K.; HAN, L.; TATEYAMA, Y. First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 2, p. 10048–10051, 2015.
- [13] MELONI, S.; MOEHL, T.; TRESS, W.; FRANCKEVIIUS, M.; SALIBA, M.; LEE, Y. H.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; SZAKEERUDDIN, S. M.; ROTH LISBERGER, U.; GRAETZEL; Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells, **Nat. Commun.**, v. 7, n. 10334, 2016.
- [14] DELUGAS, P.; CADDEO, C.; FILIPPETTI, A.; MATTONI, A. Thermally activated point defect diffusion in methylammonium lead trihalide: anisotropic and ultrahigh mobility of iodine, **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, n. 13, p. 2356–2361, 2016.
- [15] EAMES, C.; FROST, J. M.; BARNES, P. R. F.; O'REGAN, B. C.; WALSH, A.; ISLAM, M. S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, **Nat. Commun.**, v. 6, n. 7497, 2015.
- [16] ANUSCA, I.; BALCIUNAS, S.; GEMEINER, P.; SVIRSKAS, S.; SANLIALP, M.; LACKNER, G.; FETTKENHAUER, C.; BELOVICKIS, J.; SAMULIONIS, V.; IVANOV, M.; DKHIL, B.; BANYS, J.; SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C. Dielectric response: answer to many questions in the methylammonium lead halide solar cell absorbers. **Adv. Energy Mater.**, v. 7, n. 19, p.1–12, 2017.
- [17] GOVINDA, S.; KORE, B. P.; BOKDAM, M.; MAHALE, P.; KUMAR, A.; PAL, S.; BHATTACHARYYA, B.; LAHNSTEINER, J.; KRESSE, G.; FRANCHINI, C.; PANDEY, A.; SARMA, D. D. Behavior of methylammonium dipoles in MAPbX_3 (X = Br and I). **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 8, n. 17, p. 4113–4121, 2017.
- [18] KIM, H. D.; OHKITA, H.; BENTEN, H.; ITO, S. Photovoltaic performance of perovskite solar cells with different grain sizes. **Adv. Mater.**, v. 28, n. 5, p. 917–922, 2016.
- [19] BRIVIO, F.; FROST, J. M.; SKELTON, J. M.; JACKSON, A. J.; WEBER, O. J.; WELLER, M. T.; GOÑI, A. R.; LEGUY, A. M. A.; BARNES, P. R. F.; WALSH, A. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. **Phys. Rev. B**, v. 92, n. 144308, p. 1–9, 2015.
- [20] JOHANSSON, M.; LEMMENS, P. **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**, John Wiley & Sons, 2007. 3064 p.

- [21] LI, C. H.; LU, X. G.; DING, W. Z.; FENG, L. M.; GAO, Y. H.; GUO, Z. G. Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites. **Acta Crystallogr. B**, v. 64, n. 6, p. 702–707, 2008.
- [22] GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nat. Photonics**, v. 8, p. 506–514, 2014.
- [23] TSAI, H. H.; NIE, W. Y.; BLANCON, J. C.; TOUMPOS, C. C. S.; ASADPOUR, R.; HARUTYUNYAN, B.; NEUKIRCH, A. J.; VERDUZCO, R.; CROCHET, J. J.; TRETIAK, S.; PEDESSEAU, L.; EVEN, J.; ALAM, M. A.; GUPTA, G.; LOU, J.; AJAYAN, P. M.; BEDZYK, M. J.; KANATZIDIS, M. G.; MOHITE, A. D. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. **Nature**, v. 536, n. 7616, p. 312–316, 2016.
- [24] YU, Y.; ZHANG D. D.; YANG, P. D. Ruddlesden–Popper phase in two-dimensional inorganic halide perovskites: a plausible model and the supporting observations. **Nano Lett.**, v. 17, n. 9, p. 5489–5494, 2017.
- [25] TRAVIS, W.; GLOVER, E. N. K.; BRONSTEIN, H.; SCANLON D. O.; PALGRAVE R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. **Chem. Sci.**, v. 7, p. 4548–4556, 2016.
- [26] QUARTI, C.; MOSCONI, E.; BALL, J. M.; D'INNOCENZO, V.; TAO, C.; PATHAK, S.; SNAITH, H. J.; PETROZZA, A.; DE ANGELIS, F. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 1, p. 155–163, 2016.
- [27] ONODA-YAMAMURO, N.; YAMAMURO, O.; MATSUO, T.; SUGA, H. p-T phase relations of $CH_3NH_3PbX_3$, ($X = Cl, Br, I$) crystals. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 53, n. 2, p. 277–281, 1992.
- [28] WELLER, M. T.; WEBER, O. J.; HENRY, P. F.; DI PUMPO, A. M.; HANSEN, T. C. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. **Chem. Commun.**, v. 51, n. 20, p. 4180–4183, 2015.
- [29] FROST, J. M.; WALSH, A. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? **Acc. Chem. Res.**, v. 49, n. 3, p. 528–535, 2016.
- [30] BAIKIE, T.; FANG, Y.; KADRO, J. M.; SCHREYER, M. K.; WEI, F.; MHAISALKAR, S. G.; GRAETZEL, M.; WHITE, T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 18, p. 5628–5641, 2013.

- [31] OKU, T. Crystal structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and related perovskite compounds used for solar cells. In: KOSYACHENKO, L. A. **Solar Cells: New approaches and reviews**. IntechOpen, 2015, v. 1, 3rd chapter.
- [32] WELLER, M. T.; WEBER, O. J.; FROST, J. M.; WALSH, A. Cubic perovskite structure of black formamidinium lead iodide, $\alpha\text{-}[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$, at 298K. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 16, 3209–3212, 2015.
- [33] FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; WALSH, A. Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells. **APL Mater.**, v. 2, n. 8, p. 081506-(1–10), 2014.
- [34] POGLITSCH, A.; WEBER, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 87, n. 11, p. 6373–6378, 1987.
- [35] ONODA-YAMAMURO, N.; MATSUO, T.; SUGA, H. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II). **J. Phys. Chem. Solids**, v 51, n. 12, p. 1383–1395, 1990.
- [36] WALSH, A.; SCANLON, D. O.; CHEN, S.; GONG, X. G.; WEI, S.-H. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, n. 6, p. 1791–1794, 2015.
- [37] DENG, Y.; PENG, E.; SHAO, Y.; XIAO, Z.; DONG, Q.; HUANG, J. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 5, p. 1544–1550, 2015.
- [38] WANG, Q.; SHAO, Y.; DONG, Q.; XIAO, A.; YUAN, Y.; HUANG, J. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 7, p. 2359–2365, 2014.
- [39] LEE, M. M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T. N.; SNAITH, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, n. 6107, p. 643–647, 2012.
- [40] BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, n. 7458, p. 316–319, 2013.

- [41] WU, Y.; ISLAM, A.; YANG, X.; QIN, C.; LIU, J.; ZHANG, K.; PENG W.; HAN, L. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 9, p. 2934–2938, 2014.
- [42] HEO, J. H.; IM, S. H.; NOH, J. H.; MANDAL T.N.; LIM, C.S.; CHANG, J.A.; LEE, Y. H.; KIM, H. J.; SARKAR, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; SEOK, S. I. Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. **Nat. Photonics**, v. 7, p. 486–491, 2013.
- [43] LABAN, W. A.; ETGAR, L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 6, n. 11, 3249–3253, 2013.
- [44] IM, J.-H.; KIM, H.-S.; PARK, N.-G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **APL Mater.**, v. 2, n.8, p. 081510-(1–8), 2014.
- [45] HONG, K.; LE, Q. V.; KIM, S. Y.; JANG, H. W. Low-dimensional halide perovskites: review and issues. **J. Mater. Chem. C**, v. 6, n. 9, p. 2189–2209, 2018.
- [46] MANSER, J. S.; SAIDAMINOV, M. I.; CHRISTIANS, J. A.; BAKR, O. M.; KAMAT, P. V. Making and breaking of lead halide perovskites. **Acc. Chem. Res.**, v. 49, n. 2, p. 330–338, 2016.
- [47] JUNG, M.; JI, S.-G.; KIM, G.; SEOK, S. I. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 48, n. 7, p. 2011–2038, 2019.
- [48] GUO, Y.; SHOYAMA, K.; SATO, W.; MATSUO, Y.; INOUE, K.; HARANO, K.; LIU, C.; TANAKA, H.; NAKAMURA, E. Chemical pathways connecting lead(II) iodide and perovskite via polymeric plumbate(II) fiber. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 50, p. 15907–15914, 2015.
- [49] RONG, Y.; TANG, Z.; ZHAO, Y.; ZHONG, X.; VENKATESAN, S.; GRAHAM, H.; PATTON, M.; JING, Y.; GULOY A. M.; YAO, Y. Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells. **Nanoscale**, v. 7, n. 24, p. 10595–10599, 2015
- [50] XIAO, M.; HUANG, F.; HUANG, W.; DKHISSI, Y.; ZHU, Y.; ETHERIDGE, J.; GRAY-WEALE, A.; BACH, U.; CHENG, Y.-B.; SPICCIA, L. A Fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. **Angew. Chem.**, v. 126, n. 37, p. 10056–10061, 2014.

- [51] COHEN, B.-E.; AHARON, S.; DYMSHITS A.; ETGAR, L. Impact of antisolvent treatment on carrier density in efficient hole-conductor-free perovskite-based solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 1, p. 142–147, 2016.
- [52] SAKAI, N.; PATHAK, S.; CHEN, H.-W.; HAGHIGHIRAD, A. A.; STRANKS, S. D.; MIYASAKA, T.; SNAITH, H. J. The mechanism of toluene-assisted crystallization of organic–inorganic perovskites for highly efficient solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 12, p. 4464–4471, 2016.
- [53] WANG, Y.; WU, J.; ZHANG, P.; LIU, D.; ZHANG, T.; JI, L.; GU, X.; CHEN, Z. D.; LI, S. Stitching triple cation perovskite by a mixed anti-solvent process for high performance perovskite solar cells. **Nano Energy** v. 39, p. 616–625, 2017.
- [54] YU, Y.; YANG, S.; LEI, L.; CAO, Q.; SHAO, J.; ZHANG S.; LIU, Y. Ultrasoft perovskite film via mixed anti-solvent strategy with improved efficiency. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 9, n. 4, p. 3667–3676, 2017.
- [55] CAO, X.; ZHI, L.; LI, Y.; FANG, F.; CUI, X.; CI, L.; DING K.; WEI, J. Fabrication of perovskite films with large columnar grains via solvent-mediated ostwald ripening for efficient inverted perovskite solar cells. **ACS Appl. Energy Mater.**, v. 1, n. 2, p. 868–875, 2018.
- [56] JEON, Y.-J.; LEE, S.; KANG, R.; KIM, J.-E.; YEO, J.-S.; LEE, S.-H.; KIM, S.-S.; YUN J.-M.; KIM D.-Y. Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility. **Sci. Rep.**, v. 4, n. 6953, 2014.
- [57] CHOI, Y. C.; LEE, S. W.; KIM, D.-H. Antisolvent-assisted powder engineering for controlled growth of hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. **APL Mater.**, v. 5, n. 026101, 2017.
- [58] SENOCRATE, A.; YANG, T.-Y.; GREGORI, G.; KIM, G. Y.; GRÄTZEL, M.; MAIER, J. Charge carrier chemistry in methylammonium lead iodide. **Solid State Ionics**, v. 321, p. 69–74, 2018.
- [59] STOUMPOS, C.C.; MALLIAKAS, C.D.; KANATZIDIS, M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. **Inorg. Chem.**, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, 2013.

- [60] DONG, Q.; FANG, Y.; SHAO, Y.; MULLIGAN, P.; QIU, J.; CAO, L.; HUANG, J. Solar cells. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. **Science**, v. 347, n. 6225, p. 967–970, 2015.
- [61] SENOCRATE, A.; MOUDRAKOVSKI, I.; KIM, G.Y.; YANG, T.-Y.; GREGORI, G.; GRÄTZEL, M.; MAIER, J. The nature of ion conduction in methylammonium lead iodide: a multimethod approach. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 56, n. 27, p. 7755–7759, 2017.
- [62] YUAN, Y.; WANG, Q.; SHAO, Y.; LU, H.; LI, T.; GRUVERMAN, A.; HUANG, J. Electric-field-driven reversible conversion between methylammonium lead triiodide perovskites and lead iodide at elevated temperatures. **Adv. Energy Mater.**, v. 6, n. 2, p. 1501803-(1–7), 2015.
- [63] YUAN, Y.; CHAE, J.; SHAO, Y.; WANG, Q.; XIAO, Z.; CENTRONE, A.; HUANG, J. Photovoltaic switching mechanism in lateral structure hybrid perovskite solar cells. **Adv. Energy Mater.** v. 5, n. 15, p. 1500615-(1–7), 2015.
- [64] EGGER, D. A.; RAPPE, A. M.; KRONIK, L. Hybrid organic–inorganic perovskites on the move. **Acc. Chem. Res.**, v. 49, n. 3, p. 573–581, 2016.
- [65] YUAN, Y.; HUANG, J. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability. **Acc. Chem. Res.**, v. 49, n. 2, p. 286–293, 2016.
- [66] EGGER, D. A.; KRONIK, L.; RAPPE, A. M. Theory of hydrogen migration in organic–inorganic halide perovskites. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, n. 42, p. 12437–12441, 2015.
- [67] SENOCRATE, A.; MOUDRAKOVSKI, I.; ACARTÜRK, T.; MERKLE, R.; KIM, G. Y.; STARKE, U.; GRÄTZEL, M.; MAIER, J. Slow CH_3NH_3 + diffusion in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ under light measured by solid-state NMR and tracer diffusion, **J. Phys. Chem. C**, v. 122, n. 138, p. 21803–21806, 2018.
- [68] LI, C.; GUERRERO, A.; HUETTNER S.; BISQUERT, J. Unravelling the role of vacancies in lead halide perovskite through electrical switching of photoluminescence. **Nat. Commun.**, v. 9, n. 5113, p. 1–8, 2018.
- [69] BERTOLUZZI, L.; BELISLE, R. A.; BUSH, K. A.; CHEACHAROEN, R.; MCGEHEE M. D.; O'REGAN, B. C. In situ measurement of electric-field screening in hysteresis-free $\text{PTAA/FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{-Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3/\text{C60}$ perovskite solar cells gives an ion mobility of $3 \times$

$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 2 orders of magnitude faster than reported for metal–oxide-contacted. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 140, n. 40, p. 12775–12784, 2018.

[70] YIN, W.-J.; SHI, T.; YAN, Y. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber. **Appl. Phys. Lett.**, v. 104, n. 063903, 2014.

[71] KIM, J.; LEE, S.-H.; LEE, J. H.; HONG, K.-H. The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 5, n. 8, p. 1312–1317, 2014.

[72] FUTSCHER, M. H.; LEE, J. M.; MCGOVERN, L.; MUSCARELLA, L. A.; WANG, T.; HAIDER, M. I.; FAKHARUDDIN, A.; SCHMIDT-MENDE, L.; EHRLER, B. Quantification of ion migration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by transient capacitance measurements. **Mater. Horiz.**, Advance Article, 2019.

[73] HOQUE, M. N. F.; YANG, M.; LI, Z.; ISLAM, N.; PAN, X.; ZHU, K.; FAN, Z. Polarization and dielectric study of methylammonium lead iodide thin film to reveal its nonferroelectric nature under solar cell operating conditions. **ACS Energy Lett.**, v. 1, n. 1, p. 142–149, 2016.

[74] HOQUE, M. N. F.; ISLAM, N.; LI, Z.; REN, G.; ZHU, K.; FAN, Z. Ionic and optical properties of methylammonium lead iodide perovskite across the tetragonal–cubic structural phase transition. **ChemSusChem.**, v. 9, n. 18, p. 1– 8, 2016.

[75] FAN, Z.; XIAO, J.; SUN, K.; CHEN, L.; HU, Y.; OUYANG, J.; ONG, K. P.; ZENG, K.; WANG, J. Ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 7, p. 1155–1161, 2015.

[76] KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. 1st ed., Academic Press, 2004. 579p.

[77] GOVINDA, S.; MAHALE, P.; KORE, B. P.; MUKHERJEE, S.; PAVAN, M. S.; DE, C.; GHARA, S.; SUNDARESAN, A.; PANDEY, A.; GURU ROW, T. N.; SARMA, D. D. Is $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ polar? **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, n. 13, p. 2412–2419, 2016.

[78] WASYLISHEN, R. E.; KNOP, O.; MACDONALD, J. B. Cation rotation in methylammonium lead halides. **Solid State Commun.**, v. 56, n. 7, p. 581– 582, 1985.

[79] BAKULIN, A. A.; SELIG, O.; BAKKER, H. J.; REZUS, Y. L. A.; MÜLLER, C.; GLASER, T.; LOVRINCIC, R.; SUN, Z.; CHEN, Z.; WALSH, A.; FROST, J. M.; JANSEN, T. L. C. Realtime

- observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 18, p. 3663–3669, 2015.
- [80] CHEN, T.; FOLEY, B. J.; IPEK, B.; TYAGI, M.; COPLEY, J. R. D.; BROWN, C. M.; CHOI, J. J.; LEE, S.-H. Rotational dynamics of organic cations in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 46, p. 31278–31286, 2015.
- [81] EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; KATAN, C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 22 p. 11566–11572, 2014.
- [82] MA, J.; WANG, L.-W. Nanoscale charge localization induced by random orientations of organic molecules in hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ **Nano Lett.**, v. 15, n. 1, p. 248–253, 2015.
- [83] ZHU, X. Y.; PODZOROV, V. Charge carriers in hybrid organic–inorganic lead halide perovskites might be protected as large polarons. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 23, p. 4758–4761, 2015.
- [84] FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; BRIVIO, F.; HENDON, C. H.; VAN SCHILFGAARDE, M.; WALSH, A. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. **Nano Lett.**, v. 14, n. 5, p. 2584–2590, 2014.
- [85] YANG, S. Y.; SEIDEL, J.; BYRNES, S. J.; SHAFER, P.; YANG, C.-H.; ROSSELL, Y. P.; CHU, Y.-H.; SCOTT, J. F.; AGER, J. W., III; MARTIN, L. W.; RAMESH, R. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. **Nat. Nanotechnol.**, v. 5, p. 143–147, 2010.
- [86] GUO, H.; LIU, P.; ZHENG, S.; ZENG, S.; LIU, N.; HONG, S.; Re-entrant relaxor ferroelectricity of methylammonium lead iodide. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 12, p. 1603–1606, 2016.
- [87] RÖHM, H.; LEONHARD, T.; HOFFMANN, M. J.; COLSMANN, A. Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films. **Energy Environ. Sci.**, v. 10, n. 4, p. 950–955, 2017.
- [88] SHERKAR, T. S.; KOSTER, L. J. A. Can ferroelectric polarization explain the high performance of hybrid halide perovskite solar cells? **Phys.Chem.Chem.Phys.**, v. 18, n. 1, p. 331–338, 2016.

- [89] KUTES, Y.; YE, L.; ZHOU, Y.; PANG, S.; HUEY B. D.; PADTURE, N. P. Direct observation of ferroelectric domains in solution-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 5, n. 19, p. 3335–3339, 2014.
- [90] STROPPIA, A.; QUARTI, C.; DE ANGELIS, F.; PICOZZI, S. Ferroelectric polarization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a detailed study based on density functional theory and symmetry mode analysis. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 12, p. 2223–2231, 2015.
- [91] GARTEN, L. M.; MOORE, D. T.; NANAYAKKARA, S. U.; DWARAKNATH, S.; SCHULZ, P.; WANDS, J.; ROCKETT, A.; NEWELL, B.; PERSSON, K. A.; TROLIER-MCKINSTRY, S.; GINLEY, D. S. The existence and impact of persistent ferroelectric domains in MAPbI_3 . **Sci. Adv.**, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2019.
- [92] ALVAR, M. S.; KUMAR, M.; BLOM, P. W. M.; WETZELAER, G.-J. A. H.; ASADI, K. Absence of ferroelectricity in methylammonium lead iodide perovskite. **AIP Advances**, v. 7, n. 095110, 2017.
- [93] LONG, R.; LIU, J.; PREZHDO, O. V. Unravelling the effects of grain boundary and chemical doping on electron–hole recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite by time-domain atomistic simulation. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 11, p. 3884–3890, 2016.
- [94] YUN, J. S.; SEIDEL, J.; KIM, J.; SOUFIANI, A. M.; HUANG, S.; LAU, J.; JEON, N. J.; SEOK, S. I.; GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A. Critical role of grain boundaries for ion migration in formamidinium and methylammonium lead halide perovskite solar cells. **Adv. Energy Mater.**, v. 6, n. 13, p. 1600330-(1–8), 2016.
- [95] HARRIS, D.; WATSON, G.; PARKER, S. Vacancy migration at the $\{410\}/[001]$ symmetric tilt grain boundary of MgO : An atomistic simulation study. **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 11477, 1997.
- [96] HARDING, J. H.; ATKINSON, K. J.; GRIMES, R. W. Experiment and theory of diffusion in alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 4, p. 554–559, 2003.
- [97] NAVICKAS, E.; HUBER, T. M.; CHEN, Y.; HETABA, W.; HOLZLECHNER, G.; RUPP, G.; STÖGER-POLLACH, M.; FRIEDBACHER, G.; HUTTER, H.; YILDIZ, B. Fast oxygen exchange and diffusion kinetics of grain boundaries in Sr-doped LaMnO_3 thin films **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 12, p. 7659–7669, 2015.

- [98] CARDENAS-DAW, C.; SIMON T.; STOLARCZYK, J. K.; FELDMANN, J. Migration of constituent protons in hybrid organic–inorganic perovskite triggers intrinsic doping. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, n. 46, p. 16462–16465, 2017.
- [99] LEGUY, A. M. A.; HU, Y.; CAMPOY-QUILES, M.; ALONSO, M. I.; WEBER, O. J.; AZARHOOSH, P.; VAN SCHILFGAARDE, M.; WELLER, M. T.; BEIN, T.; NELSON, J.; DOCAMPO, P.; BARNES, P. R. F. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells. **Chem. Mater.**, v. 27, n. 9, p. 3397–3407, 2015.
- [100] GUO, X. R.; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. **Prog. Mater. Sci.**, v. 51, n. 2, p. 151–210, 2006.
- [101] KJØLSETH, C.; FJELD, H.; PRYTZ, Ø.; DAHL, P. I.; ESTOURNÈS, C.; HAUGSRUD, R.; NORBY, T. Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 5-7, p. 268–275, 2010.
- [102] AVILA-PAREDES, H. J.; KIM, S. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 35-36, p. 3075–3080, 2006.
- [103] SHAO, Y.; FANG, Y.; LI, T.; WANG, Q.; DONG, Q.; DENG, Y.; YUAN, Y.; WEI, H.; WANG, M.; GRUVERMAN, A.; SHIELD, J.; HUANG, J. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. **Energ. Environ. Sci.**, v. 9, n. 5, p. 1752–1759, 2016.
- [104] SENANAYAK, S. P.; YANG, B.; THOMAS, T. H.; GIESBRECHT, N.; HUANG, W.; GANN, E.; NAIR, B.; GOEDEL, K.; GUHA, S.; MOYA, X.; MCNEILL, C. R.; DOCAMPO, P.; SADHANALA, A.; FRIEND, R. H.; SIRRINGHAUS, H. Understanding charge transport in lead iodide perovskite thin-film field-effect transistors. **Sci. Adv.**, v. 3, n. 1: e1601935, 2017.
- [105] NIE, W.; TSAI, H.; ASADPOUR, R.; BLANCON, J.-C.; NEUKIRCH, A. J.; GUPTA, G.; CROCHET, J. J.; CHHOWALLA, M.; TRETIAK, S.; ALAM, M. A.; WANG, H.-L.; MOHITE, A. D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. **Science**, v. 347, n. 6221, p. 522–525, 2015.
- [106] XIAO, Z.; DONG, Q.; BI, C.; SHAO, Y.; YUAN, Y.; HUANG, J. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement. **Adv. Mater.**, v. 26, n. 37, p. 6503–6509, 2014.

- [107] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy**: theory, experiment and applications. 3rd ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2018. 528p.
- [108] CONTRERAS-BERNALA, L.; RAMOS-TERRÓNA, S.; RIQUELME, A.; BOIX, P. P.; IDÍGORAS, J.; MORA-SERÓ, I.; ANTA, J. A. Impedance analysis of perovskite solar cells: a case study. **J. Mater. Chem. A**, v. 7, n. 19, p. 12191-12200, 2019.
- [109] GUO, X.; MCCLEESE, C.; KOLODZIEJ, C.; SAMIA, A. C. S.; ZHAO, Y.; BURDA C. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI₃ perovskite. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 9, p. 3806–3813, 2016.
- [110] YANG, F.; KAMARUDIN, M. A.; KAPIL, G.; HIROTANI, D.; ZHANG, P.; NG, C. H.; MA, T.; HAYASE, S. Magnesium-doped MAPbI₃ perovskite layers for enhanced photovoltaic performance in humid air atmosphere. **ACS Appl. Mater. Interf.**, v. 10, n. 29, p. 24543 – 24548, 2018.
- [111] SAIDAMINOV, M. I.; ABDELHADY, A. L.; MURALI, B.; ALAROUSU, E.; BURLAKOV, V. M.; PENG, W.; DURSUN, I.; WANG, L.; HE, Y.; MACULAN, G.; GORIELY, A.; WU, T.; MOHAMMED, O. F.; BAKR, O.M. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. **Nature Comm.**, v. 6, n. 7586, 2015.
- [112] LAPPALAINEN, J.; LANTTO, V.; FRANTTI, J.; HILTUNEN, J. X-ray diffraction and Raman investigations of thickness dependent stress effects on Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, n. 25, p. 252901, 2006.
- [113] WANG, L.; MCCLEESE, C.; KOVALSKY, A.; ZHAO, Y.; BURDA, C. Femtosecond time resolved transient absorption spectroscopy of CH₃NH₃PbI₃ perovskite films: evidence for passivation effect of PbI₂. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, n. 35, p. 12205–12208, 2014.
- [114] AHN, N.; SON D.-Y.; JANG, I.-H.; KANG, S. M.; CHOI, M.; PARK N.-G. Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead(II) iodide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 27, p. 8696–8699, 2015.
- [115] ZHANG, H.; WANG, Y.; WANG, H.; MA, M.; DONG, S.; XU, Q. Influence of drying temperature on morphology of MAPbI₃ thin films and the performance of solar cells. **J. Alloys Compd.**, v. 773, p. 511–518, 2019.

- [116] LEE, J.-W.; KIM, H.-S.; PARK, N.-G. Lewis acid-base adduct approach for high efficiency perovskite solar cells. **Acc. Chem. Res.**, v. 49, n. 2, p. 311–319, 2016.
- [117] JUAREZ-PEREZ, E. J.; ONO, L. K.; URIARTE, I.; COCINERO, E. J.; QI, Y. Degradation mechanism and relative stability of methylammonium halide based perovskites analyzed on the basis of acid-base theory. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 11, n. 13, p. 12586–12593, 2019.
- [118] JUAREZ-PEREZ, E. J.; HAWASH, Z.; RAGA, S. R.; ONO, L. K.; QI, Y. Thermal degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite into NH_3 and CH_3I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 11, p. 3406–3410, 2016.
- [119] KUMAR, G. R.; SAVARIRAJ, A. D.; KARTHICK, S. N.; SELVAM, S.; BALAMURALITHARAN, B.; KIM, H.-J.; VISWANATHAN, K. K.; VIJAYKUMAR, M.; PRABAKAR, K. Phase transition kinetics and surface binding states of methylammonium lead iodide perovskite. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 10, p. 7284–7292, 2016.
- [120] SWAINSON, I. P.; HAMMOND, R. P.; SOULLIÈRE, C.; KNOP, O.; MASSA, W. Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, $\text{CH}_3\text{ND}_3\text{PbBr}_3$. **J. Solid State Chem.**, v. 176, n. 1, p. 97–104, 2003.
- [121] LAHNSTEINER, J.; KRESSE, G.; KUMAR, A.; SARMA, D. D.; FRANCHINI, C.; BOKDAM, M. Room-temperature dynamic correlation between methylammonium molecules in lead-iodine based perovskites: An ab initio molecular dynamics perspective. **Phys. Rev. B**, v. 94, n. 214114, 2016.
- [122] LIN, Q.; ARMIN, A.; NAGIRI, R. C. R.; BURN, P. L.; MEREDITH, P. Electro-optics of perovskite solar cells. **Nat. Photonics**, v. 9, p. 106–112, 2015.
- [123] LABRAM, J. G.; FABINI, D. H.; PERRY, E. E.; LEHNER, A. J.; WANG, H.; GLAUDELL, A. M.; WU, G.; EVANS, H.; BUCK, D.; COTTA, R.; ECHEGOYEN, L.; WUDL, F.; SESHARDI, R.; CHABINUS, M. L. Temperature-dependent polarization in field-effect transport and photovoltaic measurements of methylammonium lead iodide. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 18, p. 3565–3571, 2015.
- [124] JUAREZ-PEREZ, E. J.; SANCHEZ, R. S.; BADIA, L.; GARCIA-BELMONTE, G.; KANG, Y. S.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J. Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 5, n. 13, p. 2390–2394, 2014.

- [125] DYRE, J. C. Universal low temperature AC conductivity of macroscopically disordered nonmetals. **Phys. Rev. B.**, v. 48, n. 17, p. 12511–12526, 1993.
- [126] KNOP, O.; WASYLISHEN, R. E.; WHITE, M. A.; CAMERON, T. S.; OORT, M. J. M. V. Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation. **Can. J. Chem.**, v. 68, n. 3, p. 412–422, 1990.
- [127] LÉTOUBLON, A.; PAOFAI, S.; RUFFLÉ, B.; BOURGES, P.; HEHLEN, B.; MICHEL, T.; ECOLIVET, C.; DURAND, O.; CORDIER, S.; KATAN, C.; EVEN, J. Elastic constants, optical phonons, and molecular relaxations in the high temperature plastic phase of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ hybrid perovskite. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, n. 19, p. 3776–3784, 2016.
- [128] SELIG, O.; SADHANALA, A.; MÜLLER, C.; LOVRINCIC, R.; CHEN, Z.; REZUS, Y. L. A.; FROST, J. M.; JANSEN, T. L. C.; BAKULIN, A. A. Organic cation rotation and immobilization in pure and mixed methylammonium lead-halide perovskites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, n. 11, p. 4068–4074, 2017.
- [129] JONSCHER, A. K. Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. **J. Mater. Sci.**, v. 13, n. 3, p. 553–562, 1978.
- [130] MILOT, R. L.; EPERON, G. E.; SNAITH, H. J.; JOHNSTON, M. B.; HERZ, L. M. Temperature-dependent charge-carrier dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. **Adv. Funct. Mater.**, v. 25, n. 39, p. 6218–6227, 2015.
- [131] ZHANG, H.; QIAO, X.; SHEN, Y.; MOEHL, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M.; WANG, M. Photovoltaic behaviour of lead methylammonium triiodide perovskite solar cells down to 80 K. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 22, p. 11762–11767, 2015.
- [132] FOLEY, B. J.; MARLOWE, D. L.; SUN, K.; SAIDI, W. A.; SCUDIERO, L.; GUPTA, M. C.; CHOI, J. J. Temperature dependent energy levels of methylammonium lead iodide perovskite. **Appl. Phys. Lett.**, v. 106, n. 243904, 2015.
- [133] DITTRICH, T.; AWINO, C.; PRAJONGTAT, P.; RECH, B.; LUX-STEINER, M. C. Temperature dependence of the band gap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ stabilized with PMMA: a modulated surface photovoltage study. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 42 p. 23968–23972, 2015.

[134] CHIANG, Y-T.; BIRNIE P.B.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics**: principles for ceramic science and engineering. 1^a ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 544p.

ANEXO I: Relações entre G e B e os formalismos Z^* , ϵ_r^* e M^*

Lembrando-se da relação

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

segue que,

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

Logo, isolando-se $(Z'^2 + Z''^2)$, resulta-se em

$$Z'B = Z''G \rightarrow Z' = \frac{Z''G}{B}$$

que, ao ser substituído em $Z'' = B(Z'^2 + Z''^2)$, leva-se à

$$Z'' = B \left(\frac{Z''^2 G^2}{B^2} + Z''^2 \right) = B \left(\frac{Z''^2 G^2 + Z''^2 B^2}{B^2} \right) = \frac{Z''^2 G^2 + Z''^2 B^2}{B}$$

Portanto, a impedância complexa Z'' do grão e do contorno de grão são obtidas por

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

Fazendo-se um procedimento análogo, tal que

$$Z'B = Z''G \rightarrow Z'' = \frac{Z'B}{G}$$

é substituído em $Z' = G(Z'^2 + Z''^2)$, que conduz à

$$Z' = G \left(\frac{Z'^2 B^2}{G^2} + Z'^2 \right) = G \left(\frac{Z'^2 B^2 + Z'^2 G^2}{G^2} \right) = \frac{Z'^2 B^2 + Z'^2 G^2}{G}$$

Portanto, as impedâncias reais Z' do grão e do contorno de grão são obtidas por

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

Já para as permissividades, deve-se lembrar que a capacitância é dada por

$$C^* = \frac{1}{i\omega Z^*}$$

Sendo que a admitância é o recíproco da impedância, então

$$Y^* = i\omega C^* = i\omega \frac{\epsilon^* a}{d} \rightarrow \epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r^* = \frac{d}{i\omega a} Y^* = \frac{-id}{\omega a} (G + iB) \rightarrow \epsilon_r^* = \frac{Bd}{\omega \epsilon_0 a} - i \frac{Gd}{\omega \epsilon_0 a}$$

Portanto, as componentes real e imaginária das permissividades relativas do grão e do contorno de grão podem ser obtidas por

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

Para o módulo elétrico, deve-se lembrar que $M^* = \omega C_0 Z'' + i\omega C_0 Z'$, que, ao substituir as relações entre as impedâncias e G e B obtidas anteriormente, obtém-se que os módulos real e imaginário do grão e do contorno de grão podem ser obtidos por

$$M' = \omega C_0 \left(\frac{G}{B^2 + G^2} \right) \quad \text{e} \quad M'' = \omega C_0 \left(\frac{B}{B^2 + G^2} \right)$$

ANEXO II: Dedução das relações entre os formalismos

I.1 Determinação das impedâncias

No formalismo de números complexos, considerando uma tensão alternada de frequência angular ω , tem-se que, para o circuito relativo ao grão, a impedância equivalente Z_G é

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{1}{Z_{R_G}} + \frac{1}{Z_{C_G}}$$

em que $Z_G = Z'_G - iZ''_G$ e Z_{R_G} e Z_{C_G} são as reatâncias do resistor e do capacitor dos grãos, respectivamente. Dado que

$$Z_{R_G} = R_G \quad \text{e} \quad Z_{C_G} = \frac{1}{i\omega C_G}$$

no qual R_G e C_G são a resistência e capacitância do grão, então, substituindo-se,

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{1}{R_G} + i\omega C_G = \frac{1 + i\omega C_G R_G}{R_G} \rightarrow Z_G = \frac{R_G}{1 + i\omega C_G R_G}$$

Multiplicando-se pelo complexo conjugado, obtém-se

$$Z_G = \frac{R_G}{1 + i\omega C_G R_G} \left(\frac{1 - i\omega C_G R_G}{1 - i\omega C_G R_G} \right) = \frac{R_G - i\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$$

da qual, separando-se as partes real e imaginária, tem-se

$$Z_G = \frac{R_G}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2} - i \frac{\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$$

Portanto, as componentes real e imaginária da impedância do circuito relativo ao grão são, respectivamente,

$$Z'_G = \frac{R_G}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2} \quad \text{e} \quad Z''_G = \frac{\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$$

Tomando as mesmas condições anteriores, tem-se que, para o circuito relativo ao contorno de grão, a impedância equivalente Z_{GB} é

$$\frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{Z_{R_{GB}}} + \frac{1}{Z_{C_{GB}}} + \frac{1}{Z_{CPE}}$$

tal que $Z_{GB} = Z'_{GB} - iZ''_{GB}$, sendo $Z_{R_{GB}}$ e $Z_{C_{GB}}$, respectivamente, as reatâncias do resistor e do capacitor dos contornos de grão, dadas por

$$Z_{R_{GB}} = R_{GB} \quad \text{e} \quad Z_{C_{GB}} = \frac{1}{i\omega C_{GB}}$$

no qual R_{GB} e C_{GB} são a resistência e capacitância do contorno de grão. Por sua vez, a impedância do elemento CPE, Z_{CPE} , pode ser tomada como

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n}$$

em que A e n são constantes experimentais, usualmente dependentes da temperatura. Daí, substituindo-se, tem-se que

$$\frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A(i\omega)^n = \frac{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(i\omega)^n}{R_{GB}}$$

Ou seja, tomando-se o recíproco,

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(i\omega)^n} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + (i^n)R_{GB}A\omega^n}$$

Valendo-se da relação para um número n real,

$$i^n = \exp\left(\frac{i\pi n}{2}\right) = \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

então, substituindo-se, tem-se que

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \left[\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]}$$

Fazendo-se as distributivas,

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + iR_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)}$$

e, então, rearranjando-se, segue que

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right] + i \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]}$$

Daí, multiplicando-se pelo complexo conjugado, obtém-se

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB} \left(\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right] - i \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right] \right)}{\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2 + \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2}$$

$$Z_{GB} = \frac{\left[R_{GB} + R_{GB}^2 A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right] - i \left[\omega C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2 + \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2}$$

da qual, separando-se as partes real e imaginária, tem-se

$$Z_{GB} = \frac{\left[R_{GB} + R_{GB}^2 A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2 + \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2}$$

$$- i \frac{\left[\omega C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{GB}A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2 + \left[\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]^2}$$

Portanto, as componentes real e imaginária da impedância do circuito relativo ao contorno de grão são, respectivamente,

$$Z'_{GB} = \frac{[R_{GB} + R_{GB}^2 A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]}{[1 + R_{GB} A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]^2 + [\omega C_{GB} R_{GB} + R_{GB} A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]^2}$$

$$Z''_{GB} = \frac{[\omega C_{GB} R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]}{[1 + R_{GB} A \omega^n \cos(\frac{\pi n}{2})]^2 + [\omega C_{GB} R_{GB} + R_{GB} A \omega^n \sin(\frac{\pi n}{2})]^2}$$

I.2 Determinação das admitâncias

Define-se como admitância a relação dada por

$$Y^* = \frac{1}{Z^*}$$

sendo $Y^* = Y' + iY''$. Usualmente, Y' é chamado de condutância (G), enquanto Y'' é chamado de susceptância (B). Substituindo-se $Z^* = Z' - iZ''$, segue que

$$Y^* = \frac{1}{Z' - iZ''}$$

Multiplicando-se pelo complexo conjugado, tem-se

$$Y^* = \frac{1}{Z' - iZ''} \frac{(Z' + iZ'')}{(Z' + iZ'')} = \frac{Z' + iZ''}{Z'^2 + Z''^2}$$

da qual, separando-se as partes real e imaginária, obtém-se

$$Y^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} + i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$$

Portanto, a condutância e a susceptância do grão (G_G, B_G) e do contorno de grão (G_{GB}, B_{GB}) são, respectivamente

$$G_G = \frac{Z'_G}{Z_G'^2 + Z_G''^2} \quad \text{e} \quad B_G = \frac{Z''_G}{Z_G'^2 + Z_G''^2}$$

$$G_{GB} = \frac{Z'_{GB}}{Z_{GB}'^2 + Z_{GB}''^2} \quad \text{e} \quad B_{GB} = \frac{Z''_{GB}}{Z_{GB}'^2 + Z_{GB}''^2}$$

I.3 Determinação das permissividades e dos módulos elétricos

Para uma tensão dada por $V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$, a capacitância C^* é dada por

$$q^*(t) = C^* V(t)$$

em que $q^*(t)$ é a carga complexa acumulada no capacitor. Derivando-se em relação tempo, obtém-se que

$$\frac{dq^*(t)}{dt} = C^* \frac{dV(t)}{dt} = C^* \frac{d[V_0 \exp(i\omega t)]}{dt} = C^* i\omega V_0 \exp(i\omega t) = C^* i\omega V(t)$$

Sendo que a derivada da carga em função do tempo é a corrente $I(t)$, então

$$I(t) = C^* i\omega V(t) \rightarrow C^* = \frac{I(t)}{i\omega V(t)} = \frac{1}{i\omega Z^*} = \frac{1}{i\omega(Z' - iZ'')} = \frac{-i}{\omega(Z' - iZ'')}$$

Multiplicando-se pelo complexo conjugado,

$$C^* = \frac{-i}{\omega(Z' - iZ'')} \frac{(Z' + iZ'')}{(Z' + iZ'')} = \frac{-iZ' + Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} = \frac{Z'' - iZ'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}$$

Separando-se as partes real e imaginária, tem-se

$$C^* = \frac{Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} - i \frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}$$

Para um capacitor plano de placas paralelas, sabe-se que a capacitância é

$$C^* = \frac{\epsilon^* a}{d}$$

em que a é área das placas, d a distância entre as placas e $\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r^* = \epsilon_0(\epsilon_r' - i\epsilon_r'')$, é a permissividade elétrica do meio, na qual ϵ_0 e ϵ_r^* são as a permissividade do vácuo e a relativa. Logo, substituindo-se na equação da capacitância,

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon^* a}{d} &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r^* a}{d} = \frac{Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} - i \frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \\ \epsilon_r^* &= \frac{Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \frac{d}{\epsilon_0 a} - i \frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \frac{d}{\epsilon_0 a} \end{aligned}$$

Portanto, as permissividades do grão, ϵ_G , e do contorno de grão, ϵ_{GB} são,

$$\begin{aligned} \epsilon_G &= \frac{Z_G''}{\omega(Z_G'^2 + Z_G''^2)} \frac{1}{C_0} - i \frac{Z_G'}{\omega(Z_G'^2 + Z_G''^2)} \frac{1}{C_0} \\ \epsilon_{GB} &= \frac{Z_{GB}''}{\omega(Z_{GB}'^2 + Z_{GB}''^2)} \frac{1}{C_0} - i \frac{Z_{GB}'}{\omega(Z_{GB}'^2 + Z_{GB}''^2)} \frac{1}{C_0} \end{aligned}$$

em que $C_0 = \epsilon_0 a / d$ é a capacitância do vácuo.

Por sua vez, o módulo elétrico $M^* = M' + iM''$ é definido como

$$M^* = \frac{1}{\epsilon_r^*}$$

Rearranjando-se a equação da permissividade,

$$C^* = \frac{\epsilon^* a}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r^* a}{d} = \epsilon_r^* \frac{\epsilon_0 a}{d} = \epsilon_r^* C_0 \rightarrow \epsilon_r^* = \frac{C^*}{C_0}$$

Substituindo-se na equação do módulo, tem-se que

$$M^* = \frac{C_0}{C^*}$$

Lembrando-se da relação entre C^* e Z^* , obtém-se que

$$M^* = C_0 i\omega Z^* = C_0 i\omega(Z' - iZ'')$$

da qual, separando-se as partes real e imaginária, determina-se que

$$M^* = \omega C_0 Z'' + i\omega C_0 Z'$$

Portanto, os módulos elétricos do grão, M_G , e do contorno de grão, M_{GB} , são

$$M_G = \omega C_0 Z''_G + i\omega C_0 Z'_G$$

$$M_{GB} = \omega C_0 Z''_{GB} + i\omega C_0 Z'_{GB}$$

ANEXO III: Permissividades dos grãos e dos contornos de grão

Relembrando que, para o circuito relativo ao grão, a impedância equivalente Z_G é

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{1}{Z_{R_G}} + \frac{1}{Z_{C_G}}$$

segue que a admitância do grão, Y_G , é dada por

$$Y_G = Y_{R_G} + Y_{C_G}$$

em que $Y_G = Y'_G + iY''_G$ e Y_{R_G} e Y_{C_G} são as admitâncias do resistor e do capacitor, respectivamente. Dado que

$$Y_{R_G} = \frac{1}{R_G} \quad \text{e} \quad Y_{C_G} = i\omega C_G$$

então, substituindo-se,

$$Y_G = \frac{1}{R_G} + i\omega C_G$$

Lembrando que

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{i\omega C_0}{M^*} = i\omega C_0 \epsilon_r^*$$

então

$$i\omega C_0 \epsilon_G = \frac{1}{R_G} + i\omega C_G \rightarrow \epsilon_G = \frac{1}{i\omega C_0 R_G} + \frac{C_G}{C_0} = \frac{C_G}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_G}$$

Ou seja, pela definição $\epsilon_G = \epsilon'_G - i\epsilon''_G$, então obtém-se que

$$\epsilon'_G = \frac{C_G}{C_0}$$

$$\epsilon''_G = \frac{1}{\omega C_0 R_G}$$

Por sua vez, tem-se que, para o circuito relativo ao contorno de grão, a impedância equivalente Z_{GB} é

$$\frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{Z_{R_{GB}}} + \frac{1}{Z_{C_{GB}}} + \frac{1}{Z_{CPE}}$$

para a qual a admitância do contorno de grão, Y_{GB} , é dada por

$$Y_{GB} = Y_{R_{GB}} + Y_{C_{GB}} + Y_{CPE}$$

em que $Y_{GB} = Y'_{GB} + iY''_{GB}$ e $Y_{R_{GB}}$, $Y_{C_{GB}}$ e Y_{CPE} são as admitâncias do resistor, do capacitor e do elemento CPE dos contornos de grão, respectivamente. Dado que

$$Y_{R_{GB}} = \frac{1}{R_{GB}}, \quad Y_{C_{GB}} = i\omega C_G \quad \text{e} \quad Y_{CPE} = A(i\omega)^n$$

então, substituindo-se,

$$Y_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A(i\omega)^n$$

Lembrando-se da relação para um número n real,

$$i^n = \exp\left(\frac{i\pi n}{2}\right) = \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

segue que

$$Y_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A\omega^n \left[\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]$$

$$Y_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + A\omega^n i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

Daí, sendo $Y^* = i\omega C_0 \epsilon_r^*$, então

$$i\omega C_0 \epsilon_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + A\omega^n i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

$$\epsilon_{GB} = \frac{1}{i\omega C_0 R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{C_0} + \frac{A\omega^n}{i\omega C_0} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \frac{A\omega^n}{i\omega C_0} i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

$$\epsilon_{GB} = -i \frac{1}{\omega C_0 R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{C_0} - i \frac{A\omega^{n-1}}{C_0} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \frac{A\omega^{n-1}}{C_0} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

$$\epsilon_{GB} = \frac{C_{GB}}{C_0} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right) - i \left[\frac{1}{\omega C_0 R_{GB}} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]$$

Ou seja, pela definição $\epsilon_{GB} = \epsilon'_{GB} - i\epsilon''_{GB}$, então obtém-se que

$$\epsilon'_{GB} = \frac{C_{GB}}{C_0} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

$$\epsilon''_{GB} = \frac{1}{\omega C_0 R_{GB}} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

ANEXO IV: Parâmetros dos *fittings* do modelo

Para a obtenção dos parâmetros a serem usados nos cálculos, partiu-se do *fitting* dos pontos de M'' em função da frequência para as várias temperaturas, procurando-se os valores que resultassem em um maior coeficiente de correlação de Pearson (R^2). Iniciou-se pelos dados de M'' por ser o termo em que os efeitos dos grãos e dos contornos de grão são mais distinguíveis entre si. Daí, realizou-se os *fittings* dos pontos dos termos M' , Z' e Z'' baseando-se nos valores iniciais de M'' , sendo fixos, para todos os casos, os valores de A , n , R_G e f_G , ou seja, buscou-se os *fittings* com maior R^2 variando-se apenas os parâmetros do contorno de grão, ou seja, R_{GB} e C_{GB} . Os dados abaixo foram aqueles que levaram à maior correlação entre as curvas e os dados experimentais.

PARÂMETRO	300K	305K	310K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	1,522.10 ⁻¹¹	1,844.10 ⁻¹¹	2,432.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	5,353.10 ⁷	5,103.10 ⁷	4,797.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,194.10 ⁻¹²	1,181.10 ⁻¹²	1,171.10 ⁻¹²
n	0,5944	0,5805	0,5605
R_G [Ω]	1,421.10 ⁴	1,429.10 ⁴	1,405.10 ⁴
f_G [Hz]	4,002.10 ⁵	4,080.10 ⁵	4,153.10 ⁵
R^2	0,99997	0,99998	0,99998

PARÂMETRO	315K	320K	325K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	3,044.10 ⁻¹¹	3,598.10 ⁻¹¹	4,389.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	4,485.10 ⁷	4,133.10 ⁷	3,776.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,157.10 ⁻¹²	1,144.10 ⁻¹²	1,129.10 ⁻¹²
n	0,5454	0,5370	0,5263
R_G [Ω]	1,408.10 ⁴	1,322.10 ⁴	1,280.10 ⁴
f_G [Hz]	4,211.10 ⁵	4,384.10 ⁵	4,415.10 ⁵
R^2	0,99998	0,99998	0,99998

PARÂMETRO	330K	335K	340K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	5,522.10 ⁻¹¹	6,616.10 ⁻¹¹	7,472.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	3,425.10 ⁷	3,116.10 ⁷	2,820.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,115.10 ⁻¹²	1,104.10 ⁻¹²	1,089.10 ⁻¹²
n	0,5140	0,5051	0,5010
R_G [Ω]	1,225.10 ⁴	1,142.10 ⁴	1,096.10 ⁴
f_G [Hz]	4,498.10 ⁵	4,665.10 ⁵	4,842.10 ⁵
R^2	0,99998	0,99998	0,99998

PARÂMETRO	345K	350K	355K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	8,360.10 ⁻¹¹	8,169.10 ⁻¹¹	8,260.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	2,557.10 ⁷	2,320.10 ⁷	2,104.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,078.10 ⁻¹²	1,066.10 ⁻¹²	1,055.10 ⁻¹²
n	0,4961	0,5014	0,5031
R_G [Ω]	1,058.10 ⁴	9,942.10 ³	9,608.10 ³
f_G [Hz]	4,833.10 ⁵	4,893.10 ⁵	4,846.10 ⁵
R^2	0,99998	0,99997	0,99997

PARÂMETRO	360K	365K	370K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	7,320.10 ⁻¹¹	6,285.10 ⁻¹¹	5,188.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	1,907.10 ⁷	1,743.10 ⁷	1,620.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,042.10 ⁻¹²	1,027.10 ⁻¹²	1,016.10 ⁻¹²
n	0,5151	0,5290	0,5458
R_G [Ω]	9,285.10 ³	9,059.10 ³	8,500.10 ³
f_G [Hz]	4,767.10 ⁵	4,668.10 ⁵	4,534.10 ⁵
R^2	0,99997	0,99997	0,99996

PARÂMETRO	375K	380K	385K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	3,890.10 ⁻¹¹	3,164.10 ⁻¹¹	2,620.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	1,479.10 ⁷	1,350.10 ⁷	1,250.10 ⁷
C_{GB} [F]	1,000.10 ⁻¹²	9,865.10 ⁻¹³	9,739.10 ⁻¹³
n	0,5712	0,5895	0,6065
R_G [Ω]	7,759.10 ³	8,124.10 ³	8,569.10 ³
f_G [Hz]	4,266.10 ⁵	3,786.10 ⁵	3,329.10 ⁵
R^2	0,99996	0,99996	0,99996

PARÂMETRO	390K	395K	400K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	2,550.10 ⁻¹¹	2,289.10 ⁻¹¹	2,018.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	1,143.10 ⁷	1,049.10 ⁷	9,584.10 ⁶
C_{GB} [F]	9,694.10 ⁻¹³	9,652.10 ⁻¹³	9,606.10 ⁻¹³
n	0,6073	0,6160	0,6255
R_G [Ω]	1,383.10 ⁴	1,932.10 ⁴	2,770.10 ⁴
f_G [Hz]	2,603.10 ⁵	2,177.10 ⁵	1,863.10 ⁵
R^2	0,99996	0,99996	0,99996

PARÂMETRO	405K	410K	415K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	1,801.10 ⁻¹¹	2,124.10 ⁻¹¹	2,542.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	8,328.10 ⁶	7,534.10 ⁶	6,854.10 ⁶
C_{GB} [F]	9,588.10 ⁻¹³	9,588.10 ⁻¹³	9,618.10 ⁻¹³
n	0,6340	0,6170	0,5987
R_G [Ω]	3,957.10 ⁴	4,215.10 ⁴	4,640.10 ⁴
f_G [Hz]	1,680.10 ⁵	1,862.10 ⁵	1,980.10 ⁵
R^2	0,99996	0,99996	0,99996

PARÂMETRO	420K	425K	430K
A [S.Hz ⁻ⁿ]	3,358.10 ⁻¹¹	4,362.10 ⁻¹¹	5,336.10 ⁻¹¹
R_{GB} [Ω]	6,165.10 ⁶	5,442.10 ⁶	4,780.10 ⁶
C_{GB} [F]	9,675.10 ⁻¹³	9,759.10 ⁻¹³	9,808.10 ⁻¹³
n	0,5704	0,5432	0,5208
R_G [Ω]	5,273.10 ⁴	6,050.10 ⁴	6,604.10 ⁴
f_G [Hz]	2,095.10 ⁵	2,185.10 ⁵	2,290.10 ⁵
R^2	0,99996	0,99996	0,99996

ANEXO V: Condutividade e permissividade do modelo

V.1 Condutividade

Considerando o circuito proposto para descrição da amostra, sabe-se que, excluindo-se a contribuição do elemento CPE (*), a impedância do circuito é

$$Z^* = Z_G + Z_{GB} = \frac{1}{Y_G} + \frac{1}{Y_{GB}}$$

então segue que

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{\frac{1}{Y_G} + \frac{1}{Y_{GB}}} = \frac{1}{\frac{Y_G + Y_{GB}}{Y_G Y_{GB}}} = \frac{Y_G Y_{GB}}{Y_G + Y_{GB}}$$

Substituindo as relações

$$Y_G = \frac{1}{Z_G} = \frac{1}{R_G} + i\omega C_G \quad \text{e} \quad Y_{GB} = \frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}$$

obtem-se

$$Y^* = \frac{\left(\frac{1}{R_G} + i\omega C_G\right)\left(\frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}\right)}{\left(\frac{1}{R_G} + i\omega C_G\right) + \left(\frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}\right)} = \frac{\left(\frac{1}{R_G} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_G C_{GB}\right) + i\omega \left(\frac{C_G}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_G}\right)}{\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}}\right) + i\omega(C_G + C_{GB})}$$

Da qual, multiplicando-se pelo complexo conjugado, segue que

$$Y^* = \frac{\left[\left(\frac{1}{R_G} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_G C_{GB}\right) + i\omega \left(\frac{C_G}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_G}\right)\right] \left[\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}}\right) - i\omega(C_G + C_{GB})\right]}{\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}}\right)^2 + \omega^2(C_G + C_{GB})^2}$$

Tomando apenas os produtos com resultados reais, determina-se a condutância,

$$G = \frac{\left(\frac{1}{R_G} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_G C_{GB}\right)\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}}\right) + \omega^2(C_G + C_{GB})\left(\frac{C_G}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_G}\right)}{\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}}\right)^2 + \omega^2(C_G + C_{GB})^2}$$

Relembrando-se das relações

$$C = \epsilon'_r C_0 = \epsilon'_r \epsilon_0 \frac{a}{d}, \quad R = \frac{\rho d}{a} = \frac{d}{\sigma a} \quad \text{e} \quad \sigma = \frac{Gd}{a}$$

então, após algumas simplificações, chega-se a

$$\sigma = \frac{(\sigma_G \sigma_{GB} - \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_G^\infty \epsilon_{GB}^\infty)(\sigma_G + \sigma_{GB}) + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^\infty + \epsilon_{GB}^\infty)(\sigma_{GB} \epsilon_G^\infty + \sigma_G \epsilon_{GB}^\infty)}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^\infty + \epsilon_{GB}^\infty)^2}$$

em que σ_G , σ_{GB} e ϵ_G^∞ , ϵ_{GB}^∞ são as condutividades dc e as permissividades infinitas do grão e do contorno de grão, respectivamente. Rearranjando essa equação, segue que

$$\sigma = \frac{(\sigma_G \sigma_{GB}^2 + \sigma_G^2 \sigma_{GB}) + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB} + \epsilon_{GB}^{\infty 2} \sigma_G)}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

No limite de baixas frequências, isto é, para $\omega \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \sigma_{dc}$ e a expressão se torna

$$\sigma_{dc} = \frac{(\sigma_G \sigma_{GB}^2 + \sigma_G^2 \sigma_{GB})}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2} = \frac{\sigma_G \sigma_{GB} (\sigma_G + \sigma_{GB})}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2}$$

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_G \sigma_{GB}}{\sigma_G + \sigma_{GB}}$$

Por sua vez, no limite de altas frequências, isto é, para $\omega \rightarrow \infty$, $\sigma \rightarrow \sigma_{\infty}$ e se obtém

$$\sigma_{\infty} = \frac{\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB} + \epsilon_{GB}^{\infty 2} \sigma_G}{(\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

V.2 Permissividade

Da expressão final de Y^* segue que, tomando os produtos com resultados no plano complexo, determina-se a susceptância,

$$B = \frac{-\omega \left(\frac{1}{R_G} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_G C_{GB} \right) (C_G + C_{GB}) + \omega^2 \left(\frac{C_G}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_G} \right) (C_G + C_{GB})}{\left(\frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_{GB}} \right)^2 + \omega^2 (C_G + C_{GB})^2}$$

Sendo $\epsilon'_r = B / \omega C_0$, obtém-se, após algumas simplificações, que

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon_0 (\sigma_G + \sigma_{GB}) (\sigma_{GB} \epsilon_G^{\infty} + \sigma_G \epsilon_{GB}^{\infty}) - (\sigma_G \sigma_{GB} - \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_G^{\infty} \epsilon_{GB}^{\infty}) (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

Rearrajando-se essa expressão, resulta-se em

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon_G^{\infty} \sigma_{GB}^2 + \epsilon_{GB}^{\infty} \sigma_G^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_G^{\infty} \epsilon_{GB}^{\infty} (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2}$$

Assim, no limite de altas frequências e ignorando-se a contribuição do elemento CPE, a permissividade relativa infinita da amostra tem a forma

$$\epsilon_r^{\infty} = \frac{\epsilon_{GB}^{\infty} \epsilon_G^{\infty}}{\epsilon_{GB}^{\infty} + \epsilon_G^{\infty}}$$

*** A expressão para a condutividade incluindo o elemento CPE tem a forma**

$$\sigma = \frac{\omega^n A' \left[\frac{(\sigma_G \sigma_{GB}^2 + \sigma_G^2 \sigma_{GB}) + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB} + \epsilon_{GB}^{\infty 2} \sigma_G) + (2\sigma_G \sigma_{GB}^2 + \sigma_G^2 \sigma_{GB}) \cos \theta + \omega \epsilon_0 (\epsilon_G^{\infty} \sigma_{GB}^2 \sin \theta + \epsilon_G^{\infty} \sigma_G \sigma_{GB} + 2\epsilon_{GB}^{\infty} \sigma_G \sigma_{GB} \sin \theta - \epsilon_G^{\infty} \sigma_{GB}^2 \cos \theta - \epsilon_G^{\infty} \sigma_G \sigma_{GB} \cos \theta) + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty 2} \sigma_{GB}) + \omega^n A' (\sigma_G \sigma_{GB}^2) + \omega^{n+1} A' \epsilon_0 \epsilon_G^{\infty} \sigma_{GB}^2 (1 + \sin \theta) \cos \theta}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2 + \omega^n A' [\sigma_{GB} (\sigma_G + \sigma_{GB}) \cos \theta + 2\omega \epsilon_0 (\sigma_{GB} \epsilon_G^{\infty} + \sigma_G \epsilon_{GB}^{\infty}) \sin \theta + \omega \epsilon_0 A' (\sigma_{GB}^2)]} \right]}{(\sigma_G + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_G^{\infty} + \epsilon_{GB}^{\infty})^2 + \omega^n A' [\sigma_{GB} (\sigma_G + \sigma_{GB}) \cos \theta + 2\omega \epsilon_0 (\sigma_{GB} \epsilon_G^{\infty} + \sigma_G \epsilon_{GB}^{\infty}) \sin \theta + \omega \epsilon_0 A' (\sigma_{GB}^2)]}$$

sendo $A' = Aa/d$. Optou-se por usar a forma na ausência do CPE pois essa expressão não fornece nenhum benefício imediato para a compreensão física do sistema. O mesmo vale para a permissividade.

ANEXO VI: *Fittings* Cole-Cole e Jonscher da amostra

VI.1 Modelo de Cole-Cole

Nesse modelo, admite-se que a amostra pode ser tratada como uma associação em paralelo entre um resistor de resistência R_{CC} , que representa a resistência da amostra, e um elemento CPE, que está associado à parte capacitiva da amostra. Neste caso, a impedância complexa do circuito tem a forma dada por

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

em que b é o coeficiente de Cole-Cole, um parâmetro empírico, no intervalo entre 0 e 1, que reflete a existência de uma distribuição de tempos de relaxação na amostra estudada. Rearranjando essa equação, obtém-se

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

Daí, chamando $\theta = b\pi/2$ e multiplicando-se pelo complexo conjugado, segue que

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

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

Separando-se as partes real e imaginária, para $Z^* = Z' - iZ''$ resulta-se em

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

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

Dividindo Z'' por Z' ,

$$\frac{Z''}{Z'} = \frac{R_{CC}(\omega\tau)^b \operatorname{sen}\theta}{R_{CC} + R_{CC}(\omega\tau)^b \cos\theta}$$

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

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

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

e substituindo-se em Z'' , resulta

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

$$1 + 2\cos\theta \left[\frac{Z''}{Z'\sin\theta - Z''\cos\theta} \right] + \left[\frac{Z''}{Z'\sin\theta - Z''\cos\theta} \right]^2 = \frac{R_{CC}\sin\theta}{Z'\sin\theta - Z''\cos\theta}$$

Multiplicando ambos lados da equação por $[Z'\sin\theta - Z''\cos\theta]^2$,

$$[Z'\sin\theta - Z''\cos\theta]^2 + 2\cos\theta Z''[Z'\sin\theta - Z''\cos\theta] + Z''^2 = R_{CC}\sin\theta[Z'\sin\theta - Z''\cos\theta]$$

Realizando-se as operações quadráticas e distributivas,

$$\begin{aligned} Z'^2[\sin\theta]^2 - 2Z''Z'[\cos\theta\sin\theta] + Z''^2[\cos\theta]^2 + 2Z''Z'[\cos\theta\sin\theta] - 2Z''^2[\cos\theta]^2 + Z''^2 \\ = R_{CC}Z'[\sin\theta]^2 - R_{CC}Z''[\sin\theta\cos\theta] \end{aligned}$$

e cancelando os termos opostos,

$$Z'^2[\sin\theta]^2 - Z''^2[\cos\theta]^2 + Z''^2 = R_{CC}Z'[\sin\theta]^2 - R_{CC}Z''[\sin\theta\cos\theta]$$

segue que

$$Z''^2(1 - [\cos\theta]^2) + Z'^2[\sin\theta]^2 + R_{CC}Z''[\sin\theta\cos\theta] - R_{CC}Z'[\sin\theta]^2 = 0$$

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

$$Z''^2[\sin\theta]^2 + Z'^2[\sin\theta]^2 + R_{CC}Z''[\sin\theta\cos\theta] - R_{CC}Z'[\sin\theta]^2 = 0$$

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

$$Z''^2 + Z'^2 + R_{CC}Z''[\cotg\theta] - R_{CC}Z' = 0$$

Somando-se $\left[\left(\frac{R_{CC}}{2}\right)\cotg\theta\right]^2 + \left(\frac{R_{CC}}{2}\right)^2$ de ambos os lados da equação e sendo $[\operatorname{cosec}\theta]^2 = 1 + [\cotg\theta]^2$, obtém-se

$$\left[Z'' + \frac{R_{CC}}{2}\cotg\theta\right]^2 + \left[Z' - \frac{R_{CC}}{2}\right]^2 = \left[\frac{R_{CC}}{2}\operatorname{cosec}\theta\right]^2$$

que tem a forma de uma equação de circunferência de raio $\left(\frac{R_{CC}}{2}\right)\operatorname{cosec}\theta$ centrada em $\left[\frac{R_{CC}}{2}, -\left(\frac{R_{CC}}{2}\right)\cotg\theta\right]$. Finalmente, isolando-se Z'' , chega-se à

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

Assim, por meio de um *plot* de Nyquist da impedância, o *fitting* usando essa expressão fornece os valores de R_{CC} e b . Daí, considerando a equação

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{aR_{CC}}$$

calcula-se a condutividade dc da amostra em função da temperatura, com a qual se obtém, pelo *plot* de $\ln\sigma_{dc}$ pelo recíproco da temperatura, as energias de ativação por meio da Equação 4.3. Os parâmetros encontrados pelos *fittings* de Cole-Cole do MAPbI₃ usando o *software* OriginPro 2018 são mostrados abaixo.

PARÂMETRO	300K	305K	310K
R_{CC} [Ω]	4,924.10 ⁷	4,643.10 ⁷	4,397.10 ⁷
b	0,9368	0,9384	0,9337
R ²	0,99377	0,99558	0,99472

PARÂMETRO	315K	320K	325K
R_{CC} [Ω]	4,051.10 ⁷	3,702.10 ⁷	3,327.10 ⁷
b	0,9266	0,9254	0,9289
R ²	0,99258	0,99318	0,99513

PARÂMETRO	330K	335K	340K
R_{CC} [Ω]	2,991.10 ⁷	2,705.10 ⁷	2,383.10 ⁷
b	0,9252	0,9216	0,9335
R ²	0,99488	0,99441	0,96560

PARÂMETRO	345K	350K	355K
R_{CC} [Ω]	2,192.10 ⁷	1,995.10 ⁷	1,804.10 ⁷
b	0,9212	0,9207	0,9244
R ²	0,99476	0,99495	0,99578

PARÂMETRO	360K	365K	370K
R_{CC} [Ω]	1,637.10 ⁷	1,507.10 ⁷	1,408.10 ⁷
b	0,9313	0,9323	0,9360
R ²	0,99650	0,99721	0,99771

PARÂMETRO	375K	380K	385K
R_{CC} [Ω]	1,296.10 ⁷	1,191.10 ⁷	1,109.10 ⁷
b	0,9407	0,9422	0,9428
R ²	0,99818	0,99844	0,99845

PARÂMETRO	390K	395K	400K
R_{CC} [Ω]	1,017.10 ⁷	9,380.10 ⁶	8,623.10 ⁶
b	0,9438	0,9454	0,9437
R ²	0,99844	0,99859	0,99747

PARÂMETRO	405K	410K	415K
R_{CC} [Ω]	7,542.10 ⁶	6,810.10 ⁶	6,202.10 ⁶
b	0,9449	0,9483	0,9489
R ²	0,99778	0,99626	0,99614

PARÂMETRO	420K	425K	430K
R_{CC} [Ω]	5,589.10 ⁶	4,966.10 ⁶	4,383.10 ⁶
b	0,9477	0,9457	0,9475
R ²	0,99562	0,99443	0,99381

VI.2 Modelo de Jonscher

Por sua vez, o modelo Jonscher é de caráter empírico, em que se propõe que a dispersão da condutividade da amostra com a frequência pode ser descrita com a expressão

$$\sigma = \sigma_{dc} + A_0 f^m$$

sendo A_0 e m parâmetros experimentais dependentes da temperatura. Por meio desse modelo, a condutividade dc da amostra é obtida diretamente pelo valor de σ_{dc} dos *fittings* em cada temperatura. Daí, as energias de ativação são determinadas pelos coeficientes angulares das retas de $\ln\sigma_{dc}$ em função do recíproco da temperatura, vide Equação 4.3. Para a amostra de MAPbI₃ estudada, os parâmetros dos *fittings* Jonscher encontrados com o *software* OriginPro 2018 são mostrados abaixo.

PARÂMETRO	300K	305K	310K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	6,336.10 ⁻⁸	6,753.10 ⁻⁸	7,348.10 ⁻⁸
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	5,814.10 ⁻¹¹	6,110.10 ⁻¹¹	6,747.10 ⁻¹¹
m	0,6887	0,6853	0,6778
R^2	0,99155	0,99156	0,99177

PARÂMETRO	315K	320K	325K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	7,981.10 ⁻⁸	8,882.10 ⁻⁸	9,821.10 ⁻⁸
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	7,530.10 ⁻¹¹	7,685.10 ⁻¹¹	9,789.10 ⁻¹¹
m	0,6701	0,6696	0,6517
R^2	0,99191	0,99310	0,99267

PARÂMETRO	330K	335K	340K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	1,100.10 ⁻⁷	1,230.10 ⁻⁷	1,376.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	1,179.10 ⁻¹⁰	1,303.10 ⁻¹⁰	1,382.10 ⁻¹⁰
m	0,6389	0,6327	0,6307
R^2	0,99324	0,99425	0,99518

PARÂMETRO	345K	350K	355K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	1,519.10 ⁻⁷	1,673.10 ⁻⁷	1,841.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	1,707.10 ⁻¹⁰	1,853.10 ⁻¹⁰	2,127.10 ⁻¹⁰
m	0,6153	0,6099	0,5996
R^2	0,99494	0,99522	0,99503

PARÂMETRO	360K	365K	370K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	2,019.10 ⁻⁷	2,196.10 ⁻⁷	2,350.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	2,279.10 ⁻¹⁰	2,357.10 ⁻¹⁰	2,396.10 ⁻¹⁰
m	0,5948	0,5926	0,5912
R^2	0,99472	0,99458	0,99464

PARÂMETRO	375K	380K	385K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	2,553.10 ⁻⁷	2,777.10 ⁻⁷	2,989.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	2,462.10 ⁻¹⁰	2,656.10 ⁻¹⁰	2,736.10 ⁻¹⁰
m	0,5890	0,5833	0,5812
R^2	0,99436	0,99385	0,99359

PARÂMETRO	390K	395K	400K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	3,234.10 ⁻⁷	3,509.10 ⁻⁷	3,826.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	3,764.10 ⁻¹⁰	4,179.10 ⁻¹⁰	4,643.10 ⁻¹⁰
m	0,5561	0,5480	0,5397
R^2	0,99071	0,98982	0,98888

PARÂMETRO	405K	410K	415K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	4,392.10 ⁻⁷	4,864.10 ⁻⁷	5,351.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	5,203.10 ⁻¹⁰	5,943.10 ⁻¹⁰	6,846.10 ⁻¹⁰
m	0,5312	0,5206	0,5092
R^2	0,98755	0,98514	0,98218

PARÂMETRO	420K	425K	430K
σ_{dc} [S.cm ⁻¹]	5,950.10 ⁻⁷	6,726.10 ⁻⁷	7,659.10 ⁻⁷
A_0 [S.cm ⁻¹ .Hz ^{-m}]	8,261.10 ⁻¹⁰	9,711.10 ⁻¹⁰	1,002.10 ⁻⁹
m	0,4934	0,4801	0,4764
R^2	0,97756	0,97357	0,97037