

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)

**Filmes de Nb_2O_5 crescidos por *Sputtering* aplicados em
células solares de perovskita.**

Stevan Brayan Oliveira dos Santos

BAURU

2026

STEVAN BRAYAN OLIVEIRA DOS SANTOS

Filmes de Nb₂O₅ crescidos por *Sputtering* aplicados em células solares de perovskita.

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

BAURU

2026

S237f

Santos, Stevan Brayan Oliveira dos

Filmes de Nb₂O₅ crescidos por Sputtering aplicados em células solares de perovskita. / Stevan Brayan Oliveira dos Santos. -- Bauru, 2026

137 p. : il.

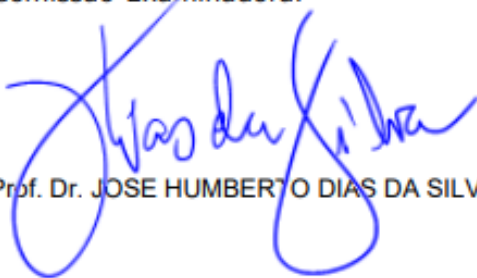
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: José Humberto Dias da Silva

1. Nb₂O₅. 2. Sputtering Reativo. 3. Temperatura de Deposição. 4. Perovskita Híbrida. 5. Célula Solar. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE STEVAN BRAYAN OLIVEIRA DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 de janeiro de 2026, às 8h30min, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de STEVAN BRAYAN OLIVEIRA DOS SANTOS, intitulada "Filmes de Nb_2O_5 crescidos por Sputtering aplicados em células solares de perovskita". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / UNESP / Câmpus de Bauru - FC, Prof. Dr. DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Profª Drª SILVIA LETICIA FERNANDES (Participação Virtual) do(a) Oninn- Centro de Inovações, Dr. LUCAS JORGE AFFONÇO (Participação Virtual) do(a) Oninn - Centro de Inovações, Dr. NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO (Participação Virtual) do(a) Pós-doc do Departamento de Plasmas e Processos / Instituto Tecnológico de Aeronáutica/ITA, Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, pois, se não fosse por Ele, eu não teria nem chegado até este presente momento.

Aos meus pais, Nilson e Cleonice, que sempre me incentivaram nos estudos. Agradeço também ao meu irmão João, que sempre está presente quando eu preciso.

A Chrishinau, minha esposa e companheira, por todo o apoio dedicado ao longo destes anos e por me auxiliar em tudo o que esteve ao seu alcance.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela orientação, apoio, confiança e, acima de tudo, pela paciência ao longo de todos esses anos.

Aos meus amigos e colegas de trabalho do LFS e dos CASCAS em geral.

Ao Lucas Affonço e a Silvia L. Fernandes, pelo auxílio técnico na produção das amostras e pelas diversas contribuições valiosas.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha trajetória e compartilharam seus conhecimentos, em especial ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, por ter me iniciado na vida acadêmica, e ao Prof. Dr. Carlos Frederico de O. Graeff e seu grupo de pesquisa, pelo fornecimento de amostras, disponibilização de infraestrutura de caracterização e contribuições nas discussões dos resultados.

A todos que, de alguma forma, ajudaram-me a trilhar este caminho.

RESUMO

Este trabalho investiga as influências da temperatura do substrato durante a deposição e do tratamento térmico pós-deposição nas propriedades físicas de filmes finos de Nb_2O_5 depositados por *RF-Magnetron Sputtering* reativo e como esses parâmetros afetam as propriedades, a estabilidade e a eficiência das células solares. Foram realizadas análises estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas para os filmes de Nb_2O_5 , para a perovskita $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ e para as células completas.

Os resultados mostraram que a elevação da temperatura de deposição de 25 °C para 600 °C levou a menores desordens estruturais, defeitos superficiais e resistividade. No entanto, para deposições a 800 °C, observou-se uma inversão do comportamento: a resistividade aumentou e o filme sofreu uma mudança em seu tipo de portadores majoritários (de n para p), diminuindo sua condutividade. O tratamento térmico em 550 °C e 800°C após a deposição dos filmes resultou na cristalização do Nb_2O_5 na fase pseudo-hexagonal, levando à formação de grãos micrométricos e aumentando a rugosidade superficial dos filmes, entretanto os filmes crescidos a 800 °C também experimentaram um aumento de densidade de portadores e mobilidade com o tratamento térmico a 800 °C.

Para investigar a influência dos filmes finos de Nb_2O_5 como camada transportadora de elétrons, principalmente nos efeitos de interface e de degradação ao longo do tempo, realizou-se a deposição da perovskita híbrida $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ sobre FTO e FTO/ Nb_2O_5 , seguida de caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas ao longo do tempo. Os resultados mostraram uma degradação mais rápida da perovskita quando depositada diretamente sobre Nb_2O_5 , com aparecimento de PbI_2 logo no terceiro dia, além de uma queda no espalhamento óptico da interface entre esses dois materiais. Esse resultado é possivelmente associado ao maior número de sítios ativos na superfície do Nb_2O_5 , que podem acelerar o processo de degradação da perovskita ao longo do tempo de exposição ao ambiente.

O estudo da influência dos parâmetros de deposição do Nb_2O_5 nas células solares foi realizado em duas configurações: sem e com a camada de TiO_2 -mesoporoso entre o filme planar de Nb_2O_5 e a perovskita $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$. A utilização da camada de TiO_2 -mesoporoso visou mitigar a rápida degradação da

perovskita quando em contato direto com o Nb_2O_5 . Os dispositivos com a camada de TiO_2 -mesoporoso apresentaram eficiência inicial entre 16 e 19%, independente do sentido de varredura, com os primeiros picos de PbI_2 aparecendo somente a partir do 14º dia. Já as células sem o TiO_2 -mesoporoso apresentaram eficiência inicial entre 8 e 16% dependendo do sentido de varredura, com os primeiros picos de PbI_2 aparecendo logo no 3º dia.

Os dispositivos que apresentaram melhor estabilidade foram os que o filme de Nb_2O_5 foi crescido a 800°C e passou por um pós tratamento térmico de 550°C. Neste caso, a eficiência obtida após 30 dias para as células solares utilizado a camada de TiO_2 -mesoporoso foi de 14%, e sem a camada mesoporosa foi de aproximadamente 3%. Esses resultados indicam que a camada de TiO_2 -mesoporoso desacelerou o processo de degradação sem prejudicar a extração de portadores.

Em síntese, observou-se que a deposição de filmes de Nb_2O_5 a 25 °C e 600 °C resulta em menor resistividade e maior densidade de portadores, com destaque para a última temperatura. Em contrapartida, os filmes crescidos em 800 °C apresentam maior resistividade e menor densidade de portadores quando comparados com os filmes crescidos a 25 °C, além de apresentar como portadores majoritários os buracos. Quando integrados em células solares, os dispositivos utilizando os filmes crescidos a 25 °C e 600 °C exibiram eficiências iniciais superiores; entretanto, sua estabilidade temporal foi inferior à dos dispositivos construídos utilizando o Nb_2O_5 crescido a 800°C (e submetido a tratamento térmico a 550 °C). Os resultados apresentados demonstram a influência determinante da temperatura de deposição e do tratamento térmico nas propriedades físico-químicas do Nb_2O_5 e, conseqüentemente, no desempenho fotovoltaico, contribuindo significativamente para o avanço do conhecimento nesta área.

Palavras-Chave: Nb_2O_5 , filmes finos, *Sputtering* reativo, temperatura de deposição, tratamento térmico, perovskita híbrida, célula solar.

ABSTRACT

This work investigated the influence of substrate temperature during deposition and post-deposition heat treatment on the physical properties of Nb₂O₅ (thin films deposited by RF-Magnetron Sputtering, and how these modifications affected the properties, stability, and efficiency of solar cells. Structural, morphological, optical, and electrical analyses were performed for individual Nb₂O₅ films, the Cs_{0.17}Fa_{0.83}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ perovskite, and complete solar cell devices.

Results showed that increasing the deposition temperature of 25 °C to 600 °C led to lower structural disorder, surface defects, and resistivity. However, for depositions at 800 °C, a reversal in behavior was observed: resistivity increased, and the film underwent a change in its majority carrier type (from n-type to p-type), decreasing its conductivity. Heat treatments at 550 °C and 800 °C after deposition resulted in the crystallization of Nb₂O₅ in the pseudo-hexagonal phase, leading to the formation of micrometric grains and increasing the surface roughness, however, films grown at 800 °C also experienced an increase in carrier density and mobility with the 800 °C heat treatment.

To investigate the influence of Nb₂O₅ thin films as an electron transport layer, particularly concerning interface effects and degradation over time, the hybrid perovskite Cs_{0.17}Fa_{0.83}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ was deposited onto FTO and FTO/Nb₂O₅ substrates, followed by structural, morphological, and optical characterizations over time. The results showed faster degradation of the perovskite when deposited directly onto Nb₂O₅, with PbI₂ peaks appearing as early as the third day, along with a decrease in light scattering at the interface between these two materials. This result is likely associated with the higher number of active sites on the Nb₂O₅ surface, which may accelerate the perovskite degradation process during exposure to the ambient environment.

The study of the influence of Nb₂O₅ deposition parameters on solar cells was conducted in two configurations: with and without a mesoporous TiO₂ layer between the planar Nb₂O₅ film and the Cs_{0.17}Fa_{0.83}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ perovskite. The use of the mesoporous TiO₂ layer aimed to mitigate the rapid degradation of the perovskite when in direct contact with Nb₂O₅. Devices featuring the mesoporous layer exhibited initial efficiencies between 16% and 19%, regardless of the scan direction, with the first PbI₂

peaks appearing only after the 14th day. In contrast, cells without the mesoporous TiO₂ layer slowed initial efficiencies between 8% and 16% depending on the scan direction, with PbI₂ peaks emerging as early as the 3rd day.

The devices that demonstrated the best stability were those in which the Nb₂O₅ film was grown at 800 °C and underwent a post heat treatment at 550 °C. In this case, the efficiency obtained after 30 days for solar cells using the mesoporous TiO₂ layer was 14%, while those without the mesoporous layer reached approximately 3%. These results indicate that the mesoporous TiO₂ layer effectively slowed the degradation process without hindering carrier extraction.

In summary, it was observed that the deposition of Nb₂O₅ films at 25 °C and 600 °C results in lower resistivity and higher carrier density, particularly at the latter temperature. Conversely, films grown at 800 °C exhibit higher resistivity and lower carrier density, with holes becoming the majority carriers. When integrated into solar cells, devices using films grown at 25 °C and 600 °C exhibited superior initial efficiencies; however, their temporal stability was inferior to that of devices fabricated using Nb₂O₅ grown at 800 °C (and subjected to thermal treatment at 550 °C). The results presented here demonstrate the determining influence of deposition temperature and thermal treatment on the physicochemical properties of Nb₂O₅ and, consequently, on photovoltaic performance, contributing significantly to the advancement of knowledge in this field.

Keywords: Nb₂O₅, Thin film, Reactive Sputtering, Deposition temperature, Heat treatment, Hybrid Perovskite, Solar Cell.

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM - Microscopia de Força atômica

BAS - sítios ácidos de Bronsted

Cs₁₇/Br₁₇ - Cs_{0,17}Fa_{0,83}Pb(Br_{0,17}I_{0,83})₃

D - Tamanho do cristalito

d_{hkl} - distância entre planos cristalinos

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difração de raios X

ETL - Camada condutora de elétrons

E_g - Energia de *bandgap*

E_1 - Energia do ponto focal de Urbach

E_U - Energia de Urbach

FA - Formamidinium

FTO - Fluorine-doped Tin Oxide

FF - Fator de preenchimento

HTL - Camada transportadora de buracos

h - Constante de Planck

I_{max} - Corrente máxima

I_{sc} - Corrente de curto-circuito

LAS - sítios ácidos de Lewis

LiTFSI - bis-(trifluorometanossulfonil)-imida de lítio

MA – methylammonium

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

mp - Mesoporoso

PCE - Eficiência de conversão de energia

PVK - Perovskitas

RF - Fonte de radiofrequência

Spiro-MeOTAD - 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9-9'-spirobifluorene

SRH - Shockley Read Hall

STM - Microscopia de tunelamento

TBP - 4-terc-butilpiridina

TIS - Espalhamento total integrado

T_g ; - temperatura vítrea

T_s - temperatura do substrato

T_m - temperatura de *melting*

V_H - Tensão Hall

V_{oc} - Tensão de circuito aberto

V_{max} - Tensão máxima

α - Coeficiente de absorção

β - Alargamento a meia altura do pico de difração

δ - Rugosidade média quadrática

ε - Tensão da rede

λ - Comprimento de onda

ρ - Resistividade

ν - Frequência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa	1
1.2. Revisão bibliográfica	2
1.2.1 Nb ₂ O ₅	2
1.2.2 - Composição e Estrutura das Células Solares de Perovskita	4
1.2.3 - Principais defeitos do Nb ₂ O ₅	5
1.2.4 - Perovskita híbrida Cs _{0,17} Fa _{0,83} Pb(Br _{0,17} I _{0,83}) ₃	7
1.2.5 Defeitos e degradação em células solares de perovskitas de haleto de chumbo.....	7
1.2.6 Principais formas de degradação	9
1.2.7 Spiro-MeOTAD	11
1.2.8 - O Processo de <i>Sputtering</i>	12
2 - METODOLOGIA.....	16
2.1 - Limpeza de substrato	16
2.2 - Preparação dos filmes de Nb ₂ O ₅	16
2.3 - Preparação dos filmes de Perovskita, Spiro-MeOTAD e TiO ₂ -mesoporoso:.....	18
2.4 - Deposição dos contatos elétricos	19
2.5 – Arquitetura e Fabricação dos Dispositivos	19
3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	20
3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica	20
3.1.1 – Difração de Raios X	20
3.1.2 – Microscopia de Força atômica.....	22
3.2 - Caracterização óptica	24
3.2.1 Espectrofotometria de transmitância e refletância total	24
3.2.2 - Energia de Urbach	26
3.2.3 Transmitância e refletância difusa.....	28
3.3 - Caracterização elétrica	30
3.3.1 - Corrente em função da tensão (IxV) e Efeito Hall.....	30
3.3.2 – Medidas de densidade de corrente (JxV) e eficiência (PCE) para células solares.....	32
4 – RESULTADOS.....	34
4.1 - Nb ₂ O ₅	34
4.1.1 - Difração de Raios X (DRX)	35
4.1.2 - Microscopia de força atômica (AFM).....	41

4.1.3 - Espectroscopia óptica.....	44
4.1.4 - Resistividade(ρ) e Densidade de portadores(η)	51
4.2 - Perovskita Cs17/Br17 sobre FTO e sobre Nb ₂ O ₅	55
4.2.1 - Difratoograma de Raios X (DRX).....	55
4.2.2 - Microscopia de força atômica (AFM).....	57
4.2.3 - Espectrofotometria óptica.....	57
4.3 – Spiro-MeOTAD	67
4.4 - Célula completa.....	71
4.4.1 – Células mesoporosas	72
4.4.1.1 – Caracterização estrutural	72
4.4.1.2 – Caracterização Óptica	75
4.4.1.3 – Eficiência e histerese.....	78
4.4.2 – Células planares	81
5 - CONCLUSÕES	85
5.1 – Dos filmes finos de Nb ₂ O ₅ individuais	85
5.2 – Da perovskita Cs17/Br17 e das células solares	86
REFERÊNCIAS	89
Apêndice I - Medidas complementares dos substratos	99
Apêndice II - Caracterizações extras dos filmes de Nb ₂ O ₅	101
Apêndice III - Medidas complementares célula completa.....	123
Células com TiO ₂ -mesoporoso.....	123
Células sem o TiO ₂ -mesoporoso (planares).....	132
Apêndice IV - Medidas de umidade e temperatura	136

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

Com o aumento constante da demanda global por energia, matrizes energéticas baseadas em painéis solares têm se tornado cada vez mais atraentes e importantes. Isso ocorre não só por ajudarem a suprir essa demanda, mas também por utilizarem uma fonte de energia renovável e possuírem menor impacto ambiental quando comparadas a outras matrizes (RIGHINI; ENRICHI, 2020). A fim de tornar a implantação da tecnologia cada vez mais viável financeiramente, existe um esforço considerável da comunidade científica para estudar e desenvolver novas células solares com menor custo de fabricação e/ou maior eficiência de conversão de energia (MOHAMMAD; MAHJABEEN, 2025; RIGHINI; ENRICHI, 2020).

Neste sentido, uma tecnologia que tem se destacado por atingir valores relativamente altos de eficiência são as células solares baseadas em perovskitas de haleto de chumbo. Cálculos teóricos mostram que o limite de eficiência para essas células é próximo dos 30-33% (BALL; PETROZZA, 2016); porém, os valores experimentais obtidos em laboratórios nos últimos anos se aproximam dos 27% (NREL, 2025). Essa diferença geralmente ocorre devido a perdas ópticas e de portadores que ocorrem no *bulk* do material e/ou nas interfaces entre as camadas (TAGHAVI et al., 2016), além da queda de eficiência associada a degradação da célula solar.

Uma célula solar é composta por um conjunto de camadas de materiais ordenados a fim de gerar portadores e extraí-los até os eletrodos, gerando assim uma corrente elétrica. As camadas mais comuns que fazem parte do dispositivo são: uma camada transportadora de elétrons, um material absorvedor (gerador de pares elétron-buracos, neste trabalho uma perovskita) e uma camada transportadora de buracos, além dos contatos elétricos.

A camada transportadora de elétrons (do inglês: *Electron Transport Layer* - ETL) é responsável pela extração e pelo transporte do elétron. Dessa forma, é fundamental que o material apresente um elevado valor de livre caminho médio alto, baixa resistividade e baixa densidade de defeito, resultando em uma menor taxa de recombinação. Em relação à interface, defeitos nessa região podem levar ao “*pinning*”

do nível de Fermi das camadas, acarretando o aprisionamento dos portadores e perda na eficiência da célula. Outra possibilidade é a formação de defeitos que aceleram o processo de degradação da perovskita, diminuindo a estabilidade do dispositivo. No entanto, a interface é uma região de difícil acesso, resultando em uma carência de investigações mais aprofundadas das propriedades dos materiais nesta região (BALL; PETROZZA, 2016).

Com isso em mente, neste trabalho foi realizada a investigação do processo de crescimento da camada ETL, especificamente do semiconductor óxido Nb_2O_5 , e estudou-se como esse processo influencia suas propriedades e no desempenho da célula solar quando combinado à perovskita híbrida $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$. Para compreender os efeitos na interface, utilizaram-se medidas de espectroscopia óptica com a luz incidindo por ambos os lados do material e do dispositivo, com enfoque na refletância.

Para crescimento do Nb_2O_5 , utilizou-se a técnica de *magnetron-sputtering* reativo, variando-se a temperatura do substrato durante a deposição; em seguida, os filmes passaram por tratamento térmico. As células solares estudadas foram produzidas utilizando o Nb_2O_5 como ETL em conjunto com o TiO_2 -mesoporoso (TiO_2 -mp). A perovskita híbrida $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ foi empregada como material absorvedor e a Spiro-MeOTAD como camada transportadora de buracos (do inglês: *Hole Transport Layer* - HTL). Espera-se que os resultados aqui obtidos contribuam para o melhor entendimento da influência do método de crescimento do semiconductor óxido e da sua relação com os defeitos e a eficiência da célula.

1.2. Revisão bibliográfica

1.2.1 Nb_2O_5

Como mencionado anteriormente, o ETL utilizado neste projeto é o pentóxido de Níbio (Nb_2O_5), um óxido semiconductor naturalmente do tipo-n (FERNANDES et al., 2019a) devido as vacâncias de oxigênio; entretanto, em algumas situações, é possível obter o material como tipo-p (SALIM et al., 2019). O Nb_2O_5 possui um *bandgap* largo, que varia de 3,5 a 4,9 eV (CHEN et al., 2016b) dependendo do método de obtenção e da estrutura cristalina. Algumas de suas propriedades que têm atraído o interesse de pesquisadores são sua elevada estabilidade química e térmica, alta transmitância no

visível e infravermelho próximo, alto índice de refração e boa resistência à corrosão (COŞKUN; DEMIREL, 2013).

O Nb_2O_5 possui uma complexidade estrutural devido ao seu alto polimorfismo (LOPES et al., 2014); desta forma, muitas das propriedades citadas variam conforme a estequiometria e o método de obtenção do material. As formas cristalinas mais comuns são as ortorrômbicas e monoclinicas, representadas na Figura 1. Também é possível obter o material na fase pseudo-hexagonal, sendo esta última uma fase metaestável (LOPES et al., 2014).

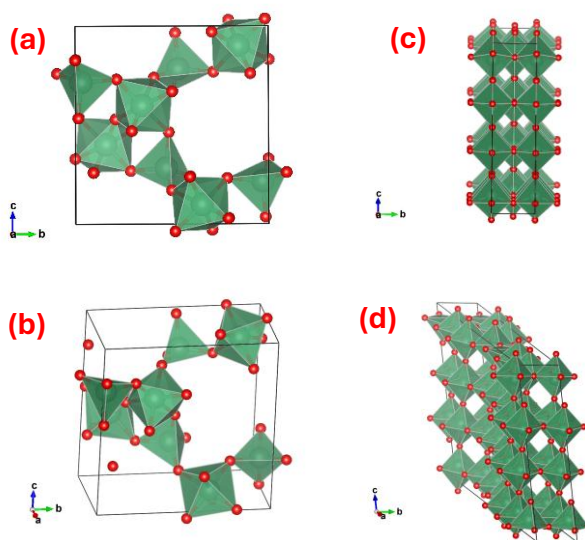


Figura 1 – Representação das estruturas cristalinas de Nb_2O_5 . (a) e (b) ortorrômbica, (c) e (d) monoclinica. Obtidos com os softwares (open) VESTA (*Vizualization for Electronic and STRuctural Analysis*) e *The Materials Project*.

O Nb_2O_5 amorfo é facilmente convertido para a fase pseudohexagonal a baixas temperaturas (ZHAO et al., 2012b), enquanto a fase ortorrômbica aparece com tratamentos térmicos entre 600 °C e 800 °C; já a monoclinica aparece para tratamentos acima de 1100 °C (ZHAO et al., 2012b). Geralmente, a estrutura cristalina é composta por octaedros de NbO_6 (nas fases pseudohexagonal e ortorrômbica) e NbO_8 (monoclinica).

Alguns estudos mostram que as formas cristalinas do material apresentam, de forma geral, menor *bandgap* em comparação ao estado amorfo. Entretanto, os valores obtidos para o índice de refração carecem de concordância: em alguns casos, observa-se a sua diminuição com o aumento da temperatura de tratamento térmico

(ATTA et al., 2017), enquanto em outros, verifica-se o aumento (AGARWAL; REDDY, 2005; COŞKUN; DEMIREL; ATAK, 2015). Portanto, tornam-se necessárias mais pesquisas relacionadas a esse comportamento.

Em relação ao tipo de transição óptica, ainda não há um consenso se esta é direta ou indireta. Estudos teóricos indicam uma predominância de transição indireta para as estruturas cristalinas mais comuns do Nb_2O_5 (SATHASIVAM et al., 2017); enquanto outros estudos apontam a transição direta como mecanismo predominante de transição óptica (CHEN et al., 2016b; FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011).

Estudos anteriores (CHEN et al., 2016b; FERNANDES et al., 2019a, 2019b, 2016; FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011) realizados acerca da variação do fluxo de oxigênio durante a deposição do Nb_2O_5 por DC e RF magnetron *sputtering* mostraram mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas do filme em função dessa variação. Parte dessas pesquisas demonstra que existem variações nos valores do *bandgap* com o fluxo (CHEN et al., 2016b; FERNANDES et al., 2019b; FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011) e um aumento do índice de refração (CHEN et al., 2016b). As caracterizações ópticas nesses trabalhos geralmente limitam-se à apresentação dos espectros de transmitância e refletância em temperatura ambiente e ao cálculo de *bandgap*.

1.2.2 - Composição e Estrutura das Células Solares de Perovskita

As células solares de perovskita (PSCs) apresentam uma arquitetura multicamadas projetada para otimizar a dissociação de excitons e a extração de portadores de carga. A estrutura fundamental de um dispositivo PVK segue o modelo de uma junção p-i-n ou n-i-p, composta por um eletrodo transparente (FTO ou ITO), uma camada de transporte de elétrons (ETL), a camada ativa de perovskita, uma camada de transporte de buracos (HTL) e um contra-eletrodo metálico (SURESH KUMAR; CHANDRA BABU NAIDU, 2021).

A camada ativa possui a estrutura cristalina ABX_3 , onde 'A' é um cátion orgânico ou inorgânico (como Metilamônio CH_3NH_3^+ ou Césio Cs^+), 'B' é um cátion metálico (geralmente Pb^{2+} ou Sn^{2+}) e 'X' é um ânion haleto (Cl^- , Br^- ou I^-). Essa versatilidade composicional permite o ajuste do *bandgap* óptico para maximizar a absorção solar (SURESH KUMAR; CHANDRA BABU NAIDU, 2021).

Conforme mencionado na introdução, um dos principais motivos de queda de eficiência das células solares são perdas ópticas e de portadores que ocorrem na interface desses materiais. Geralmente, a existência deste tipo de problema tem como consequência o surgimento de histereses e de baixo V_{oc} (tensão de circuito aberto) nas medidas elétricas, levando a uma baixa eficiência energética. De forma geral, esses efeitos estão relacionados a defeitos na interface, eletrônicos e/ou estruturais.

Alguns possíveis efeitos que podem acontecer na interface são: a degradação da perovskita devido a presença de oxigênio com ligações faltantes na superfície do óxido semiconductor(AHN et al., 2016); defeitos rasos na perovskita podem virar doadores ou aceitadores no material, de forma que a perovskita se torne tipo-n ou p, formando uma barreira de depleção que atrapalha a coleta dos portadores majoritários (BALL; PETROZZA, 2016); o espalhamento óptico devido a formação de uma interface com tensões e defeitos estruturais(AHN et al., 2016; PASCOE et al., 2016); defeitos profundos (como vacância de oxigênio para o Nb_2O_5 e átomos de chumbo intersticiais e vacâncias de iodo para a perovskita) próximo a região da interface levam ao aprisionamento e espalhamento de portadores(AHN et al., 2016; YANG et al., 2016).

Existe uma dificuldade intrínseca na investigação de interfaces pelo acesso limitado à região. Geralmente, investigam-se as propriedades dos filmes individuais e, em conjunto com simulações, explicam-se os efeitos interfaciais. Entretanto, é complexo concluir qual defeito específico lidera as perdas, já que diferentes métodos de deposição e materiais (perovskitas e óxidos semicondutores) geram interfaces distintas, exigindo uma análise individualizada para cada sistema (SURESH KUMAR; CHANDRA BABU NAIDU, 2021).

1.2.3 - Principais defeitos do Nb_2O_5

Como mencionado anteriormente, os defeitos possuem um papel significativo na eficiência final de uma célula solar, podendo diminuir consideravelmente a extração de portadores ou acelerar o processo de degradação. Dessa forma, é fundamental compreender os possíveis defeitos que podem surgir no material.

Os defeitos mais comuns no Nb_2O_5 são as vacâncias de oxigênio e os átomos de nióbio (Nb) intersticiais. No caso das vacâncias de oxigênio, além de influenciarem o tipo de portador, gerando defeitos doadores e tornando o material tipo-n, elas

também podem atuar como centros de recombinação de portadores ou levar à formação de sítios insaturados de nióbio (Nb^{4+}) (GOMES et al., 2023; SU et al., 2021; ZHAO et al., 2012a).

Entretanto, estudos na literatura já demonstraram a possibilidade de obtenção de Nb_2O_5 do tipo-p (BALACHANDRAN; EROR, 1982a; GHIGNA et al., 2010; JOUVE, 1991; MARUCCO, 1979; SALIM et al., 2019; TSAI et al., 2022; YANG et al., 2022). O processo de formação desses defeitos ainda carece de estudos mais detalhados, mas alguns resultados indicam que formação de vacâncias de nióbio (V_{Nb}) e íons de nióbio intersticiais (I_{Nb}) podem originar defeitos aceitadores. Esses dois tipos de defeitos tendem a se compensar eletronicamente; no entanto, a adsorção de oxigênio pode causar um desequilíbrio eletrônico, fazendo com que defeitos aceitadores se tornem predominantes (ABDULLAH et al., 2018; BALACHANDRAN; EROR, 1982a; MARUCCO, 1979).

As vacâncias de oxigênio (V_{O}) possuem menor energia de formação quando comparadas a outros defeitos. Contudo, estudos relacionados à deposição de TiO_2 por *Sputtering* demonstram um aumento na concentração de íons Ti^{3+} intersticiais e uma diminuição nas vacâncias de oxigênio (V_{O}) conforme a temperatura do substrato aumenta durante a deposição. A formação de íons metálicos intersticiais apresenta uma energia de formação menor na proximidade de vacâncias de oxigênio, o que pode explicar o aumento de Ti^{3+} intersticial e a concomitante redução de V_{O} (ABDULLAH et al., 2018). Um comportamento semelhante pode ocorrer no caso do Nb_2O_5 .

Os sítios insaturados e as vacâncias de oxigênio ionizadas podem formar o que chamamos de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, que desempenham um papel crucial na adsorção e na interação com outras moléculas (AMARAL, 2023; SU et al., 2021). As vacâncias de oxigênio geram sítios ácidos de Lewis (LAS), que tendem a receber um par de elétrons, enquanto os sítios insaturados de Nb formam os sítios ácidos de Brønsted (BAS), que atuam como doadores de prótons (ou aceitadores de pares de elétrons, dependendo do mecanismo de coordenação). Ambos os efeitos influenciam a interação com outras moléculas e elementos (AHMAD et al., 2024; SU et al., 2021), podendo afetar na interação com a perovskita.

1.2.4 - Perovskita híbrida $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$.

Perovskitas são materiais que têm como fórmula geral a estrutura AMX_3 , sendo geralmente **A** um cátion monovalente, **M** um metal bivalente e **X** um ânion halogênico. No caso das perovskitas de haleto de chumbo, o cátion **A** é geralmente um cátion orgânico, enquanto o metal bivalente é o chumbo (Pb^{2+}). Os cátions mais utilizados são o CH_3NH_3^+ (metilamônio - MA) e $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ (formamidínio - FA) (BALL; PETROZZA, 2016; MANZOOR et al., 2018).

As perovskitas de haleto de chumbo são estudadas como materiais geradores de pares elétron-buraco em células solares devido à sua alta absorção na região do visível, transporte ambipolar de carga, à alta mobilidade de elétrons e buracos (quando comparadas a semicondutores unicamente orgânicos) e ao elevado comprimento de difusão (RAPHAEL et al., 2018). Um dos principais desafios a serem superados no estudo desses materiais é a melhoria de sua estabilidade, visto que, em contato com ar e luz, a perovskita tende a degradar, formando PbI_2 como subproduto.

Com o intuito de melhorar a estabilidade e a vida útil das perovskitas de haleto de chumbo, o material tem passado por um processo de dopagem. Neste caso os cátions e ânions são substituídos por elementos inorgânicos que retardam a degradação do material e aumenta sua estabilidade (LEE et al., 2015; MANZOOR et al., 2018; SALIBA et al., 2016). A perovskita híbrida utilizada neste trabalho é a $\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ (geralmente denominada como Cs17/Br17), que já demonstrou potencial aplicabilidade, tanto em dispositivos individuais, como em células *tandem*, atingindo valores superiores a 26% de eficiência quando combinada com células de silício (MANZOOR et al., 2018).

1.2.5 Defeitos e degradação em células solares de perovskitas de haleto de chumbo

Um dos principais fatores que diminuem a eficiência do dispositivo reside nos defeitos intrínsecos e interfaciais dos materiais que compõem a célula. Desta forma, é fundamental compreender não apenas os defeitos das camadas transportadoras, mas também os da própria perovskita. Os defeitos mais comuns em células solares de perovskitas de haleto de chumbo são o aprisionamento de portadores (*traps*), mecanismos de recombinação, efeitos eletrostáticos e barreiras de condução,

presentes tanto no *bulk* do material quanto na interface entre os filmes (BALL; PETROZZA, 2016; SUN et al., 2017).

Um dos principais mecanismos do processo de recombinação ocorre por meio de defeitos espacialmente localizados, ou seja, defeitos com nível de energia dentro da região de *bandgap*, que aprisionam os portadores e facilitam o processo de recombinação. A taxa de recombinação através desse mecanismo é determinada pela estatística de Shockley – Read – Hall (SRH), sendo um importante processo de perda em células solares. Os efeitos de aprisionamento de portadores dependem da densidade de armadilhas em relação à corrente fotogerada e da profundidade energética do defeito dentro do gap (BALL; PETROZZA, 2016).

Vale salientar que a energia de ligação de éxcitons para as perovskitas de haleto é de algumas dezenas de milieletron-volts (meV) em temperatura ambiente, e que a probabilidade de esses pares elétron-buraco se separarem é próxima de 1. Dessa forma, os mecanismos de recombinação mais comuns são banda a banda e a do tipo Auger (Auger-like). Estudos indicam que a maior parte da recombinação é não radiativa (GRANCINI et al., 2015; VALVERDE-CHÁVEZ et al., 2015).

Os defeitos *intrabandgaps* tendem a surgir naturalmente devido ao processo termodinâmico do sistema durante a deposição do material, dentre esses defeitos, os mais estudados são os pontuais, como vacâncias e íons intersticiais.

Existe um consenso de que os defeitos pontuais profundos exigem uma maior energia de formação do que defeitos rasos. Isso sugere uma baixa densidade de centros de recombinação não radiativa, já que este geralmente ocorre através de defeitos de níveis profundos. Entretanto, existem exceções: em algumas condições de crescimento, é possível observar a formação de defeitos profundos por meio das vacâncias de iodo (V_I) (BUIN et al., 2014; EAMES et al., 2015; KIM et al., 2014; WALSH et al., 2015), o que intensifica as recombinações não radiativas.

Outro tipo de defeito relevante são os “defeitos móveis”. Estes surgem durante o processo de degradação e aparecem de forma mais frequente em perovskitas de haleto mistas. Estudos indicam que estados emissivos de sub-*bandgap* são criados em perovskitas mistas de iodeto-brometo quando estas são submetidas à iluminação de luz branca. Isso ocorre devido a segregação fotoinduzida de halogenetos em

domínios ricos em iodeto (fases minoritárias) e domínios ricos em brometo (fases majoritárias). Após a fotoexcitação dos domínios enriquecidos em brometo, os domínios ricos em iodeto passam a atuar como centros de recombinação de portadores (HOKE et al., 2015).

1.2.6 Principais formas de degradação

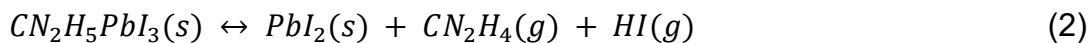
A degradação da perovskita pode ocorrer por diferentes rotas, dependendo das condições às quais o material está submetido, e, conseqüentemente, apresentar distintos efeitos observáveis em suas propriedades estruturais, ópticas e elétricas. Dessa forma, é fundamental conhecer os principais mecanismos de degradação para saber diferenciá-los.

Um dos processos mais importantes e simples que contribuem para a degradação é a formação de vacâncias de iodeto e íons intersticiais por meio da absorção de luz. Esse fenômeno não degrada diretamente a perovskita, mas pode reduzir a barreira de energia necessária para diversos outros processos de degradação (BOYD et al., 2019).

$$I_I^x + h^+ = I_i^x + V_I \quad (1)$$

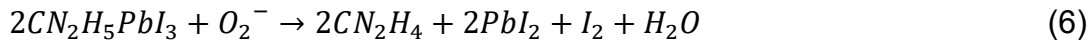
Onde I_I^x é o iodeto participando da estrutura, h^+ é o buraco gerado com a fotoexcitação, I_i^x e V_I são o íon de Iodo intersticial e a vacância de Iodo formada.

Uma das principais formas de degradação (mediada também pela ação de íons intersticiais) é o processo desencadeado através da temperatura, que inicia a sublimação do halogeneto orgânico e a decomposição do halogeneto metálico, tendo como possíveis produtos o ácido iodídrico (HI), o cianeto de amônio (CN_2H_4), a amônia (NH_3) e o cianeto de hidrogênio (HCN) (DUNFIELD et al., 2020; JUAREZ-PEREZ et al., 2016, 2018; JUAREZ-PEREZ; ONO; QI, 2019; KROLL et al., 2022; LUONGO et al., 2021; NENON et al., 2016).

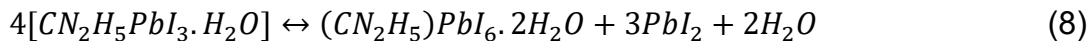
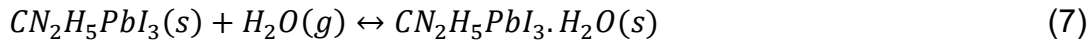


Outra forma de degradação é a foto-oxidação, na qual a luz e oxigênio são necessários para promover as reações (ARISTIDOU et al., 2017; DUNFIELD et al., 2020).

Ao absorver luz, a perovskita perde o elétron fotoexcitado para o oxigênio, formando um superóxido (O_2^-) altamente reativo e carregado. O oxigênio utilizado nessa reação pode ser proveniente da adsorção na superfície do filme e da difusão através de vacâncias de iodeto, ou ainda de outros materiais presentes na célula (ETL e HTL). Em seguida, esse superóxido inicia uma reação ácido-base com o cátion orgânico, resultando na formação de PbI_2 . A reação está melhor representada abaixo:



A interação com água é um dos mecanismos de degradação mais importantes e estudados em perovskitas. Em algum momento da produção das células, seja durante a deposição das camadas ou após a célula estar completa, ocorrerá a interação com umidade ambiente. Em geral, o contato de água com a perovskita leva, inicialmente, à formação de uma fase monohidratada (ou dihidratada) do material e, em seguida, à formação do PbI_2 . Vale ressaltar que esse estágio inicial de hidratação pode ser reversível (ASKAR et al., 2017; DUNFIELD et al., 2020; LEGUY et al., 2015):



Vale salientar que a interação da água com a perovskita, no caso da $FAPbI_3$, provavelmente ocorre por meio da interação oxigênio com o chumbo, visto que não há registros de estudos demonstrando a interação da água com o halógeno orgânico. Outra possibilidade é a inserção da molécula de água na matriz de forma intersticial, levando a uma pseudo-hidratação da estrutura (CORDERO et al., 2021; GUO et al., 2017).

Além das reações da perovskita com fatores atmosféricos e intrínsecos, também ocorrem reações com as demais camadas do dispositivo. Um dos fenômenos mais comuns é a formação de superóxidos mediada por óxidos metálicos (como TiO_x , SnO_x e NiO_x), que atuam como catalizadores de oxidação de materiais orgânicos, incluindo a própria perovskita (BOYD et al., 2019; DUNFIELD et al., 2020). Moléculas de

oxigênio previamente adsorvidas na superfície, ou que alcançam o óxido difundindo-se por meio de vacâncias de iodeto, tendem a interagir com as vacâncias de oxigênio do semiconductor. Com a absorção de luz pelo óxido, ocorre a formação de superóxidos (BOYD et al., 2019; DUNFIELD et al., 2020). A reação simplificada seria:



A partir da formação do superóxido, voltamos à reação da equação 5. Outra possibilidade é a extração de elétrons do iodo pelo óxido metálico, formando iodo neutro e cátion orgânico, além do ácido iodídrico (DUNFIELD et al., 2020).

1.2.7 Spiro-MeOTAD

Nas células solares, as camadas transportadoras de buracos (HTL) têm a função de coletar os buracos gerados na camada de perovskita e transportá-las até o cátodo, que geralmente consiste em um contato de ouro (Au). Os materiais utilizados como HTL devem possuir níveis de banda de energia que favoreçam a extração dos portadores (visto que os buracos tendem a buscar níveis de energia mais elevados), além de apresentarem boa condutividade, alta mobilidade de buracos e bom acoplamento com a perovskita, visando mitigar tensões interfaciais durante o crescimento das camadas.

Neste sentido, um material amplamente utilizado para essa função é a Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9-9'-spirobifluorene), que atende à maioria dos requisitos mencionados. A estrutura molecular básica da Spiro-MeOTAD é apresentada na Figura 2(a). Esse semiconductor orgânico possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) acima de 120 °C, estrutura cristalina triclinica e *bandgap* largo, na ordem de 2,7 a 3 eV, além de uma mobilidade que atinge $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (NAKKA et al., 2022).

Para melhorar a condutividade da Spiro-MeOTAD, é comum dopá-la com a 4-terc-butilpiridina (TBP) e/ou bis-(trifluorometanossulfonil)-imida de lítio (Li-TFSI). Além dos dopantes TBP, Li-TFS, e complexos a base de cobalto, como tris (2- (1Hpirazol-1-il) -4-terc-butilpiridina) cobalto (III) tri [bis (trifluorometano) sulfonimida] (FK209).

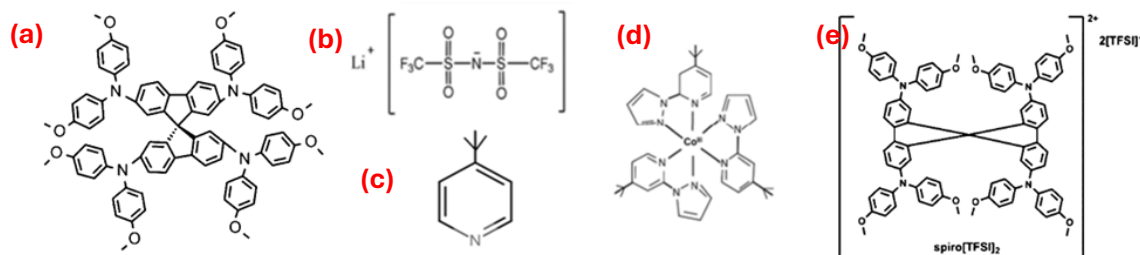
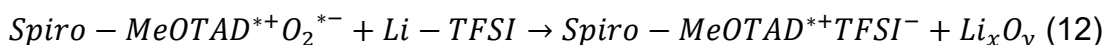


Figura 2 – Representação ilustrativa das estruturas da (a) Spiro-MeOTAD, (b) Li-TFSI, (c) TBP, (d) FK209 e (e) Spiro-MeOTAD dopada com Li-TFSI.

A oxidação natural da Spiro-MeOTAD devido à interação com O_2 é negligenciável sem o auxílio dos aditivos acima mencionados. Dessa forma, para oxidar a Spiro-MeOTAD, os aditivos mais comuns utilizados são o Li-TFSI e tBP. A reação abaixo demonstra o processo de dopagem da Spiro-MeOTAD.



A adição de Li-TFSI ao Spiro-MeOTAD facilita a oxidação do material na presença de oxigênio, aumentando a desordem, a densidade de estados e, consequentemente, a condutividade (KASPARAVICIUS et al., 2021; NAKKA et al., 2022). Por sua vez, a adição de tBP promove o aumento da solubilidade do Li-TFSI na Spiro-MeOTAD e a suavização da superfície do filme, melhorando a uniformidade das propriedades elétricas e a qualidade da interface com as demais camadas (KASPARAVICIUS et al., 2021; NAKKA et al., 2022).

A inserção do complexo de cobalto reduz a energia de ativação para a reação de oxidação, promovendo a oxidação da Spiro-MeOTAD mesmo na ausência de luz e elevando a condutividade do material. Essa inserção também pode levar à formação de buracos; no entanto, tal efeito não resulta necessariamente em um aumento da eficiência das células solares (CAPPEL; DAENEKE; BACH, 2012; KASPARAVICIUS et al., 2021; NAKKA et al., 2022).

1.2.8 - O Processo de *Sputtering*

A técnica de *sputtering* consiste em ejetar átomos e moléculas de um alvo por meio de colisões atômicas, “transportando” este material para um substrato para a formação de um filme fino. De forma simplificada, a técnica consiste em injetar um gás

inerte (geralmente Argônio) em uma câmara previamente mantida em vácuo e aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos. O alvo, de onde o material será retirado, atua como o cátodo (eletrodo negativo), enquanto o porta-substrato atua como ânodo (eletrodo positivo ou aterrado).

A alta diferença de potencial aplicada entre os eletrodos induz uma descarga elétrica, na qual elétrons são liberados pela superfície do alvo e colidem com os átomos do gás presente na câmara, ionizando-os. Os íons positivos resultantes são acelerados em direção ao alvo carregado negativamente, colidindo com sua superfície. A ejeção de átomos, devida à transferência de momento linear dos íons para os átomos do alvo, é o processo denominado “*sputtering*” (NETO, 2014; SMITH, 1996). Durante essas colisões, elétrons também podem ser ejetados da superfície do alvo, esses elétrons, conhecidos como “elétrons secundários”, são fundamentais para a sustentação do plasma (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1996).

Em relação à aplicação do campo elétrico, existem dois tipos de fontes principais: as fontes DC (potencial contínuo) e as fontes de radiofrequência (RF) (potencial alternado). As fontes DC são geralmente utilizadas com alvos metálicos. Para deposição de filmes com mais de um elemento utilizando a técnica de *sputtering*, os métodos mais comuns são: 1) Utilizar um alvo que já possua a estequiometria do material desejado. 2) Utilizar um gás reativo durante o processo para formar o material pretendido (denominado *sputtering* reativo). 3) Utilizar múltiplos alvos simultaneamente durante a deposição.

No caso de alvos com a estequiometria desejada que sejam isolantes, recomenda-se o uso de uma fonte RF. Isso ocorre porque, em materiais isolantes, existe um acúmulo de cargas na superfície com a aplicação do potencial contínuo (DC), o que reduz o campo elétrico efetivo entre os eletrodos. Ao utilizar uma fonte RF, esse acúmulo é evitado pela alternância do potencial, otimizando o processo de *sputtering*. Essas fontes operam geralmente na frequência de 13,6 MHz. As fontes RF são as mais versáteis, permitindo a deposição utilizando tanto alvos metálicos quanto isolante; entretanto, a taxa de deposição é relativamente menor, além de exigir potências de deposição mais elevadas, o que aumenta o custo desta técnica (KELLY; ARNELL, 2000; MATTOX, 2010).

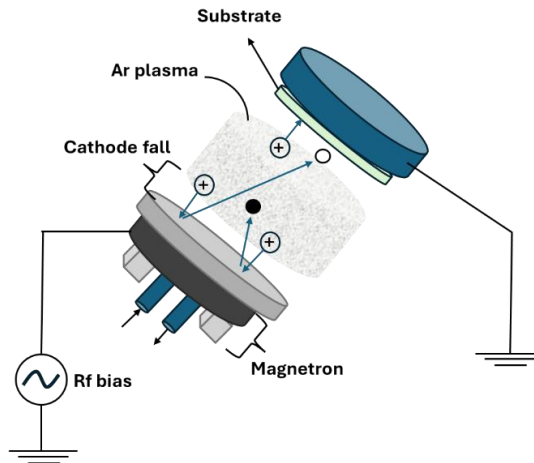


Figura 3 – Representação de um sistema padrão de RF-Magnetron-sputtering (Adaptada de D.L. Smith, Ref.(SMITH, 1996).

Fica evidente que, pelo processo de *sputtering*, os parâmetros de deposição influenciam significativamente as propriedades do filme. Diferentes fluxos de gases, potências de deposição, pressões na câmara e temperatura do substrato, entre outros fatores, levarão a distintos resultados. Essa característica torna-se um aspecto positivo da técnica, pois possibilita a obtenção de uma ampla gama de propriedades utilizando o mesmo material base, além de permitir um controle rigoroso dos parâmetros e, conseqüentemente, uma elevada reprodutibilidade.

Além disso, na técnica de *sputtering*, é comum o uso de *magnetrons* no alvo para aprimorar o processo. Um campo magnético é gerado próximo ao alvo, confinando os elétrons próximos à sua superfície. Isso aumenta a probabilidade de colisão com os átomos do gás inerte, tornando o processo de *sputtering* mais eficiente e permitindo a deposição em pressões menores do que no *sputtering* convencional (NETO, 2014; SMITH, 1996).

Neste trabalho, o principal parâmetro analisado será a temperatura de deposição; desta forma, torna-se importante aprofundar a discussão sobre sua influência nas propriedades dos filmes formados. Ao aquecer o substrato, o átomo ejetado — além da energia cinética adquirida na colisão com o alvo — ganha mobilidade adicional ao atingir a superfície devido à energia térmica disponível. Esse fenômeno aumenta o seu deslocamento ao longo do substrato, ou seja, amplia o seu comprimento de difusão superficial. Além disso, dependendo da temperatura do substrato (T_s) em relação à temperatura de *melting* (T_m) do material, diferentes morfologias e estruturas podem ser esperadas. De modo geral, quanto mais próxima

a temperatura do substrato estiver da temperatura de fusão do material, maior será a cristalinidade esperada para o filme (SMITH, 1996).

A Figura 4 apresenta um diagrama simplificado das zonas estruturais obtidas para filmes finos depositados por *sputtering* (ANDERS, 2010). Essas zonas dependem da energia cinética dos átomos incidentes (E^*) e da temperatura generalizada (T^*), onde T^* é a razão entre a temperatura do substrato (T_s) e a temperatura de fusão (*melting*) do material (T_m) (ANDERS, 2010; BRAECKMAN, 2016; SMITH, 1996).

A relação entre esses parâmetros dá origem a quatro regiões distintas: Z_1 , Z_T , Z_2 e Z_3 . Na região Z_1 , a energia dos átomos não é suficiente para superar a barreira de difusão superficial, resultando em mobilidade atômica negligenciável. Nesse regime, ocorre a formação de filmes amorfos e porosos, caracterizados por tensões de tração. No entanto, filmes crescidos por *sputtering* raramente são obtidos na região Z_1 , pois a energia E^* com que os átomos atingem a superfície tende a ser superior à barreira de difusão, tornando mais comum a obtenção de filmes a partir da região Z_T (ANDERS, 2010; BRAECKMAN, 2016).

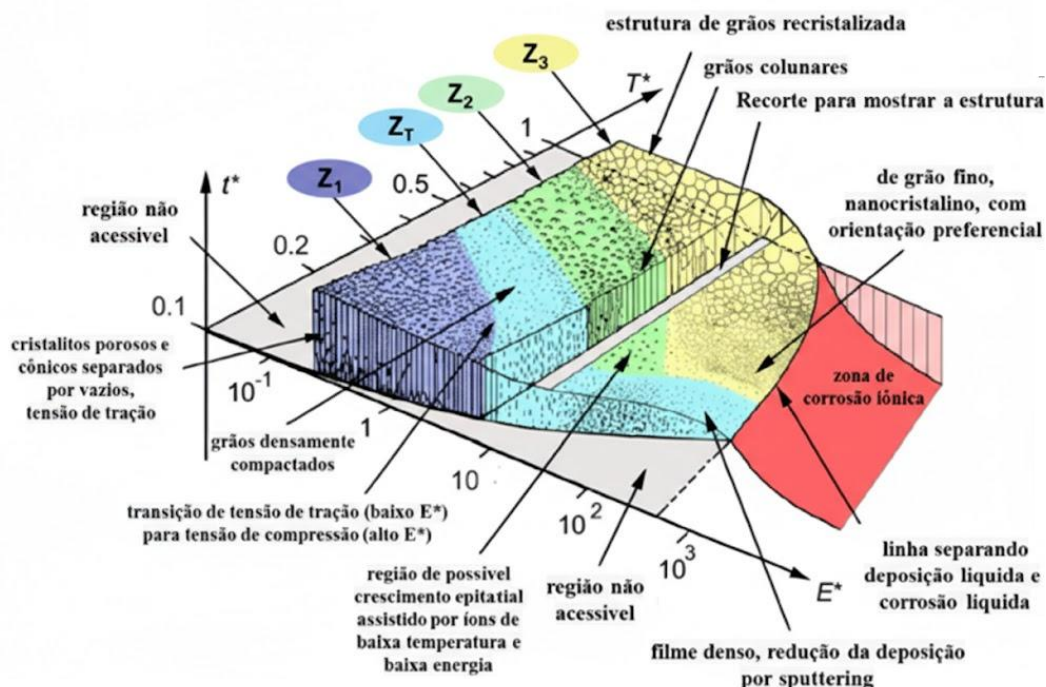


Figura 4 – Representação das diferentes zonas de estrutura básicas obtidas por *sputtering* dependendo de T^* , E^* e espessura do filme (t^*). Retirado de (ANDERS, 2010).

À medida que T^* aumenta, a deposição passa para a região Z_T , onde os átomos possuem energia suficiente para se difundirem para outros núcleos. No entanto, a

mobilidade atômica ainda não elevada o bastante para promover a reestruturação do crescimento do grão, fazendo com que seus limites permaneçam imóveis em todo o filme (BRAECKMAN, 2016). Na região Z_T , os filmes obtidos tendem a ser densos (compactos), sem a presença de poros ou "voids" (vazios), e começam a apresentar tensões de compressão à medida que se aproximam da região subsequente, Z_2 (ANDERS, 2010). Filmes crescidos na região Z_T geralmente exibem colunas em forma de "V". Se a mobilidade atômica for ainda maior, devido ao aumento de T^* ou de E^* , é possível obter filmes na região Z_2 e Z_3 , onde ocorre o crescimento de grãos colunares largos e cristalinos (BRAECKMAN, 2016; SMITH, 1996).

2 - METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentadas informações sobre o processo de obtenção dos filmes e dispositivos utilizados no trabalho, incluindo as metodologias de limpeza dos substratos, de obtenção dos filmes finos e da formação dos contatos elétricos.

2.1 - Limpeza de substrato

Os substratos utilizados neste trabalho foram de sílica, silício (100) e FTO (*Fluorine-doped tin oxide*). Antes da utilização, foram submetidos a um processo de limpeza para a remoção de impurezas superficiais. O procedimento consistiu em submeter os substratos a banho de ultrassom em quatro soluções distintas: 1) Solução composta por 90% água deionizada e 10% detergente neutro (EXTRAM MANEUTRO, MERCK); 2) água deionizada; 3) acetona; e 4) álcool isopropílico.

Os substratos permaneceram imersos em cada uma dessas soluções por 10 minutos sob ultrassom, sendo a sequência repetida duas vezes. Ao final da última etapa, os substratos foram secos com o auxílio de um soprador serigráfico térmico (STEINEL, modelo HL500).

2.2 - Preparação dos filmes de Nb_2O_5 .

Os filmes de Nb_2O_5 foram depositados utilizando a técnica de *Magnetron Sputtering* reativo. Os parâmetros de fluxo de oxigênio e de argônio, o potencial da fonte RF e a pressão de trabalho foram mantidos constantes, enquanto a temperatura do substrato foi variada.

O fluxo de oxigênio foi fixado em 3,5 sccm, enquanto o de argônio foi mantido em 40 sccm. Esses parâmetros foram selecionados com base em estudos anteriores, uma vez que fluxos mais baixos de oxigênio levam à formação de NbO₂, ao passo que fluxos mais altos resultam em filmes com maior resistividade (FERNANDES et al., 2019a; SACCOMAN; NETO; DA SILVA, 2024). Como o objetivo deste trabalho era obter filmes com menor resistividade para otimizar sua aplicabilidade, optou-se por esses valores. O potencial da fonte foi ajustado para 240 Watts e a pressão de trabalho foi mantida em 5×10^{-3} Torr.

Em relação à temperatura do substrato, é importante observar que o controlador de temperatura está associado ao aquecedor; portanto, a leitura realizada pelo equipamento refere-se à temperatura da resistência do aquecedor e não necessariamente à do porta amostras ou dos substratos. Para determinar a temperatura real na superfície do substrato de silício, foram realizadas medições utilizando um pirômetro óptico PYROSPOT DG 10N da marca DIAS Infrared Systems, calibrado com emissividade em 0,7 (SOPORI et al., 1999). Já para os substratos de sílica, utilizou-se um termopar acoplado sobre a superfície do substrato. A Figura A3 traz uma imagem da curva de calibração obtida para o substrato de sílica.

Após a deposição, alguns filmes foram submetidos a tratamentos térmicos a 550 °C e 800 °C por 3 horas, com rampa de 3 °C por minuto, em atmosfera ambiente. A Tabela 1 apresenta os valores nominais de temperatura fornecidos pelo controlador, os valores efetivamente medidos e a espessura dos substratos. Essa variação na temperatura ao longo do processo ocorre devido a perda térmica entre o aquecedor e o substrato. Observou-se uma discrepância entre a temperatura programada e a real, decorrente da perda térmica entre o elemento de aquecimento e a superfície do filme. Como o aquecedor está posicionado na face posterior do eletrodo e o porta-amostras é inserido na face anterior, a ausência de contato direto, somada às variações de espessura e condutividade térmica dos substratos, resulta em um gradiente de energia ao longo do sistema.

Tabela 1 – Valores de temperatura da superfície medidos para cada tipo de substrato.

Tipo de substrato	Espessura (mm)	Temperatura nominal (°C)	Temperatura Pyrospot (°C)	Temperatura termopar
Sílica	0.5	300	--	125 ± 25
Sílica	0.5	600	376	300
Sílica	0.5	800	515	425
Silício	0.4	300	--	--
Silício	0.4	600	370	--
Silício	0.4	800	470	--
FTO	2.2	800	340	

2.3 - Preparação dos filmes de Perovskita, Spiro-MeOTAD e TiO₂-mesoporoso:

Para a deposição do filme de perovskita, inicialmente foram preparadas duas soluções: uma contendo FABr (1.2 mmol) e PbBr₂ (1.2 mmol), e outra contendo PbI₂ (1.2 mmol), FAI (1 mmol) e CsI (0.2 mmol). Ambas as soluções foram dissolvidas em uma mistura de DMF:DMS (4:1 v/v) e deixadas em agitação a 70 °C durante uma noite. Após esse período, as soluções foram misturadas para formar a perovskita Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(Br_{0,17}I_{0,83})₃ e, em seguida, filtradas em um filtro de seringa de 0.45 µm.

Para obtenção do filme fino de perovskita, utilizou-se a técnica de *spin-coating*. Inicialmente, a solução de Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(Br_{0,17}I_{0,83})₃ foi gotejada sobre o substrato e submetida a uma rotação de 1000 rpm por 10 segundos, seguida por 6000 rpm por 25 segundos. Aos 20 segundos da segunda etapa, foram adicionados 200 µL de clorobenzeno como anti-solvente. O filme foi, então, tratado termicamente a 100 °C por 10 minutos em uma chapa aquecedora (*hotplate*).

Para a obtenção da HTL preparou-se uma solução contendo 73 mg de Spiro-MeOTAD em 1 ml de clorobenzeno. Foram adicionados os seguintes dopantes: 29 µL de 4-terc-butilpiridina (tBP), 29 µL do complexo de cobalto FK209 (300 mg/mL em acetonitrila) e 18 µL de bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (Li-TFSI) (520 mg/mL em acetonitrila). O filme fino foi depositado por *spin-coating* sobre o filme de perovskita, utilizando uma rotação de 4000 rpm por 60 segundos.

Além dos dois materiais orgânicos, depositou-se TiO₂-mesoporoso sobre o Nb₂O₅. Para isso, preparou-se uma solução utilizando uma pasta comercial de TiO₂

da *Greatcell Solar Materials* (30-NRD), dissolvida em álcool etílico P.A. na concentração de 150 mg/mL. A deposição foi realizada via *spin-coating* a 4000 rpm por 30 segundos. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um pré-tratamento a 270 °C por 30 min; 370 °C por 30 min e 500 °C por 1 h.

2.4 - Deposição dos contatos elétricos

Os estudos quanto aos metais que apresentam comportamento ôhmico com o Nb₂O₅ apresentam algumas discrepâncias; entretanto, os materiais mais usuais são o ouro (Au), o alumínio (Al) e o próprio nióbio (Nb) (DESWAL et al., 2016; KUNDOZEROVA et al., 2012; SHIMIZU et al., 2005; TIWARI et al., 2021). Inicialmente, foram depositados contatos elétricos de alumínio em algumas amostras e realizadas medidas de IxV para verificar o comportamento ôhmico. Após verificar a linearidade dos gráficos (Figura A5 do Apêndice II), o alumínio foi estabelecido como padrão para as demais amostras. Esses contatos foram depositados pela técnica de *RF-Sputtering*. A Figura A18 apresenta uma representação esquemática da geometria utilizada, escolhida para adaptar o método de van der Pauw e, assim, reduzir as incertezas nas medições.

2.5 – Arquitetura e Fabricação dos Dispositivos

Os dispositivos fotovoltaicos foram fabricados utilizando vidro condutor revestido com FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) como substrato. A montagem seguiu protocolos padronizados, com a deposição sequencial das camadas conforme descrito a seguir:

1. **Camada de Transporte de Elétrons (ETL):** Deposição de um filme fino de Nb₂O₅ com espessura nominal de 40 nm, via *RF-Magnetron Sputtering* reativo.
2. **Camada Mesoporosa:** Nos dispositivos de arquitetura mesoporosa, procedeu-se à deposição de uma camada de TiO₂-mesoporoso sobre a ETL. Esta etapa foi omitida nos dispositivos de arquitetura planar, onde a perovskita foi depositada diretamente sobre o Nb₂O₅.
3. **Camada Absorvedora (Perovskita):** Deposição da perovskita de triplo cátion Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(Br_{0,17}I_{0,83})₃ sobre a camada de transporte de elétrons correspondente.
4. **Camada de Transporte de Buracos (HTL):** Deposição do material orgânico Spiro-OMeTAD sobre o filme de perovskita.

5. **Contatos Metálicos:** Finalização do dispositivo através da evaporação térmica de 70 nm de ouro (Au) sobre a HTL, utilizando uma máscara de sombra (shadow mask) para definição da área ativa. Adicionalmente, foram depositados 70 nm de alumínio (Al) sobre a região exposta do FTO para otimização do contato elétrico.

A Figura 5 apresenta a representação esquemática da configuração final dos dispositivos, bem como o diagrama de níveis de energia (diagrama de bandas) esperado para as interfaces.

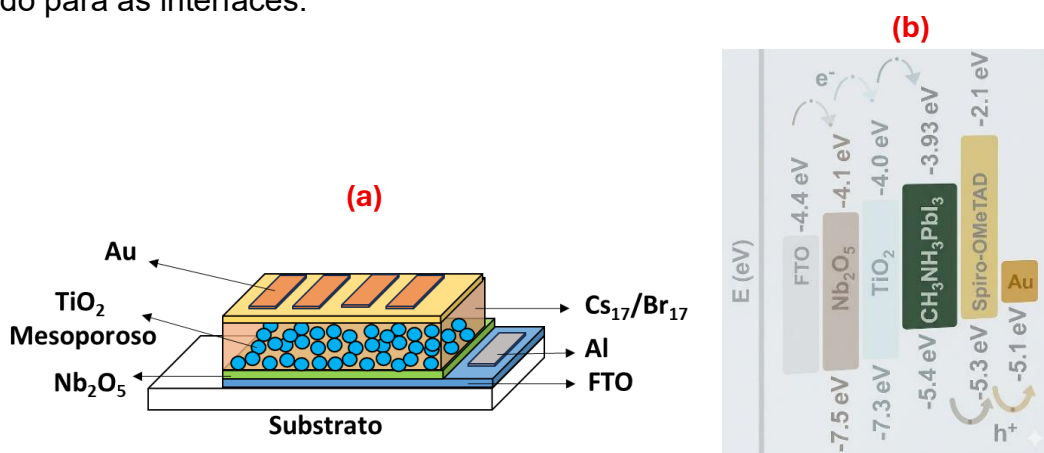


Figura 5 – Representação esquemática da geometria dos filmes e contatos elétricos para (a) célula solar. (b) diagrama de bandas de energia para o dispositivo (adaptado de FERNANDES et al., 2019).

3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

3.1.1 – Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para caracterização estrutural e permite coletar informações sobre a estrutura cristalina de um material, possibilitando sua identificação e a estimativa do tamanho dos cristalitos.

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda variando entre 0,5 e 2,5 Å (CULLITY; STOCK, 2001; LIFSHIN, 1999), grandeza que possui a mesma ordem de magnitude das distâncias interatômicas em matéria condensada. Quando os feixes de raios X interagem com os materiais cristalinos, ocorre o fenômeno de difração, resultando em interferências construtivas em determinados ângulos que podem ser associados a planos cristalinos específicos (hkl).

Para que a interferência construtiva ocorra, é necessário que os planos cristalinos atingidos pelos feixes sejam paralelos e estejam a uma distância interplanar específica (d_{hkl}) um do outro. A diferença de caminho percorrida por dois feixes difratados por planos adjacentes é dada por $2d_{hkl}\sin\theta$. Para que a interferência seja construtiva, essa distância deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg, apresentada a seguir (LIFSHIN, 1999):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

Onde d_{hkl} é a distância entre os planos que causam a interferência construtiva (h, k, l são os índices de Miller), θ é o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado), n é um número inteiro positivo (ordem da difração) e λ é o comprimento de onda dos raios X. É importante destacar que a distância interplanar d_{hkl} está intrinsecamente ligada aos parâmetros de rede da célula unitária, de modo que os índices de Miller (hkl) definem a orientação espacial dos planos em relação aos eixos cristalográficos.

Com base nos resultados de DRX e conhecendo o valor de λ , é possível identificar os planos que causam a difração e, conseqüentemente, determinar a estrutura cristalina do material. Além da identificação de fases, a técnica permite estimar o tamanho médio dos cristalitos e a deformação da rede (*strain*) utilizando o método de Williamson-Hall (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023). Esse método fundamenta-se na análise da largura à meia altura dos picos de difração e é descrito pela seguinte equação:

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (14)$$

Onde D é o tamanho do cristalito, β é o alargamento à meia altura do pico de difração (FWHM, em radianos), λ é o comprimento de onda dos raios X (1,5405 Å – radiação $K\alpha$ do Cu), ε é a deformação da rede (*strain*) e K é a constante de proporcionalidade (ou forma), cujo valor depende da geometria das partículas e geralmente situa-se entre 0,75 e 0,95) (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023; SMILGIES, 2009).

Para obtenção de β , realizou-se o seguinte procedimento: inicialmente, os valores de FWHM foram estimados pelo ajuste dos picos do difratograma por uma função Lorentziana, utilizando o software Origin, sendo considerado apenas os resultados de correlação superior a 95%. Em seguida, subtraiu-se desse valor o alargamento inerente ao próprio equipamento (alargamento instrumental), resultando assim no β efetivo utilizado nos cálculos. O alargamento instrumental foi determinado encontrando β para dois materiais, para os pós de TiO_2 (anatase) e Y_2O_3 padrão, sendo o valor obtido de $0,15 \pm 0,01$ para os picos de maior intensidade.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC, equipado com uma fonte de radiação de Cu ($K\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$) e um filtro de Ni para a atenuação da radiação referente à linha $K\beta$. Os dados foram analisados com o auxílio do software Match da empresa Crystal Impact. As análises estruturais foram realizadas utilizando a técnica de difração de raios X em modo de filme fino, empregando-se uma geometria de incidência rasante com ângulo fixo de $1,5^\circ$ em relação ao plano da amostra. Nesta configuração, o feixe incidente permanece estacionário enquanto o detector percorre o arco de difração ao redor da amostra, otimizando a coleta de sinal proveniente do filme e minimizando a contribuição do substrato. As medidas foram conduzidas no Laboratório de Filmes Finos Semicondutores da Unesp (Campus de Bauru), sob a coordenação e responsabilidade do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

3.1.2 – Microscopia de Força atômica

A microscopia de Força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de análise de superfície que mede as forças intermoleculares entre uma sonda e a amostra, fornecendo informações detalhadas sobre a topografia e características de sua superfície. O AFM baseia-se no mesmo princípio de duas outras técnicas: Microscopia de Tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) e o perfilômetro Stylus (HERRMANN et al., 1997; SILVA, 2016).

A Figura 6 abaixo apresenta uma representação simplificada do equipamento de AFM, destacando seus principais componentes: o laser, a ponta, o cantiléver, o sistema de posição preliminar da sonda sobre a amostra, posicionamento piezoelétrico, sistema de monitoramento sonda/amostra e computador.

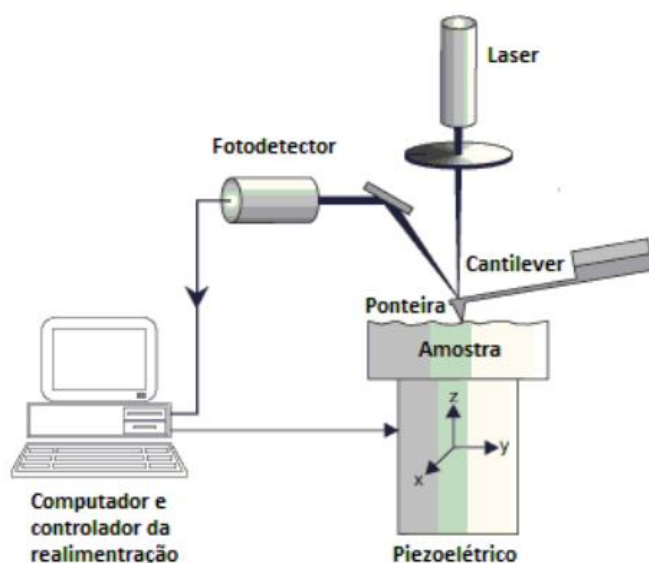


Figura 6 - Representação esquemática da composição de equipamentos de um sistema de AFM.
Retirado de (SILVA, 2016).

De forma simplificada, uma “agulha” (ponta) localizada na extremidade do cantiléver é posicionada em contato ou muito próxima da amostra, possibilitando que ela “tateie” a sua superfície. Um laser é direcionado à extremidade da sonda e refletido para um sistema de fotodetectores, que enviam a informação para o computador, onde a imagem topográfica é processada (EATON; WEST, 2010; HERRMANN et al., 1997; SILVA, 2016). A partir das medidas de AFM, é possível obter imagens tridimensionais da superfície e estimar parâmetros como a rugosidade média quadrática, a altura e volume de grãos e a área superficial.

É fundamental distinguir os conceitos de cristalitos e grãos. O tamanho do cristalito, geralmente estimado por DRX, está relacionado com a difração coerente de uma porção (não falha) de material com a mesma estrutura cristalina e orientação (ARES et al., 2005; KHOSHKHOO et al., 2011). Já os grãos são definidos como regiões de um material policristalino com a mesma orientação cristalográfica, em que a diferença espacial não seja superior a 2° , ou seja, os grãos são formados por cristalitos que possuem orientações muito próximas (ARES et al., 2005; KHOSHKHOO et al., 2011). Essas pequenas diferenças espaciais não são tipicamente perceptíveis em caracterizações de imagem como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou AFM, sendo detectáveis com maior precisão por meio de DRX ou técnicas como EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*).

As medidas de AFM foram realizadas utilizando um Microscópio de força atômica modelo Park XE7, do laboratório de Fenômenos Electro-ópticos da Unesp (Campus de Bauru), sobre responsabilidade do Professor Dr. Luiz Vicente de Andrade Scalvi. As medições foram feitas no modo de não contato, utilizando uma ponteira da marca Cantiléver, modelo NCHR 10M, com uma área de varredura de 6x6 μm . Para tratamento das imagens foi utilizado o software XEI, da Park Systems.

3.2 - Caracterização óptica

A espectrofotometria óptica, de forma simplificada, consiste em uma técnica para medir a fração da intensidade da luz incidente sobre um material que é refletida, transmitida ou absorvida. As medidas de transmitância (T) e refletância (R) fornecem uma série de informações fundamentais sobre a amostra, tais como espessura do filme, rugosidade, espalhamento óptico, *bandgap*, índice de refração e desordem do material (através da energia de Urbach). A caracterização óptica é a principal ferramenta utilizada neste trabalho para a obtenção de informações interfaciais, por este motivo, a fundamentação teórica das medidas realizadas é apresentada a seguir.

3.2.1 Espectrofotometria de transmitância e refletância total

A medida consiste em incidir um feixe de luz sobre a amostra de forma perpendicular (incidência normal), visando simplificar os modelos matemáticos de cálculo. Ao interagir com o material, a radiação pode ser transmitida, refletida ou absorvida. Como esses processos podem acontecer simultaneamente, o princípio da conservação de energia estabelece que a intensidade da luz incidida sobre a amostra (I_0) é igual à soma das intensidades transmitida (I_T), refletida (I_R) e absorvida (I_A).

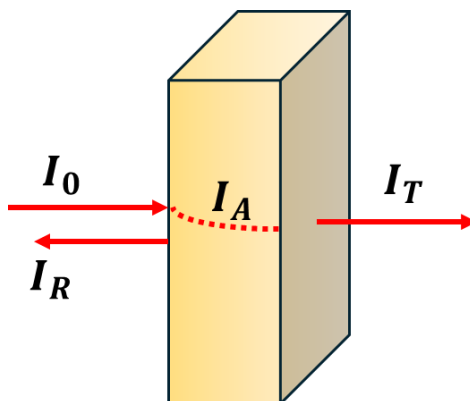


Figura 7 – Representação esquemática da interação do feixe de luz com um material qualquer.

A intensidade da luz que atravessa o material decai conforme o coeficiente de absorção (α), uma propriedade intrínseca do material. A energia absorvida é utilizada tanto para promover transições eletrônicas entre estados (localizados e deslocalizados) quanto para causar vibrações da rede cristalina (fônons) (FOX, 2010). A partir dessas medidas, é possível determinar o índice de refração (n), espessura do filme (d), coeficiente de extinção (k) e o gap óptico (E_g) do material. Além disso, pode-se estimar o grau de desordem estrutural do material por meio da análise da energia de Urbach (E_U).

Os materiais interagem de formas distintas com a radiação eletromagnética. Quando a luz transita de um meio para outro, a quantidade de luz refletida, absorvida e transmitida variam; esse fenômeno é fundamental para o estudo de interfaces, especialmente por meio de medidas de refletância.

Para cálculo do índice de refração foi utilizado o método descrito por CISNEROS (1998) (equação 15), que se fundamenta na análise de franjas de interferência presentes nos espectros de transmitância e refletância para o cálculo de valores pontuais de n .

$$n_2 = [k \pm (k^2 - n_1^2 n_3^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (15)$$

Onde n_2 é o índice do filme, n_1 do meio inserido (ar), n_3 é o índice do substrato e k é obtido por:

$$k = \frac{2n_1 n_3}{T_{\text{impar}}} - \frac{n_1^2 + n_3^2}{2} \quad (16)$$

Onde T_{impar} é definido como sendo o máximo de uma transmitância no caso em que o índice do filme é menor que do substrato e um mínimo da transmitância onde o índice do filme é maior que o substrato. O comprimento de onda referente a T_{impar} escolhida é chamado de λ_m , onde m é a posição da franja de interferência. Para estimar a espessura (d) ainda é necessário encontrar o valor da constante m , dada por:

$$m = \frac{\lambda_{m-1} + \lambda_{m+1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m+1}} \quad (17)$$

Onde λ_{m-1} e λ_{m+1} são as franjas anterior e posterior a λ_m .

Desta forma temos que a espessura é dada por:

$$d = \frac{m\lambda_m}{4n_2} \quad (18)$$

Utilizando os valores pontuais obtidos pelo método acima é possível encontrar a função de dispersão normal do índice de refração utilizando o método de Cauchy (JENKINS; WHITE, 1976; STOUMBOU et al., 2013) através da equação 19 abaixo:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (19)$$

Para cálculo de *bandgap* é necessário primeiramente calcularmos o coeficiente de absorção do filme utilizando a equação 20 abaixo (ZANATTA, 2019):

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln \left[\frac{(1-R_e)^2}{2T_r} + \sqrt{\frac{(1-R_e)^4}{2T_r^2} + R_e^2} \right] \quad (20)$$

Onde T_r é o valor da transmitância e R_e da refletância.

A partir dos valores de α podemos calcular o *bandgap* e energia de Urbach do material. Para cálculo do *bandgap*, no caso de materiais não-cristalinos, utilizamos o plot de Tauc (equação 21). Para materiais cristalinos utilizamos a equação 22 se for transição indireta e equação 23 para transição direta.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (E_g - h\nu) \quad (21)$$

$$(\alpha)^{1/2} \propto (E_g - h\nu) \quad (22)$$

$$(\alpha)^2 \propto (E_g - h\nu) \quad (23)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_g é o valor do *bandgap*;

3.2.2 - Energia de Urbach

Ao estudar o diagrama de bandas de energia, as curvas teóricas de densidade de estados (DOS) em função da energia podem ser aproximadas por parábolas em seus extremos. Essas parábolas são separadas por um intervalo de energia (exceto nos metais), denominado de *bandgap* ou região de energia proibida. Os estados eletrônicos contidos nessas bandas são considerados estados deslocalizados.

No entanto, em materiais amorfos e cristalinos com elevada densidade de defeitos, a densidade de estados não apresenta um limite perfeitamente definido, mas sim uma "cauda" que se estende para o interior do gap (IGRAM, 2016). Os estados presentes nessa região são chamados de estados localizados, caracterizando-se por possuírem energia e posição espacial bem definidas. A Figura 8 apresenta uma representação esquemática da densidade de estados em função da energia para materiais amorfos, destacando as caudas de banda.

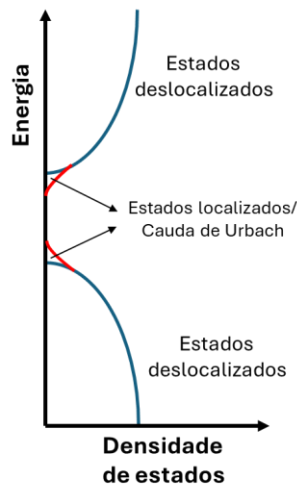


Figura 8 – Representação da densidade de estados (a) teórico e (b) de um material cristalino com alta densidade de defeitos (IGRAM, 2016).

Essa região de absorção é denominada cauda de Urbach (*Urbach tail*) e está intrinsecamente relacionada à desordem do material (IGRAM, 2016). As transições associadas a essa região ocorrem para fótons com energia inferior ao *bandgap* ($h\nu < E_g$), e o coeficiente de absorção (α) segue a regra empírica descrita pela Equação 24:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_1}{E_U}\right) \quad (24)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_1 representa o foco de Urbach (*Urbach focus*) e E_U é a energia de Urbach.

A origem física do *Urbach focus* ainda não está completamente clara e continua sendo motivo de debate na literatura (IGRAM, 2016). Embora não seja um parâmetro que quantifique diretamente a desordem, ela pode ser associada a cauda de Urbach. Já a energia de Urbach (E_U) está diretamente relacionada aos estados localizados na cauda e apresenta variações nos valores conforme a quantidade de desordem do

material. É importante ressaltar que, para semicondutores tipo-n e tipo-p, geralmente observa-se apenas a desordem relativa à cauda que se estende para dentro do gap a partir da banda predominante em medições realizadas à temperatura ambiente (PANKOVE, 1975).

3.2.3 Transmitância e refletância difusa

O feixe de luz incidente pode ser transmitido ou refletido de forma especular, ou seja, na mesma direção do feixe incidente (considerando o feixe incidindo perpendicular ao filme) ou, ainda, espalhado em várias direções, fenômeno conhecido como espalhamento difuso. O espalhamento decorre principalmente de irregularidades na superfície (rugosidade) ou de heterogeneidades no interior do material (bulk), como distribuições não uniformes e defeitos localizados (AMRA, 1993).

Para estimar a rugosidade da superfície, utiliza-se os resultados de espalhamento total integrado (*Total Integrated Scattering* – TIS), definido como a razão entre refletância difusa (ou espalhada) pela refletância total (especular + difusa) (BENNETT, 1985; HÖPE, 2014).

$$TIS = \frac{R_{difusa}}{R_{total}} \quad (25)$$

A rugosidade média quadrática (δ) pode ser estimada por (BENNETT, 1985; PORUBA et al., 2000):

$$\delta \approx \frac{\lambda}{4\pi} TIS^{1/2} \quad (26)$$

É importante ressaltar que o espalhamento influencia diretamente a eficiência da célula solar. Dependendo do ângulo de espalhamento, é possível manter o feixe por mais tempo dentro do material, aumentando assim o caminho óptico do feixe, facilitando sua absorção. Esse efeito é maximizado quando a luz é espalhada em ângulos superiores ao ângulo crítico (θ_c), fenômeno que promove a reflexão interna total. O ângulo crítico e a probabilidade de o fóton ser espalhado no limite de reflexão total é dado pelas equações 27 e 28 (PORUBA et al., 2000).

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n}{n_f}\right) \quad (27)$$

$$P_{out} = \cos(\theta_c) \quad (28)$$

Onde P_{out} é a probabilidade de espalhar para fora do ângulo de refletância total, θ_c é o ângulo para refletância total, n é o índice de refração do meio externo e n_f do filme.

Apesar de o espalhamento poder aumentar a eficiência da absorção luminosa via aprisionamento de luz (*light trapping*), ele também pode indicar a presença de centros espalhadores associados a regiões degradadas do material. Dessa forma, o monitoramento do espalhamento pode ser utilizado como uma ferramenta para observar a degradação do dispositivo ao longo do tempo.

Além disso, a análise do espalhamento é crucial para determinar se variações observadas na transmitância total, em regiões próximas ao *bandgap*, são efetivamente causadas pela desordem estrutural do material ou se resultam do espalhamento difuso. Essa distinção é fundamental para garantir uma estimativa confiável da energia de Urbach, conforme discutido anteriormente, evitando que perdas por espalhamento sejam erroneamente interpretadas como estados localizados na cauda de banda.

É importante destacar que, ao analisar os espectros de refletância total e difusa, é possível obter informações de diferentes interfaces, a depender do comprimento de onda e do lado de incidência do feixe de luz. Em uma amostra composta por diversas camadas, a absorção de cada material influencia a informação coletada, permitindo, em certos casos, isolar dados de cada interface de uma heteroestrutura. A Figura 9(a) apresenta uma representação esquemática da transmitância e da refletância (especular e difusa) em uma amostra.

A Figura 9(b), por sua vez, ilustra as múltiplas refletâncias em uma heteroestrutura com incidência de luz pelo lado do filme fino de perovskita (PVK). O espectro de refletância é composto pela refletividade de todas as interfaces enquanto os materiais não apresentam absorção significativa. No entanto, no momento em que uma das camadas passa a absorver a radiação, a informação coletada torna-se referente apenas às interfaces anteriores ao material absorvedor. Por exemplo, a partir

do início da absorção pela perovskita, a refletância (R) será composta basicamente pela componente R_1 .

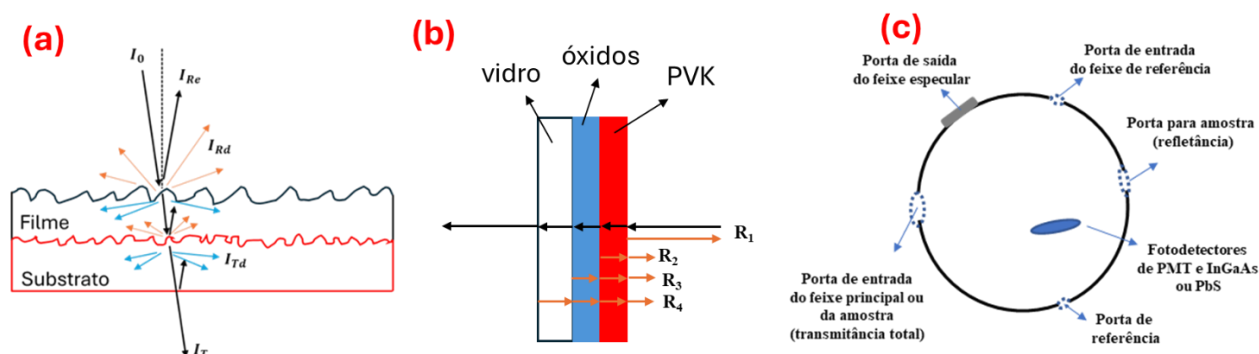


Figura 9 – (a) Representação da transmitância e refletância, difusa e especular. Adaptado de (HÖPE, 2014). (b) Representação das diferentes componentes da refletância e (c) representação da esfera integradora.

Neste trabalho, todas as medições de transmitância e refletância foram feitas utilizando um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 Uv/Vis/Nir Spectrometer; acoplado a uma esfera integradora para realização das medidas de transmitância difusa e refletância difusa e total. O equipamento pertence ao Laboratório de Filmes Finos Semicondutores da Unesp (Campus de Bauru), sob a coordenação e responsabilidade do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

A esfera integradora é um sistema óptico constituído por uma esfera oca revestida internamente com um material refletor difuso branco. Uma representação simplificada da esfera integradora utilizada neste trabalho encontra-se na Figura 9(b). Existe uma abertura frontal por onde entra o feixe e uma abertura para a sua saída, além de uma entrada e uma saída para o feixe de referência. O fotodetector está posicionado no interior da esfera. Além disso, existe uma porta removível para remover a componente especular da refletância e, assim, obter apenas a componente difusa.

3.3 - Caracterização elétrica

3.3.1 - Corrente em função da tensão ($I \times V$) e Efeito Hall

A partir das curvas $I \times V$ e conhecendo-se a espessura do filme, é possível estimar a resistividade do material (Equações 29 e 30). A resistividade é uma propriedade intrínseca do material e pode variar de acordo com o tamanho dos cristalitos, a densidade de defeitos estruturais e eletrônicos, entre outros fatores (SZE;

LI; NG, 2018). Além do cálculo quantitativo, o comportamento qualitativo da corrente em função do potencial fornece informações sobre a natureza do contato elétrico, indicando se o dispositivo apresenta comportamento ôhmico, retificador ou capacitivo. Para o cálculo da resistência (R) e da resistividade (ρ), utilizam-se as relações:

$$R = \frac{V}{I} \quad (29)$$

$$\rho = R \times \frac{A}{L} \quad (30)$$

Onde A é a área da seção transversal e L é a distância entre os contatos.

Outra técnica fundamental utilizada neste trabalho foi a medição do Efeito Hall. De forma simplificada, o experimento consiste em aplicar uma diferença de potencial entre dois terminais na amostra (na direção x na Figura 10) e, simultaneamente, aplicar um campo magnético perpendicular ao fluxo de corrente (na direção z na Figura 10). Sob essas condições, os portadores livres em movimento sofrem a influência da Força de Lorentz, que os deflete perpendicularmente à sua trajetória original (na direção y na Figura 10) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Desta forma os portadores passam a se acumular nas extremidades laterais da amostra, gerando um campo elétrico transversal, denominado Campo Hall ($\vec{E}_y$). No regime de equilíbrio, a força elétrica gerada por esse campo iguala-se à força de Lorentz, resultando em uma força resultante nula na direção y e permitindo que a corrente flua sem desvios adicionais na direção x .

Ao medir a tensão de Hall (V_{Hy}) e a resistência Hall associada, é possível determinar o tipo de portador majoritário (elétrons ou lacunas) e estimar a densidade de portadores (n ou p) da amostra (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Essa caracterização é fundamental, pois permite avaliar como as variações nos diferentes parâmetros de deposição influenciam a formação de defeitos estruturais e eletrônicos que atuam como geradores de portadores de carga.

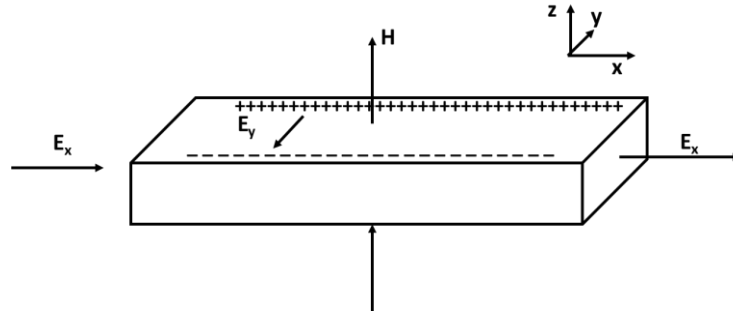


Figura 10 - Representação esquemática do experimento de efeito Hall.

Tendo o valor de resistividade (ρ) obtido previamente, e o valor de Tensão Hall (V_H), é possível estimar a densidade de portadores e sua mobilidade através das equações abaixo (LINDEMUTH, 2020):

$$V_{Hy} = \frac{I_x B_z}{nqt} \quad (31)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho nq} \quad (32)$$

Onde V_{Hy} é a Tensão Hall no eixo y, I_x é a corrente medida no eixo x, B_z é o campo magnético no eixo z, n é a densidade de portadores, q é a carga do portador, t a espessura do filme, μ é a mobilidade e ρ a resistividade. As medidas de corrente em função de potencial e Efeito Hall foram realizadas utilizando um eletrômetro Keithley 6517 A e um multímetro Keithley 2000 acoplados a um computador usando uma interface GPIB (IEEE488), além de um eletroímã de 0,7 T. Ambas as medidas foram realizadas na Unesp (Campus de Bauru), no Laboratório de Filmes Semicondutores.

3.3.2 – Medidas de densidade de corrente (J_xV) e eficiência (PCE) para células solares

A caracterização elétrica das células solares é feita através de medidas de densidade de corrente em função do potencial com e sem aplicação de luz. As informações possíveis de serem obtidas através da caracterização é a corrente de curto-circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente e tensão máxima (I_{max} e V_{max}), além do fator de preenchimento (FF), parâmetro que, em conjunto do V_{oc} e J_{sc} , determina a potência máxima do dispositivo, conforme equação 31. A eficiência de conversão (PCE), dada pela equação 34, é definida como a razão entre a potência de

saída da célula em seu ponto máximo pela potência luminosa incidente. Em geral para espectros AM 1.5 de 100 mWcm⁻².

$$FF = \frac{V_{max}J_{max}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (33)$$

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max}J_{max}}{P_{in}} \quad (34)$$

As curvas de densidade de corrente versus tensão foram realizadas em um simulador solar AAA Wavelabs Sinus-70 ajustado para um espectro AM1.5G com 1000 W/m² de intensidade. O medidor de tensão foi um Keithley 2400 acoplado com um computador. As medidas foram realizadas com passos de potencial positivo (scan direto), indo de 0V até o V_{oc} , e com potencial negativo (scan reverso), indo do V_{oc} em direção a 0 V.

4 – RESULTADOS

Nesta seção, apresentaremos os resultados referentes aos filmes finos de Nb_2O_5 individuais, da PVK $\text{Cs}_{17}/\text{Br}_{17}$ sobre FTO e sobre Nb_2O_5 , do Spiro-MeOTAD sobre FTO e, por último, os resultados das células solares. Para facilitar a compreensão do leitor, apresentaremos esses resultados em subseções individuais. As células solares aqui analisadas são compostas pelas seguintes camadas: $\text{FTO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-mp}/\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{ouro}$.

4.1 - Nb_2O_5

Conforme descrito na seção 2.2, os filmes finos de Nb_2O_5 foram depositados variando-se a temperatura de deposição, mais especificamente a temperatura do porta amostras. Subsequentemente, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos pós-deposição (em atmosfera ambiente), resultando em dois parâmetros de variação térmica independentes. Para facilitar a escrita e a compreensão do leitor, utilizaremos uma nomenclatura reduzida para a identificação das amostras. A tabela 2 apresenta os parâmetros de deposição e as nomenclaturas adotadas.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras e parâmetros associados, onde a temperatura de deposição está representada pela sigla “dt” e o tratamento térmico pela sigla “tt”.

Nomenclatura	Temp. porta amostras (°C)*	Temp. tratamento térmico (°C)
dt25-tt0	25	-
dt25-tt550	25	550
dt25-tt800	25	800
dt600-tt0	600	-
dt600-tt550	600	550
dt600-tt800	600	800
dt800-tt0	800	-
dt800-tt550	800	550
dt800-tt800	800	800

* Os valores de temperatura são os fornecidos pelo controlador de temperatura.

4.1.1 - Difração de Raios X (DRX)

A fim de avaliar a influência da temperatura do substrato durante a deposição e o pós-tratamento térmico nas propriedades estruturais dos filmes finos de Nb_2O_5 , realizaram-se medidas de DRX para os filmes crescidos em diferentes substratos, conforme apresentado nas Figuras de 11 a 13.

Ao analisar a influência da temperatura durante o processo de deposição, observa-se que a única amostra que apresentou cristalinidade foi a dt800-tt0 crescida sobre silício. Isso indica que a energia térmica fornecida durante a 600 °C não foi o suficiente para promover a cristalização do Nb_2O_5 durante o crescimento. A amostra dt800-tt0 crescida sobre silício apresentou um leve deslocamento de +0,4° nos picos característicos do silício, além de um único pico de difração que não pôde ser identificado com precisão. Este pico pode estar relacionado à fase monoclinica do Nb_2O_5 ou à fase tetragonal do NbO_2 . Dado que, após o tratamento térmico, os filmes cristalizaram na fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 , possivelmente tivemos a oxidação dos filmes do NbO_2 para Nb_2O_5 .

Após os tratamentos térmicos a 550 °C e 800 °C, observou-se a cristalização dos filmes, indicando que a temperatura para a cristalização do Nb_2O_5 deve estar próxima a 550 °C. Os filmes apresentaram uma estrutura cristalina pseudo-hexagonal (ficha padrão JCPDS 00-030-0873).

A fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados, novas amostras foram produzidas e submetidas a análises de DRX e MEV da seção transversal, cujos resultados encontram-se detalhados no Apêndice II (Figuras A7 a A11). Embora os valores de tamanho de cristalito tenham apresentado variações quantitativas, as amostras depositadas a 800 °C exibiram novamente picos de cristalinidade sem a necessidade de um tratamento térmico, com o surgimento de picos que não foram possíveis diferenciar entre o Nb_2O_5 e o NbO_2 .

Os resultados indicam que o aumento da temperatura de deposição favorece a formação de defeitos estruturais, possivelmente associados a cátions de Nióbio (em um estado reduzido) próximo a vacâncias de oxigênio, o que induz a formação de fases ricas em Nióbio (NbO_2). Quanto às imagens de MEV, embora não tenha sido possível identificar estruturas cristalinas granulares, observou-se que os filmes

formados são densos, compactos e homogêneos. Uma discussão mais aprofundada sobre este tópico, incluindo a análise das imagens, encontra-se no Apêndice II junto às Figuras A7 a A11.

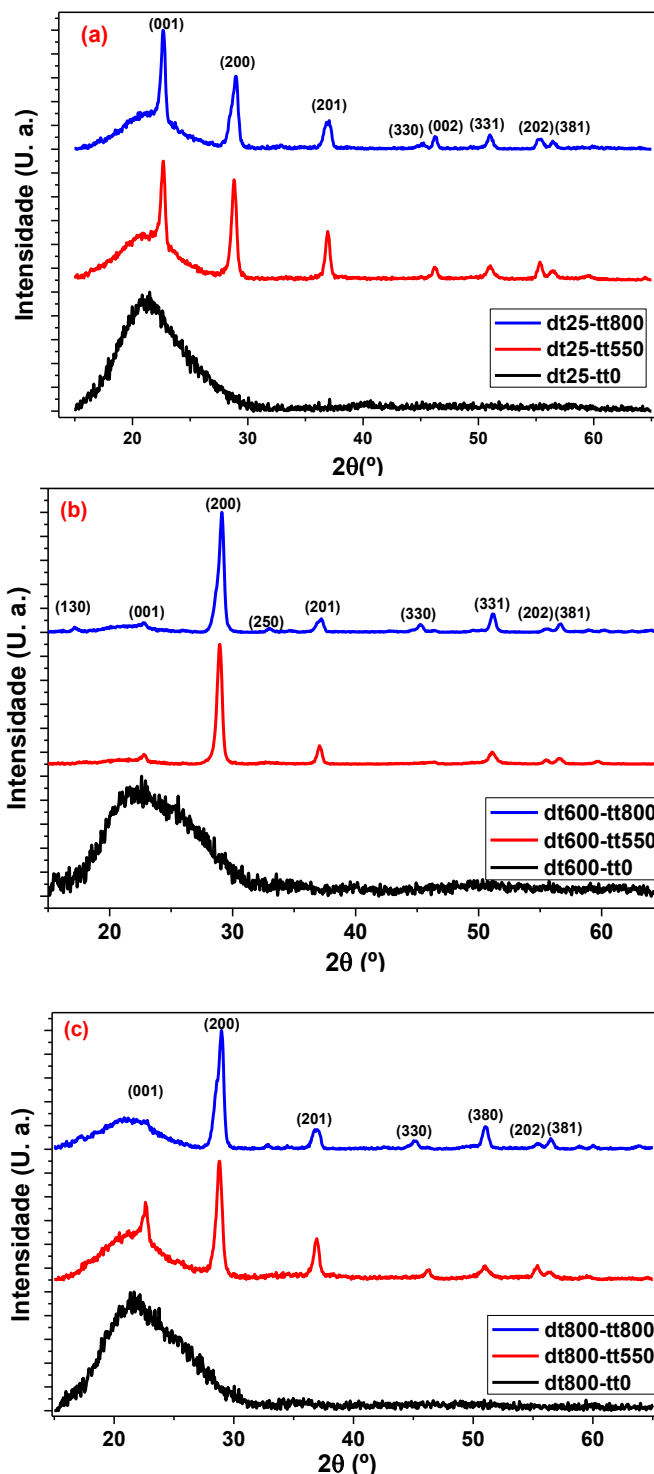


Figura 11 – Difratoograma dos filmes finos de Nb_2O_5 em substrato de sílica. Deposição em (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C. Os picos identificados são referentes a estrutura cristalina pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 e ficha padrão JCPDS 00-030-0873.

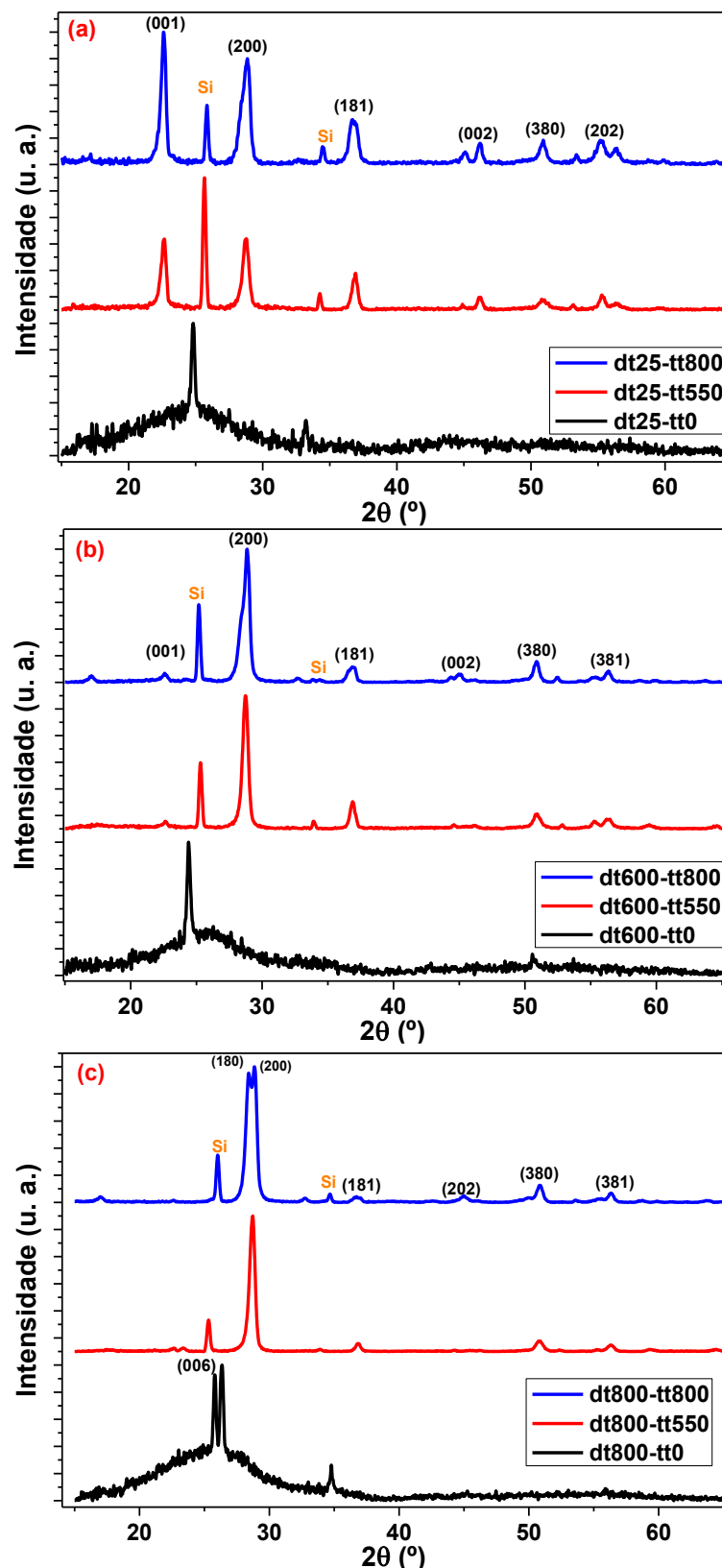


Figura 12 – Difratoograma dos filmes finos de Nb_2O_5 em substrato de silício. Deposição em (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C. Os picos identificados são referentes a estrutura ortorrômbica do Nb_2O_5 e ficha padrão JCPDS 00-030-0873 para as amostras dt800-tt550 e dt800-tt800, e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ e ficha padrão JCPDS 00-019-0863 para a amostra dt800-tt0.

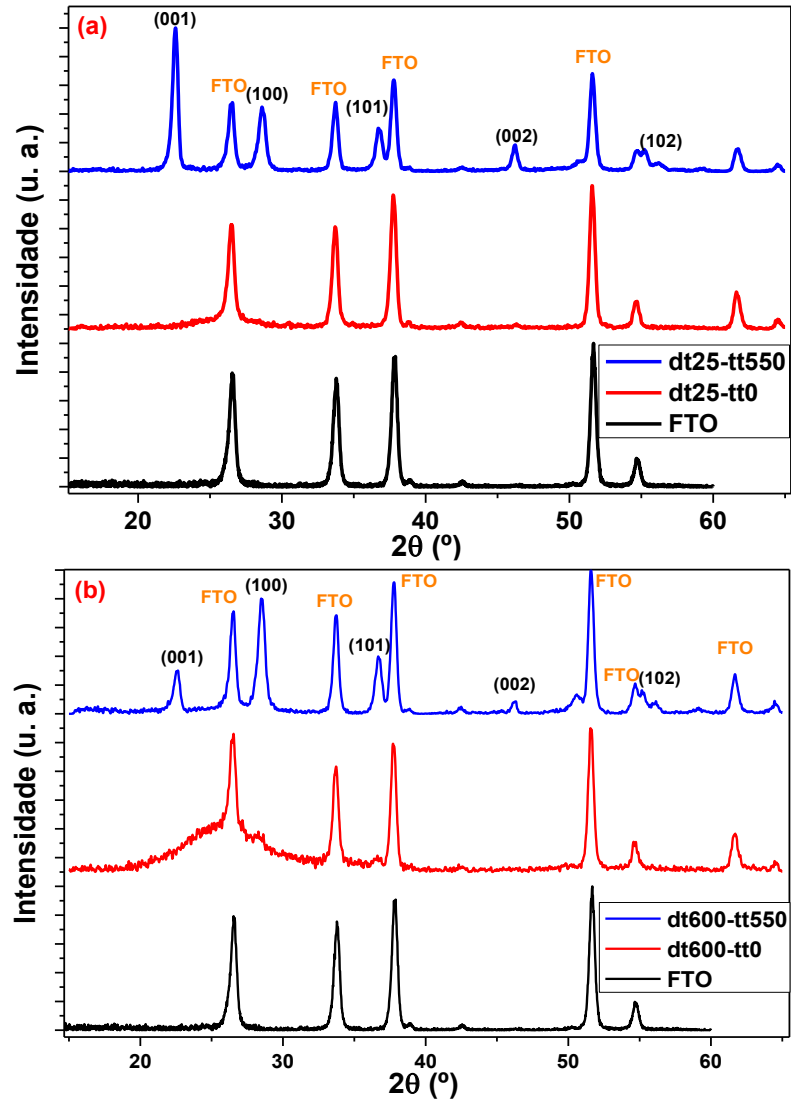


Figura 13 – Difratoograma de filmes finos de Nb_2O_5 em substratos de FTO. Deposição em (a) 25 °C e (b) 600°C. Os picos identificados são referentes a estrutura hexagonal do Nb_2O_5 e ficha padrão JCPDS 00-028-0317.

É importante salientar que as amostras crescidas sem o aquecimento do substrato (25 °C) apresentaram o plano (001) como pico mais intenso. Em contrapartida, as amostras crescidas em 600 °C e 800 °C exibiram orientações preferenciais nos planos (100) e (200), independentemente do substrato e da estrutura cristalina obtida. Estudos na literatura indicam que o plano (001) apresenta uma maior probabilidade de vacâncias de oxigênio e uma maior facilidade de transporte iônico devido à menor compactação da camada 4g de Wyckoff, o que pode influenciar na significativamente as interações superficiais (PANG et al., 2023; ZHAO et al., 2012a).

A partir dos difratogramas e utilizando o gráfico de Williamson-Hall ($\beta\cos\theta$ em função de $4\sin\theta$ – equação 14), estimou-se o tamanho médio dos cristalitos e deformação da rede (*strain*), conforme apresentado na Tabela 3. O coeficiente angular positivo indica tensão de tração na rede, enquanto valores negativos indicam compressão (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015; DAS RATAN , 2018).

Os valores obtidos mostram uma tendência de diminuição do tamanho dos cristalitos para amostras tratadas termicamente a 800 °C em comparação ao tratamento a 550 °C, independentemente da temperatura de deposição. Os gráficos de Williamson-Hall estão disponíveis no Apêndice II.

As amostras depositadas com o substrato a 25 °C e 600 °C apresentaram valores de *strain* positivos, indicando uma tendência de tensão de tração. Por outro lado, as amostras depositadas a 800°C exibiram menores valores de *strain*, atingindo valores negativos quando tratadas termicamente a 800 °C, tanto em sílica quanto em silício, o que caracteriza uma tendência de compressão da rede.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos e tensão da rede.

Substrato	Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	Desvio Padrão (nm)	Strain	Desvio Padrão (nm)
Sílica	dt25-tt550	420	80	0.005	0.001
	dt25-tt800	210	48	0.007	0.002
	Dt600-tt550	1150	100	0.004	0.001
	Dt600-tt800	128	69	0.005	0.002
	Dt800-tt550	152	70	0.005	0.001
	Dt800-tt800	114	57	-0.003	0.001
Silício	dt25-tt550	77	10	0.004	0.001
	dt25-tt800	40	12	0.004	0.003
	Dt600-tt550	356	90	0.004	0.001
	Dt600-tt800	42	7	0.004	0.002
	Dt800-tt550	83	14	0.003	0.001
	Dt800-tt800	7	1	-0.008	0.001

A redução do *strain* com o aumento da temperatura do substrato, somada ao surgimento de picos de difração nas amostras depositadas a 800 °C (mesmo na ausência de tratamento térmico), sugere uma transição no regime de crescimento. Os filmes depositados com o substrato a 25 °C estão na região Z_T (seção 1.4) e, com o aumento da temperatura do substrato, aproximam-se da região Z_2 . A Figura 14 ilustra o Modelo de Zonas Estruturais, estabelecendo a relação entre o *strain*, a temperatura do substrato (T_s), temperatura de fusão (*melting*) do material (T_m) e comprimento de difusão dos átomos (L) com a zona/região de crescimento dos filmes por *sputtering* (para mais detalhes ler SMITH (1996), capítulo 5).

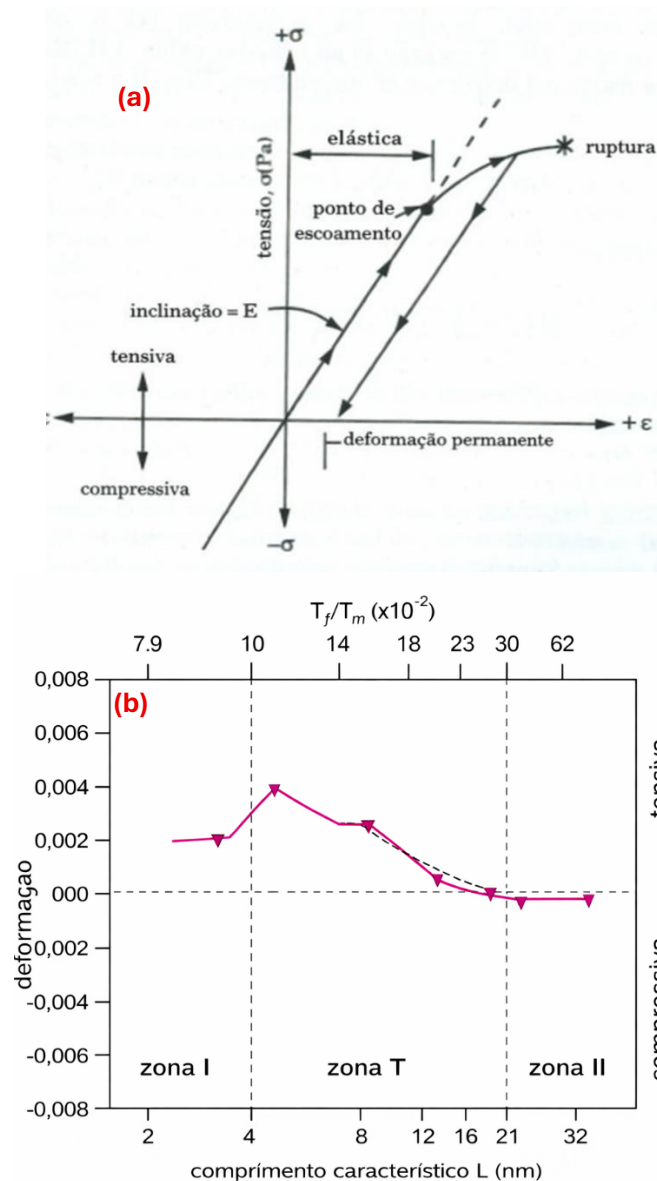


Figura 14 – (a) Características da relação entre tensão na rede (*stress*) e deformação (*strain*), retirado de (SMITH, 1996). (b) Gráfico de *strain* em função de T^* e comprimento de difusão dos átomos (L) para filmes metálicos, ligas amorfas e filmes policristalinos. A reta em preto indica a relação linear entre *strain* e $\ln(L)$, enquanto a rosa a tendência global. Adaptado de (BRAECKMAN, 2016).

4.1.2 - Microscopia de força atômica (AFM)

Medidas de AFM foram realizadas para estudo da superfície dos filmes, visando avaliar suas propriedades individuais antes da formação das interfaces. As imagens de AFM para os filmes finos de Nb₂O₅ estão apresentadas nas Figuras 15 a 17.

Observa-se que, para as amostras sem tratamento térmico, as superfícies obtidas foram homogêneas, com aspecto semelhante ao dos substratos (ver Apêndice I). Após o tratamento térmico a 550 °C, as superfícies dos filmes começaram a apresentar modificações significativas, como a formação de grãos. Com o tratamento térmico a 800 °C, ocorreu uma alteração completa da morfologia, com dimensões próximas à escala micrométrica e contornos bem definidos. Vale ressaltar que, conforme explicado na Seção 3.1.2, esses grãos são constituídos por cristalitos de orientação similar e baixo desvio espacial.

Essa transição superficial é corroborada pela literatura para o Nb₂O₅ depositado em pressões intermediárias de oxigênio, onde observou-se uma evolução morfológica similar, resultando em estruturas comparadas a "flores florescendo" com o aumento da pressão de oxigênio (HOSSAIN et al., 2019). As medidas da amostra dt800-tt0 em silício revelaram pequenas estruturas mesmo antes de tratamento térmico, o que reforça a hipótese de que esses grãos são formados pelos cristalitos identificados previamente nas medidas de DRX.

Os valores de rugosidade quadrática média (do inglês *Root mean square* - RMS) foram obtidos a partir das medidas de AFM e estão apresentados na Tabela 4. Ao analisarmos a influência do tratamento térmico, observa-se um aumento significativo da rugosidade dos filmes, decorrente principalmente da formação e do crescimento dos grãos. Quando analisamos apenas as amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico pós-deposição, nota-se uma elevação gradual da rugosidade acompanhando o aumento da temperatura de deposição (exceto no FTO).

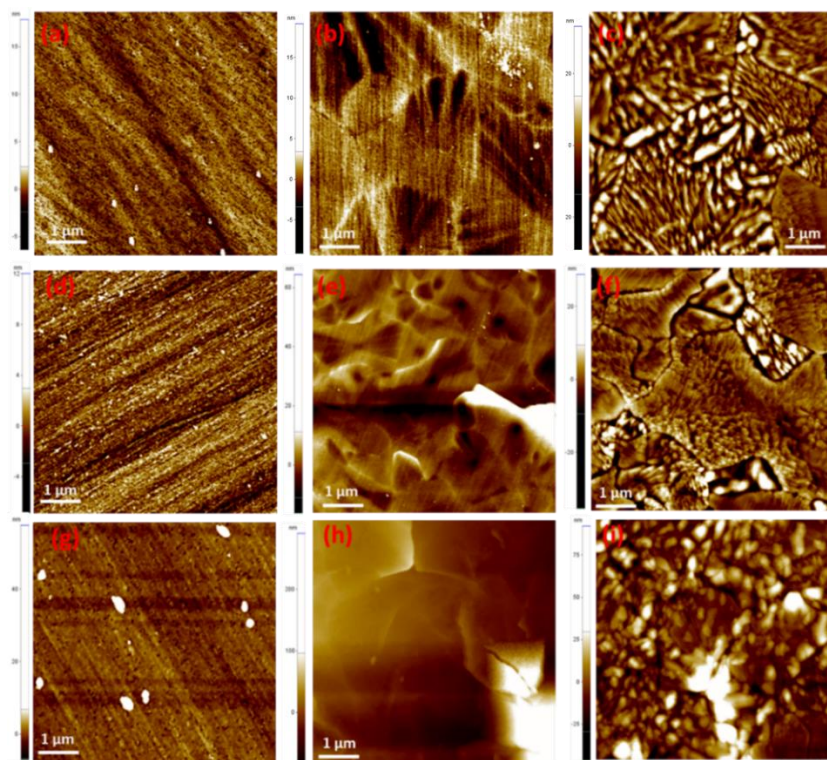


Figura 15 – AFM das amostras sobre sílica. (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550, (c) dt25-tt800, (d) dt600-tt0, (e) dt600-tt550, (f) dt600-tt800, (g) dt800-tt0, (h) dt800-tt550 e (i) dt800-tt800.

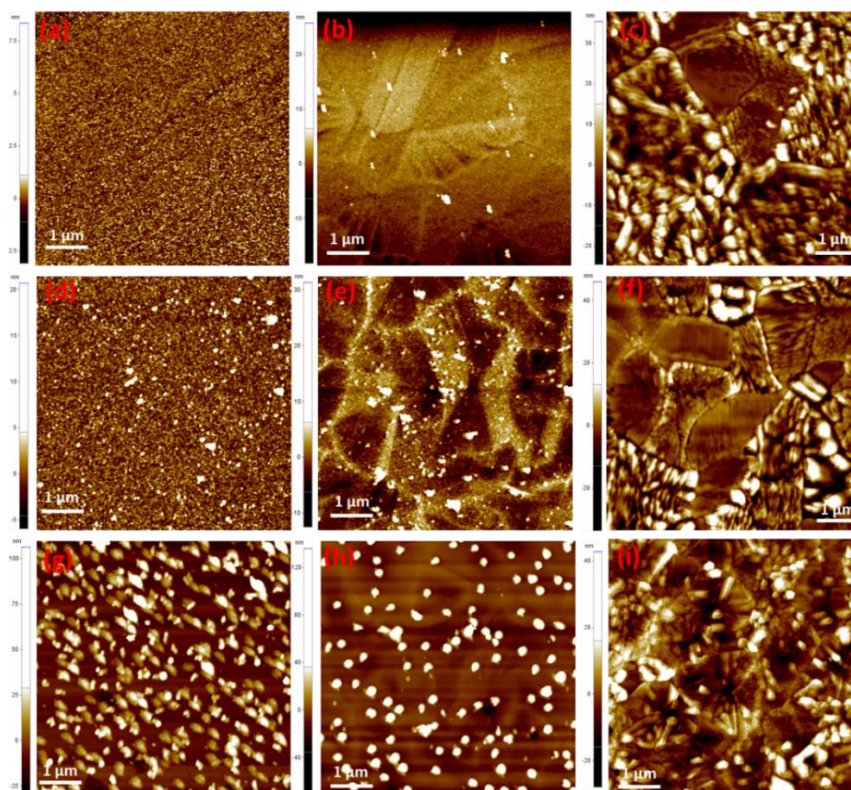


Figura 16 - AFM das amostras sobre silício. (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550, (c) dt25-tt800, (d) dt600-tt0, (e) dt600-tt550, (f) dt600-tt800, (g) dt800-tt0, (h) dt800-tt550 e (i) dt800-tt800.

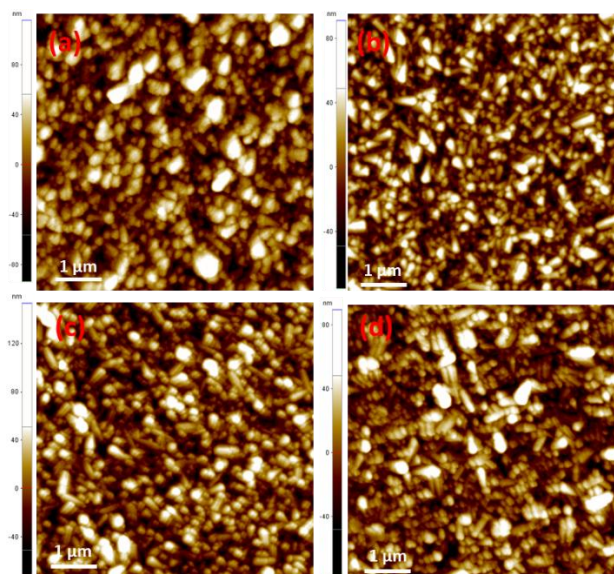


Figura 17 - AFM das amostras sobre FTO. (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550, (c) dt600-tt0 e (d) dt800-tt550.

As medidas de AFM mostram que os filmes obtidos a 25 °C e 600 °C são densos e sem porosidade, sem a aparente formação de *voids*, conforme esperado para filmes depositados na região Z_T , corroborando com o observado nas medidas de DRX. Com o aumento da temperatura de deposição para 800 °C, observou-se a presença de facetas mais proeminentes nas imagens de AFM. Essas facetas estão relacionadas aos grãos colunares e cristalinos formados durante a transição da região Z_T para Z_2 (seção 1.4), sendo essas estruturas as principais responsáveis pelo aumento da rugosidade detectada. A tabela 4 traz os valores de RMS obtidos para os filmes em diferentes substratos.

Tabela 4 – Rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes de Nb_2O_5 .

Amostra	RMS (nm) - sílica	RMS (nm) - silício	RMS (nm) - FTO
dt25-tt0	1.2	0.6	28.8
dt25-tt550	1.7	3.3	25.0
dt25-tt800	7.0	7.6	-
dt600-tt0	1.5	2.3	26.0
dt600-tt550	2.8	3.2	24.5
dt600-tt800	4.8	6.6	-
dt800-tt0	2.7	14.8	
dt800-tt550	30.0	18.0	
dt800-tt800	15.0	8.1	

4.1.3 - Espectroscopia óptica

Medidas de transmitância e refletância (totais e especulares) foram realizadas para as amostras de Nb_2O_5 depositadas sobre sílica, visando investigar propriedades ópticas como índice de refração, *bandgap* e energia de Urbach. Inicialmente, foram caracterizadas as amostras recém depositadas, sendo a transmitância total apresentada na Figura 18, que inclui também a medida do substrato de sílica sem tratamento térmico para fins de comparação. Utilizando o método descrito por Cisneros (1998) (equação 18), foi possível estimar a espessura das amostras e, conseqüentemente, a taxa de deposição do Nb_2O_5 , conforme os valores apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Espessura e taxa de deposição das amostras dt25-tt0, dt600-tt0 e dt800-tt0.

Amostra	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)	Taxa (nm/min)
dt25-tt0	20 min	201	10
dt600-tt0	40 min	358	9
dt800-tt0	60 min	400	6.7

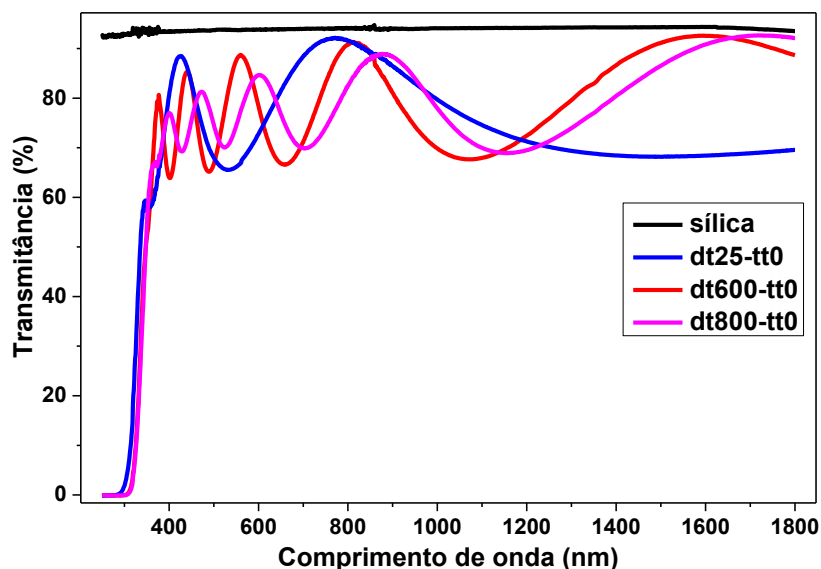


Figura 18 – Transmitância total para as amostras de Nb_2O_5 recém depositadas sobre sílica.

As medidas de transmitância e refletância totais das amostras de Nb_2O_5 após o tratamento térmico, apresentadas nas Figuras 19 e 20, mostraram uma pequena variação na posição das franjas de interferência. Além disso, observou-se uma queda na transmitância para comprimentos de ondas acima do *bandgap* (região de transparência) para as amostras tratadas a 800 °C ao serem comparadas com as

amostras recém depositadas. Esse efeito pode ser associado ao aumento da rugosidade superficial, corroborando as observações de AFM; entretanto, outro fenômeno contribui para essa redução, o aumento da absorção por defeitos *intragap* (FOX, 2010; PANKOVE, 2012).

Para confirmar a contribuição destes estados na absorção do filme, medidas de transmitância especular foram realizadas, sendo apresentadas na Figura A12 do Apêndice II. A transmitância total traz a contribuição da parte difusa, então uma queda na transmitância total indica absorção por defeitos, enquanto a diferença na transmitância total e especular pode ser relacionado a espelhamento óptico. Observa-se que existe uma queda da transmitância especular concomitante com a transmitância total, o que reforça a hipótese de que tanto o espalhamento difuso quanto a absorção por defeitos eletrônicos estão presentes após o tratamento térmico em altas temperaturas.

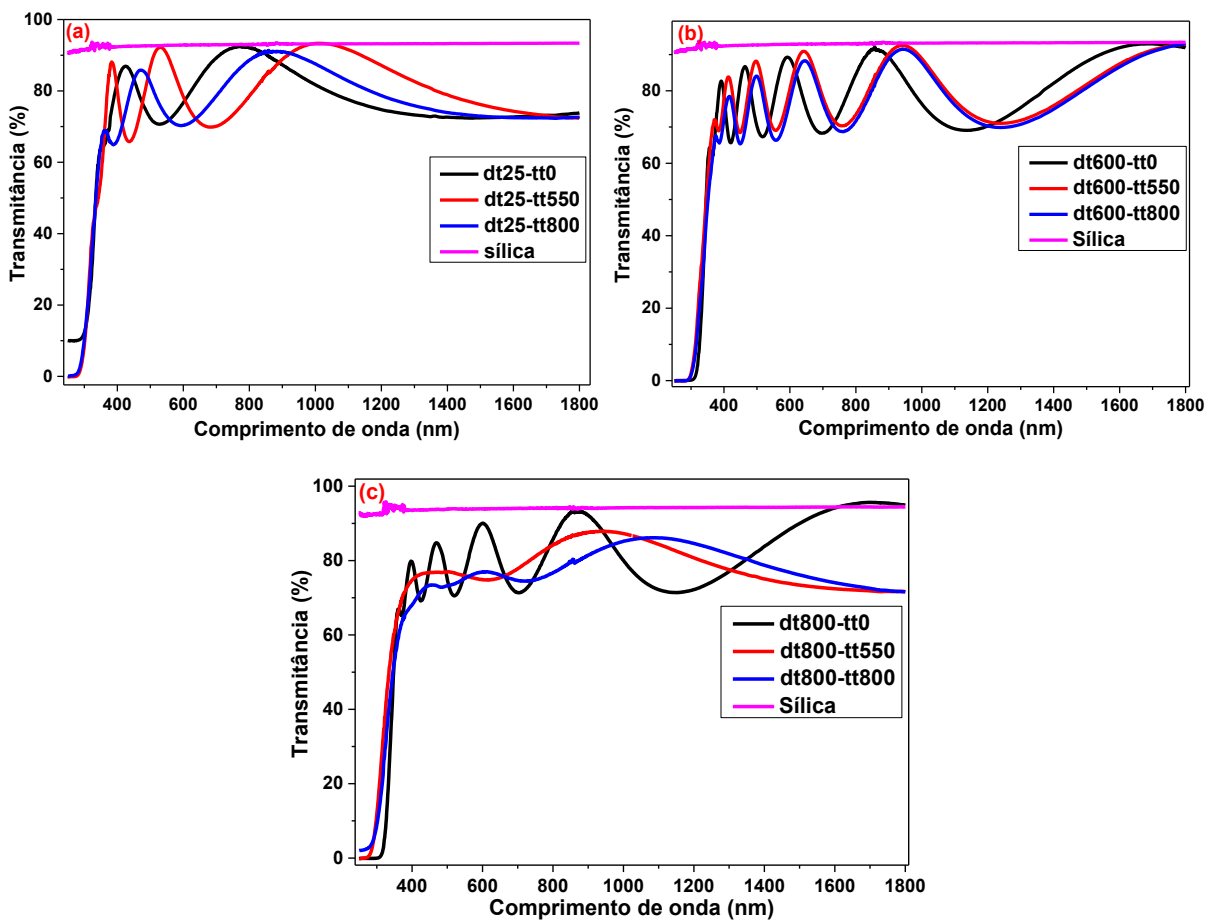


Figura 19 – Transmitância total das amostras depositadas em (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C sem e com tratamento térmico.

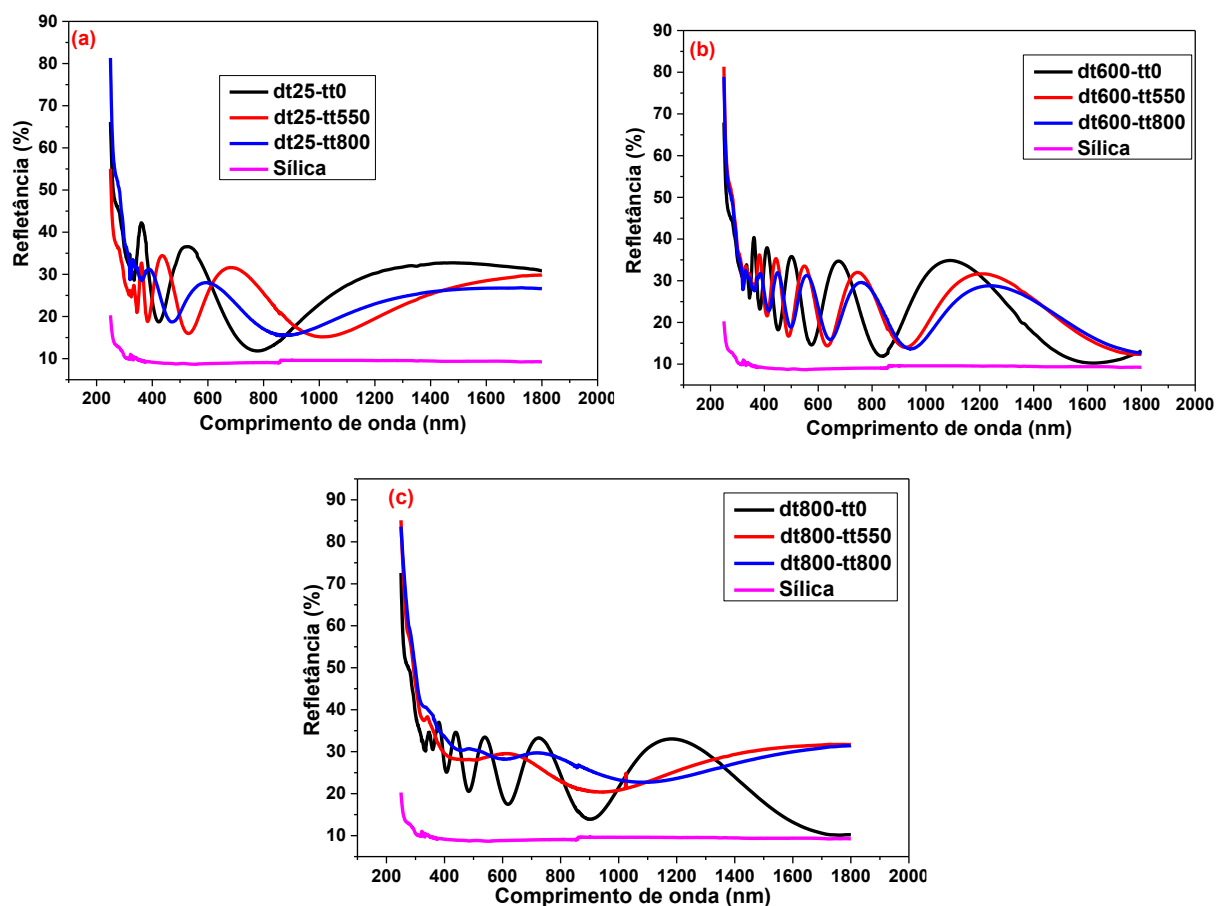


Figura 20 – Refletância total das amostras depositadas em (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C sem e com tratamento térmico.

A partir dos espectros de transmitância e refletância, foram calculados os valores do índice de refração. Inicialmente, obtiveram-se valores pontuais por meio das franjas de interferência, seguindo o procedimento descrito por Cisneros (1998). Em seguida, as curvas de índice de refração na região de dispersão normal foram modeladas utilizando a Equação de Cauchy (STOUMBOU et al., 2013), conforme descrito na seção 3.2.1.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21. Observa-se que as amostras recém-depositadas apresentaram valores de índice de refração relativamente próximos, independentemente da temperatura do substrato durante a deposição. No entanto, após o tratamento térmico a 800 °C, houve um aumento generalizado no índice de refração. É importante salientar que a refletância de uma interface é determinada pela diferença entre os índices de refração dos meios adjacentes. Quanto maior esse contraste de índices, maior será a refletância da

interface, parâmetro que pode influenciar diretamente a eficiência fotovoltaica da célula solar devido ao gerenciamento óptico do dispositivo.

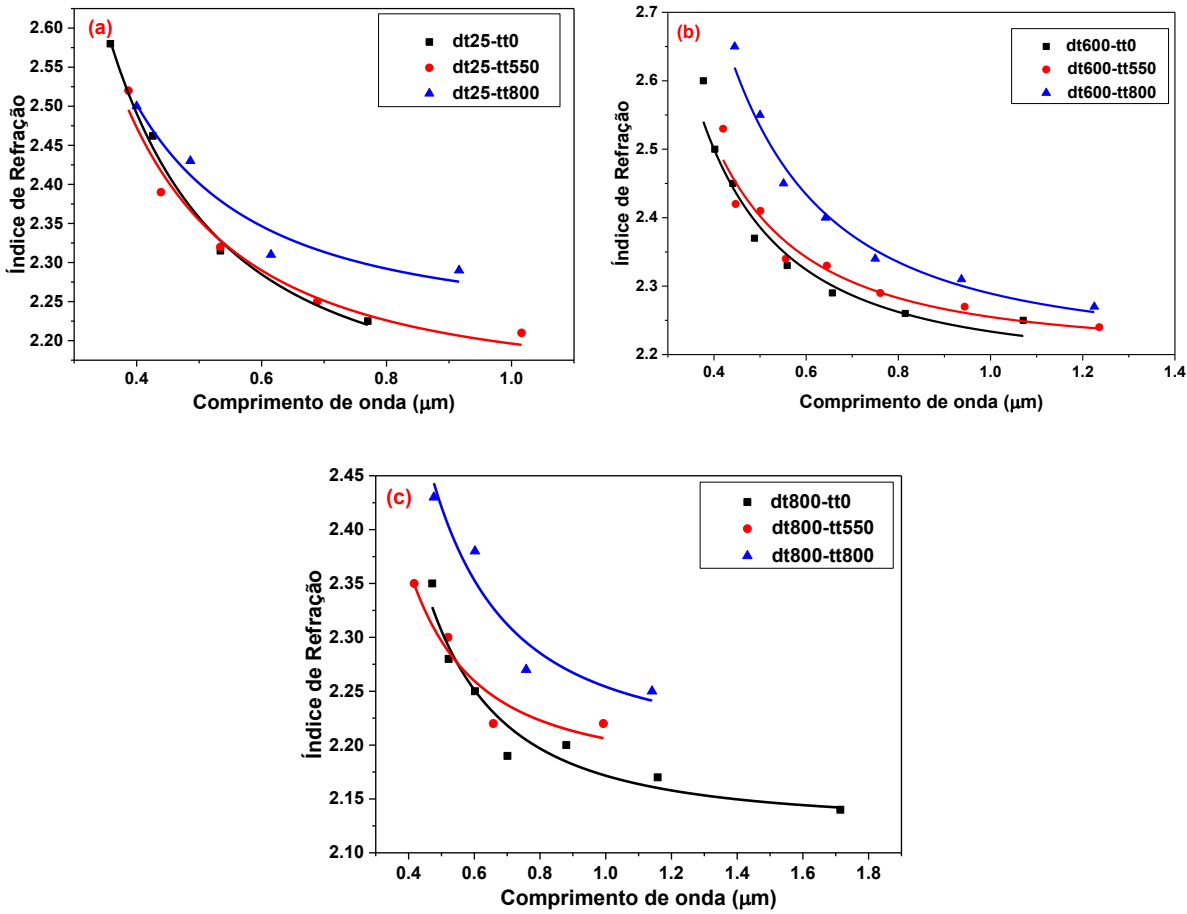


Figura 21 – Índice de Refração para as amostras depositadas em (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C sem e com tratamento térmico.

Tabela 6 – Parâmetros da função de Cauchy (equação 17) obtidos na região de dispersão normal.

Amostra	Índice A	Índice B (μm^2)
dt25-tt0	2,12	0,059
dt25-tt550	2,14	0,053
dt25-tt800	2,22	0,045
dt600-tt0	2,18	0,051
dt600-tt550	2,21	0,049
dt600-tt800	2,21	0,082
dt800-tt0	2,13	0,045
dt800-tt550	2,18	0,030
dt800-tt800	2,20	0,056

A partir dos espectros de transmitância e refletância, calculou-se o coeficiente de absorção utilizando a equação 20. Em seguida, foram determinados os valores de *bandgap* direto e indireto, além da energia de Urbach, apresentados na Figura 22. Para exemplificar o processo de obtenção desses valores, os gráficos obtidos para a amostra dt25-tt800 estão apresentados na Figura A16 do Apêndice II. Vale ressaltar que o *bandgap* direto não foi calculado para as amostras sem tratamento térmico devido à sua natureza amorfa.

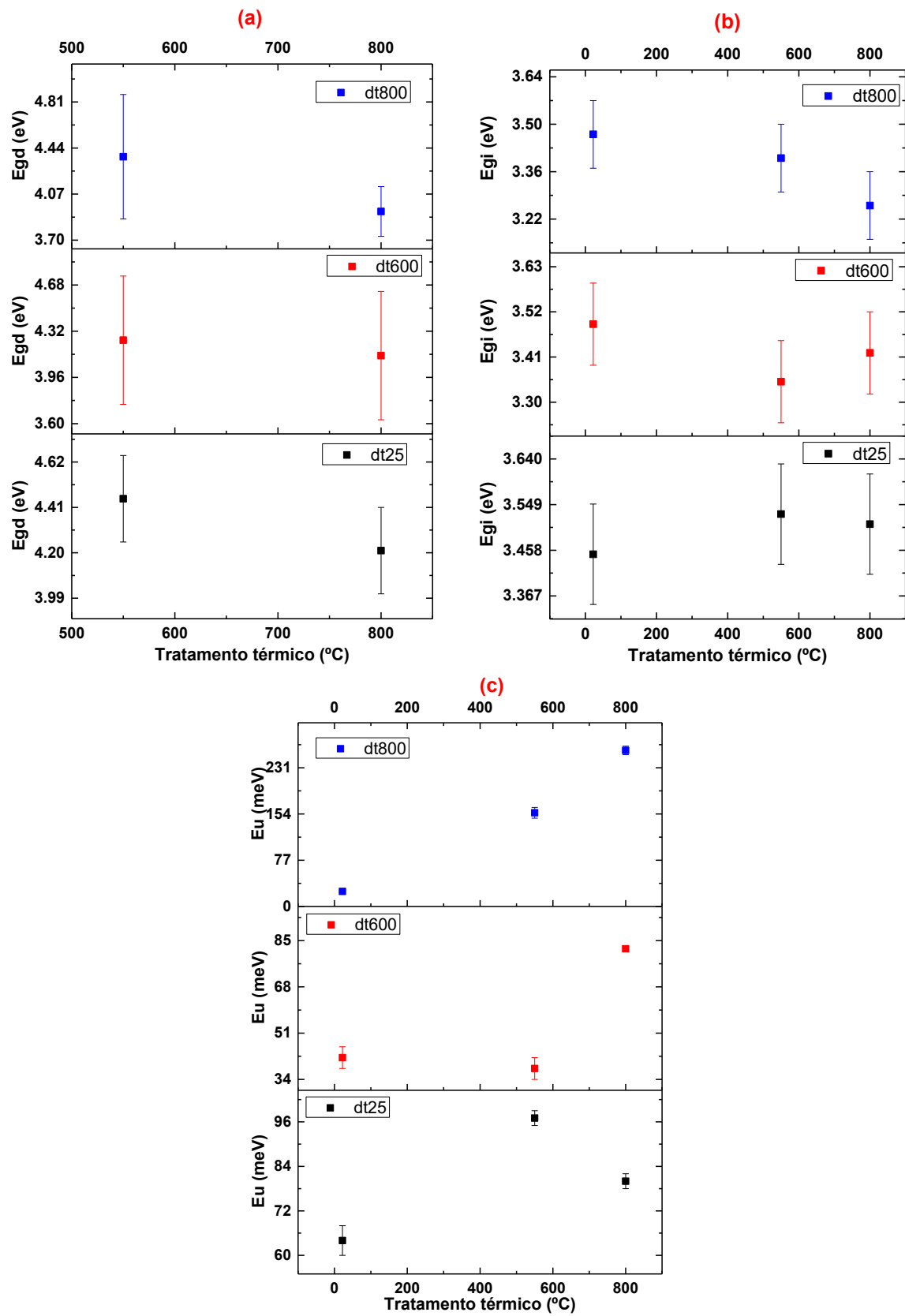


Figura 22 – Valores de (a) *bandgap* direto (E_{gd}), (b) *bandgap* indireto (E_{gi}) e (c) energia de Urbach das amostras em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 7 – Valores de espessura, *bandgap* e energia de Urbach obtido para as amostras.

Amostra	Espessura	Eg_d (eV)	Eg_i (eV)	Eu (meV)
dt25-tt0	200 ± 24	-	3,4 ± 0,1	64 ± 4
dt25-tt550	230 ± 22	4,5 ± 0,2	3,5 ± 0,1	97 ± 2
dt25-tt800	200 ± 21	4,2 ± 0,2	3,5 ± 0,1	80 ± 2
dt600-tt0	380 ± 23	-	3,5 ± 0,1	42 ± 4
dt600-tt550	415 ± 35	4,3 ± 0,5	3,4 ± 0,1	38 ± 4
dt600-tt800	400 ± 33	4,1 ± 0,5	3,4 ± 0,1	82 ± 1
dt800-tt0	295 ± 107	-	3,5 ± 0,1	25 ± 2
dt800-tt550	222 ± 42	4,4 ± 0,5	3,4 ± 0,1	156 ± 9
dt800-tt800	250 ± 39	3,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	260 ± 7

Os valores de *bandgap* para as amostras cristalinas foram extraídos considerando tanto modelos de transição direta quanto para transição indireta, visto que não há consenso sobre o tipo de transição do Nb₂O₅, conforme discutido na seção 1.1. Para as amostras amorfas (sem tratamento térmico), o gap indireto obtido foi de aproximadamente 3,5 eV.

Ao analisar os filmes cristalinos sob o modelo de transição indireta — que fornece os menores valores de energia e, portanto, caracteriza o *bandgap* fundamental do material —, observou-se que os valores permaneceram similares aos das amostras amorfas, com exceção da amostra dt800-tt800, que apresentou uma redução levemente maior. Já os valores utilizando o modelo de transição direta forneceu energias superiores a 4 eV, neste caso se enquadrando como uma possível transição mais energética, mas não como o *bandgap* fundamental (transição menos energética).

Quanto à energia de Urbach, verificou-se que, para as amostras recém-depositadas, os valores diminuíram com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição. Esse resultado indica que uma maior temperatura do substrato durante a deposição reduziu a desordem do material. No entanto, após o tratamento térmico, observou-se uma inversão dessa tendência: as amostras que haviam sido depositadas em temperaturas mais altas passaram a apresentar uma maior energia de Urbach. Esse comportamento sugere que a temperatura de deposição influencia a

forma como os defeitos e estados localizados se reorganizam durante a cristalização final.

4.1.4 - Resistividade(ρ) e Densidade de portadores(η)

Medidas de corrente em função do potencial ($I \times V$) e de Efeito Hall (V_H em função do tempo) foram realizadas seguindo o procedimento descrito na Seção 3.3.1. Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figuras A24 a A26 do Apêndice II. Os valores calculados para a resistividade e para a densidade de portadores estão consolidados na Figura 23(a) e 23(b), respectivamente.

Na Figura 23(a), observa-se que, antes do tratamento térmico, a amostra dt600-tt0 apresentou a menor resistividade, enquanto a amostra dt25-tt0 exibiu um maior valor. O desempenho elétrico superior da amostra dt600-tt0 pode ser atribuído a sua maior densidade de portadores (Figura 23(b)), além de uma menor desordem, refletido nos valores reduzidos da energia de Urbach.

O tratamento térmico resultou em uma leve redução da resistividade e da densidade de portadores para as amostras depositadas a 25 °C e 800 °C. Em contrapartida, a amostra depositada a 600 °C (dt600) apresentou o comportamento inverso. Novas amostras depositadas a 600 °C foram produzidas e medidas adicionais foram realizadas, cujo resultados estão apresentados no Apêndice II, confirmando a reprodutibilidade do comportamento. Esse efeito já foi observado anteriormente na literatura e está associado à transição de portadores majoritários de elétrons para buracos (SALIM et al., 2019; YANG et al., 2022).

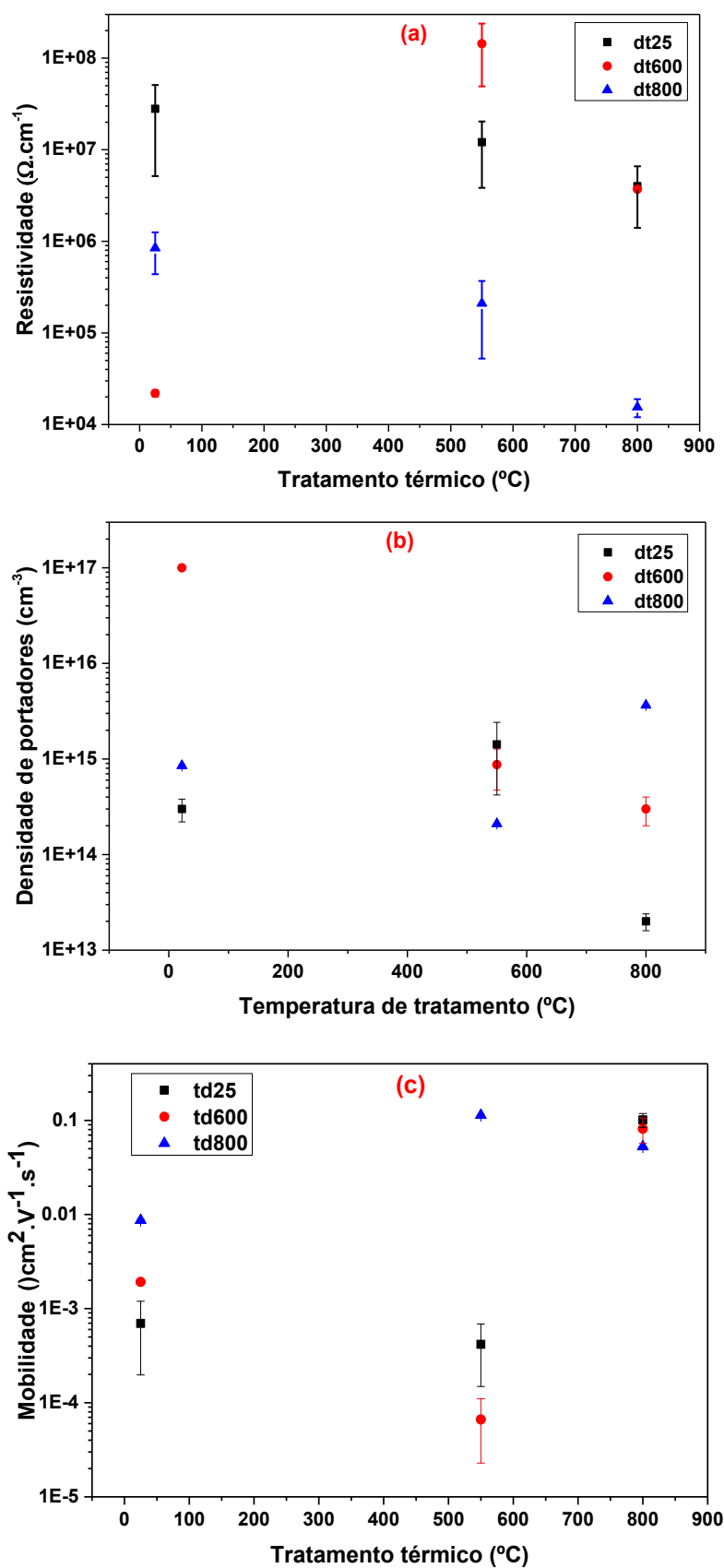


Figura 23 – Valores de (a) resistividade, (b) densidade de portadores e (c) mobilidade para as amostras dt25, dt600 e dt800 em função da temperatura.

As medidas de efeito Hall detalhadas no material suplementar indicam que as amostras depositadas a 800 °C apresentaram condutividade tipo-p, comportamento também observado nas amostras depositadas a 600 °C e tratadas termicamente a 800 °C. Embora a condutividade tipo-p já foi observado em outros estudos (BALACHANDRAN; EROR, 1982b; GAABOUR; QASRAWI; ALHARBI, 2024; MARUCCO, 1979; SALIM et al., 2019; YANG et al., 2022), o número de investigações sobre este tópico ainda é reduzido e os mecanismos subjacentes carecem de consenso.

Alguns autores associam a natureza do tipo a combinação de dois fatores (BALACHANDRAN; EROR, 1982b; MARUCCO, 1979; YANG et al., 2022): 1) A formação de íons Nb intersticiais, que são impurezas aceitadoras que podem aumentar a densidade de lacunas após a ionização (MARUCCO, 1979; YANG et al., 2022). 2) a reação de vacâncias de oxigênio ionizado com oxigênio adsorvido na superfície. Esses dois fenômenos levam a um desequilíbrio eletrônico, aprisionando elétrons e deixando lacunas (originadas de íons Nb ionizados) como portadores predominantes (ABDULLAH et al., 2018; BALACHANDRAN; EROR, 1982b; MARUCCO, 1979; YANG et al., 2022).

Como discutido na introdução, foi demonstrado que a deposição de TiO₂ por *Sputtering* apresenta um aumento nos íons Ti³⁺ intersticiais e uma redução nas vacâncias de oxigênio conforme a temperatura do substrato é elevada (ABDULLAH et al., 2018). A energia de formação de Ti³⁺ próximo das vacâncias de oxigênio é menor, o que explica o aumento no Ti³⁺ intersticial e a diminuição no V_O (ABDULLAH et al., 2018). Um efeito semelhante parece ocorrer para as amostras depositadas em 800 °C. A temperatura de deposição leva a formação de defeitos de Nb, que atua como centros aceitadores. Em conjunto com a adsorção de oxigênio na superfície do filme, que captura elétrons livres, esses defeitos induzem a predominância da condução por buracos, conferindo ao material um caráter semicondutor tipo-p.

SALIM et al (2019) demonstraram que filmes de Nb₂O₅ obtidos por rota química passaram a apresentar condutividade tipo-p após tratamento térmico em 600 °C, com densidade de portadores de aproximadamente $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. No entanto, a explicação do efeito não foi abordada no trabalho. Em nosso trabalho, a condutividade tipo-p foi obtida em amostras depositadas a 800 °C, em que a superfície do substrato de sílica

se encontrava em aproximadamente 425 °C (tabela 1), sem a necessidade de tratamento térmico posterior, alcançando-se uma densidade de portadores de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Este resultado é tecnologicamente relevante, pois viabiliza a produção de filmes com essas características em substratos de vidro e FTO, ampliando significativamente seu potencial de aplicação.

Por outro lado, as amostras depositadas a 600 °C apresentaram condutividade tipo-n, transitando para tipo-p somente após o tratamento térmico a 800 °C. Este mesmo efeito não foi observado para amostras depositadas a 25 °C, o que indica a necessidade de uma energia térmica mínima durante a deposição para ativar a formação de defeitos do tipo-p. Além disso, observou-se uma diminuição na energia de Urbach para a amostra dt600-tt550. Esse comportamento pode ser atribuído à incorporação de oxigênio em vacâncias pré-existentes e à sua adsorção em defeitos superficiais, resultando em um mecanismo de compensação e ordenamento estrutural semelhante ao observado nas amostras depositadas a 800 °C.

Nas medidas de $I \times V$ (Figuras A19-A21 do Apêndice II), observou-se a ocorrência do fenômeno de resistência diferencial negativa para a amostra dt600-tt800. Esse efeito já havia sido observado anteriormente por JO et al. (2010), sendo associado à existência de fases metaestáveis e à condução filamentar através de domínios elétricos ricos em vacâncias de oxigênio. Pode-se assumir que o mecanismo que ocorre em nossas amostras seja análogo, no qual o regime de alta condutividade (*Low Resistance State* — LRS) é dominado pelo transporte eletrônico através de níveis rasos de defeitos de vacância de oxigênio.

Entretanto, com o aumento do potencial aplicado, esse canal condutor é rompido, retornando à condução intrínseca do material por lacunas. O comportamento de resistência negativa, aliado à ativação de estados de alta e baixa condutividade observada nas medidas de voltametria cíclica, demonstra o potencial de aplicação desses filmes — crescidos em condições próximas à região de inversão de portadores — em dispositivos de memórias não voláteis (RRAM - *Resistive Random Access Memory*).

4.2 - Perovskita Cs17/Br17 sobre FTO e sobre Nb₂O₅

Nas subseções seguintes são apresentados os dados relacionados aos filmes finos da perovskita híbrida Cs17/Br17. Os filmes estudados foram depositados sobre substratos de FTO e sobre FTO recoberto com uma camada de 50 nm de Nb₂O₅, depositada na configuração dt600-tt0, que é a configuração padrão para as células solares produzidas pelo grupo. É importante ressaltar que a escolha de realizar o estudo sobre substrato de vidro ocorre devido à dificuldade na deposição dos filmes orgânicos sobre sílica pelo método de *spin-coating*. O valor médio de umidade relativa e temperatura durante os períodos de medição está disponível no Apêndice IV, nas Tabelas A5 e A6.

4.2.1 - Difratoograma de Raios X (DRX)

As medidas de DRX para a perovskita Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅ são apresentadas na Figura 24. O espectro foi dividido em três gráficos para facilitar a visualização dos picos menos intensos. No primeiro dia os picos indicam uma predominância da fase α -FAPbI₃ (MA et al., 2017; MURUGADOSS et al., 2021), e um pico em 6.8°, que pode ser associado a uma fase intermediária do solvente DMF-DMSO (YANG et al., 2021), indicando que uma parte do material ainda não havia sido evaporado. A partir do terceiro dia o pico referente ao DMF-DMSO desapareceu, enquanto novos picos em 9.9°, 12.9° e 22.7° referentes à fase δ -FAPbI₃ apareceram (MA et al., 2017; YANG et al., 2021). Também a partir do terceiro dia foi possível observar o aparecimento de um pico em 11°, que aumentou consideravelmente ao longo dos dias, podendo ser associado à formação de PbI₂ (KASI; DOLLAHON; AHMADI, 2007; ZHANG et al., 2016).

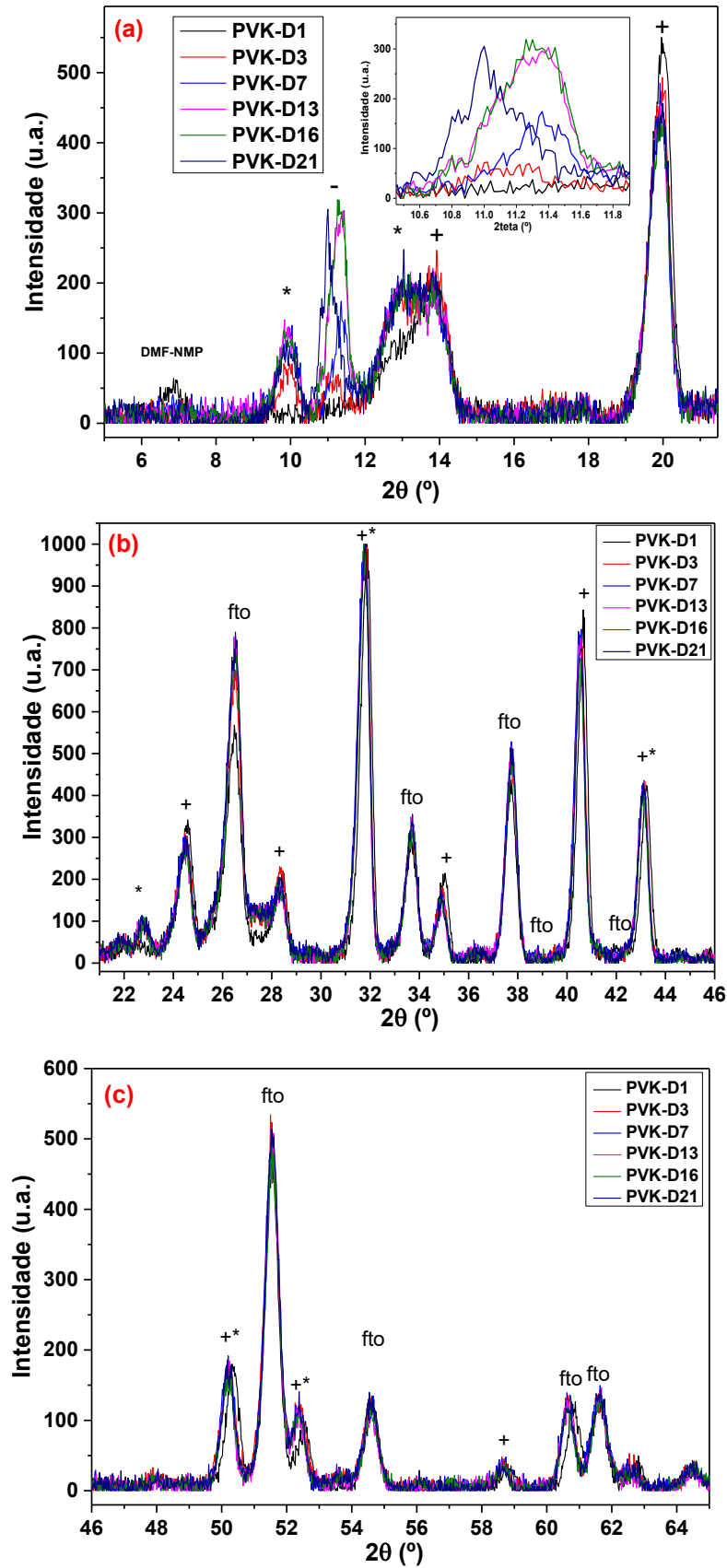


Figura 24 – DRX da PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅ (dt600-tt0) ao longo do tempo para o intervalo de (a) 5-21°, (b) 21-46° e (c) 46-65°. Os picos da fase α -FAPbI₃ estão identificados pelo sinal de '+', enquanto os da fase δ -FAPbI₃ pelo sinal de '*' e os de PbI₂ pelo sinal de '-'.

4.2.2 - Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de topografia obtidas por AFM para os filmes de PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅ são apresentadas na Figura 25. As medidas mostram uma superfície homogênea até o terceiro dia e, a partir do sétimo dia, é possível observar a existência de formação de algumas “ilhas” da ordem de alguns micrômetros. Considerando os resultados obtidos no DRX, com o aparecimento de picos de PbI₂ a partir do terceiro dia, podemos associar essas ilhas à degradação da perovskita. Essas regiões continuam a se formar nos dias subsequentes, tornando-se cada vez maiores, como apresentado na Figura 25(d).

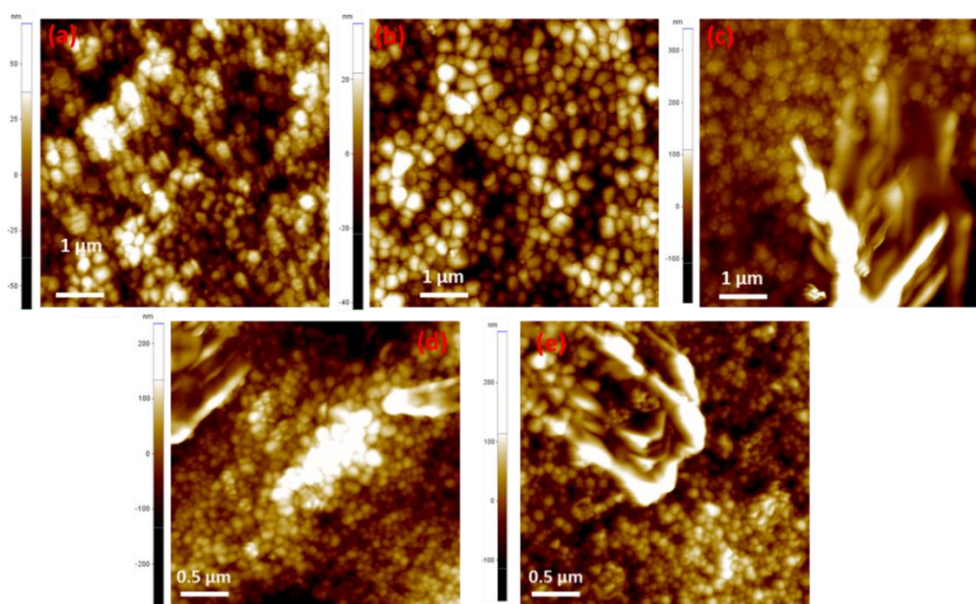


Figura 25 – Medidas de AFM ao longo do tempo para a PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅ (dt600-tt0). (a) recém depositada, (b) 3 dias, (c) 7 dias, (d) 13 dias e (e) 21 dias.

4.2.3 - Espectrofotometria óptica

As medidas de transmitância ao longo do tempo da PVK Cs17/Br17, depositada sobre FTO e sobre Nb₂O₅, estão apresentadas na Figura 26(a) e (b), respectivamente. Observa-se, na Figura 26(a), uma queda progressiva da transmitância ao longo dos dias para comprimentos de onda superiores ao *bandgap* (região de transparência), enquanto ocorre um aumento da transmitância para comprimentos de onda inferiores ao *bandgap* (região de absorção), indicando uma redução na capacidade de absorção *sub-bandgap* característica da perovskita. Esse fenômeno é observado em ambos os substratos, contudo, a variação é mais acentuada quando a PVK está depositada

sobre o Nb_2O_5 , sugerindo uma cinética de degradação mais acelerada nessa interface.

A degradação da perovskita é evidenciada por essas alterações ópticas devido a dois mecanismos principais. Primeiramente, o aumento da transmitância na região de absorção ($h\nu > E_g$) indica uma redução efetiva na absorção destes fótons, associado a conversão da PVK em produtos secundários com gaps de energia maiores (como o PbI_2), que são transparentes em parte do espectro visível. Simultaneamente, a queda da transmitância na região de transparência ($h\nu < E_g$) está associada ao aumento do espalhamento difuso e da absorção por estados de defeitos *intragap*. Esses efeitos decorrem da perda de estequiometria, aumento da rugosidade superficial e formação de produtos de decomposição que criam centros de espalhamento óptico, confirmando a instabilidade progressiva do material.

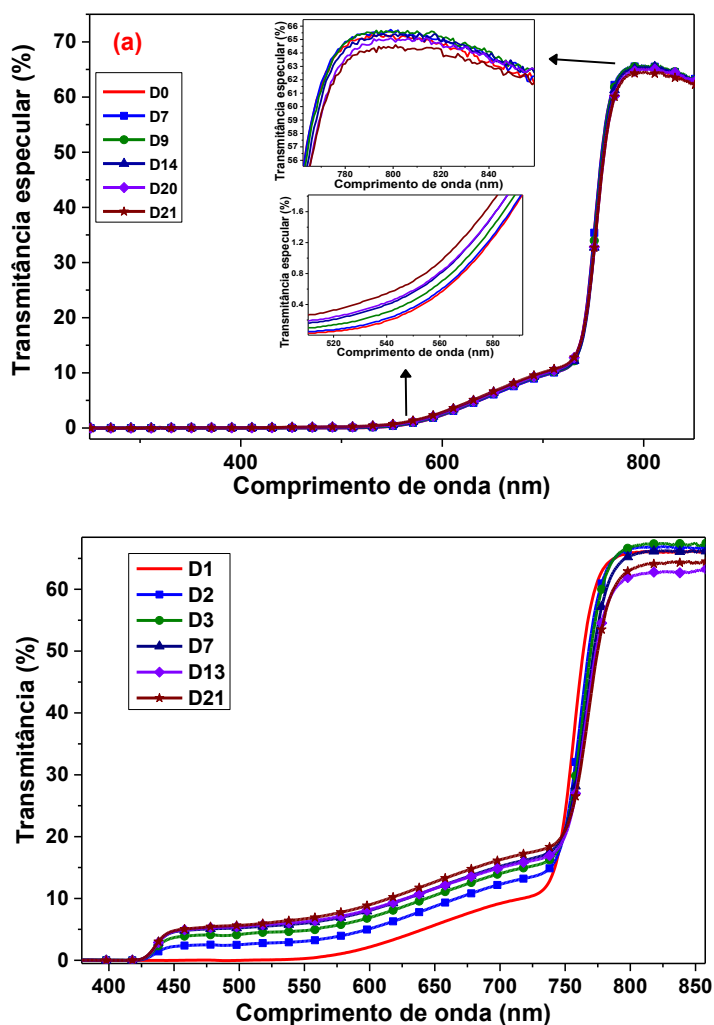


Figura 26 – Transmitância da amostra Cs17/Br17 ao longo do tempo sobre (a) FTO e (b) sobre Nb_2O_5 .

As medidas de refletância total e difusa com a luz incidindo pelo lado do filme para a PVK Cs17/Br17, sem e com o filme de Nb₂O₅, estão apresentadas na Figura 27. A refletância total apresentou uma queda ao longo do tempo em todo o espectro, tanto com o Nb₂O₅, quanto sem. Já a refletância difusa apresentou um aumento de forma geral; no entanto, para a PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅, observou-se que, para comprimentos de onda acima do *bandgap*, a refletância difusa apresentou uma queda.

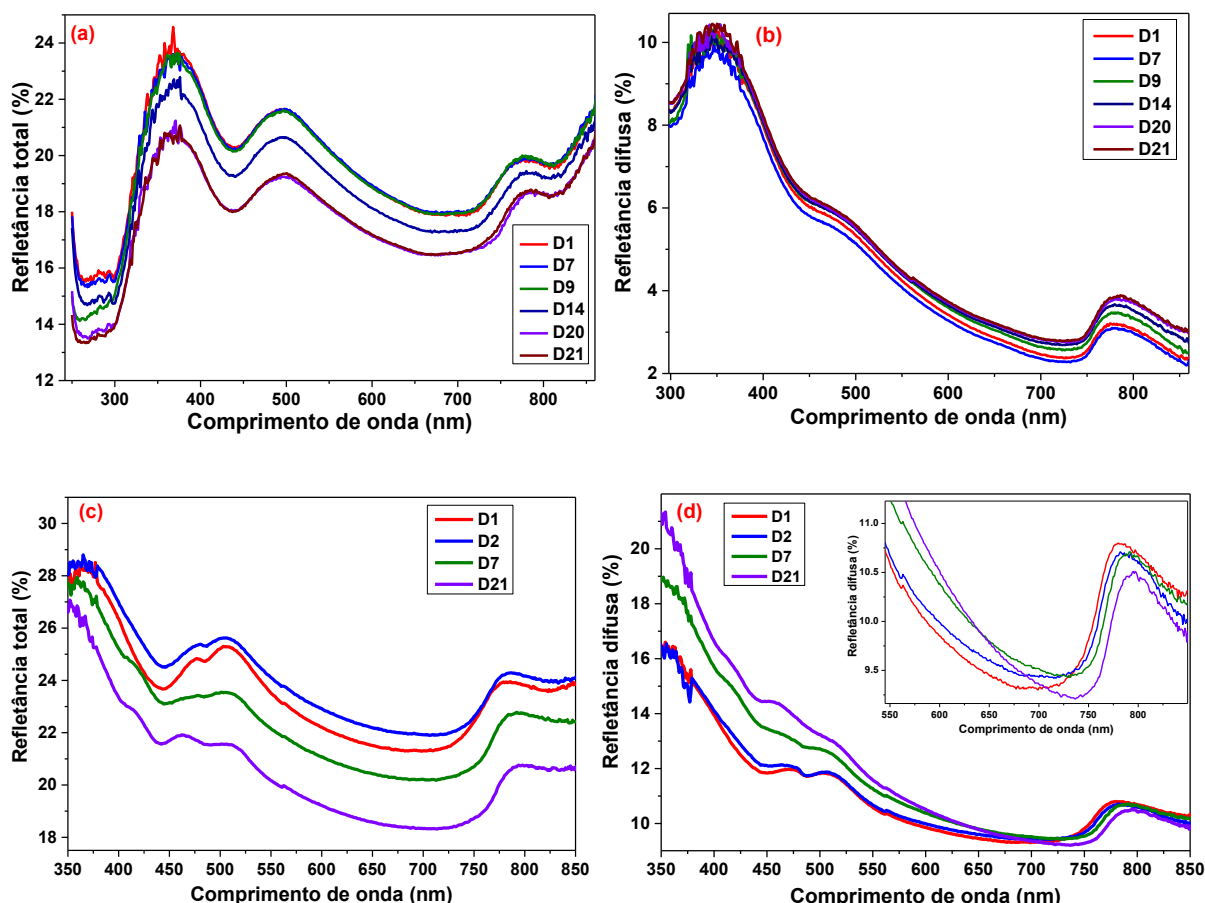


Figura 27 – Medidas de (a) Refletância total e (b) difusa para a PVK Cs17/Br17 sobre FTO. Medidas de (c) Refletância total e (d) difusa para a PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅. Luz incidindo pelo lado do filme.

A Figura 28 apresenta as medidas de refletância total e difusa com a luz incidindo pelo lado do vidro. Para a PVK Cs17/Br17 sobre FTO, observou-se uma queda na refletância total ao longo do tempo, acompanhado de um aumento na refletância difusa, para comprimentos de onda superiores e inferiores ao *bandgap*, sugerindo um aumento no espalhamento óptico na interface e no *bulk*.

Em contrapartida, para a PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅, observou-se uma diminuição na refletância difusa ao longo de todo o espectro, indicando uma

diminuição do espalhamento ao longo do tempo. É importante salientar que tanto o incremento quanto a redução do espalhamento óptico sugerem modificações estruturais e químicas no material, e consequentemente em sua desordem estrutural.

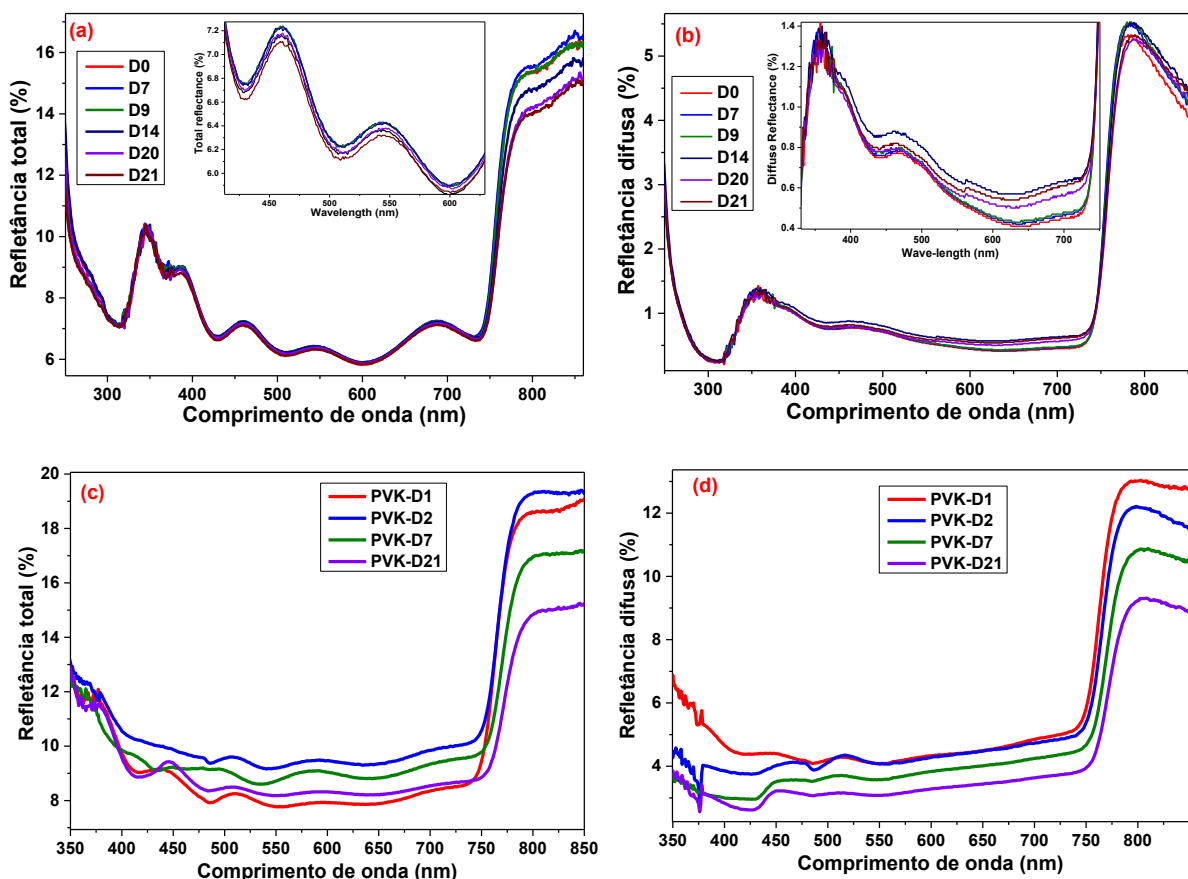


Figura 28 – Medidas de (a) Refletância total e (b) difusa para a PVK Cs17/Br17 sobre FTO. Medidas de (c) Refletância total e (d) difusa para a PVK Cs17/Br17 sobre Nb₂O₅. Luz incidindo pelo lado do vidro.

Conforme descrito na fundamentação teórica, variações na refletância difusa são indicativas de mudanças no espalhamento da luz. É importante notar que bordas de absorção ou franjas de interferência também poderiam causar variações na refletância difusa em regiões específicas do espectro. Entretanto, como a análise é realizada ao longo do tempo, caso essas variações fossem decorrentes de tais efeitos ópticos intrínsecos, elas deveriam manifestar-se já no primeiro dia de medida e permanecer constantes. Como a variação observada ocorre de forma progressiva e em todo o espectro, ela deve ser associada a modificações morfológicas superficiais e interfaciais resultantes do processo de degradação. Além disso, a estabilidade de filmes inorgânicos, como o Nb₂O₅ reforça que tais mudanças ópticas são atribuídas à camada de perovskita (Figura A17 do Apêndice II).

Para aprofundar a discussão, plotaram-se os valores de refletância difusa normalizados em relação ao primeiro dia para dois comprimentos de onda distintos: 850 nm e 450 nm. A análise em 850 nm ($h\nu < E_g$) permite que a radiação atravesse todo o filme, fornecendo informações sobre o espalhamento no *bulk* e na interface inferior. Já em 450 nm ($h\nu > E_g$), a radiação é fortemente absorvida pela PVK, de modo que o sinal difuso detectado provém majoritariamente da primeira interface e da região superficial. Os gráficos resultantes encontram-se apresentados nas Figuras 29 e 30.

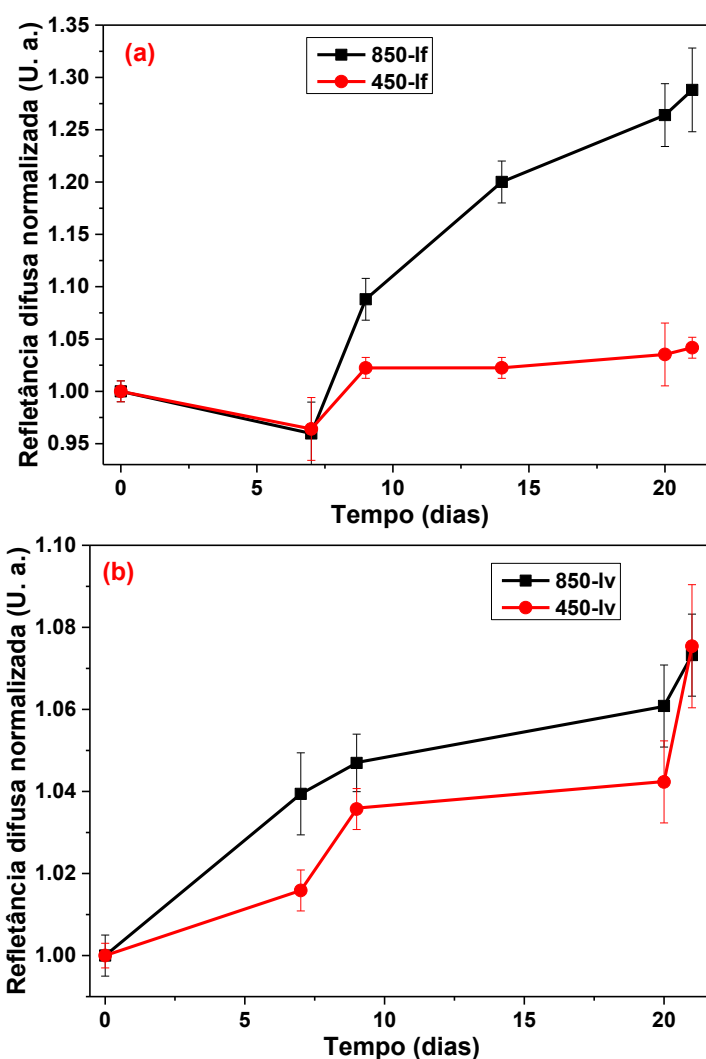


Figura 29 – Refletância difusa normalizada (em função do primeiro dia) ao longo do tempo para a amostra FTO/Cs17/Br17 (a) com a luz incidido pelo lado do filme e (b) pelo lado do vidro.

Analisando os resultados para a amostra de PVK Cs17/Br17 sobre o FTO, observa-se que o espalhamento aumenta independentemente do lado de incidência da radiação e de seu comprimento de onda. Para o comprimento de onda de 450 nm,

notou-se um incremento inferior a 10%, indicando um baixo espalhamento óptico nas interfaces.

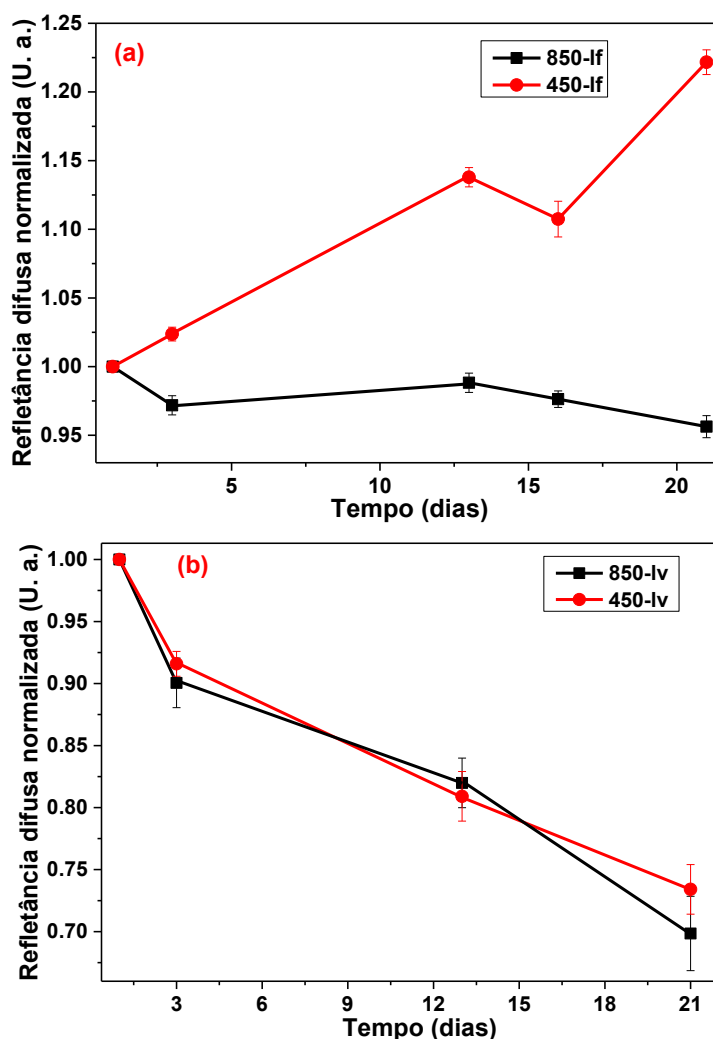


Figura 30 – Refletância difusa normalizada (em função do primeiro dia) ao longo do tempo para a amostra FTO/Nb₂O₅/Cs17/Br17 (a) com a luz incidido pelo lado do filme e (b) pelo lado do vidro.

Ao analisarmos a PVK com o filme de Nb₂O₅, observou-se uma mudança de comportamento dependendo do lado de incidência da luz. Ao incidir a luz pelo lado do filme, notou-se um incremento superior a 20% para a refletância difusa em 450 nm, o que sugere um maior espalhamento na superfície da PVK. Por outro lado, quando a luz incide pelo lado do vidro, uma redução no espalhamento próximo a 30% foi observada, independentemente do comprimento de onda.

No primeiro caso, com a luz incidindo pelo lado do filme, o aumento na refletância difusa ao longo do tempo pode estar associado à formação de NH₃(g) e HI(g), que, dependendo do método de degradação, tendem a se formar nos contornos

dos grãos (CALISI et al., 2018; KROLL et al., 2022; LUONGO et al., 2021). No momento da sua difusão e escape para a superfície, esses subprodutos podem causar a formação de ‘voids’ no material, o que intensifica o espalhamento óptico. Esse mecanismo corrobora as observações das medidas de AFM, onde a presença de ilhas pode ser resultado da acomodação dessas fases durante o processo de degradação.

Por outro lado, quando a luz incide pelo lado do vidro, observou-se uma redução no espalhamento, acompanhada por um decréscimo nos valores de TIS (Apêndice III). Embora não haja um aumento no espalhamento similar ao observado quando a luz incide pelo lado do filme, a variação contínua ao longo do tempo indica que modificações estruturais distintas estão ocorrendo nesta interface.

As variações observadas na refletância difusa podem ser atribuídas a duas possíveis causas: (i) modificações na rugosidade superficial e das interfaces internas, (ii) formação de camadas com índice de refração intermediário entre as diferentes camadas do sistema. No primeiro caso, a componente difusa decorre, majoritariamente, do espalhamento associado à rugosidade do topo do filme, das interfaces internas e de heterogeneidades no *bulk*. Para rugosidades “pequenas” ($\delta \ll \lambda$), o espalhamento difuso cresce aproximadamente como $(4\pi\delta/\lambda)^2$. Dessa forma, a redução da rugosidade (menor δ) diminui a refletância difusa (R_d) em todo o espectro, com efeito mais pronunciado em comprimentos de onda menores.

No segundo caso, se ocorre a formação de uma camada intermediária (devido à interdifusão ou formação de subóxidos e silicatos) com índice de refração situado entre os valores das camadas adjacentes, o contraste de índice nas interfaces diminui. Como consequência, reduz-se a refletância especular de Fresnel em cada interface $R \sim (n_1 - n_2/n_1 + n_2)^2$. Além disso, caso a refletância difusa tenha origem em interfaces rugosas, a redução do contraste de índice também diminui a eficiência de espalhamento dessas interfaces, resultando em uma menor fração de luz refletida por microfacetas.

Em sistemas de multicamadas parcialmente transparentes, a presença de um gradiente de índice tende a diminuir a refletância global. Nesse cenário, a refletância

difusa também é reduzida quando sua principal contribuição é proveniente das interfaces.

Para tentar diferenciar o mecanismo responsável pela mudança no espalhamento, deve-se realizar uma análise comparativa entre as componentes especular e difusa da refletância: Se houver uma redução exclusiva na refletância difusa, sem variações significativas na componente especular, o efeito pode ser atribuído a uma diminuição da rugosidade. Essa hipótese é reforçada se a mudança for mais acentuada em comprimentos de onda menores, seguindo a relação $(4\pi\sigma/\lambda)^2$. Já se a redução ocorrer simultaneamente nas componentes difusa e especular, o fenômeno está provavelmente associado à formação de uma camada com índice de refração intermediário na interface. Esse gradiente de índice reduz o contraste óptico, diminuindo a refletância global do sistema (tanto difusa quanto especular).

Na Figura 27 (c-d), observa-se que a refletância difusa medida pelo lado do filme aumenta significativamente em comprimentos de onda menores, enquanto a refletância total apresenta uma redução em todo o espectro. Esse comportamento sugere uma forte dependência com o comprimento de onda, possivelmente associada a maior espalhamento por rugosidade, enquanto a diminuição da refletância especular ao longo do espectro pode indicar uma modificação no índice de refração.

Por outro lado, na Figura 28 (c-d), a refletância difusa diminui ao longo do tempo em todo o espectro, acompanhada por uma redução de magnitude semelhante na refletância total. Esse resultado sugere que algum processo na interface está reduzindo a refletância global.

Com base nessas observações, pode-se associar o aumento do espalhamento pelo lado do filme a uma maior rugosidade da superfície da perovskita. Por outro lado, a redução concomitante das refletâncias total e difusa (incidência pelo lado do vidro) indica uma diminuição do contraste entre os índices de refração das camadas adjacentes.

O índice de refração do Nb_2O_5 calculado anteriormente, apresentou valores entre 2,1 e 2,5. Para o PbI_2 , a literatura reporta valores entre 2,0 e 2,5 no mesmo intervalo de comprimento de onda (KHAN et al., 2019, 2022), enquanto a perovskita

$\text{Cs}_{0,17}\text{Fa}_{0,83}\text{Pb}(\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83})_3$ apresenta valores entre 2,0 e 3,0 nesse mesmo intervalo (MANZOOR et al., 2018; XIE et al., 2017). Assim, o menor espalhamento observado quando a luz é incidida pelo lado do vidro pode ser atribuído à formação de PbI_2 na interface da PVK com o Nb_2O_5 e nos contornos de grãos.

Fica evidente que a presença do filme de Nb_2O_5 acelera a degradação da perovskita. Para aprofundar essa investigação, realizaram-se medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de fotocatalise para os filmes finos de Nb_2O_5 , sendo os resultados apresentados nas Figuras A13-A15 do Apêndice II.

Os espectros de FTIR revelam uma absorção considerável referente a grupos OH- na superfície dos filmes que não passaram por um tratamento térmico após a deposição. Esse dado sugere a existência de uma maior densidade de defeitos superficiais, que podem atuar como centros de reação, acelerando o processo de degradação. Já as medidas de fotocatalise mostram uma maior degradação do azul de metileno para as amostras de Nb_2O_5 quando comparadas com o FTO, principalmente após o tratamento térmico a 550 °C, corroborando o resultado observado de maior degradação para a perovskita quando depositada sobre o Nb_2O_5 .

A espessura e o índice de refração foram calculados utilizando as franjas de interferência da transmitância, pelo método apresentado por CISNEROS (1998), sendo a espessura calculada de 710 ± 20 nm, e o índice de refração de 3 ± 0.1 (para λ entre 800 e 1100 nm). Os valores de *bandgap* e energia de Urbach para a PVK Cs17/Br17, depositada sobre o FTO e sobre o filme fino de Nb_2O_5 , estão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente. A amostra sobre o FTO (sem o filme fino de Nb_2O_5) apresentou um *bandgap* praticamente constante ao longo do período analisado. Em contrapartida, a energia de Urbach exibiu um aumento perceptível, evoluindo de 17,5 meV para 21,0 meV.

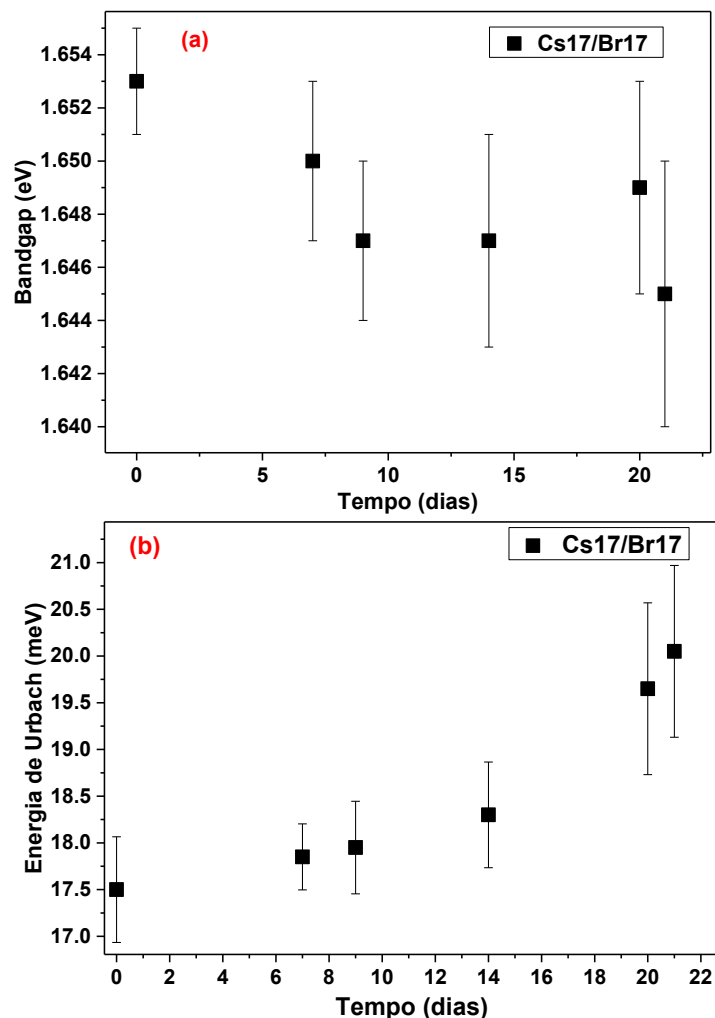


Figura 31 – (a) *bandgap* e (b) energia de Urbach para a PVK Cs17/Br17 sobre FTO ao longo do tempo.

Para a PVK sobre o filme fino de Nb_2O_5 , assim como para o caso anterior, o *bandgap* não apresentou variações significativas ao longo do período, exibindo apenas uma leve tendência de redução em seus valores. No entanto, sofreu um incremento considerável, evoluindo de 21,5 meV para 29,0 meV após 21 dias. Este aumento na desordem estrutural é significativamente superior ao observado para a PVK Cs17/Br17 sobre FTO. Esses resultados sugerem que a PVK crescida sobre filmes finos de Nb_2O_5 apresenta uma cinética de degradação mais acelerada em comparação à deposição direta sobre FTO.

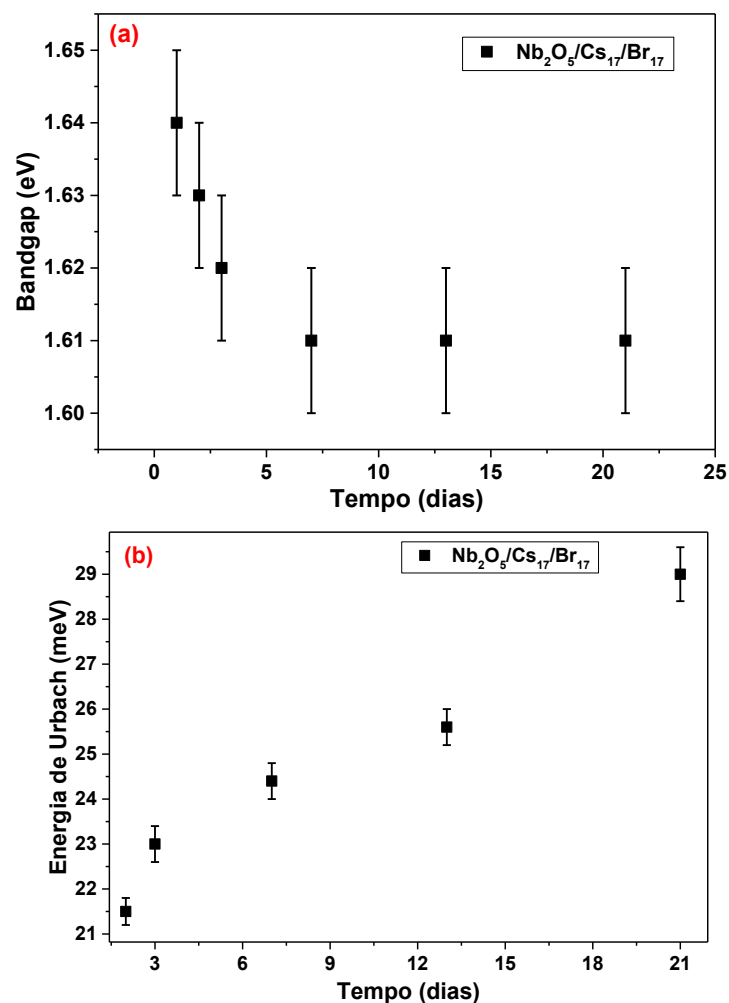


Figura 32 – (a) Bandgap e (b) energia de Urbach para a PVK Cs₁₇/Br₁₇ sobre Nb₂O₅.

Embora o Nb₂O₅ apresente um potencial efeito de degradação acelerada, a literatura indica estratégias para mitigar essa instabilidade. Suresh et al.(2017), observaram que, em dispositivos sensibilizados por corante, a intercalação de uma camada de TiO₂-mesoporoso reduziu a degradação sem comprometer a extração de portadores. Com base nessa evidência, este trabalho adotou a arquitetura com a camada intermediária de TiO₂-mesoporoso, visando avaliar se tal estabilização se sustenta no sistema de perovskitas aqui estudado.

4.3 – Spiro-MeOTAD

De maneira análoga ao estudo realizado para a perovskita, foram investigadas as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de Spiro-MeOTAD depositados sobre Nb₂O₅ (em substrato de FTO), com o objetivo de auxiliar na compreensão dos resultados da célula final. As medidas de DRX ao longo do tempo estão apresentadas

na Figura 33. Não foi possível observar nenhum pico referente a Spiro-MeOTAD, o que confirma a natureza amorfa do material. As medidas de AFM, assim como as medidas de DRX, não apresentaram mudanças significativas ao longo do tempo, indicando que o material não sofreu alterações macroestruturais no intervalo de tempo analisado.

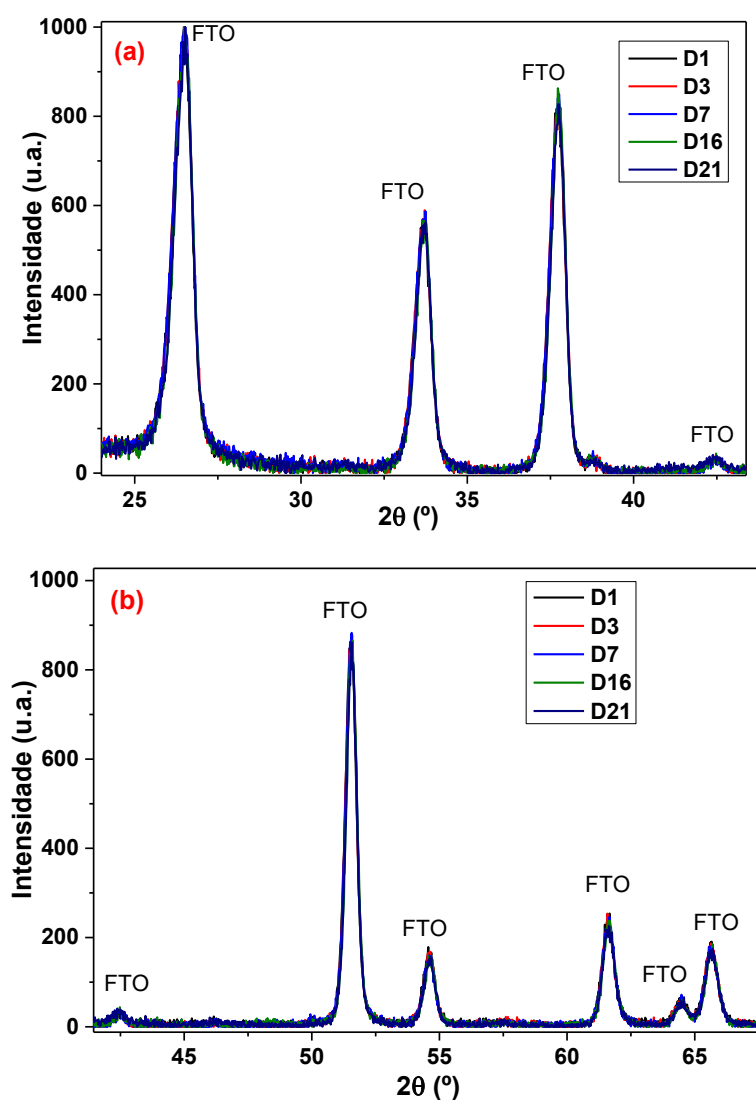


Figura 33 – Difratoograma da Spiro-MeOTAD ao longo do tempo.

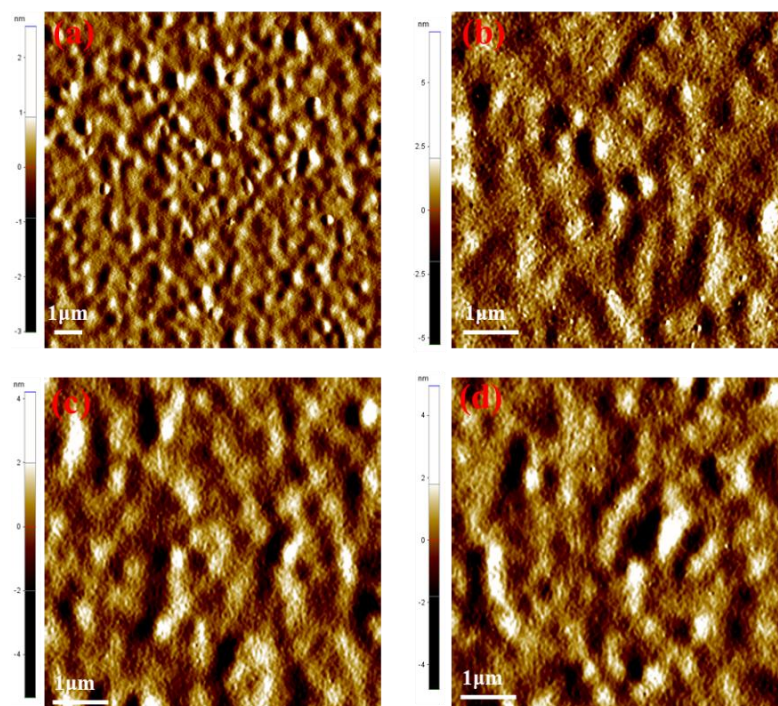


Figura 34 – AFM da Spiro-MeOTAD ao longo do tempo com filtro de realce nas arestas (Sobel filter (BAKOS, 2016)). (a) D1, (b) D3, (c) D7, (d) D21.

Ao contrário do que foi observado nas caracterizações estruturais, as medidas ópticas apresentaram variações consideráveis ao longo do tempo. As medidas de transmitância e refletância para a Spiro-MeOTAD estão apresentadas na Figura 35. As medidas de transmitância mostraram uma queda na região próxima ao *bandgap* do material, enquanto as medidas de refletância apresentaram essa mesma queda em todo o espectro da medida, independentemente do lado de incidência da luz.

Essas quedas indicam um aumento na absorção para energias maiores que o *bandgap*, sugerindo a formação de Spiro²⁺ ao longo do tempo (CAPPEL; DAENEKE; BACH, 2012; SANCHEZ; MAS-MARZA, 2016). Como mencionado na seção 1.3, a Spiro-MeOTAD é dopada com 2[TFSI]⁻; quando o material recebe energia do fóton, existe a possibilidade da quebra da ligação entre a Spiro e o dopante, formando assim Spiro²⁺, que é responsável pelo aumento da absorção em regiões de energia menores que o *bandgap*.

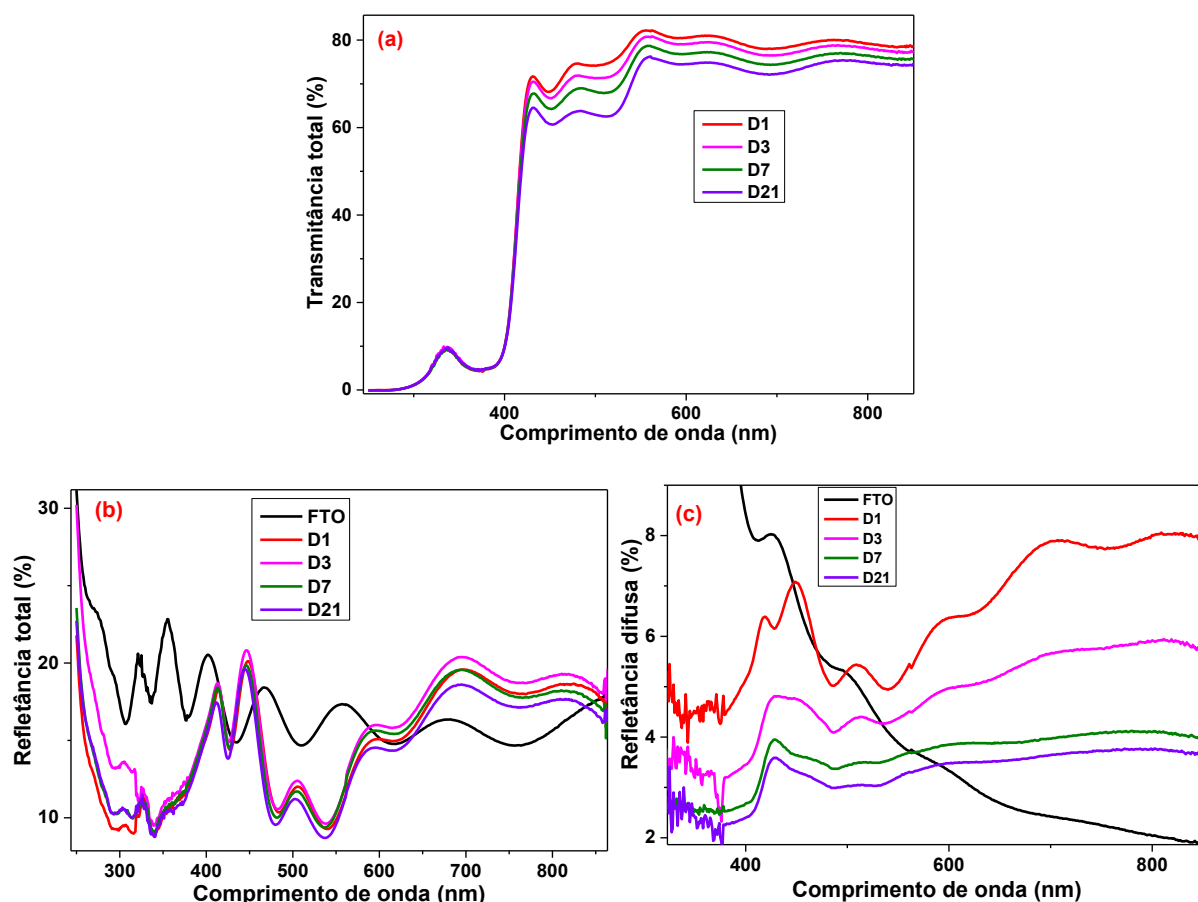


Figura 35 – Medida de (a) transmitância e refletância (b) total e (c) difusa. Luz incidindo pelo lado do filme.

Apesar da variação na absorção relacionada a formação da Spiro²⁺, o valor de *bandgap*, de aproximadamente 3 eV, manteve-se praticamente constante durante o período de análise. Em contrapartida, a energia de Urbach apresentou um aumento de aproximadamente 15%. Esses resultados destacam a vantagem das caracterizações ópticas em relação às estruturais na investigação de defeitos, permitindo identificar fenômenos internos no material que não foram observáveis por outras caracterizações.

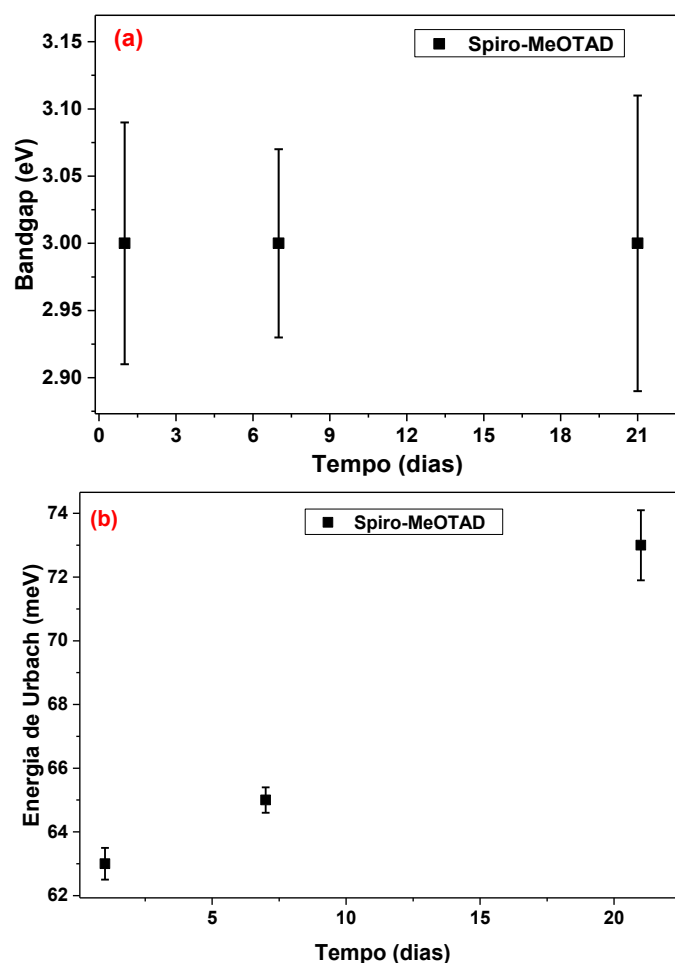


Figura 36 – (a) *Bandgap* e (b) energia de Urbach ao longo do tempo para a Spiro-MeOTAD.

4.4 - Célula completa

Mediante os resultados anteriores, que indicaram a degradação acelerada da perovskita quando depositada diretamente sobre o Nb₂O₅, os dispositivos finais foram fabricados incorporando uma camada de TiO₂-mesoporoso entre o Nb₂O₅ e a perovskita. A configuração dos dispositivos formados possui a seguinte arquitetura: FTO/Nb₂O₅/TiO₂-mp/PVK(Cs17/Br17)/Spiro-MeOTAD/Au. É importante salientar que devido o tratamento térmico em 500 °C por 1 hora do TiO₂-mesoporoso sobre o Nb₂O₅, todos os filmes de Nb₂O₅ também experimentaram o mesmo tratamento térmico. Para fins de comparação dispositivos planares sem a camada de TiO₂-mesoporoso também foram realizados, sendo os resultados apresentados ao final da seção.

Em todos os casos, a camada de Nb₂O₅ foi variada quanto a temperatura de deposição e tratamento térmico, mantendo-se a espessura fixa em 50 nm. Para

facilitar a compreensão do leitor, adotaremos a mesma nomenclatura utilizada para os filmes individuais de Nb_2O_5 , acrescentando apenas a sigla 'CM' para as células mesoporosas e "CP" para células planares.

Durante o período de análise, as amostras foram armazenadas em atmosfera ambiente e sem iluminação. A umidade média do ar e temperatura durante o período estão apresentadas na Tabela A7 do Apêndice IV. A duração média das medidas de transmitância e refletância por amostra foi de 1 hora, enquanto as medidas de eficiência duraram 50 minutos. Dessa forma, nos dias de medição, cada amostra foi submetida à iluminação por um período total de 1 hora e 50 minutos.

4.4.1 – Células mesoporosas

4.4.1.1 – Caracterização estrutural

Os difratogramas de raios X para as células completas estão apresentados na Figura 37. Após 30 dias de exposição ao ambiente, todas as amostras apresentaram picos de difração em 11° , correspondente à fase cristalina do PbI_2 . No entanto, o surgimento desses picos é visivelmente retardado nas amostras em que o filme de Nb_2O_5 foram submetidos a um tratamento térmico após sua deposição.

Vale notar que, para o filme individual de PVK Cs17/Br17 sobre Nb_2O_5 , os picos de PbI_2 manifestaram-se logo a partir do terceiro dia. Em contrapartida, na configuração de célula completa, os primeiros sinais de degradação surgiram apenas após 14 dias. Esse resultado indica que a presença das camadas de Spiro-MeOTAD (superior) e de TiO_2 -mesoporoso (inferior) atuam como uma barreira física e química, podendo retardar a formação de PbI_2 .

As amostras CM-dt25-tt550 e CM-dt800-tt550 apresentaram picos de PbI_2 apenas após 21 dias. Isso sugere que o tratamento térmico do óxido de nióbio não apenas melhora suas propriedades elétricas, mas também contribui para a estabilidade global do dispositivo, desacelerando a cinética de degradação da perovskita na interface.

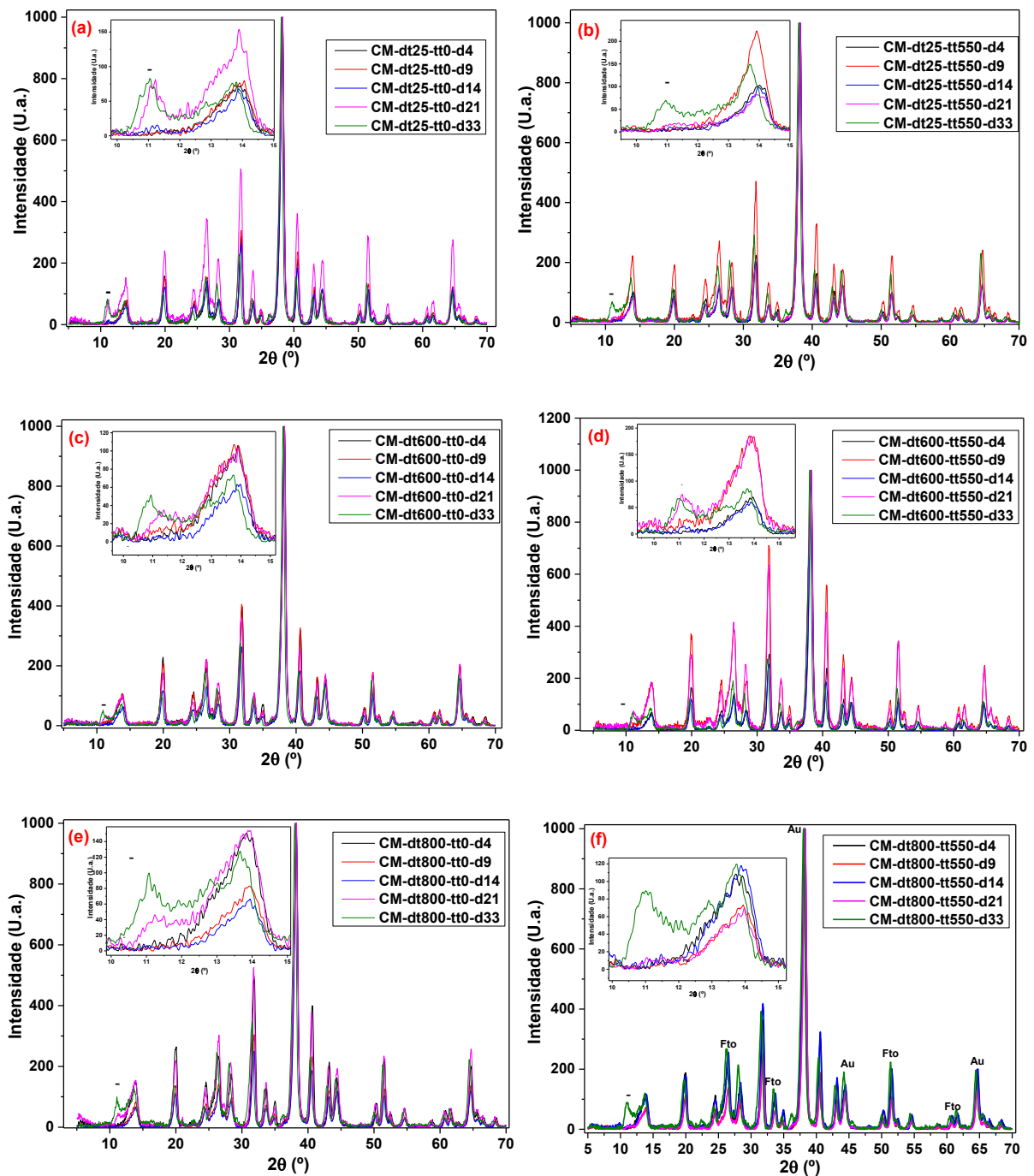


Figura 37 – Difractogramas ao longo do tempo para as células (a) CM-dt25-tt0, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt0, (d) CM-dt600-tt550, (e) CM-dt800-tt0 e (f) CM-dt800-tt550.

A Figura 38 apresenta as micrografias de AFM para a amostra CM-dt600-tt0. Optou-se por realizar o monitoramento temporal nesta configuração específica por se tratar do padrão de referência do grupo de pesquisa, o que facilita a correlação com estudos anteriores. Cabe ressaltar que, nesta arquitetura, a superfície analisada via AFM corresponde à última camada depositada, o Spiro-MeOTAD.

Na Figura 38(a), correspondente ao estado inicial, observa-se uma superfície homogênea e com baixa rugosidade, condizente com as características típicas do filme de Spiro-MeOTAD recém-depositada. A partir do terceiro dia (Figura 38(b)), nota-se o surgimento de "ilhas" isoladas, que se tornam mais proeminentes ao longo do tempo. Adicionalmente, verifica-se o aparecimento de "*pinholes*" na superfície a partir do vigésimo primeiro dia (Figura 38(e)).

Considerando que esse comportamento não foi observado para o filme de Spiro-OMeTAD depositado individualmente, os resultados sugerem que tais fenômenos estão intrinsecamente relacionados à degradação da camada subjacente de PVK Cs17/Br17. A formação dessas ilhas e *pinholes* pode ser atribuída à migração de íons e ao escape de subprodutos gasosos da decomposição da perovskita, que atravessam a camada orgânica e alteram a sua integridade morfológica.

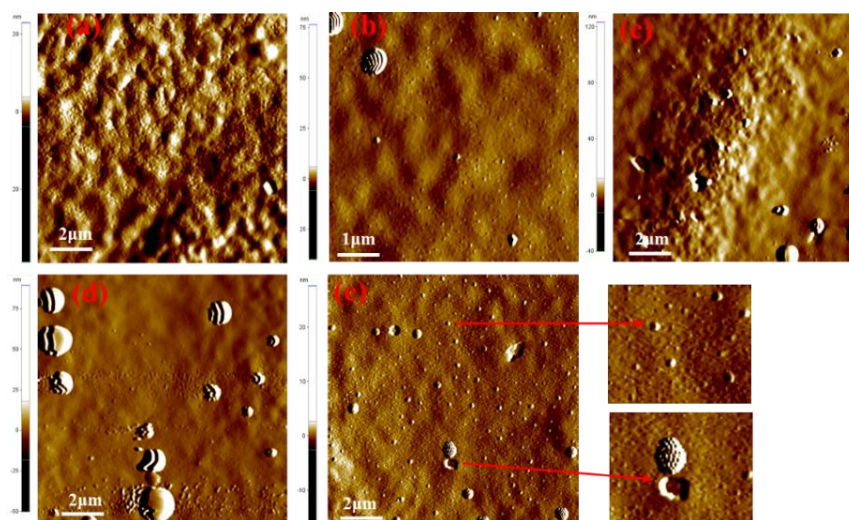


Figura 38 – AFM da célula CM-dt600-tt0 ao longo do tempo, (a) D1, (b) D3, (c) D7, (d) D13 e (e) D21.

As medidas de difratograma não mostraram picos referentes a PbI_2 nos primeiros dias para as células. Uma hipótese inicial seria que essas ilhas fossem constituídas de PbI_2 amorfo; entretanto, estudos na literatura indicam que a formação do PbI_2 ocorre pela formação de nanocristais nos contornos de grãos da perovskita e, de forma lenta, há a transformação dos núcleos dos grãos da perovskita em PbI_2 (ALBERTI et al., 2019; DU et al., 2017; SOHRABPOOR et al., 2016). Portanto, é plausível supor que as estruturas superficiais identificadas inicialmente não sejam constituídas de PbI_2 .

Na introdução, vimos que existem vários mecanismos e processos diferentes que podem levar à degradação da perovskita, resultando na formação direta ou indireta de PbI_2 . Um processo relevante de degradação indireta envolve a geração de vacâncias de iodo (V_I) e iodo intersticial (I_i) induzida pela absorção de fótons (DUNFIELD et al., 2020). Devido à baixa energia de ativação para a migração dessas espécies iônicas através da camada de Spiro-MeOTAD (BOYD et al., 2019; NAKKA et al., 2022), ocorre o transporte e o acúmulo desses íons na superfície do dispositivo. Esse fenômeno de migração iônica é consistente com o surgimento das ilhas observadas em nossas amostras antes da detecção de fases cristalinas por DRX.

A degradação auxiliada por íons de Iodeto (eq. 2) leva à formação de diferentes gases, que podem promover a formação de 'voids' ao se difundirem pela rede cristalina. Esse processo ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, podendo se estender até a Spiro-MeOTAD. Portanto, podemos supor que os '*pinholes*' que aparecem nos últimos dias podem ter se formado pela saída dos gases gerados no bulk do material. A pressão interna exercida pela volatilização de subprodutos como NH_3 e HI rompe a integridade da camada transportadora de lacunas, criando canais de permeação que aceleram ainda mais a entrada de umidade e a degradação global do dispositivo.

4.4.1.2 – Caracterização Óptica

Assim como para os filmes individuais, foram realizadas medidas de transmitância e refletância para a célula completa, com a luz incidindo tanto pelo lado do filme quanto pelo lado do vidro. Nesta seção focaremos nas medidas de espalhamento, enquanto os gráficos de transmitância e refletância total ao longo do tempo estão apresentados nas Figuras de A25 a A27 do Apêndice III. Desta forma, os gráficos de refletância difusa com a luz sendo incidida pelo lado do filme e pelo lado do vidro são apresentados nas Figuras 39 e 40 respectivamente.

É importante destacar que a banda de absorção observada na região próximo a 480 nm é atribuída ao suporte utilizado durante as medidas de refletância, conforme demonstrado no espectro de referência do acessório apresentado no Apêndice I.

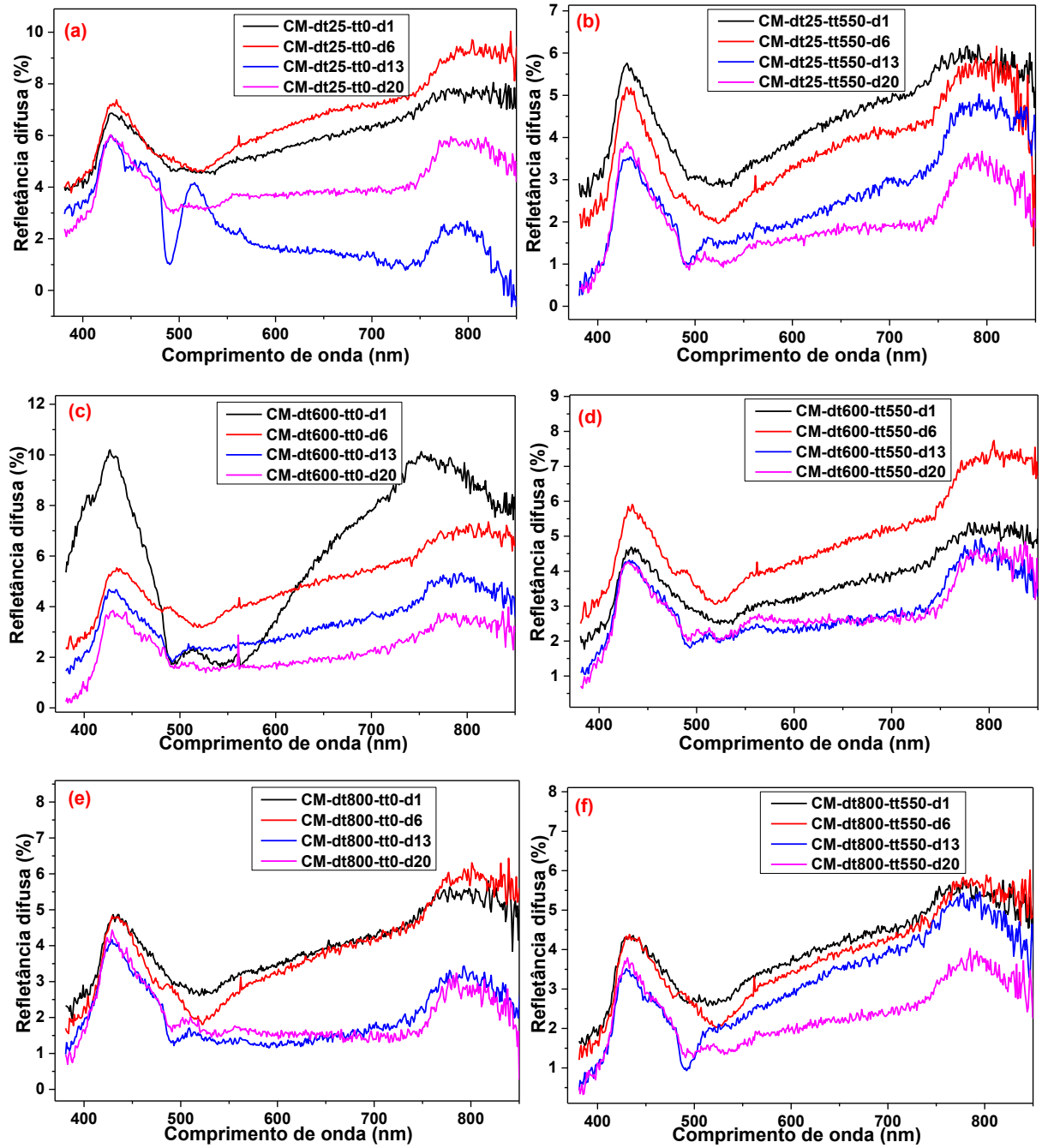


Figura 39 – Refletância difusa com a luz incidindo pelo lado do filme para as células (a) CM-dt25-tt0, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt0, (d) CM-dt600-tt550, (e) CM-dt800-tt0 e (f) CM-dt800-tt550.

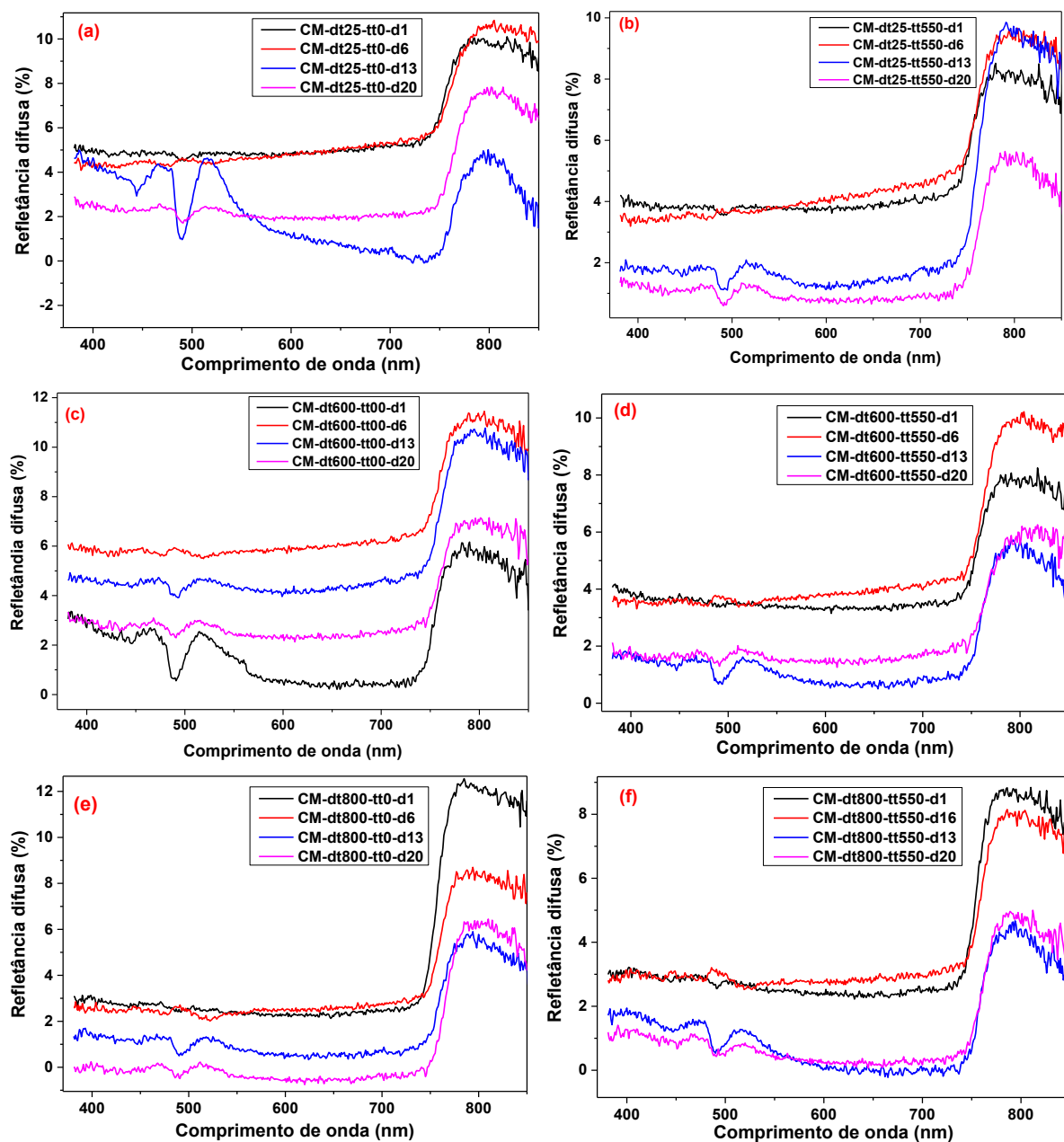


Figura 40 - Refletância difusa com luz incidindo pelo lado do vidro para. (a) CM-dt25-tt0, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt0, (d) CM-dt600-tt550, (e) CM-dt800-tt0 e (f) CM-dt800-tt550.

Ao analisarmos as medidas de refletância difusa pelo lado do filme, observa-se, de forma geral, uma redução progressiva do espalhamento ao longo do tempo, tanto na região de absorção quanto na de transparência da perovskita. No entanto, entre o 13º e o 21º dia, ocorre uma inversão desse comportamento em algumas amostras para comprimentos de onda menores, onde o espalhamento volta a aumentar. Um fenômeno análogo é verificado sob incidência pelo lado do vidro; contudo, essa inversão de comportamento manifesta-se predominantemente para comprimentos de onda superiores ao *bandgap*.

Esses resultados guardam estrita correlação com as observações de DRX e AFM, nas quais modificações estruturais e morfológicas tornaram-se detectáveis a partir do 13º dia. Além disso, o fato de o incremento no espalhamento ocorrer na região pós-bandgap para a luz incidente pelo lado do filme — enquanto, pelo lado do vidro, esse aumento é observado na região pré-absorção — reforça a hipótese de que esses efeitos se originam majoritariamente nas interfaces superiores (PVK/Spiro-MeOTAD e Spiro-MeOTAD/ar).

4.4.1.3 – Eficiência e histerese

Os dispositivos fabricados foram submetidos a caracterizações de densidade de corrente (J) em função do potencial (V), seguindo o procedimento detalhado na Seção 3.3.2. As medições foram realizadas ao longo do tempo, e os espectros de $J \times V$, juntamente com a evolução da eficiência (PCE) estão apresentados nas Figuras 41 e 42, enquanto as tabelas com valores médios de eficiência, densidade de corrente, V_{OC} e Fill Factor se encontram no Apêndice III. É interessante observar que, na polarização direta ($0 - 1$ V), houve um leve aumento na eficiência nos primeiros dias em relação aos valores iniciais, enquanto, na polarização reversa ($1 - 0$ V), a eficiência apresentou uma queda desde o primeiro dia.

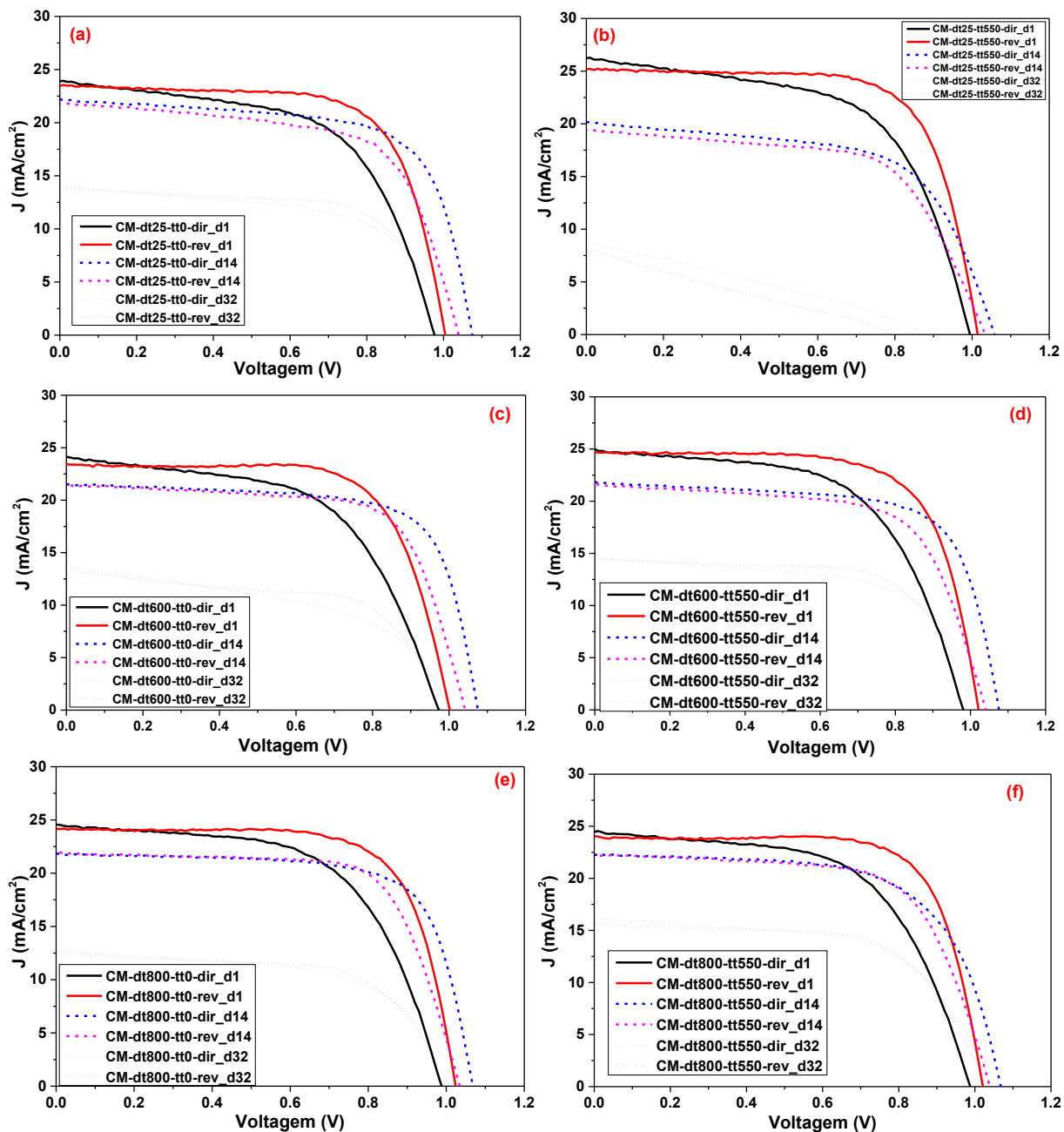


Figura 41 – Gráficos de $J \times V$ para as células (a) CM-dt25-tt0, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt0, (d) CM-dt600-tt550, (e) CM-dt800-tt0 e (f) CM-dt800-tt550.

Mesmo não apresentado a melhor eficiência inicial, a amostra que demonstrou maior estabilidade foi a CM-dt800-tt550, exibindo a maior densidade de corrente após 32 dias, para ambos os sentidos de scan. A amostra CM-dt25-tt550 foi a que apresentou maior eficiência inicial, entretanto, sofreu uma redução significativa ao longo do tempo, resultando na menor eficiência e estabilidade ao final de 32 dias.

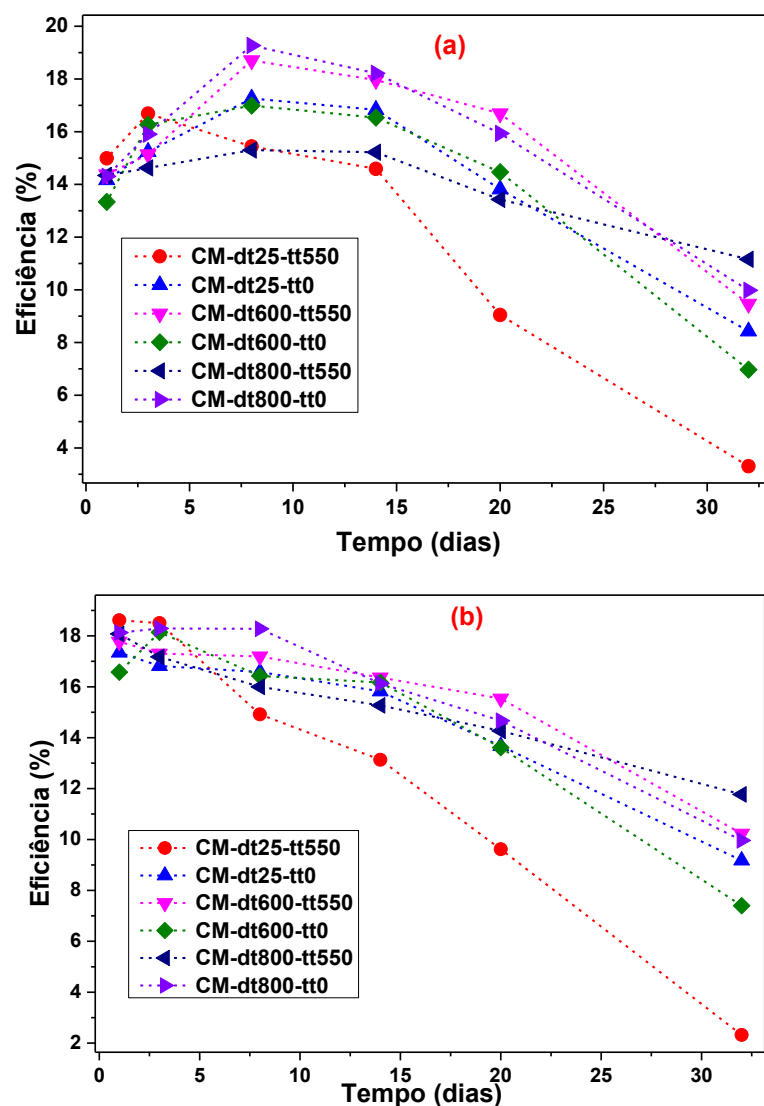


Figura 42 – Eficiência das células com TiO₂-mesoporoso ao longo do tempo para (a) scan direto e (b) scan reverso. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Conforme observado no DRX, a amostra CM-dt25-tt550 apresentou picos característicos de PbI₂ apenas no 33º dia de monitoramento. Esse atraso na detecção de fases cristalinas de degradação sugere que a decomposição estrutural da perovskita não é o único mecanismo responsável pela queda prematura na eficiência das células.

Ao correlacionarmos esses dados com os resultados obtidos para os filmes individuais de Nb₂O₅, observa-se que a amostra dt800-tt550 apresentou a menor densidade de portadores em comparação às demais configurações. No entanto, esta mesma condição exibiu baixa resistividade e a maior mobilidade eletrônica entre as amostras testadas. Esse perfil sugere que, embora haja menos portadores

disponíveis, a eficiência no transporte e a redução de centros de espalhamento (defeitos) podem ser fatores determinantes para o desempenho inicial do dispositivo, mesmo que a interface sofra processos de degradação paralelos.

É importante salientar que devido aos diferentes coeficientes de difusão térmica dos substratos, mesmo que o aquecedor do porta amostras estivesse em 800 °C, a superfície dos substratos não atingira os mesmos valores. O substrato de FTO atingiu valores menores de temperatura por possuir maior espessura e menor condutividade térmica em relação a sílica e o silício, conforme apresentado na Tabela 1, não atingindo a temperatura necessária para transição do tipo de portador de n para p.

4.4.2 – Células planares

Como mencionado anteriormente, dispositivos de arquitetura planar também foram fabricados para comparar os resultados com os dispositivos mesoporosos. Como previsto, a degradação da eficiência dos dispositivos foi significativamente mais acelerada quando a perovskita foi depositada em contato direto com o filme de Nb₂O₅.

As Figura 43 e 44 trazem as curvas de eficiência e densidade de corrente em função do tempo para os dispositivos formados. A ausência da camada de TiO₂-mesoporoso resulta em uma interface quimicamente mais instável, onde os processos de transferência de carga e a atividade catalítica do óxido de nióbio (discutidos nas seções de FTIR e fotocatalise) atuam de forma desimpedida, acelerando a decomposição da perovskita em subprodutos não fotovoltaicos logo nos primeiros dias de monitoramento.

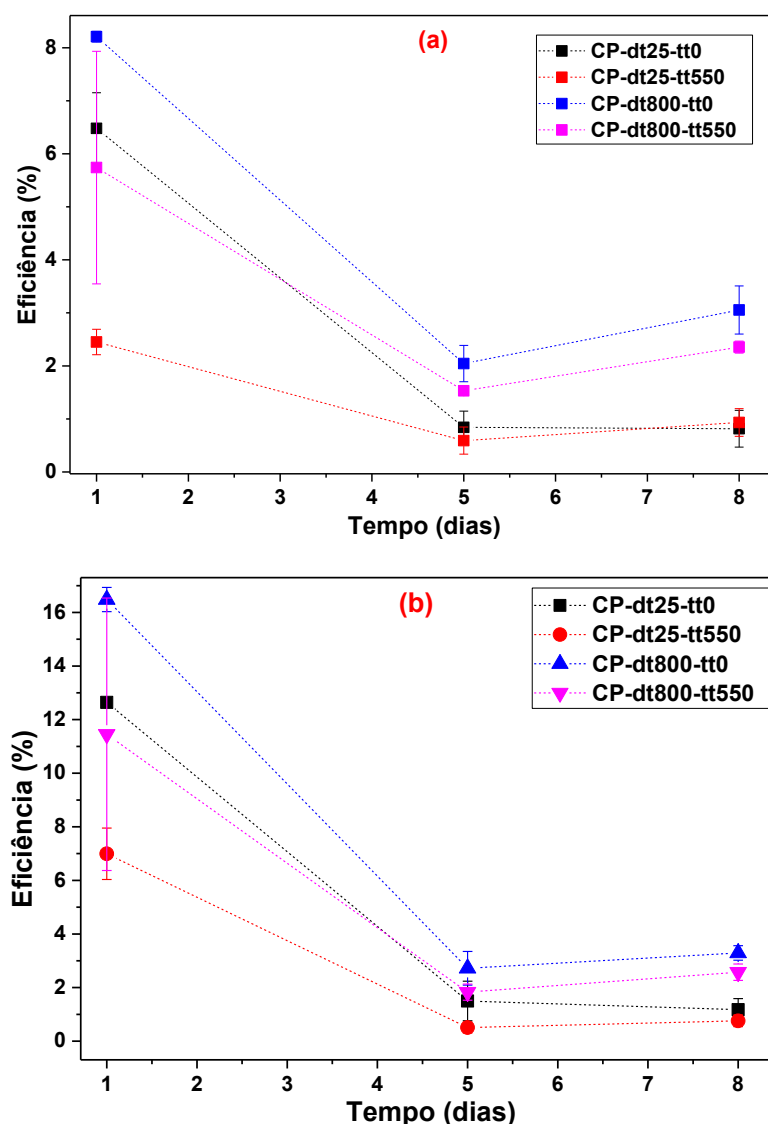


Figura 44 – Eficiência das células sem TiO_2 -mesoporoso ao longo do tempo para (a) scan direto e (b) scan reverso. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Observa-se que, independentemente do filme de Nb_2O_5 utilizado, a diferença nos valores de eficiência para polarização direta e reversa foram significativas, com a eficiência na polarização reversa sendo quase o dobro da obtida para a polarização direta. A existência dessa histerese é um fenômeno conhecido em células de perovskita e está frequentemente associada à migração de iônica e ao acúmulo de cargas nas interfaces, especialmente na interface entre a perovskita e a camada de transporte de elétrons (ETL) (CHEN et al., 2016a; SNAITH et al., 2014).

Esse acúmulo de cargas pode modular o campo elétrico interno do dispositivo. Dependendo de como essas cargas se distribuem, elas podem diminuir a barreira de potencial na interface, facilitando a extração de portadores, ou podem agir como

centros de recombinação (espalhamento), o que diminui a eficiência do dispositivo (TRESS et al., 2016). Embora o acúmulo de cargas nas interfaces possa ocorrer em ambas as direções de varredura, a diferença no comportamento entre as duas direções depende da história do potencial aplicado e da lenta dinâmica dos íons móveis na estrutura da perovskita (como vacâncias de iodeto) (CHEN et al., 2016a; VAN REENEN; KEMERINK; SNAITH, 2015).

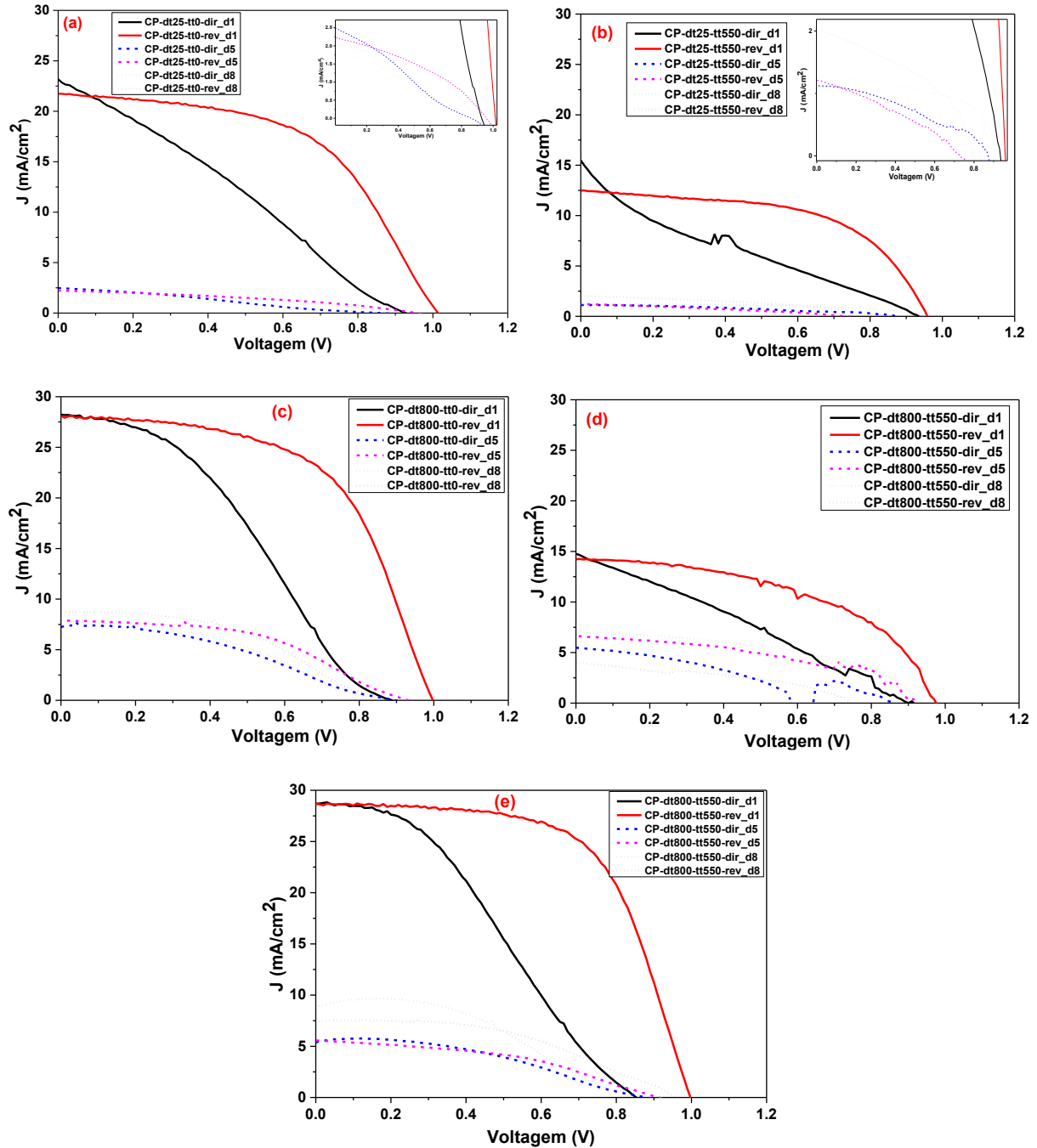


Figura 44 – Gráficos de $J \times V$ para as células (a) CP-dt25-tt0, (b) CP-dt25-tt550, (c) CP-dt600-tt0, (d) CP-dt600-tt550, (e) CP-dt800-tt0 e (f) CP-dt800-tt550.

Analisando primeiramente o caso de polarização direta (de -0,1 V para 1,1 V), a célula parte de um estado de equilíbrio ou "relaxado", caracterizado por uma distribuição iônica inicialmente mais homogênea. À medida que o potencial aumenta, os íons móveis começam a migrar em resposta ao campo elétrico aplicado. No entanto, essa migração não é instantânea.

O tempo característico da varredura de tensão pode ser mais rápido que a dinâmica iônica, fazendo com que a redistribuição dos íons não atinja um estado estacionário. Como resultado, o campo elétrico gerado por esses íons acumulados é insuficiente para reduzir significativamente a barreira de extração de elétrons na interface perovskita/ Nb_2O_5 . Nesse cenário, os defeitos e as cargas aprisionadas na interface atuam predominantemente como centros de recombinação, resultando em uma menor eficiência medida (ALMORA et al., 2016; SNAITH et al., 2014).

Para a varredura na polarização reversa (de 1,1 V para -0,1 V), a célula inicia em um potencial elevado, o que a coloca em um estado "pré-polarizado". Manter a célula em alta tensão por um breve período antes de iniciar a varredura permite que os íons móveis migrem e se acumulem nas interfaces, criando um forte campo elétrico interno que se opõe parcialmente ao campo intrínseco. Este campo gerado pelos íons pode efetivamente reduzir a barreira de energia para a extração de elétrons na interface ETL/perovskita e/ou passivar defeitos na interface (CALADO et al., 2016; VAN REENEN; KEMERINK; SNAITH, 2015). À medida que o potencial diminui durante a varredura, este estado favorável de acúmulo de carga é mantido por tempo suficiente para facilitar a extração de portadores ao longo de toda a medição, resultando em valores de eficiência consistentemente mais altos.

Adicionalmente, observou-se um elevado desvio padrão para a amostra CP-dt800-tt550. Esse resultado pode ser associado à metaestabilidade verificada em amostras depositadas a 600 °C e 800 °C e que passaram por um tratamento térmico após a deposição, onde tivemos estados de alta e baixa condutividade, associado a variação do transporte elétrico. Esse conjunto de evidências confirma a hipótese levantada anteriormente: a presença do TiO_2 -mesoporoso promove uma melhor estabilidade elétrica e química do dispositivo. A camada mesoporosa atua mitigando a histerese (melhorando a eficiência em varredura direta) e aumentando significativamente a longevidade da célula frente aos processos de degradação.

5 - CONCLUSÕES

5.1 – Dos filmes finos de Nb₂O₅ individuais

As análises de difração de raios X revelaram que, na ausência de tratamento térmico posterior a deposição, a obtenção de filmes finos cristalinos ocorreu exclusivamente para as deposições realizadas a 800 °C. No entanto, o tratamento térmico a 550 °C por 3 horas promoveu a cristalização de todos os filmes, independentemente da temperatura de deposição.

Os filmes após tratamento térmico apresentaram estrutura cristalina pseudo-hexagonal. Observou-se que os filmes crescidos sem o aquecimento do substrato (25 °C) apresentaram picos mais intensos para o plano (001). Em contrapartida, os filmes crescidos em 600 °C e 800 °C apresentaram picos mais intensos para os planos (100) e (200), esse comportamento se mostrou consistente nos três tipos de substratos utilizados. Os valores de *strain* foram predominantemente positivos, indicando uma tendência de tensão de tração da rede, exceto para as amostras depositadas em 800 °C e tratadas termicamente em 800 °C, que apresentaram uma tendência de compressão.

As medidas de AFM mostraram que os filmes finos sem tratamento térmico possuem uma superfície homogênea, com a rugosidade aumentando proporcionalmente à temperatura de deposição. Comportamento análogo foi observado após os tratamentos térmicos, com exceção da amostra crescida a 800 °C, que exibiu uma redução na rugosidade quando tratada termicamente na mesma temperatura (800 °C). O tratamento térmico em 550 °C mostrou-se suficiente para promover a cristalização de todos os filmes, resultando em cristalitos com dimensões na ordem de centenas de nanômetros e grãos na escala de alguns micrômetros (μm), além de provocar um incremento na rugosidade superficial.

Quanto às propriedades ópticas, o *bandgap* das amostras de Nb₂O₅ recém depositadas apresentaram o valor de 3,5 eV. Quando realizado o tratamento térmico, as amostras depositadas em 25 °C e 600°C não demonstraram variação significativa no *bandgap* indireto, enquanto as amostras depositadas em 800 °C apresentaram uma leve redução em seu *bandgap*, atingindo o valor de 3,2 eV. A energia de Urbach das amostras recém depositadas foi inversamente proporcional à temperatura do substrato durante a deposição, indicando que o aquecimento *in situ* reduziu a

desordem estrutural inicial. Em contrapartida, o tratamento térmico a 800 °C elevou a energia de Urbach em todas as amostras, sugerindo que, embora a alta temperatura favoreça a cristalização, ela também induz uma maior densidade de defeitos.

As medidas de efeito Hall mostraram uma transição no tipo de portador majoritário em função da temperatura de deposição. Os filmes crescidos a 25 °C e 600 °C apresentaram condutividade tipo-n, enquanto os filmes crescidos a 800 °C apresentaram condutividade tipo-p. Com o tratamento térmico, obteve-se um aumento na resistividade das amostras crescidas a 600 °C e 800 °C, além de uma mudança no tipo de portador para as amostras crescidas em 600 °C. Esses efeitos foram associados a combinação de dois efeitos: a formação de defeitos de Nb aceitadores, que aumentam com a temperatura de deposição, e a adsorção de oxigênio ao filme, diminuindo a densidade de elétrons livres, levando a predominância dos buracos, deixando a condutividade do tipo-p.

Os resultados da influência da temperatura de deposição e do tratamento térmico no tipo de portador dos filmes de Nb₂O₅ culminou em uma publicação científica na revista *Journal of Alloys and Compounds* (DOS SANTOS; ESCALIANTE; DA SILVA, 2025).

5.2 – Da perovskita Cs17/Br17 e das células solares

Ao depositarmos filmes de perovskita Cs17/Br17 sobre FTO e FTO/Nb₂O₅, a análise sistemática por espectroscopia óptica e difração de raios X (DRX) ao longo do tempo revelou que a presença do filme fino de Nb₂O₅ em contato direto com a PVK levou a uma rápida degradação dela.

Identificou-se que a superfície do Nb₂O₅ possibilita um mecanismo de degradação interfacial adicional, catalisado pela presença de grupos hidroxila (OH-) adsorvidos. Esses grupos atuam como sítios ativos que promovem a desprotonação dos cátions orgânicos da perovskita, desencadeando rotas de reação que resultam na formação prematura de PbI₂ e no escape de subprodutos voláteis, conforme corroborado pelos resultados de FTIR e pelas mudanças na energia de Urbach.

Para mitigar o efeito de degradação associado ao contato direto do Nb₂O₅ com a PVK, células solares foram produzidas sem e com TiO₂-mesoporoso como camada intermediária entre estes dois materiais. Os filmes de Nb₂O₅ utilizados para as células

foram os mesmos estudados individualmente, ou seja, foram utilizados filmes finos de Nb_2O_5 crescidos em diferentes temperaturas e com diferentes tratamentos térmicos pós-deposição.

Os dispositivos sem a camada de TiO_2 -mesoporoso (configuração planar) apresentaram uma elevada histerese e variação nas eficiências. Os valores máximos nesta configuração foram obtidos para a amostra CP-dt800-tt00, com eficiência de aproximadamente 8% para varredura direta e 16% em varredura reversa. Todavia, após três dias esses valores caíram drasticamente para 2,5 e 4%, respectivamente. Os picos de PbI_2 apareceram nos dispositivos já no terceiro dia, assim como foi para o caso da perovskita depositada diretamente sobre os filmes finos de Nb_2O_5 .

Para os dispositivos com o TiO_2 -mesoporoso, os valores de eficiência inicial variaram entre 14 e 19% para todas as células (independente do sentido de varredura), com os primeiros picos de PbI_2 aparecendo a partir do 14º dia. Essa melhora na performance dos dispositivos corrobora a importância da camada intermediária de TiO_2 -mesoporoso como barreira química e estabilizadora da interface, sendo essencial para a viabilidade de dispositivos baseados em Nb_2O_5 . A análise ao longo do tempo demonstrou que as células CM-dt25-tt0 e CM-dt25-tt550, cujos filmes de Nb_2O_5 foram crescidos em 25 °C, apresentaram menor estabilidade temporal. Destaca-se a amostra CM-dt25-tt550, que apresentou uma degradação significativa, atingindo uma eficiência residual de aproximadamente 3% ao final de 30 dias. Em contrapartida, a célula CM-dt800-tt550 demonstrou a melhor estabilidade entre os dispositivos testados, apresentando eficiência próximo a 14% para o mesmo intervalo de tempo.

Em síntese, os resultados demonstram que, embora o Nb_2O_5 possua propriedades eletrônicas promissoras para a extração de elétrons, sua reatividade superficial mediada por grupos hidroxila impõe uma barreira à estabilidade química em dispositivos de arquitetura planar. A introdução estratégica do TiO_2 -mesoporoso mostrou-se indispensável, não apenas como suporte estrutural, mas como uma camada de passivação interfacial que isola a perovskita dos sítios ativos do óxido de nióbio, desacelerando a cinética de degradação e mitigando a histerese característica do transporte iônico. A amostra CM-dt800-tt550 mostrou-se como a melhor configuração, equilibrando as altas taxas de mobilidade do Nb_2O_5 tratado

termicamente com a proteção química da camada mesoporosa, alcançando eficiências superiores a 14% após 30 dias.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. A. et al. Photoluminescence study of trap-state defect on TiO₂ thin films at different substrate temperature via RF magnetron sputtering. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2018. p. 012067.

Aeroporto de Bauru. **METAR & TAF**. Disponível em: <https://metar-taf.com/pt/archive/metar/SBBU/2023>. Acesso em: 7 ago. 2024.

AGARWAL, Gargi; REDDY, G. B. Study of surface morphology and optical properties of Nb₂O₅ thin films with annealing. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, n. 1, p. 21-24, 2005.

AHMAD, Irshad et al. A systematic review on Nb₂O₅-based photocatalysts: Crystallography, synthetic methods, design strategies, and photocatalytic mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 103093, 2024.

AHN, Namyoung et al. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 13422, 2016.

ALBERTI, Alessandra et al. Pb clustering and PbI₂ nanofragmentation during methylammonium lead iodide perovskite degradation. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2196, 2019.

ALMORA, Osbel et al. Noncapacitive hysteresis in perovskite solar cells at room temperature. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 1, p. 209-215, 2016.

AMARAL, Daniel Coelho Do. **Síntese e caracterização de óxido de cério puro e dopado com manganês para aplicação em sensores de gases**. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Itajubá, Itabira 2023.

AMRA, Claude. From light scattering to the microstructure of thin-film multilayers. **Applied Optics**, v. 32, n. 28, p. 5481-5491, 1993.

ANDERS, André. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Thin solid films**, v. 518, n. 15, p. 4087-4090, 2010.

ARES, J. R. et al. Grain and crystallite size in polycrystalline pyrite thin films. **Thin Solid Films**, v. 480, p. 477-481, 2005.

ARISTIDOU, Nicholas et al. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 15218, 2017.

ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Solid state physics**. Cengage Learning, 2011.

ASKAR, Abdelrahman M. et al. Multinuclear magnetic resonance tracking of hydro, thermal, and hydrothermal decomposition of CH₃NH₃PbI₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 2, p. 1013-1024, 2017.

- ATTA, A. A. et al. Effect of thermal annealing on structural, optical and electrical properties of transparent Nb₂O₅ thin films. **Materials Today Communications**, v. 13, p. 112-118, 2017.
- BAKOS, Jason D. Memory optimization and video processing. **Embedded Systems**, p. 147-185, 2016.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, Nicholas G. Non-stoichiometric disorder in α -Nb₂O₅ at elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 5, p. 1286-1296, 1982.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. On the defect structure of acceptor-doped α -Nb₂O₅. **Journal of the Less Common Metals**, v. 84, p. 215-223, 1982.
- BALL, James M.; PETROZZA, Annamaria. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. **Nature Energy**, v. 1, n. 11, p. 1-13, 2016.
- BENNETT, J. M. Optical scattering and absorption losses at interfaces and in thin films. **Thin Solid Films**, v. 123, n. 1, p. 27-44, 1985.
- BOYD, Caleb C. et al. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics. **Chemical reviews**, v. 119, n. 5, p. 3418-3451, 2019.
- BRAECKMAN, Bert. **Sputter deposition of complex alloy thin films**. 2016. Tese de Doutorado. Ghent University.
- BUIN, Andrei et al. Materials processing routes to trap-free halide perovskites. **Nano letters**, v. 14, n. 11, p. 6281-6286, 2014.
- CALADO, Philip et al. Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 13831, 2016.
- CALISI, Nicola et al. Composition-dependent degradation of hybrid and inorganic lead perovskites in ambient conditions. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 9, p. 1201-1208, 2018.
- CAPPEL, Ute B.; DAENEKE, Torben; BACH, Udo. Oxygen-induced doping of spiro-MeOTAD in solid-state dye-sensitized solar cells and its impact on device performance. **Nano letters**, v. 12, n. 9, p. 4925-4931, 2012.
- CHAPMAN, Brian; VOSSEN, J. L. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. 1981.
- CHEN, Bo et al. Origin of J–V hysteresis in perovskite solar cells. **The journal of physical chemistry letters**, v. 7, n. 5, p. 905-917, 2016.
- CHEN, Kun-Neng et al. Investigation of antireflection Nb₂O₅ thin films by the sputtering method under different deposition parameters. **Micromachines**, v. 7, n. 9, p. 151, 2016.
- CISNEROS, Jorge I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied optics**, v. 37, n. 22, p. 5262-5270, 1998.

CORDERO, Francesco et al. Structural transitions and stability of FAPbI₃ and MAPbI₃: The role of interstitial water. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1610, 2021.

COŞKUN, Özlem Duyar; DEMIRELA, Selen. The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 35-39, 2013.

COŞKUN, Özlem Duyar; DEMIREL, Selen; ATAĞ, Gamze. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 994-1004, 2015.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction, Third Edition**. Pearson Education Limited, 2001.

DAS, RATAN et al. Determination of structural elements of synthesized silver nano-hexagon from X-ray diffraction analysis. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, v. 56, n. 10, p. 765-772, 2018.

DESWAL, Sweetie et al. Conduction and switching mechanism in Nb₂O₅ thin films based resistive switches. **Europhysics Letters**, v. 116, n. 1, p. 17003, 2016.

DOS SANTOS, Stevan BO; ESCALIANTE, Lucas Caniati; DA SILVA, José HD. Change in carrier type of sputtered Nb₂O₅ thin films by varying deposition temperature and annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 184529, 2025.

DU, Tian et al. Formation, location and beneficial role of PbI₂ in lead halide perovskite solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 1, p. 119-126, 2017.

DUNFIELD, Sean P. et al. From defects to degradation: a mechanistic understanding of degradation in perovskite solar cell devices and modules. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 26, p. 1904054, 2020.

EAMES, Christopher et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 7497, 2015.

EATON, Peter; WEST, Paul. **Atomic force microscopy**. Oxford university press, 2010.

FERNANDES, Silvia L. et al. Niobium oxide films deposited by reactive sputtering: effect of oxygen flow rate. **Journal of Visualized Experiments (JoVE)**, n. 151, p. e59929, 2019.

FERNANDES, Silvia Leticia et al. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 50, 2019.

FERNANDES, Silvia L. et al. Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. **Materials Letters**, v. 181, p. 103-107, 2016.

FIZ, Raquel; APPEL, Linus; MATHUR, Sanjay. Photoinduced hydrophilicity and photocatalytic properties of Nb₂O₅ thin films. **Advanced Ceramic Coatings and Materials for Extreme Environments III**, p. 47-53, 2013.

FOROUGH-ABARI, Ali; CADIEN, Kenneth C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3068-3073, 2011.

FOX, Mark. **Optical properties of solids**. Oxford university press, 2010.

GAABOUR, Laila H.; QASRAWI, A. F.; ALHARBI, Seham R. Stacked layers of Nb₂O₅/Pt/Nb₂O₅ designed as conducting oxides, terahertz band filters, and semitransparent light absorbers. **Journal of Electronic Materials**, v. 53, n. 11, p. 7096-7107, 2024.

GHIGNA, Paolo et al. Unusual Ln³⁺ substitutional defects: The local chemical environment of Eu³⁺ and Er³⁺ in nanocrystalline Nb₂O₅ by Ln–K edge EXAFS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 3, p. 400-403, 2010.

GOMES, Gustavo HM et al. The role of oxygen vacancies in TT-Nb₂O₅ nanoparticles for the photoconversion of glycerol into solketal. **Ceramics International**, v. 49, n. 9, p. 14719-14732, 2023.

GONG, Xianyun et al. An overview of bi-layered niobium pentoxide (Nb₂O₅)-based photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 6, n. 6, p. 213, 2023.

GRANCINI, Giulia et al. Role of microstructure in the electron–hole interaction of hybrid lead halide perovskites. **Nature photonics**, v. 9, n. 10, p. 695-701, 2015.

GUO, Yao et al. Effects of rb incorporation and water degradation on the stability of the cubic formamidinium lead iodide perovskite surface: a first-principles study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 23, p. 12711-12717, 2017.

HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, p. 171914, 2023.

HERRMANN, Paulo SP et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, p. 51-61, 1997.

HOKE, Eric T. et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. **Chemical Science**, v. 6, n. 1, p. 613-617, 2015.

HÖPE, Andreas. Diffuse reflectance and transmittance. In: **Experimental Methods in the Physical Sciences**. Academic Press, 2014. p. 179-219.

HOSSAIN, Nazmul et al. Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 10, p. 9822-9835, 2019.

IGRAM, Dale J. **A Topological Explanation of the Urbach Tail**. 2016. Dissertação de Mestrado. Ohio University.

JENKINS, Francis Arthur; WHITE, Harvey Elliott. **Fundamentals of optics**. McGraw-Hill, 1976.

JO, Younghun et al. Reverse resistance switching in polycrystalline Nb₂O₅ films. **Thin solid films**, v. 518, n. 20, p. 5676-5678, 2010.

JOUV, G. Electrical conduction mechanisms in electrochemically formed amorphous films of Nb₂O₅. **Philosophical Magazine B**, v. 64, n. 2, p. 207-218, 1991.

JUAREZ-PEREZ, Emilio J. et al. Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. **Energy & environmental science**, v. 9, n. 11, p. 3406-3410, 2016.

JUAREZ-PEREZ, Emilio J. et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 20, p. 9604-9612, 2018.

JUAREZ-PEREZ, Emilio J.; ONO, Luis K.; QI, Yabing. Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into sym-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 28, p. 16912-16919, 2019.

KASI, Gopi K.; DOLLAHON, Norman R.; AHMADI, Temer S. Fabrication and characterization of solid PbI₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 6, p. 1778, 2007.

KASPARAVICIUS, Ernestas et al. Oxidized spiro-OMeTAD: investigation of stability in contact with various perovskite compositions. **ACS applied energy materials**, v. 4, n. 12, p. 13696-13705, 2021.

KELLY, Peter J.; ARNELL, R. Derek. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KHAN, Mohd Taukeer et al. Fabrication and characterization of La doped PbI₂ nanostructured thin films for opto-electronic applications. **Solid State Sciences**, v. 90, p. 95-101, 2019.

KHAN, Z. R. et al. Structural, vibrational and opto-nonlinear properties of spin coater derived PbI₂ films: Effect of solute concentrations. **Physica B: Condensed Matter**, v. 645, p. 414270, 2022.

KHOSHKHOO, M. Samadi et al. Grain and crystallite size evaluation of cryomilled pure copper. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S343-S347, 2011.

KIM, Jongseob et al. The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite. **The journal of physical chemistry letters**, v. 5, n. 8, p. 1312-1317, 2014.

KREISSL, Hannah T. et al. Structural studies of bulk to nanosize niobium oxides with correlation to their acidity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 36, p. 12670-12680, 2017.

KROLL, Martin et al. Insights into the evaporation behaviour of FAI: material degradation and consequences for perovskite solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 6, n. 13, p. 3230-3239, 2022.

KUNDOZEROVA, Tatyana V. et al. Anodic Nb₂O₅ Nonvolatile RRAM. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 4, p. 1144-1148, 2012.

LEE, Jin-Wook et al. Formamidinium and cesium hybridization for photo-and moisture-stable perovskite solar cell. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 20, p. 1501310, 2015.

LEGUY, Aurélien MA et al. Reversible hydration of CH₃NH₃PbI₃ in films, single crystals, and solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 9, p. 3397-3407, 2015.

LIFSHIN, Eric (Ed.). **X-ray Characterization of Materials**. John Wiley & Sons, 2008.

LINDEMUTH, Jeffrey. **Hall Effect Measurement Handbook A Fundamental Tool for Semiconductor Material Characterization**. Westerville, LakeShore Cryotronics, 2020.

LIU, Cong et al. Enhanced hole transportation for inverted tin-based perovskite solar cells with high performance and stability. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 18, p. 1808059, 2019.

LIU, Hui et al. Hexagonal-like Nb₂O₅ nanoplates-based photodetectors and photocatalyst with high performances. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 7716, 2015.

LIU, Zichao et al. Orthorhombic Nb₂O₅-x for durable high-rate anode of Li-ion batteries. **iScience**, v. 23, n. 1, 2020.

LOPES, Osmando F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LUONGO, Alessio et al. Thermodynamic and kinetic aspects of formamidinium lead iodide thermal decomposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 40, p. 21851-21861, 2021.

MA, Fusheng et al. Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. **Chemical science**, v. 8, n. 1, p. 800-805, 2017.

MÄHNE, H. et al. Analog resistive switching behavior of Al/Nb₂O₅/Al device. **Semiconductor Science and Technology**, v. 29, n. 10, p. 104002, 2014.

MARUCCO, J. F. Electrical resistance and defect structure of stable and metastable phases of the system Nb₁₂O₂₉-Nb₂O₅ between 800 and 1100° C. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 2, p. 649-654, 1979.

MATTOX, Donald M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew, 2010.

MITRA, Suchismita et al. Recombination analysis of tunnel oxide passivated contact solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 66, n. 3, p. 1368-1376, 2019.

MOHAMMAD, Ashif; MAHJABEEN, Farhana. From silicon to sunlight: exploring the evolution of solar cell materials. **Authorea**, 2025.

MURUGADOSS, Govindhasamy et al. Crystal stabilization of α -FAPbI₃ perovskite by rapid annealing method in industrial scale. **journal of materials research and technology**, v. 12, p. 1924-1930, 2021.

MURUGESAN, Chelladurai; CHANDRASEKARAN, G. J. R. A. Impact of Gd 3+ substitution on the structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. **RSC advances**, v. 5, n. 90, p. 73714-73725, 2015.

NAKAGAWA, Keizo et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water by niobate single molecular sheets and ensembles. **Chemical Communications**, v. 50, n. 89, p. 13702-13705, 2014.

NAKKA, Laxmi et al. Analytical review of spiro-OMeTAD hole transport materials: paths toward stable and efficient perovskite solar cells. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 3, n. 8, p. 2200045, 2022.

NANDI, Sanjoy Kumar et al. Effect of interdiffusion and crystallization on threshold switching characteristics of Nb/Nb₂O₅/Pt memristors. **ACS applied materials & interfaces**, v. 15, n. 50, p. 58613-58622, 2023.

NATH, Shimul Kanti et al. Engineering the threshold switching response of Nb₂O₅-based memristors by Ti doping. **ACS applied materials & interfaces**, v. 13, n. 2, p. 2845-2852, 2021.

NENON, David P. et al. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. **Energy & environmental science**, v. 9, n. 6, p. 2072-2082, 2016.

NETO, Nilton F. A. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

NREL. **Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>>. Acessado em: 17 de outubro de 2025.

O clima de qualquer lugar da Terra durante o ano inteiro - Weather Spark. Disponível em: <<https://pt.weatherspark.com>>. Acessado em: 18 de outubro de 2025.

MANZOOR, Salman et al. Optical modeling of wide-bandgap perovskite and perovskite/silicon tandem solar cells using complex refractive indices for arbitrary-bandgap perovskite absorbers. **Optics express**, v. 26, n. 21, p. 27441-27460, 2018.

PANKOVE, Jacques I. **Optical processes in semiconductors**. Courier Corporation, 2012.

- PASCOE, Alexander R. et al. Enhancing the optoelectronic performance of perovskite solar cells via a textured CH₃NH₃PbI₃ morphology. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 8, p. 1278-1285, 2016.
- PORUBA, A. et al. Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 1, p. 148-160, 2000.
- PANG, Rui et al. Polymorphs of Nb₂O₅ compound and their electrical energy storage applications. **Materials**, v. 16, n. 21, p. 6956, 2023.
- RAPHAEL, Ellen et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 61-74, 2018.
- RIGHINI, Giancarlo C.; ENRICHI, Francesco. Solar cells' evolution and perspectives: a short review. **Solar Cells and Light Management**, p. 1-32, 2020.
- SACCOMAN, João; NETO, Nilton Francelosi A.; DA SILVA, José HD. Deposition rate and optical emissions in niobium oxide processes by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 42, n. 3, 2024.
- SAHOO, Satyajeet. Conduction and switching behavior of e-beam deposited polycrystalline Nb₂O₅ based nano-ionic memristor for non-volatile memory applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 866, p. 158394, 2021.
- SALIBA, Michael et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy & environmental science**, v. 9, n. 6, p. 1989-1997, 2016.
- SALIM, Evan T. et al. Electrical conductivity inversion for Nb₂O₅ nanostructure thin films at different temperatures. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 126459, 2020.
- SANCHEZ, Rafael S.; MAS-MARZA, Elena. Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 158, p. 189-194, 2016.
- SATHASIVAM, Sanjayan et al. Chemical vapor deposition synthesis and optical properties of Nb₂O₅ thin films with hybrid functional theoretical insight into the band structure and band gaps. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18031-18038, 2017.
- SHIMIZU, Hirofumi et al. Electrical properties of anodically oxidized Nb₂O₅ and Si-doped Nb₂O₅ films. **Japanese journal of applied physics**, v. 44, n. 9R, p. 6664, 2005.
- SILVA, Givanildo Rodrigues da. **Microscopia de força atômica na análise de rugosidade e da dimensão fractal de membranas celulares**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física – Maceió, 2016.
- SIM, Hyunjun et al. Reproducible resistance switching characteristics of pulsed laserdeposited polycrystalline Nb₂O₅. **Microelectronic engineering**, v. 80, p. 260-263, 2005.

- SMILGIES, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. **Applied Crystallography**, v. 42, n. 6, p. 1030-1034, 2009.
- SMITH, Donald L.; HOFFMAN, David W. Thin-film deposition: principles and practice. 1996.
- SNAITH, Henry J. et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. **The journal of physical chemistry letters**, v. 5, n. 9, p. 1511-1515, 2014.
- SOHRABPOOR, Hamed et al. Modeling the PbI₂ formation in perovskite solar cells using XRD/XPS patterns. **Superlattices and Microstructures**, v. 97, p. 556-561, 2016.
- SOPORI, Bhushan et al. Calculation of emissivity of Si wafers. **Journal of Electronic Materials**, v. 28, n. 12, p. 1385-1389, 1999.
- STOUMBOU, Eleni et al. A comparative study on the use of the extended-Cauchy dispersion equation for fitting refractive index data in crystals. **Optical and Quantum Electronics**, v. 45, n. 8, p. 837-859, 2013.
- SU, Kaiyi et al. Nb₂O₅-based photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 2003156, 2021.
- SUN, Qing et al. Role of microstructure in oxygen induced photodegradation of methylammonium lead triiodide perovskite films. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 20, p. 1700977, 2017.
- SURESH, S. et al. Phase modification and morphological evolution in Nb₂O₅ thin films and its influence in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 720-732, 2017.
- SZE, Simon M.; LI, Yiming; NG, Kwok K. **Physics of semiconductor devices**. John Wiley & sons, 2021.
- TAGHAVI, M. Javad et al. Modeling of optical losses in perovskite solar cells. **Superlattices and Microstructures**, v. 97, p. 424-428, 2016.
- TIWARI, Prabhans et al. Nb₂O₅ high-k dielectric enabled electric field engineering of β -Ga₂O₃ metal–insulator–semiconductor (MIS) diode. **Journal of Applied Physics**, v. 130, n. 24, 2021.
- TRESS, Wolfgang et al. Inverted current–voltage hysteresis in mixed perovskite solar cells: polarization, energy barriers, and defect recombination. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 19, p. 1600396, 2016.
- TSAI, Meng-Hung et al. Resistive switching properties of Mn-doped amorphous Nb₂O₅ thin films for resistive RAM application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 152, p. 107059, 2022.
- VALVERDE-CHÁVEZ, David A. et al. Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH₃NH₃PbI₃. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 12, p. 3700-3707, 2015.

- VAN REENEN, Stephan; KEMERINK, Martijn; SNAITH, Henry J. Modeling anomalous hysteresis in perovskite solar cells. **The journal of physical chemistry letters**, v. 6, n. 19, p. 3808-3814, 2015.
- WALSH, Aron et al. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 6, p. 1791-1794, 2015.
- WANG, Qi et al. Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells. **Advanced Materials**, v. 28, n. 31, 2016.
- WANG, Yajie et al. Inorganic Materials as Hole Selective Contacts and Intermediate Tunnel Junction Layer for Monolithic Perovskite-CIGSe Tandem Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 30, p. 1801692, 2018.
- XIE, Ziang et al. Refractive index and extinction coefficient of $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ perovskite photovoltaic material. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 24, p. 245702, 2017.
- YANG, Dongwen et al. Fast diffusion of native defects and impurities in perovskite solar cell material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12, p. 4349-4357, 2016.
- YANG, Piaoyun et al. Fast, Sensitive, and highly selective room-temperature hydrogen sensing of defect-rich orthorhombic Nb_2O_5-x nanobelts with an abnormal p-type sensor response. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 22, p. 25937-25948, 2022.
- YANG, Zhichun et al. Slot-die coating large-area formamidinium-cesium perovskite film for efficient and stable parallel solar module. **Science Advances**, v. 7, n. 18, p. eabg3749, 2021.
- ZANATTA, Antonio Ricardo. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2019.
- ZHANG, Taiyang et al. A controllable fabrication of grain boundary PbI_2 nanoplates passivated lead halide perovskites for high performance solar cells. **Nano Energy**, v. 26, p. 50-56, 2016.
- ZHANG, Zhi et al. Carrier transport through the ultrathin silicon-oxide layer in tunnel oxide passivated contact (TOPCon) c-Si solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 187, p. 113-122, 2018.
- ZHAO, Yun et al. Shape-dependent acidity and photocatalytic activity of Nb_2O_5 nanocrystals with an active TT (001) surface. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 51, n. 16, p. 3846-3849, 2012.
- ZHAO, Yun et al. Nanostructured Nb_2O_5 catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.

Apêndice I - Medidas complementares dos substratos

Caracterizações estruturais dos substratos

Para separar as características dos substratos e suportes utilizados dos filmes estudados, foram realizadas medidas individuais destes objetos. As Figuras A1 e A2 apresentam os resultados dos difratogramas de raios X e das imagens de AFM para sílica, silício e FTO. Já a Figura A3 traz a imagem da curva de calibração da superfície da temperatura do substrato de sílica utilizando um termopar e um Pyrospot, enquanto a Figura A4 traz o espectro de refletância difusa do suporte utilizado para as medidas de refletância difusa das amostras estudadas neste trabalho.

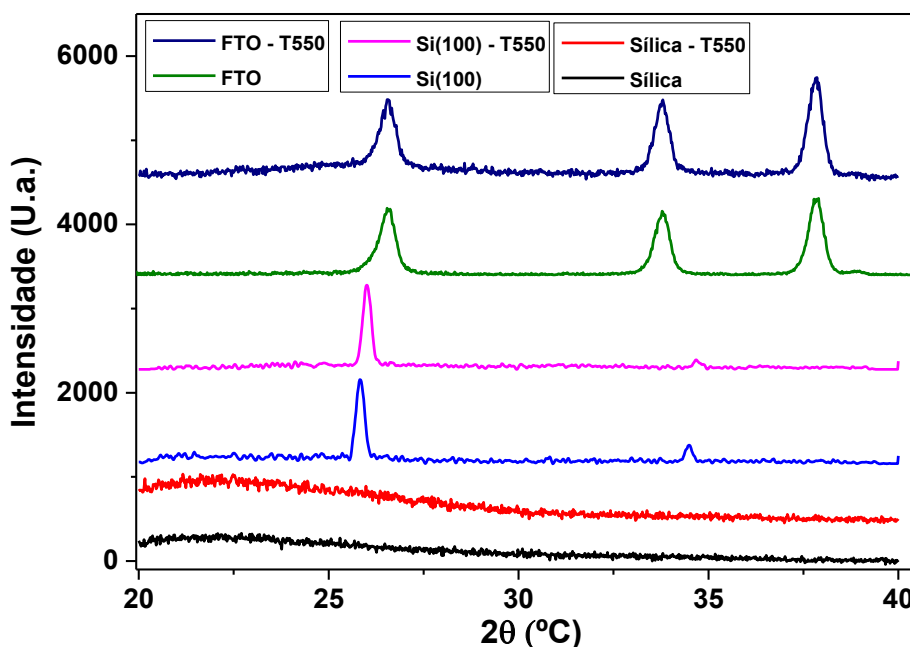


Figura A1 – Difratoograma de raios-X para os substratos de sílica, silício e FTO.

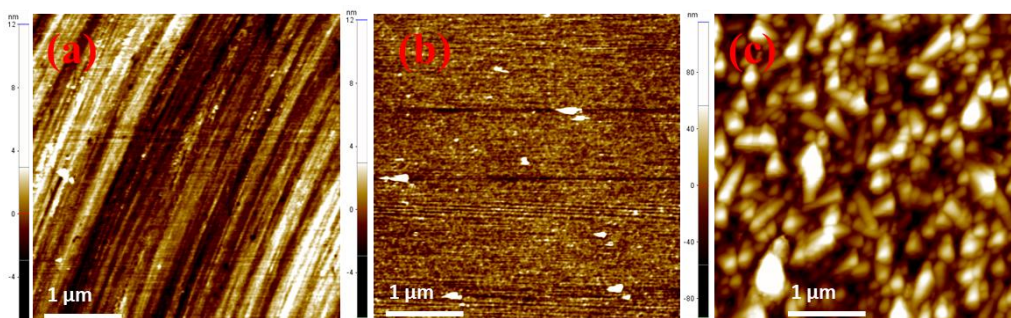


Figura A2 – Medidas de AFM de 4x4 μm para (a) sílica, (b) silício e (c) FTO.

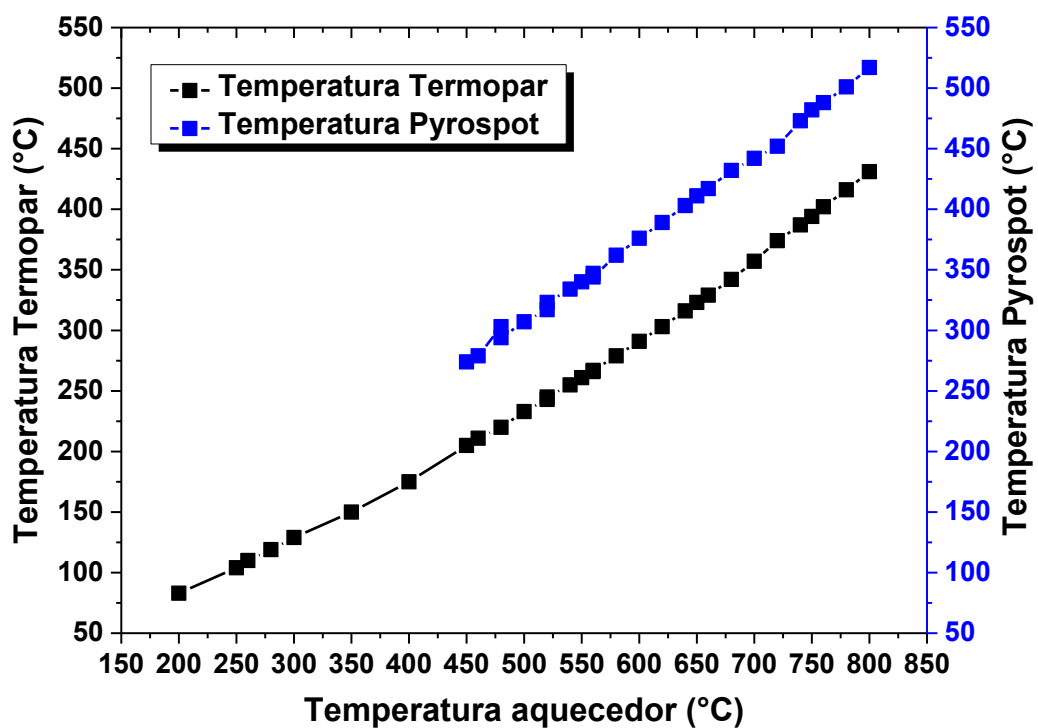


Figura A3 – Imagem da curva de calibração da superfície da temperatura do substrato de sílica utilizando um termopar e um Pyrospot.

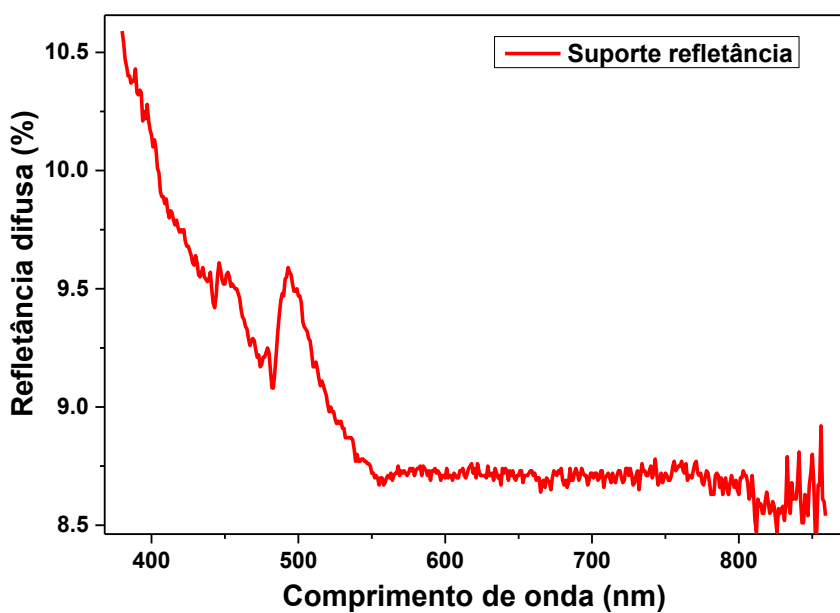


Figura A4 – Gráfico de refletância difusa do suporte para amostras de filmes finos.

Apêndice II - Caracterizações extras dos filmes de Nb₂O₅

Medidas de IxV com alumínio

Como descrito na seção de materiais e métodos, contatos elétricos de alumínio foram depositados sobre filmes de Nb₂O₅ e realizadas medidas de IxV a fim de avaliar a linearidade das medidas e verificar a formação de contatos ôhmicos, sendo os resultados apresentados na Figura A5. As medidas mostraram uma tendência de comportamento linear para a maioria das amostras, o que contribuiu para a decisão de utilizar o alumínio como contato elétrico padrão no estudo principal.

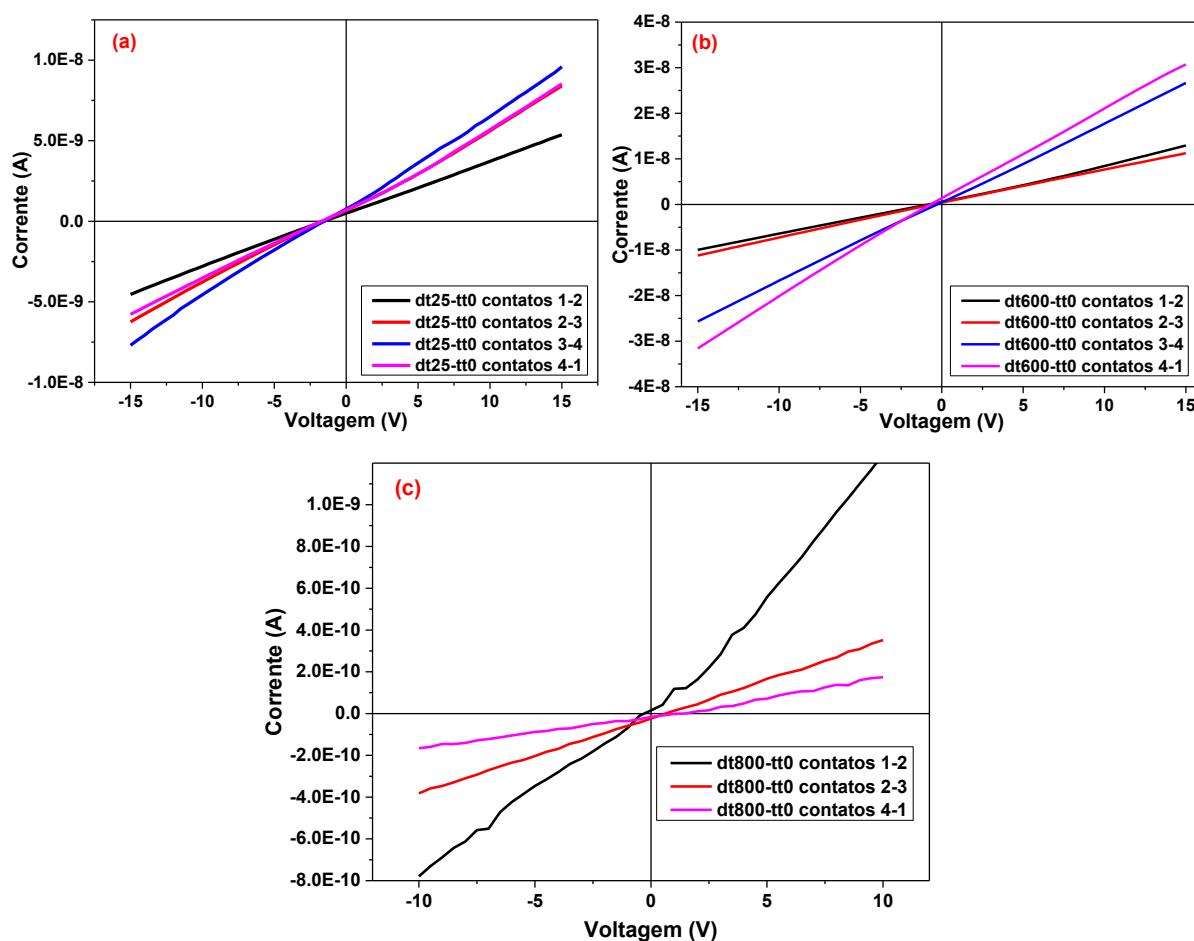


Figura A5 – Medidas de IxV para as amostras (a) dt25-tt0, (b) dt600-tt0 e (c) dt800-tt0 usando diferentes combinações de contatos de alumínio.

Gráficos de Williamson-Hall e Medidas de DRX extras.

Os gráficos de Williamson-Hall das amostras dt25-tt550, dt25-tt800, dt600-tt550, dt600-tt800, dt800-tt550 e dt800-tt800, utilizados para a obtenção do tamanho de cristalito e da tensão da rede apresentados na Tabela 3, estão apresentados na Figura A6 abaixo. Conforme descrito na Seção 3.1.1, através do gráfico de Williamson-Hall e da equação 14, o coeficiente linear da reta possibilita o cálculo do tamanho do cristalito (D), enquanto o coeficiente angular fornece a tensão da rede (ϵ). Os desvios padrões são fornecidos pelo próprio software (Figura A6 (a)).

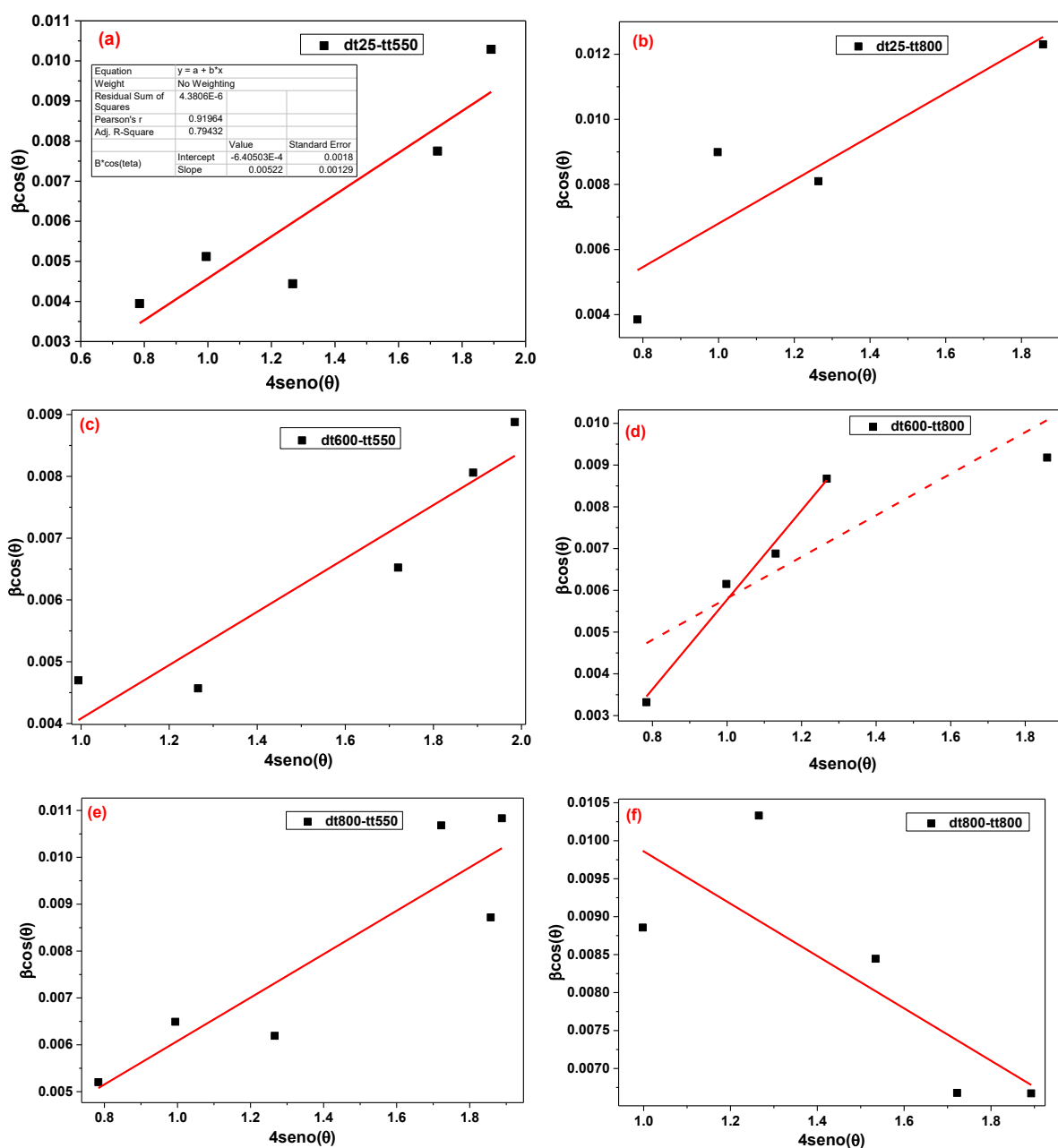


Figura A6 – Gráficos de Williamson-Hall para as amostras (a) dt25-tt550, (b) dt25-tt800, (c) dt600-tt550, (d) dt600-tt800, (e) dt800-tt550 e (f) dt800-tt800 sobre sílica.

Como mencionado nos resultados para os filmes finos de Nb_2O_5 , novas amostras foram depositadas e submetidas a medidas de DRX a fim de confirmar os resultados obtidos. Os difratogramas obtidos estão apresentados nas Figuras A7 e A8 adiante. A Figura A7 traz os difratogramas em função da temperatura de deposição e tratamento térmico para os filmes sobre sílica, enquanto a Figura A8 traz os difratogramas em função da espessura dos filmes. Para diferenciar as amostras da terceira leva de deposição iremos colocar 'L3' ao final do nome da amostra.

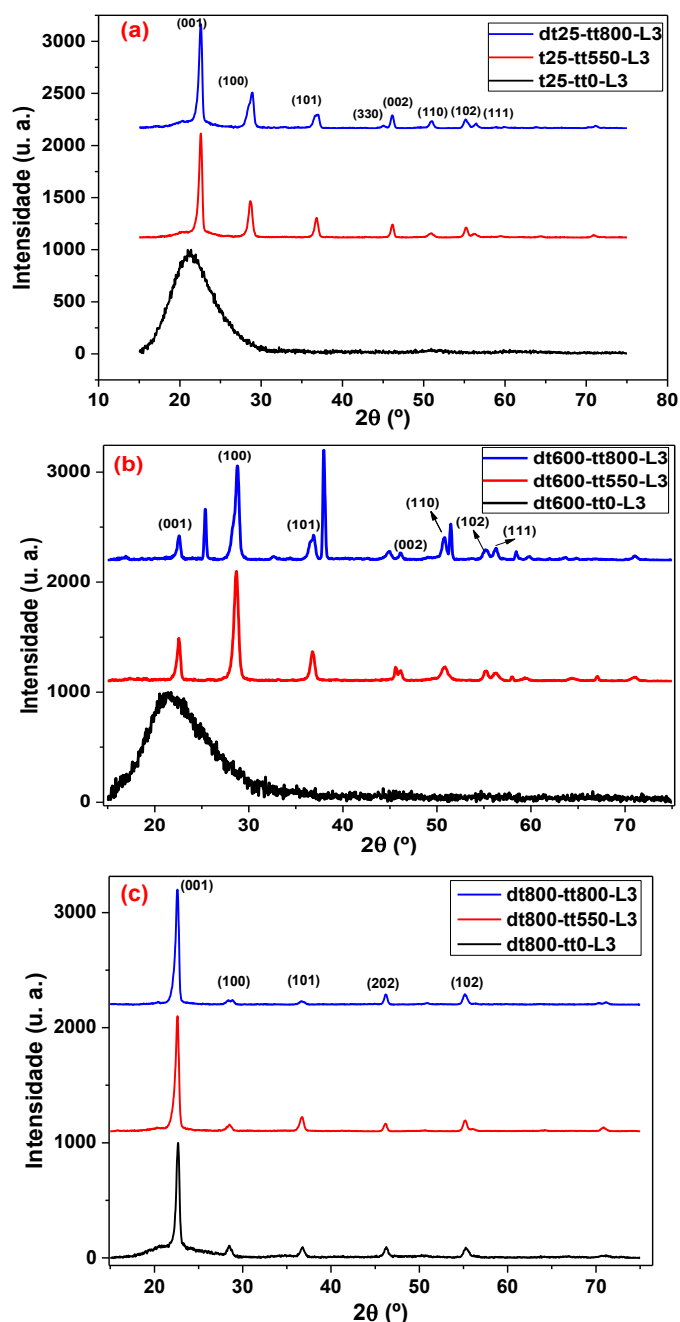


Figura A7 – Difratogramas da terceira leva de amostras de Nb_2O_5 sobre sílica. Temperatura de deposição de (a) 25 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C. Os picos identificados são referentes a fase pseudo-hexagonal.

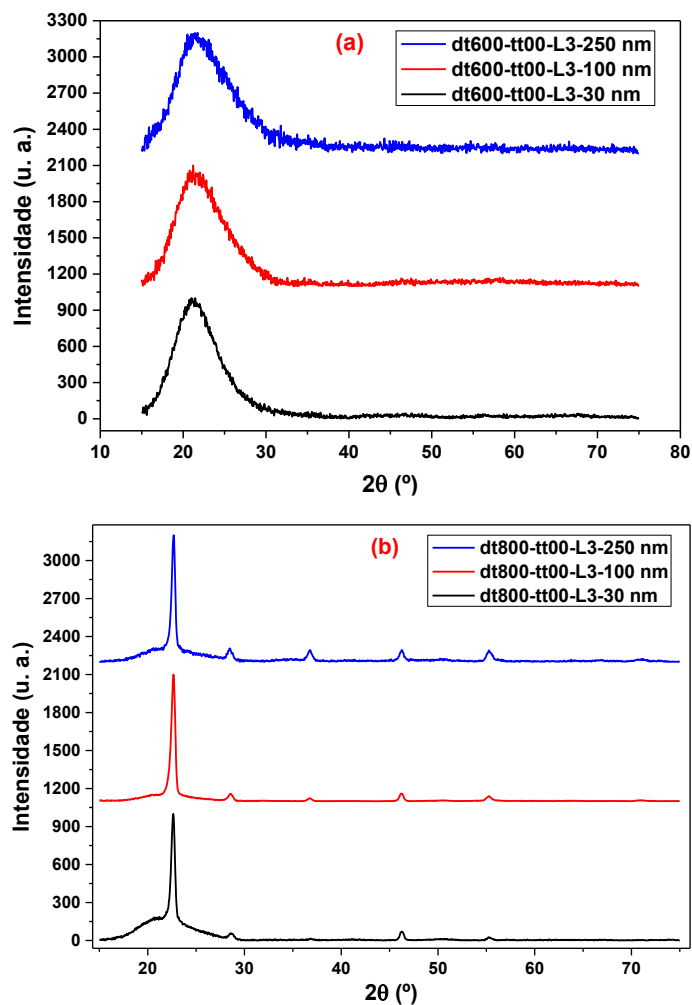


Figura A8 – Difratogramas da terceira leva de amostras de Nb_2O_5 sobre sílica em função da espessura. Temperatura de deposição de (a) 600 °C e (b) 800 °C.

Também foram realizadas plotados os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de 250 nm a fim de se obter o tamanho dos cristalitos e *strain*, sendo os gráficos apresentados na Figura A9 e os resultados na Tabela A1.

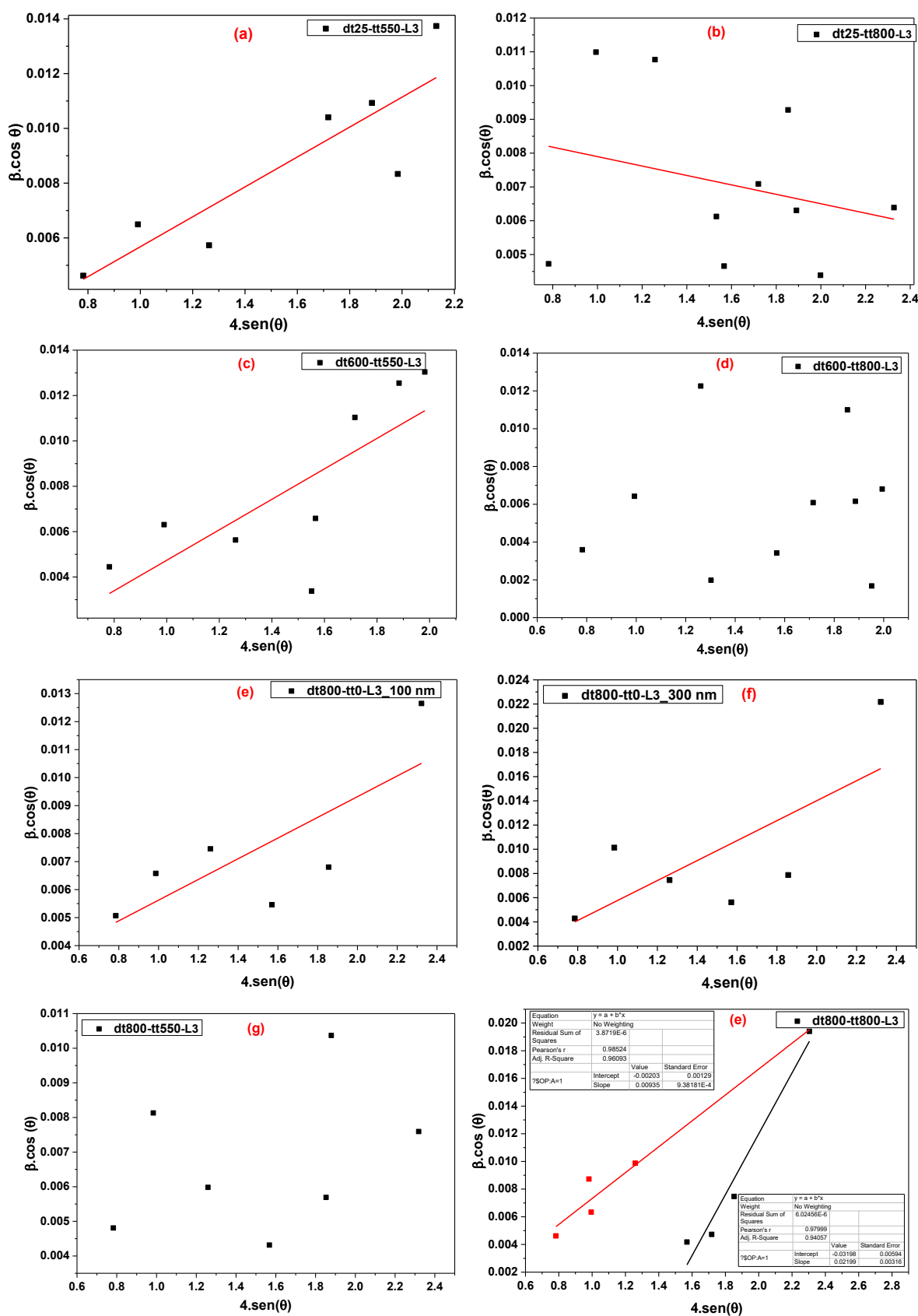


Figura A9 – Gráficos de Williamson-Hall para os filmes de Nb_2O_5 (300 nm) da terceira leva. (a) dt25-tt550-L3, (b) dt25-tt800-L3, (c) dt600-tt550-L3, (d) dt600-tt800-L3, (e) dt800-tt0-L3_100 nm, (f) dt800-tt0-L3_300 nm, (g) dt800-tt550-L3 e (h) dt800-tt800-L3 sobre sílica.

Tabela A1 – Tamanho médio dos cristalitos e tensão da rede.

Amostras	Tamanho do cristalito (nm)	<i>strain</i>
dt25-tt0-L3	--	--
dt25-tt550-L3	650	0.006
dt25-tt800-L3	010	-0.001
dt600-tt0-L3	--	--
dt600-tt550-L3	050	0.007
dt600-tt800-L3	--	--
dt800-tt0-L3	050	0.004
dt800-tt550-L3	--	--
dt800-tt800-L3	050	0.009

Assim como obtido para as amostras do corpo principal, para os filmes sem tratamento térmico tivemos o aparecimento de picos somente para as amostras crescidas a 800 °C, sendo estes picos similares em posição e intensidade para as espessuras de 30, 100 e 300 nm. Já as amostras depositadas a 25 °C e 600 °C permaneceram amorfas, independente da espessura. As amostras não apresentaram variação significativa com a espessura.

Para as amostras pós-tratamento térmico, assim como obtido anteriormente, todas as amostras passaram a apresentar pico de cristalinidade. Entretanto, é importante saliente que a amostra depositada a 600 °C apresentou um pico característico de Nb₆O, indicando a presença de regiões com maior porcentagem de nióbio. A presença de picos de Nb₆O pode indicar a existência de regiões onde temos a predominância de Nióbio, corroborando para a maior formação de defeitos de nióbio anteriormente apresentado.

Também foram realizadas medidas de MEV da seção transversal das amostras, sendo estas apresentadas nas Figuras A10 e A11. As imagens mostram a presença de filmes densos sobre o substrato, entretanto não foi possível observar formatos de cristalitos ou outros tipos de informações.

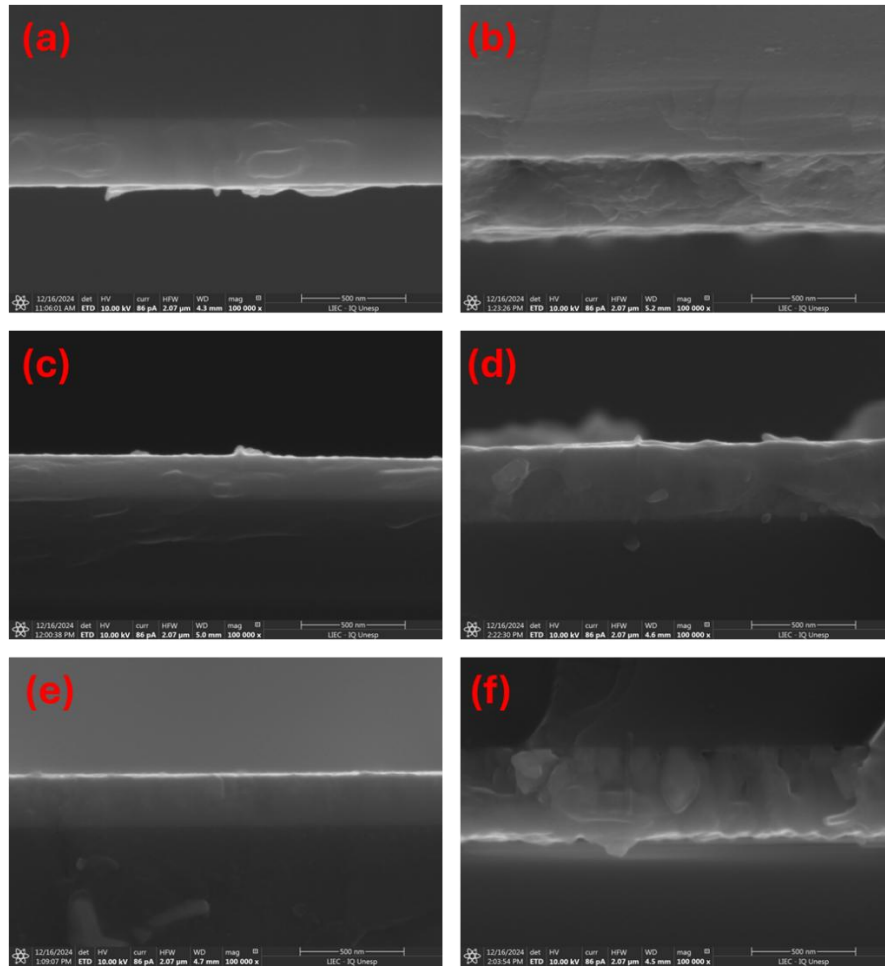


Figura A10 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal (MEV) para as amostras (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt800, (c) dt600-tt0, (d) dt600-tt800, (e) dt800-tt0 e (f) dt800-tt800.

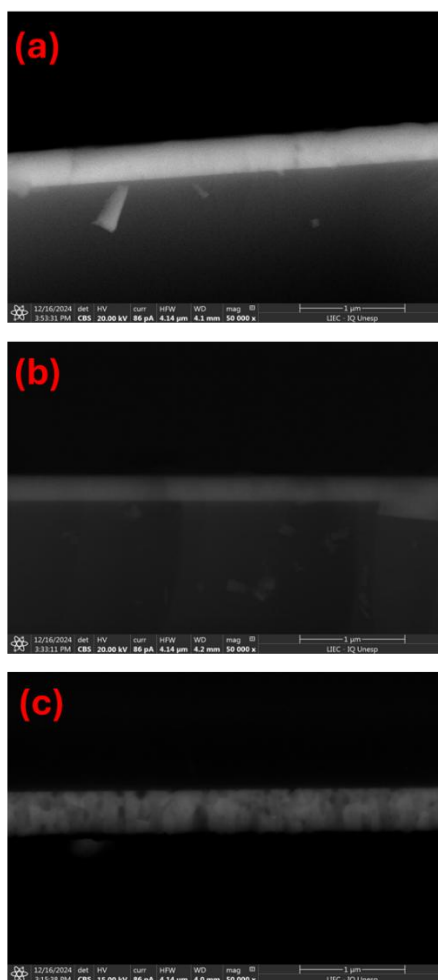
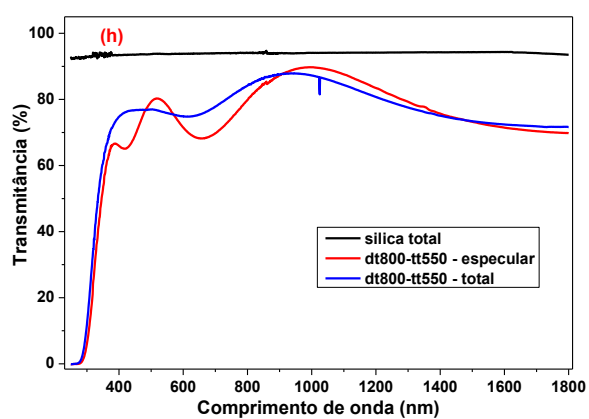
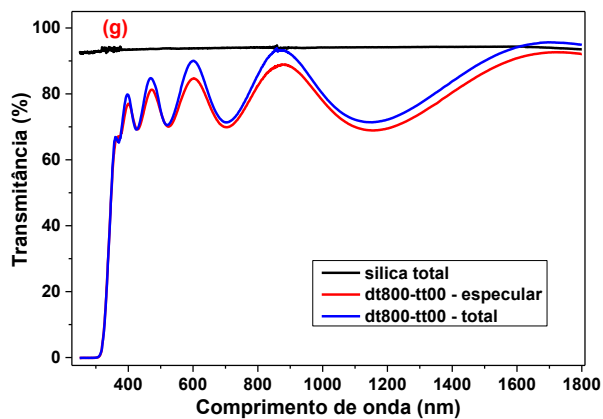
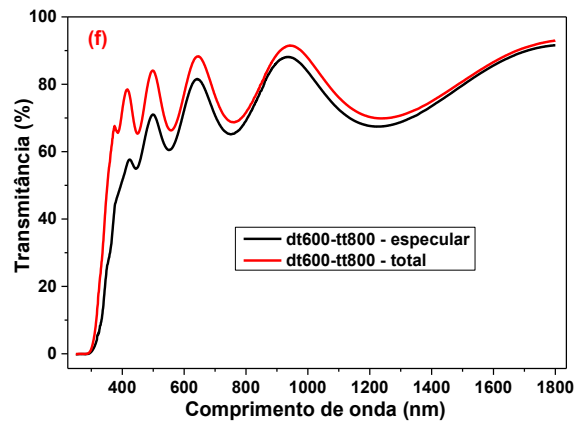
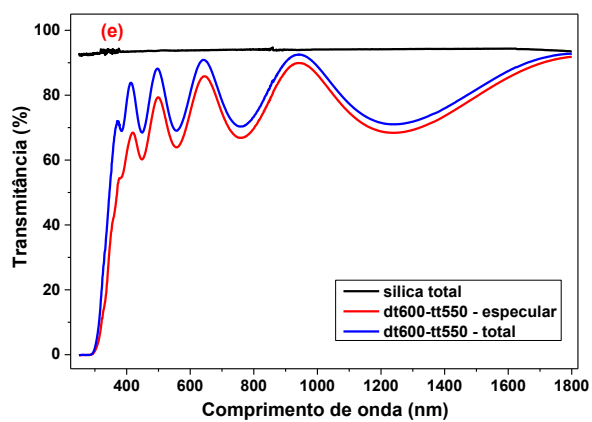
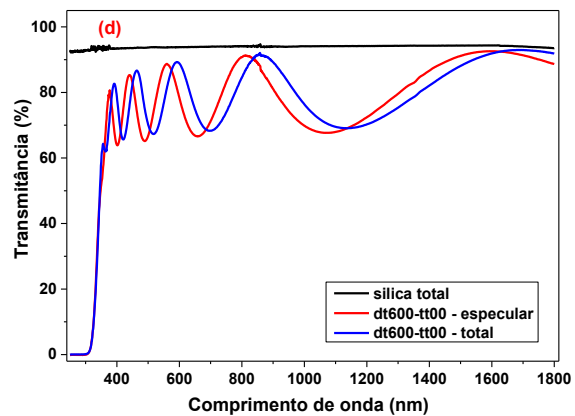
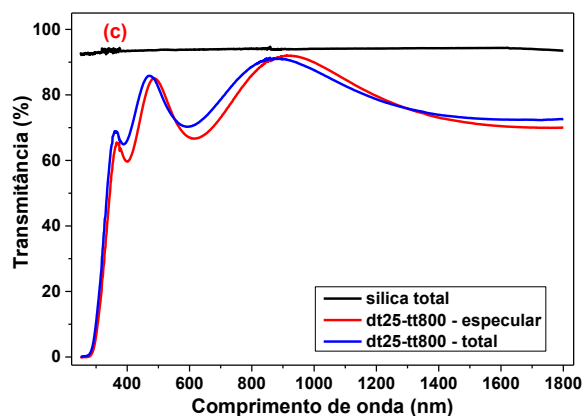
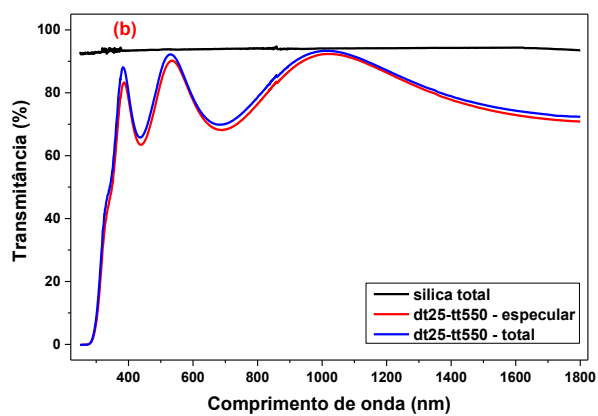
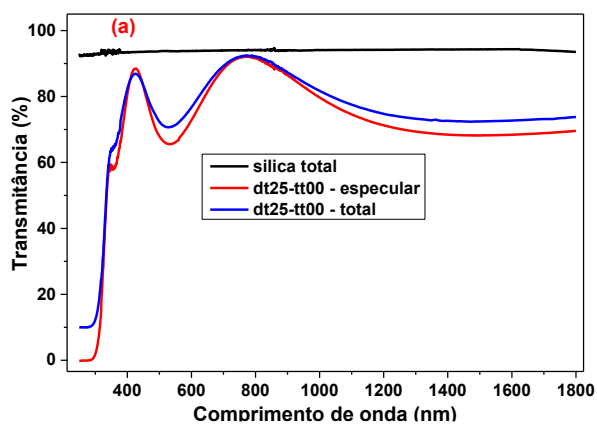


Figura A11 – Microscopia eletrônica de retro-espalhamento para as amostras (a) dt600-tt800, (b) dt800-tt0 e (c) dt800-tt800.

Assim como descrito no texto principal, foram realizadas medidas de transmitância total e espalhada para os filmes de Nb_2O_5 a fim de tentar identificar se as variações observadas estavam relacionadas com absorção do filme ou espalhamento óptico, sendo as medidas apresentados na Figura A12 adiante. É possível observar que as amostras depositadas a 600 °C e 800°C, e que passaram por um tratamento térmico pós-deposição, foram as que apresentaram maior espalhamento.



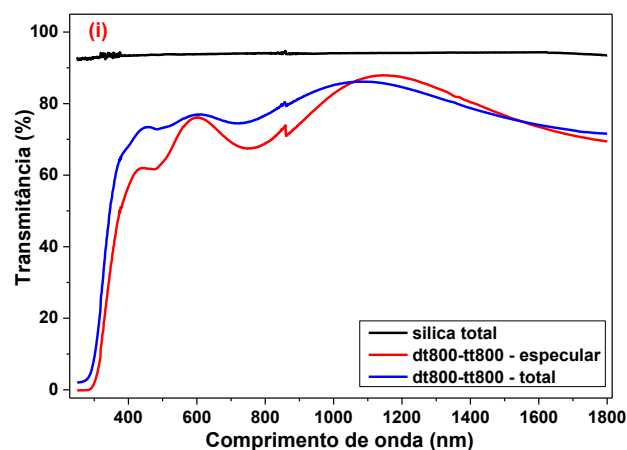


Figura A12 – Medidas de Transmissão total e especular para as amostras (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550, (c) dt25-tt800, (d) dt600-tt0, (e) dt600-tt550, (f) dt600-tt800, (g) dt800-tt0, (h) dt800-tt550 e (i) dt800-tt800.

Medidas de FTIR

Medidas de FTIR foram realizadas para as amostras dt25-tt0, dt25-tt550, dt600-tt0 e dt600-tt550, e os resultados estão apresentados nas Figuras A13 e A14. A maioria das absorções observadas pode ser associada ao substrato (sílica). Entretanto, foi possível identificar algumas absorções relacionadas a ligações NbO, principalmente nas amostras tratadas a 800 °C. As amostras crescidas a baixas temperaturas apresentaram picos na faixa de 915 a 960 cm^{-1} , que podem ser atribuídos a ligações Si-Nb e ao alongamento da ligação Nb=O (KREISSL et al., 2017; LIU et al., 2015, 2020). Os picos em 506, 530 e 565 cm^{-1} podem estar associados a uma vibração de deformação axial da ligação Nb-O presente em octaedros de NbO₆ ligeiramente distorcidos (FIZ; APPEL; MATHUR, 2013; LIU et al., 2015).

O ponto de maior relevância a ser destacado é a absorção observada na região de 3100 a 3600 cm^{-1} para a amostra dt25-tt0, que está relacionada com a vibração das ligações Nb-OH (KREISSL et al., 2017; NAKAGAWA et al., 2014; ZHAO et al., 2012a). Essa absorção diminui consideravelmente após o tratamento térmico. É importante salientar que as amostras depositadas a baixa temperatura (dt25) apresentaram picos de DRX mais intensos para o plano (001), direção que, conforme apresentado na Seção 1.1, apresenta uma maior densidade de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias podem levar à formação de defeitos de Lewis (discutidos na Seção 1.2), os quais favorecem a interação com grupos OH-, justificando a maior quantidade de ligações Nb-OH observada na amostra dt25-tt0 nas medidas de FTIR.

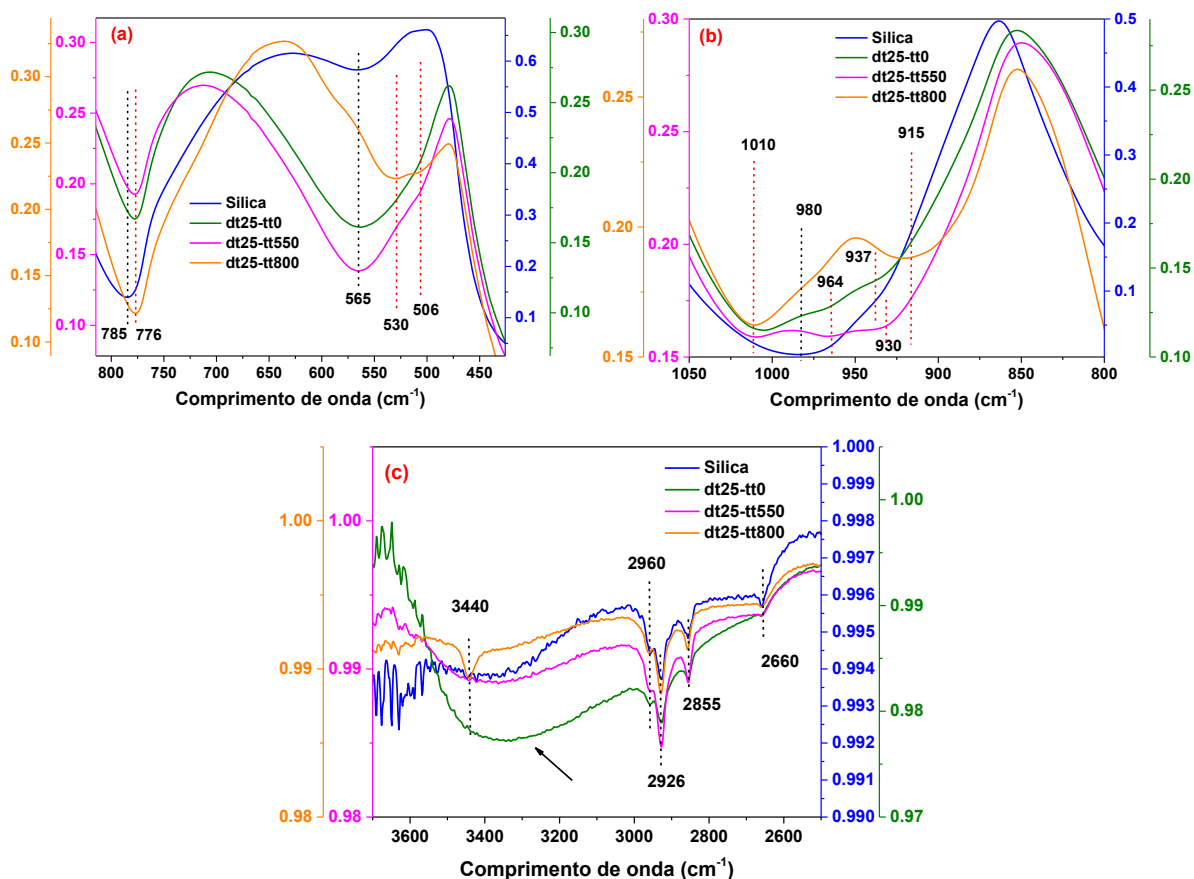


Figura A13 – FTIR para as amostras (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550 e (c) dt25-tt800 sobre sílica.

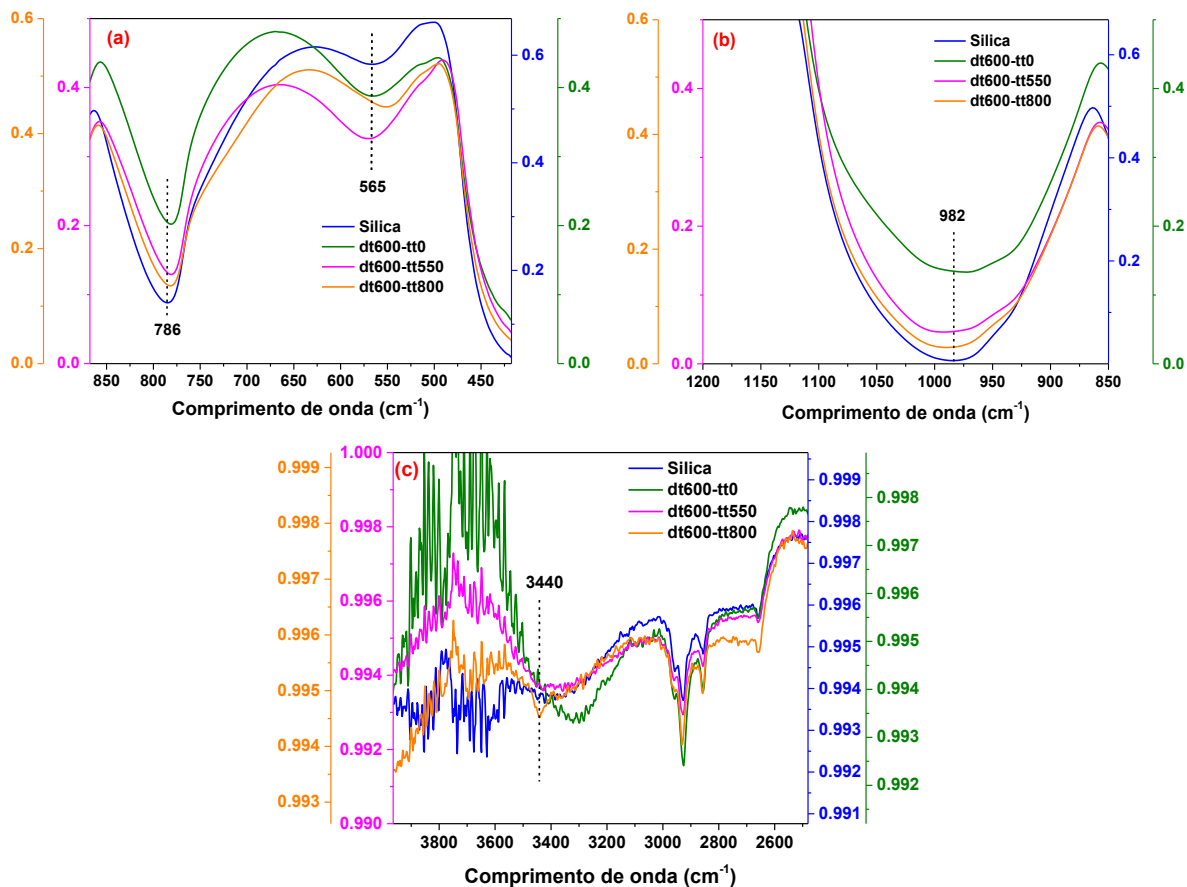


Figura A14 – FTIR para as amostras (a) dt600-tt0, (b) dt600-tt550 e (c) dt600-tt800 sobre sílica.

Medidas de Fotodegradação

Como citado no texto principal, medidas de fotodegradação foram realizadas a fim de relacionar a rápida degradação do filme de perovskita sobre o Nb_2O_5 com a atividade fotocatalítica do mesmo. Para tal foi utilizado um sistema desenvolvido no laboratório utilizando lâmpadas são germicidas de mercúrio OSRAM de 11 W, cujo comprimento de onda mais intenso emitido é de 254 nm irradiando $4,7 \text{ mW/cm}^2$.

Os ensaios de fotocatalise foram conduzidos com soluções de azul de metileno. Primeiramente, soluções aquosas do corante foram preparadas na concentração de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$. Dentro de cada reator, 3,8 mL dessa solução foi adicionado, e filmes finos foram fixados a 5 mm de profundidade. O aparato completo foi colocado em uma câmara escura, com sistemas de agitação e refrigeração ativos, e mantido assim por 120 minutos para permitir a adsorção do corante.

Após a fase de escuro, uma alíquota de 1,5 mL foi coletada de cada reator para a medição da absorbância inicial e, em seguida, devolvida. As lâmpadas UV foram então ligadas, dando início ao processo de fotodegradação. A cada 30 minutos, novas alíquotas eram retiradas para medição da absorbância, com o ciclo de exposição e coleta repetido até o tempo de 180 minutos. No final, os reatores e componentes foram limpos em álcool isopropílico e água deionizada.

As medidas foram realizadas em filmes de Nb_2O_5 depositados com 50 nm e sobre substrato de FTO a fim de aproximar o máximo possível das condições utilizadas nas células solares. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura A15 adiante. Em todos os casos o tratamento térmico levou a um aumento na fotodegradação, esse resultado pode estar associado ao aumento da rugosidade superficial que ocorre com o tratamento térmico, aumentando a área superficial, aumentando os sítios disponíveis para reações. Para os filmes sem tratamento térmico tivemos que a amostra que apresentou maior degradação foi a amostra depositada em 600°C , atingindo valores de 32% após os 180 minutos, enquanto as outras amostras atingiram valores próximos de 20%. Estes resultados demonstram o potencial fotocatalítico do Nb_2O_5 , explicando a rápida degradação da perovskita quando depositada sobre o filme de Nb_2O_5 .

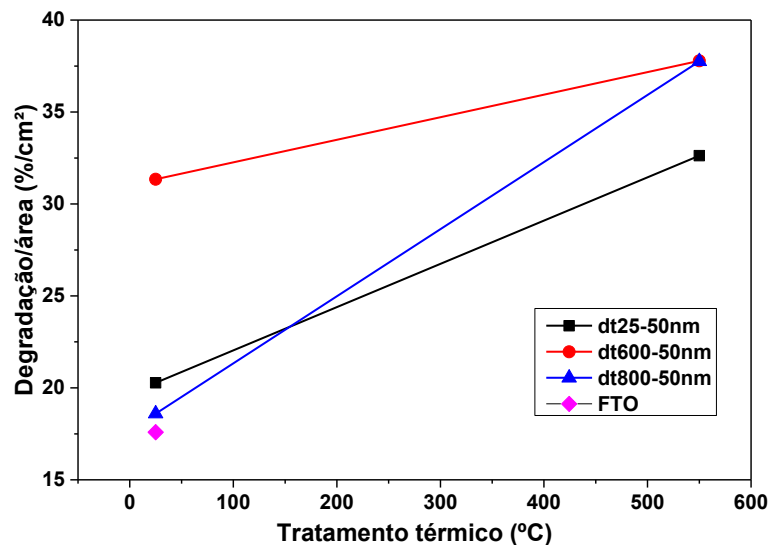


Figura A15 – Valores de fotodegradação do azul de metileno para os filmes finos de Nb₂O₅ sobre FTO.

Procedimento para cálculo de *bandgap* e energia de Urbach

Na seção 4.1.3 foram apresentados os valores de *bandgap* direto, indireto e energia de Urbach para os filmes de Nb₂O₅. O procedimento para obtenção destes valores consiste em utilizar os dados de transmitância e refletância para calcular o coeficiente de absorção por meio da equação 18. Para o cálculo do *bandgap* direto, é plotado o gráfico de $(\alpha)^2$ em função de $h\nu$, conforme a equação 21. Em seguida, a função da reta na região linear onde α é superior a 10^4 - 10^5 cm⁻¹ é determinada com o auxílio do software Origin. O valor do *bandgap* é obtido ao encontrar o valor de X que corresponde a Y=0 na equação da reta. O gráfico da amostra dt25-tt800 de Nb₂O₅, utilizado para a obtenção do *bandgap* direto, está apresentado na Figura A16(a).

O processo para obtenção do *bandgap* indireto é semelhante, com a diferença de que a equação utilizada é a equação 19 para material amorfo e a equação 20 para material cristalino. Nesse caso, o gráfico criado é de $(\alpha)^{1/2}$ em função de $h\nu$. A Figura A16(b) apresenta o gráfico utilizado para o cálculo do *bandgap* indireto da amostra dt25-tt800.

Para cálculo da energia de Urbach também é necessário calcularmos α . No entanto, a equação utilizada é a 22, e a região de α utilizada para a obtenção da região linear corresponde a valores inferiores a 10^3 - 10^4 cm⁻¹, uma vez que a absorção por defeitos é consideravelmente menor do que a absorção entre bandas.

Diferentemente dos dois processos anteriores, a energia de Urbach (E_U) é calculada através do coeficiente angular da equação da reta obtida, onde $E_U = \frac{1}{\text{coeficiente angular}}$. A Figura A16(c) e A16(d) apresentam os gráficos para cálculo da energia de Urbach da amostra dt25-tt800 e *Urbach focus* (equação 22).

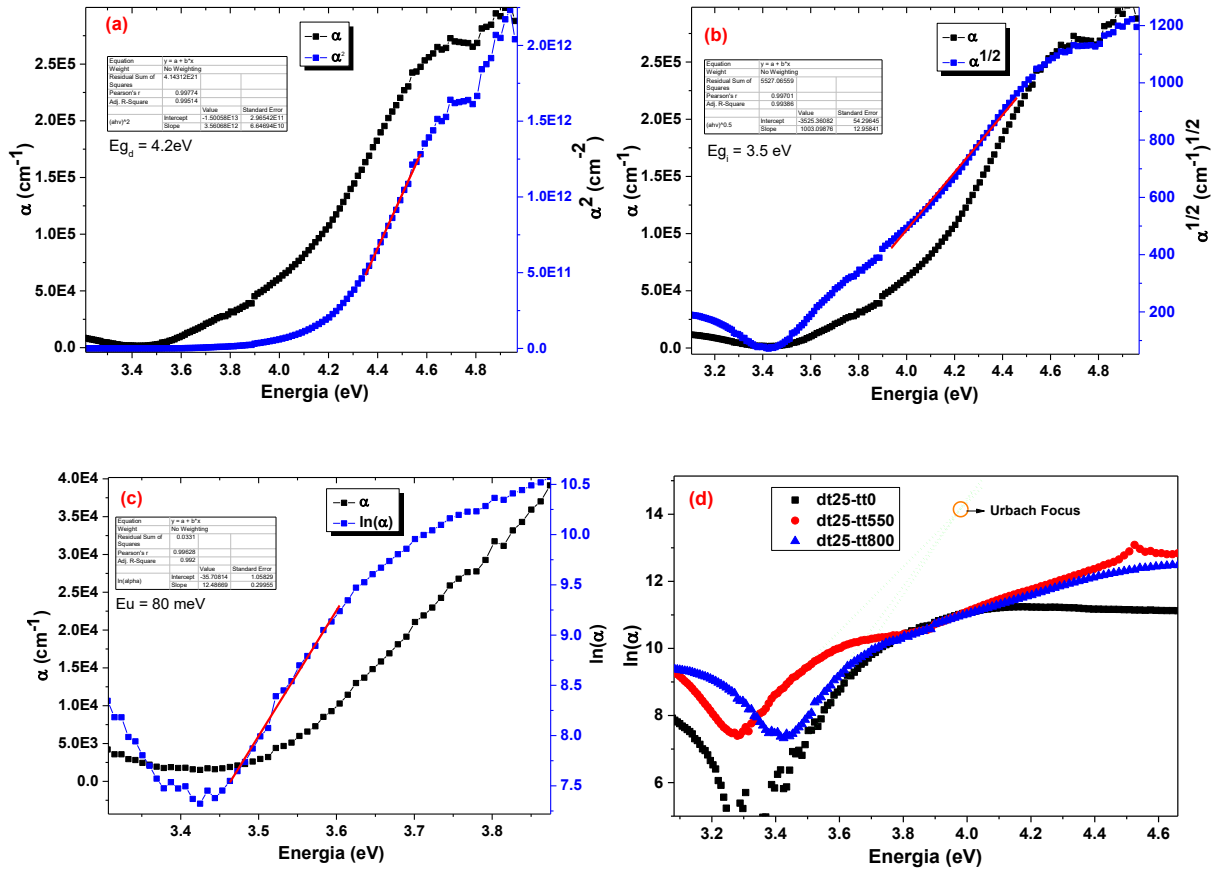


Figura A16 – Gráficos utilizados para cálculo de (a) *bandgap* direto, (b) *bandgap* indireto e (c) energia de Urbach para a amostra dt25-tt800 (Nb₂O₅). (d) Gráfico para obtenção do *Urbach Focus* para os filmes finos de Nb₂O₅ depositados sem aquecimento do substrato (dt25).

Transmitância de filmes finos de Nb₂O₅ ao longo do tempo

Conforme mencionado na seção 4.2.3, foram realizadas medidas de transmitância em diferentes períodos para filmes finos de Nb₂O₅, com o objetivo de demonstrar a estabilidade óptica deste semiconductor óxido. Os resultados dessas medições estão apresentados na Figura A17. Ao verificar que a transmitância dos filmes finos de Nb₂O₅ não varia ao longo do tempo, podemos concluir que as mudanças observadas nas medidas da amostra de PVK Cs17/Br17 sobre filmes finos de Nb₂O₅ são atribuídas a perovskita, e não ao óxido.

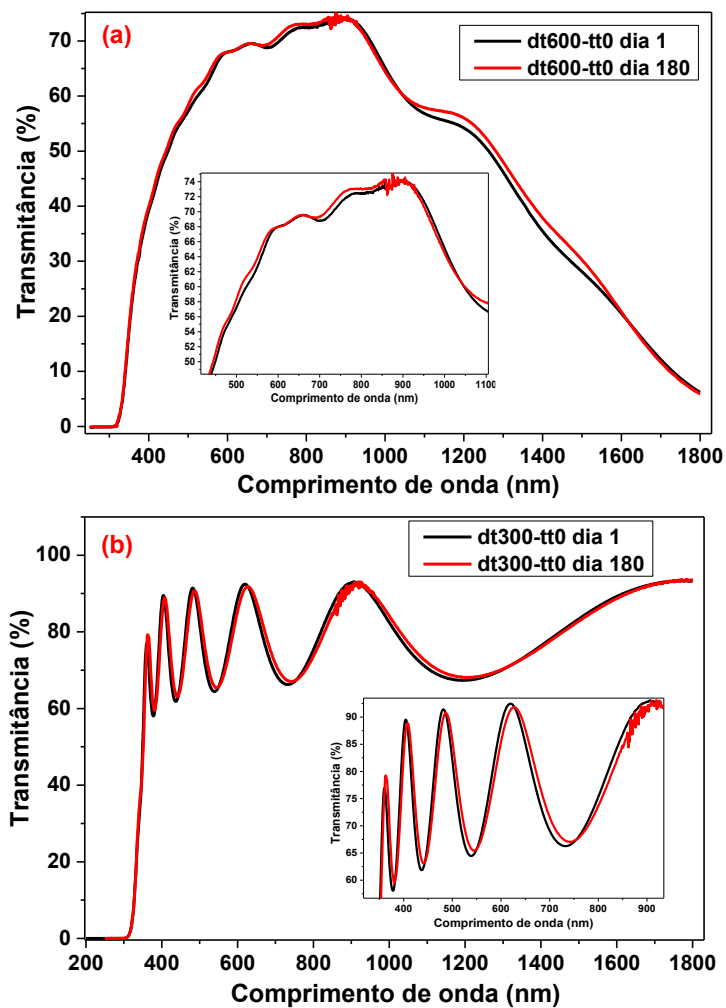


Figura A17 – Transmittância para a amostra dt600-tt0 sobre (a) FTO e (b) sílica com um período de 180 dias entre a primeira e a segunda medida.

Medidas de I_xV e efeito Hall

Para as medidas elétricas foram depositados contatos de alumínio sobre o Nb_2O_5 no formato circular, com diâmetro de 1,5 mm. A Figura A18 traz uma representação da geometria dos contatos e configuração dos dispositivos para medidas de I_xV e efeito Hall.

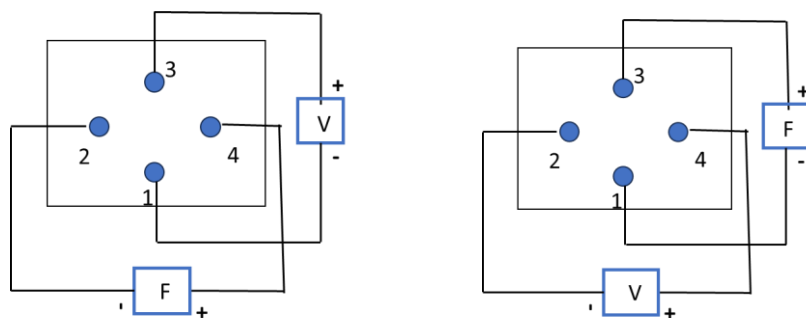


Figura A18 – Representação dos contatos elétricos e configuração dos dispositivos para medidas de efeito Hall. Onde V simboliza o voltímetro digital, F a fonte de tensão. O campo magnético está saindo do plano.

As medidas de IxV foram feitas somente para as amostras depositadas em sílica, sendo utilizado sempre dois contatos para as medições. As medições foram realizadas para todas as combinações entre os contatos elétricos. As medidas entre os contatos 1 e 2 estão apresentadas nas Figuras A19, A20 e A21. A tabela A2 apresenta uma média dos valores obtidos para todas as configurações.

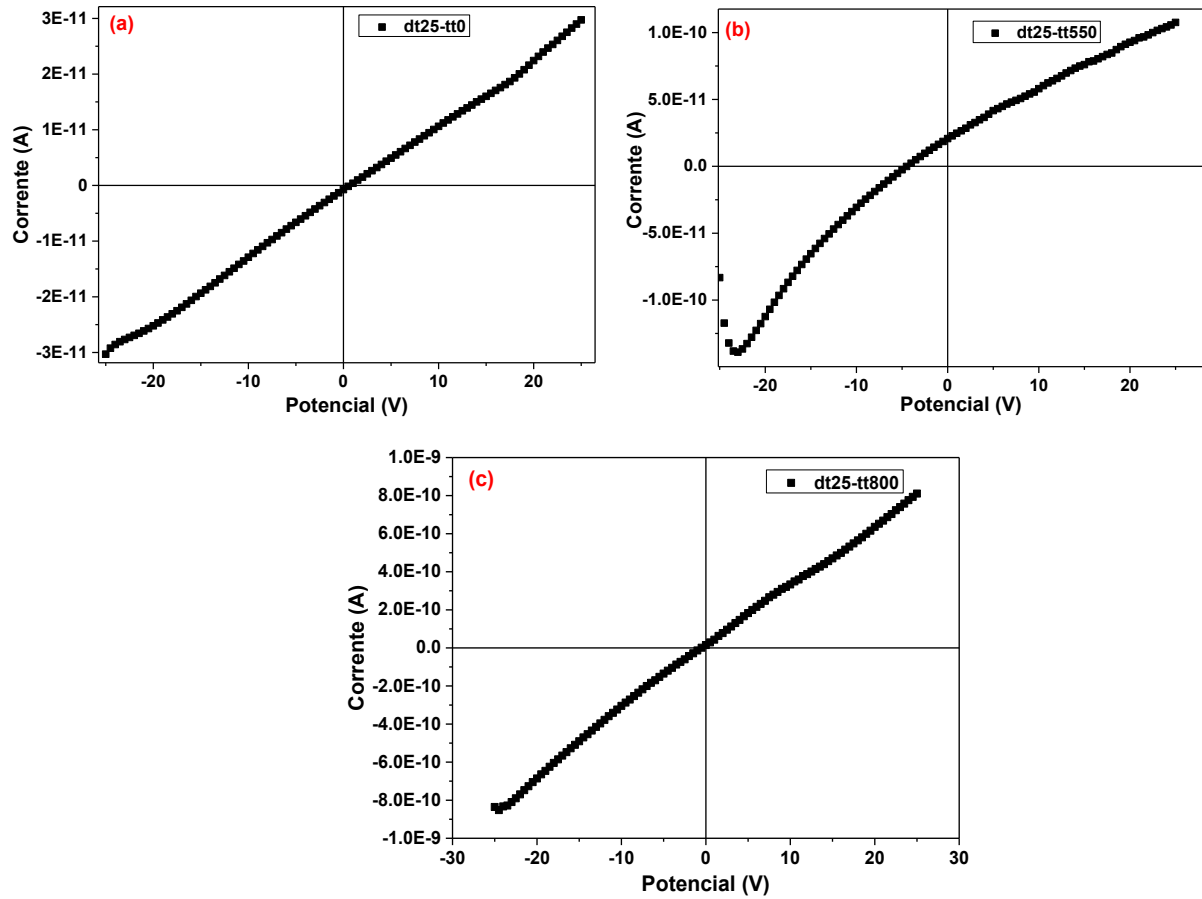
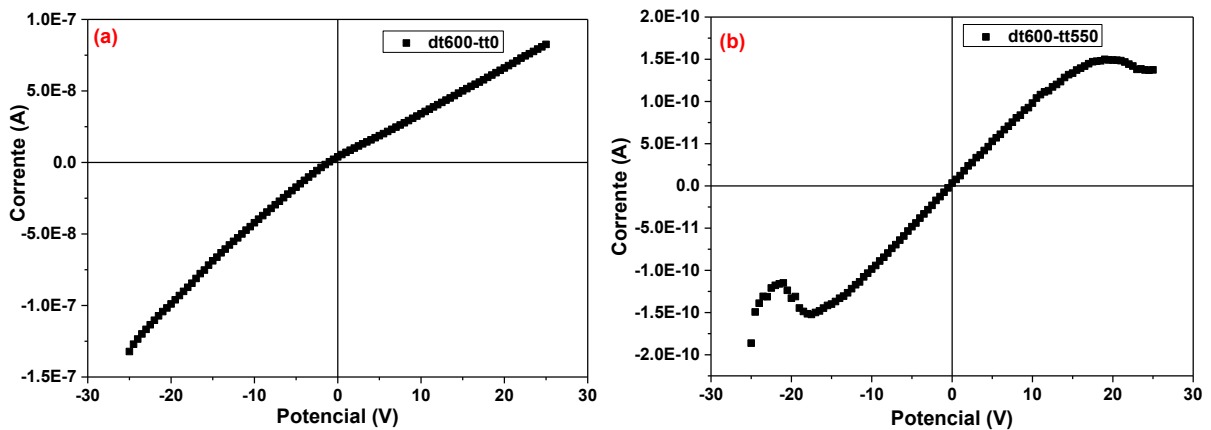


Figura A19 – Gráficos de IxV para amostras (a) dt25-tt0, (b) dt25-tt550 e (c) dt25-tt800.



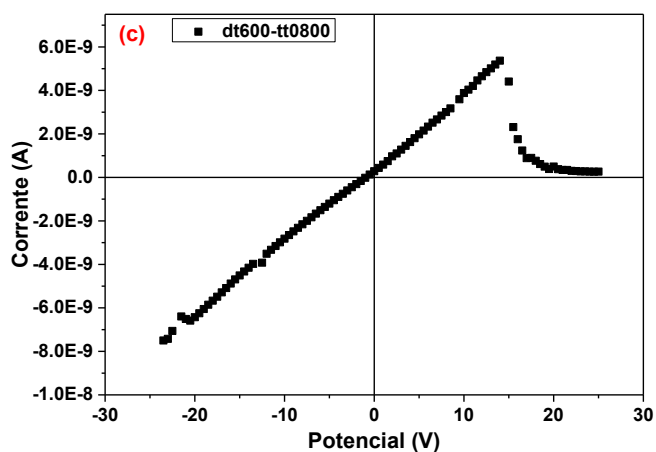


Figura A20 – Gráficos de IxV para amostras (a) dt600-tt0, (b) dt600-tt550 e (c) dt600-tt800.

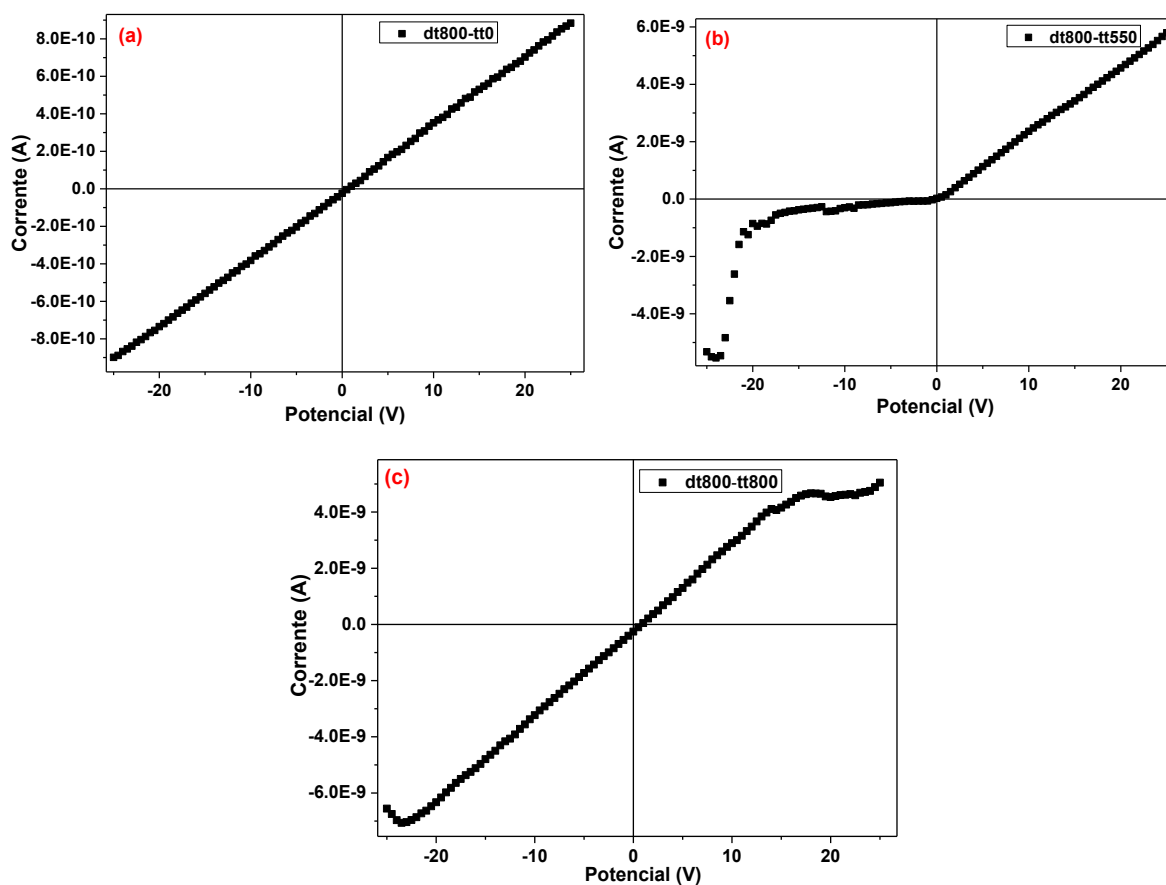


Figura A21 – Gráficos de IxV para amostras (a) dt800-tt0, (b) dt800-tt550 e (c) dt800-tt800.

Tabela A2 – Resistividade e desvio padrão para as amostras de Nb₂O₅.

	dt25- tt0	dt25- tt550	dt25- tt800	Dt600- tt0	Dt600- tt550	Dt600- tt800	Dt800- tt0	Dt800- tt550	Dt800- tt800
Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	1×10^7	7×10^6	3×10^6	2×10^4	1×10^8	5×10^6	1×10^6	2×10^5	6×10^4
Desvio padrão ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	3×10^6	7×10^5	3×10^5	4×10^3	1×10^7	1×10^5	6×10^5	3×10^4	6×10^3

A amostra dt600 apresentou um aumento considerável na resistividade após o tratamento térmico a 550 °C, seguido por uma pequena queda quando submetida ao tratamento térmico a 800 °C. Esse efeito não foi observado nas amostras dt25 e dt800. Para confirmar os resultados obtidos na amostra dt600, novas medições foram realizadas em uma segunda leva de deposições, com os valores obtidos apresentados na Figura A22.

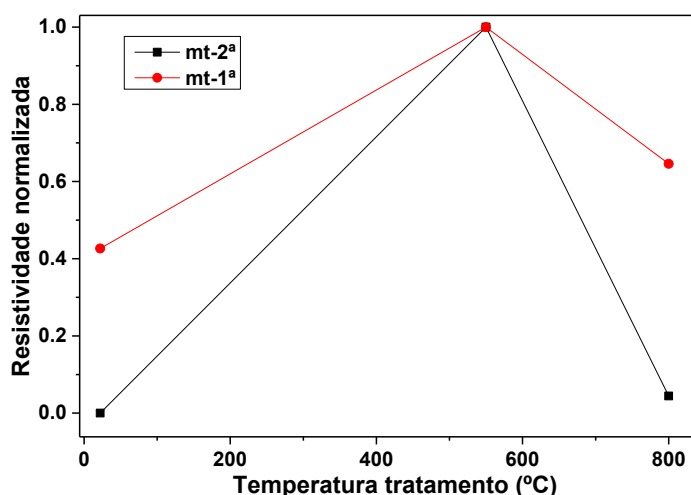


Figura A22 – Valores de resistividade normalizado em função do máximo para amostras depositadas a 600 °C.

É possível observar que algumas amostras depositadas em alta temperatura, mas principalmente nas dt600-tt550 e dt600-tt800, apresentaram um comportamento de “resistência negativa”, efeito esse onde a corrente começa a diminuir com o aumento do potencial.

Esse comportamento já foi observado em outros estudos (JO et al., 2010; MÄHNE et al., 2014; SIM et al., 2005), a explicação para tal efeito ainda não foi completamente definida, mas uma das hipóteses está relacionado com a metaestabilidade do Nb₂O₅, supondo a possibilidade de fases diferentes levarem a resistências diferentes (JO et al., 2010); Uma das potenciais aplicabilidades mais

recentes deste comportamento é em memórias não voláteis (NANDI et al., 2023; NATH et al., 2021; SAHOO, 2021), onde dependendo do potencial aplicado é capaz de se controlar em qual região de condutividade se trabalha, e assim podemos considerar cada região como um 0 ou 1 de uma combinação binária.

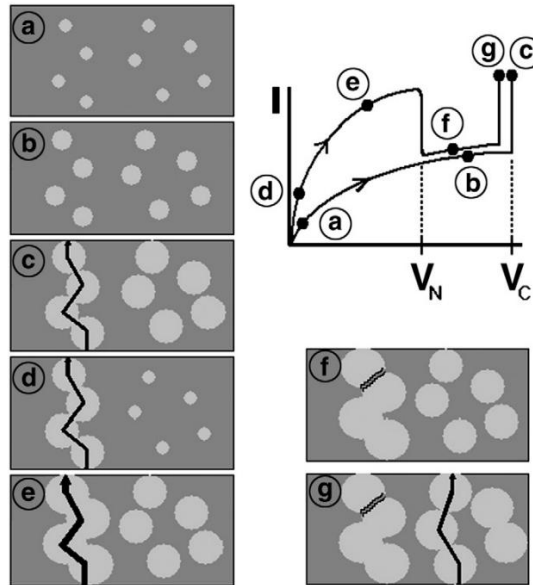


Figura A23 – Diagrama representando o mecanismo de mudança de condução proposto. Pequenas regiões de uma fase do material de menor resistência estão presentes no bulk, com a aplicação do potencial essas regiões aumentam, até que é possível que a condução ocorra por elas, aumentando a condutividade do material, quando temos a interrupção da condução por essa região temos uma queda na resistência. Imagem retirada de (JO et al., 2010).

Conforme descrito no procedimento experimental, as medidas de efeito Hall foram realizadas para as amostras depositadas sobre sílica, as medidas para potencial positivo estão presentes nas Figuras A24, A25 e A26 abaixo.

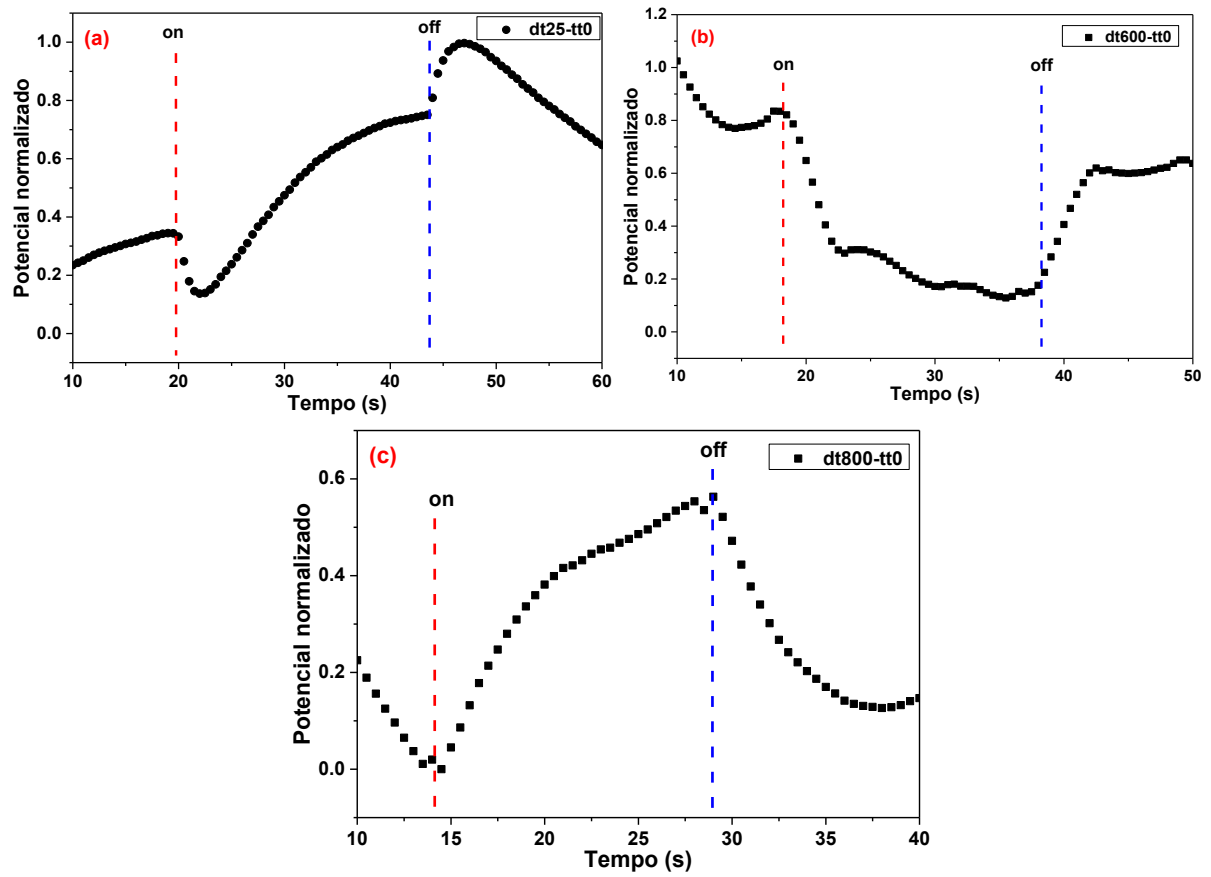


Figura A24 – Gráficos de potencial hall (V_H) para amostras (a) dt25-tt00, (b) dt600-tt00 e (c) dt800-tt00. As linhas tracejadas indicam o momento em que o campo magnético é ligado e desligado.

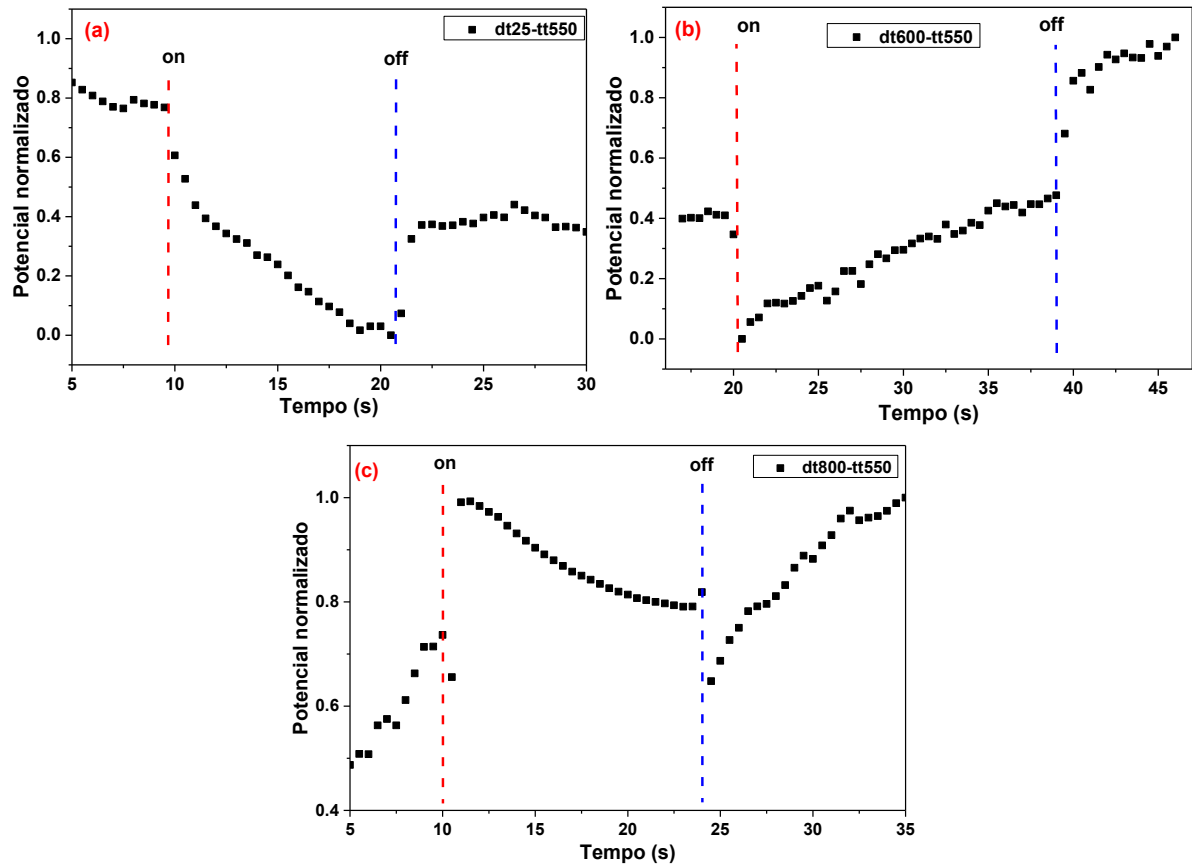


Figura A25 – Gráficos de potencial hall (V_H) para amostras (a) dt25-tt550, (b) dt300-tt550 e (c) dt400-tt550. As linhas tracejadas indicam o momento em que o campo magnético é ligado e desligado.

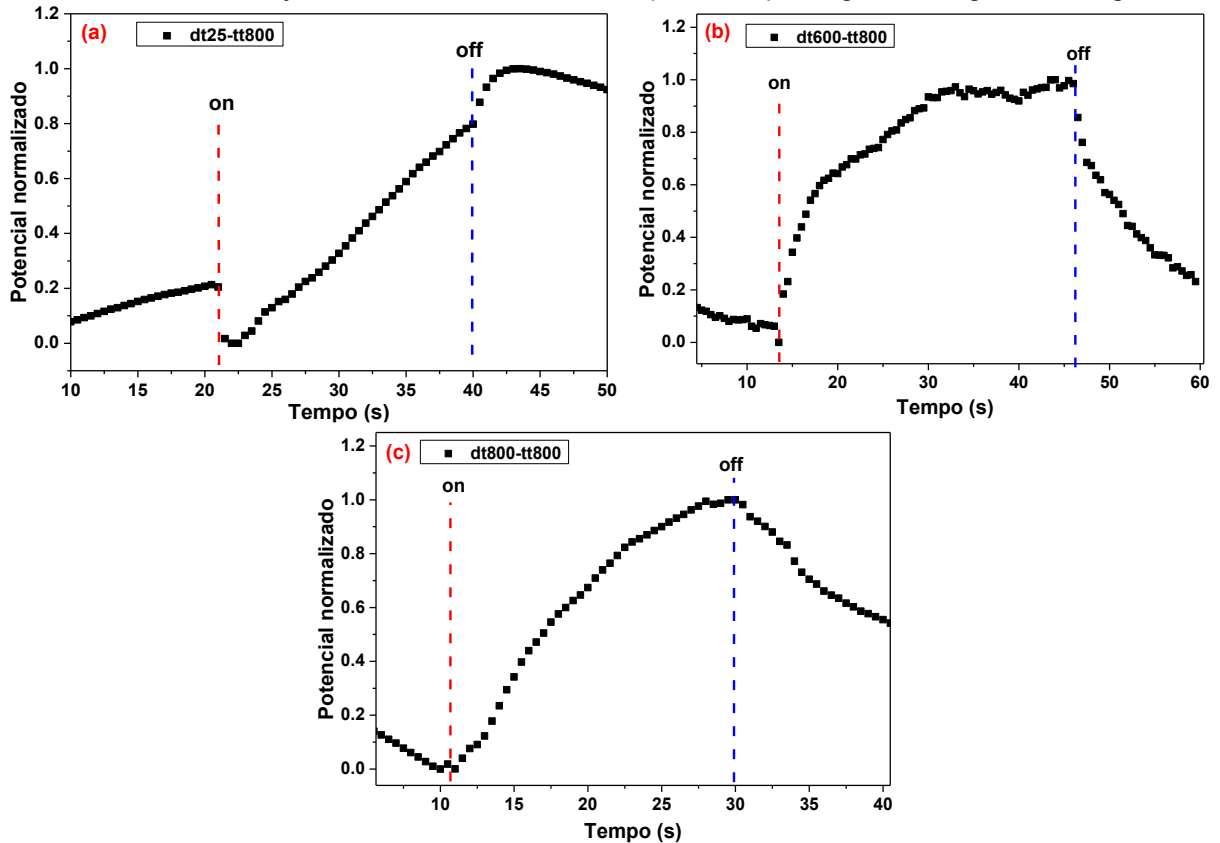


Figura A26 – Gráficos de potencial hall (V_H) para amostras (a) dt25-tt800, (b) dt600-tt800 e (c) dt800-tt800. As linhas tracejadas indicam o momento em que o campo magnético é ligado e desligado.

Tabela A3 – Amostra e tipo de portador identificado.

Amostra	Tipo de portador majoritário
dt25-tt0	elétron
dt25-tt550	elétron
dt25-tt800	elétron
dt600-tt0	elétron
dt600-tt550	elétron
dt600-tt800	buraco
dt800-tt0	buraco
dt800-tt550	buraco
dt800-tt800	buraco

Apêndice III - Medidas complementares célula completa

Células com TiO₂-mesoporoso

As medidas de transmitância e refletância total utilizadas para cálculo do coeficiente de absorção e TIS estão apresentados nas Figuras de A27 a A32.

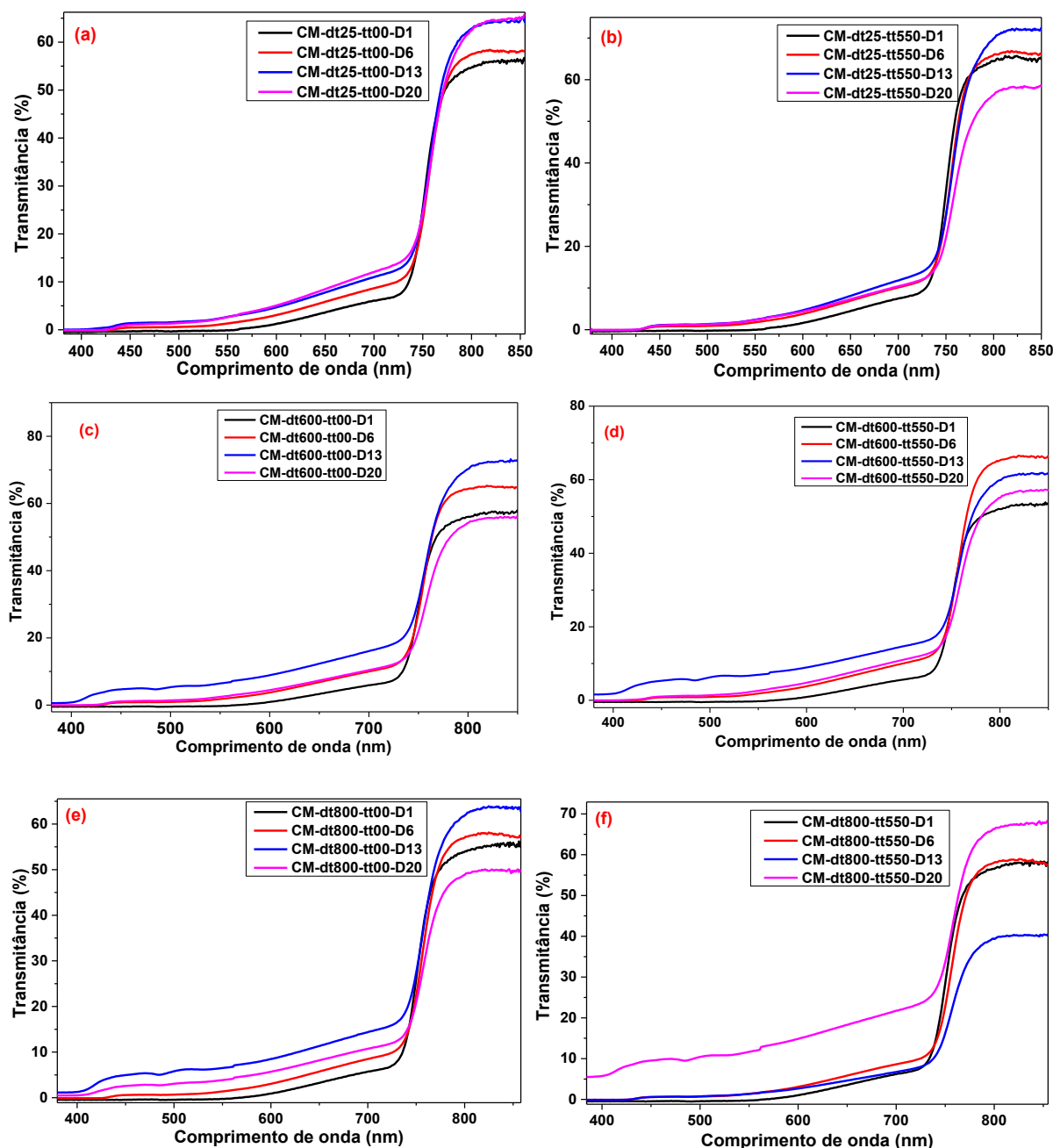


Figura A27 – Transmitância total pelo lado do filme (Spiro-MeOTAD) para as amostras (a) CM-dt25-tt00, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt00, (d) CM-dt600-tt550, e (e) CM-dt800-tt00 e (f) CM-dt800-tt550.

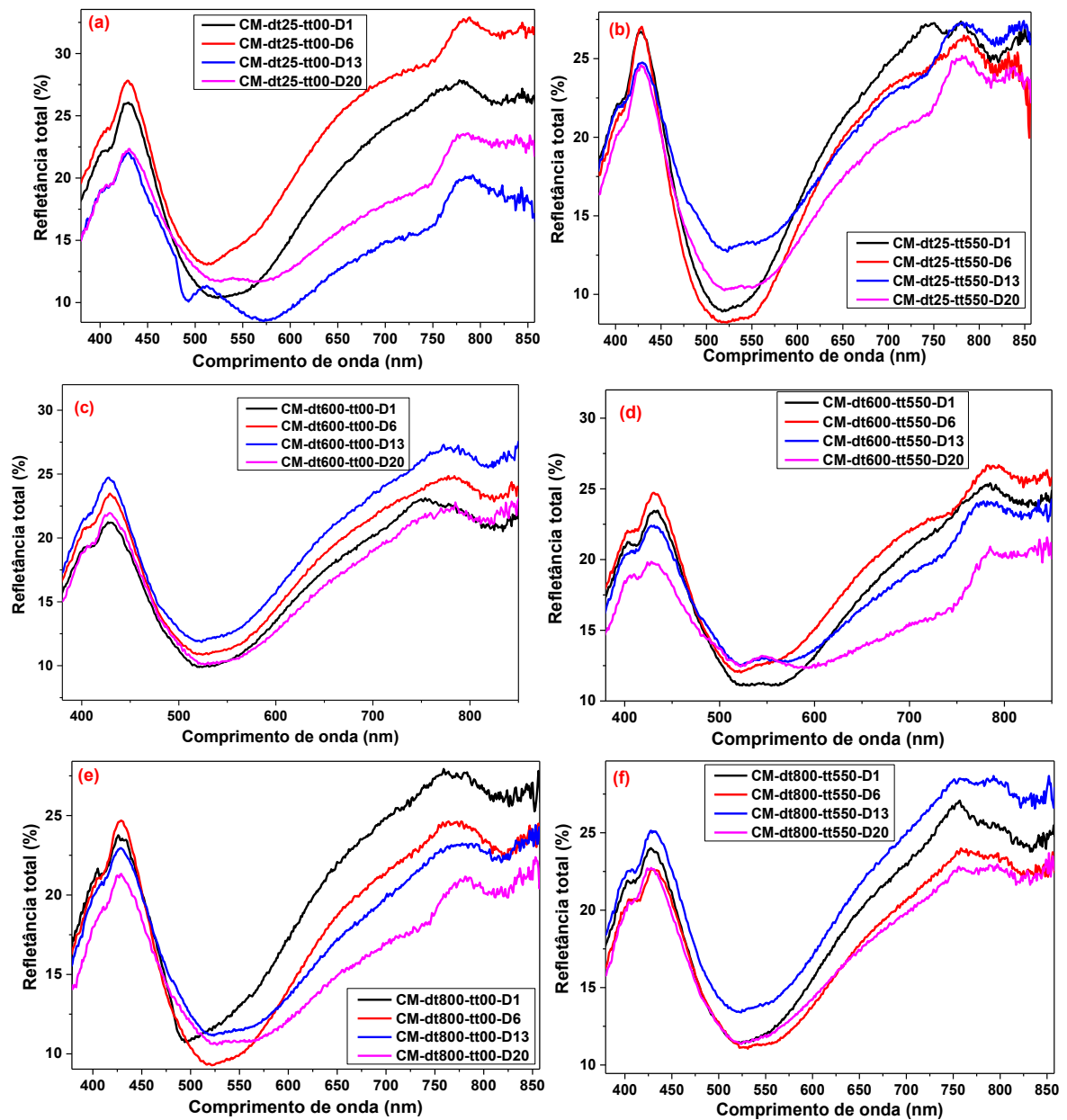


Figura A28 – Refletância total pelo lado do filme (Spiro-MeOTAD) para as amostras (a) CM-dt25-tt00, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt00, (d) CM-dt600-tt550, e (e) CM-dt800-tt00 e (f) CM-dt800-tt550.

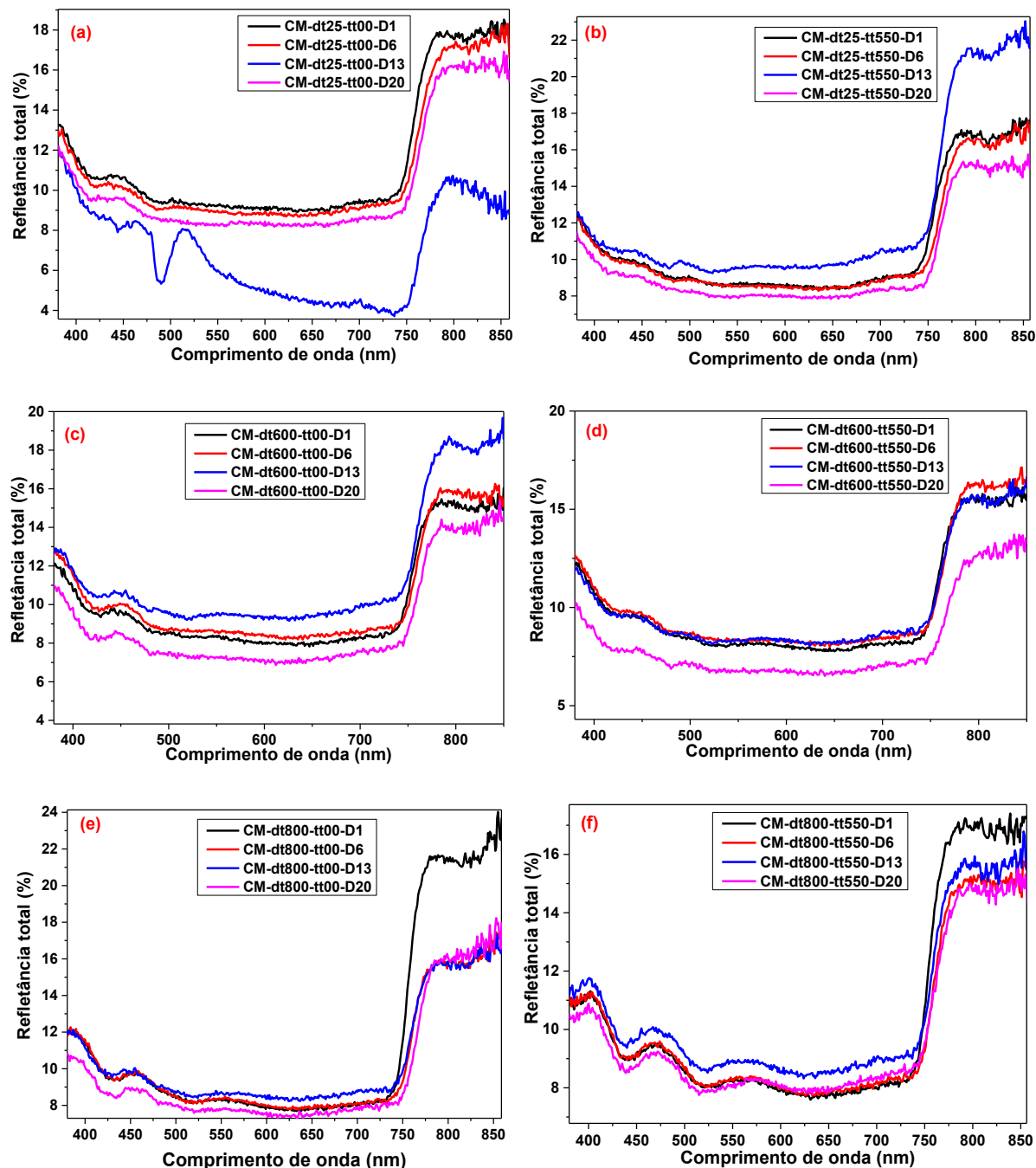


Figura A29 – Refletância total pelo lado do vidro (FTO) para as amostras (a) CM-dt25-tt00, (b) CM-dt25-tt550, (c) CM-dt600-tt00, (d) CM-dt600-tt550, e (e) CM-dt800-tt00 e (f) CM-dt800-tt550.

A partir das medidas de transmitância e refletância (total e difusa), foi possível calcular o espalhamento total integrado (TIS) utilizando a equação 25. Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figuras A30 e A31. Para facilitar a compreensão e visualização dos dados, a Figura A32 mostra os valores de TIS em função do tempo para dois comprimentos de onda específicos: 850 nm (antes da absorção da perovskita) e 450 nm (após a absorção da perovskita).

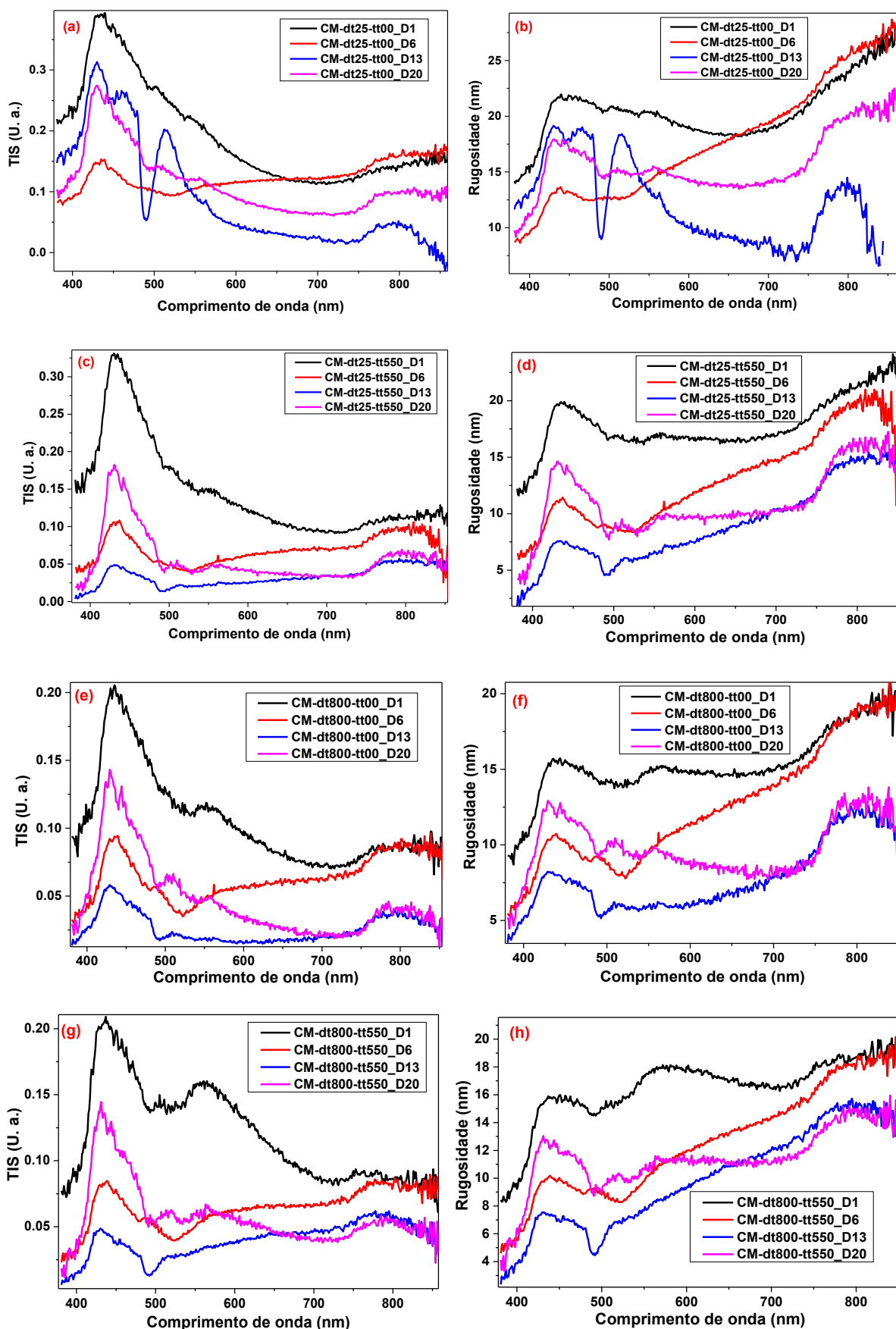


Figura A30 – Gráficos de TIS e rugosidade para as amostras (a-b) C-dt25-tt00, (c-d) C-dt25-tt550, (e-f) C-dt800-tt00 e (g-h) C-dt800-tt550 com a luz incidindo pelo lado do filme.

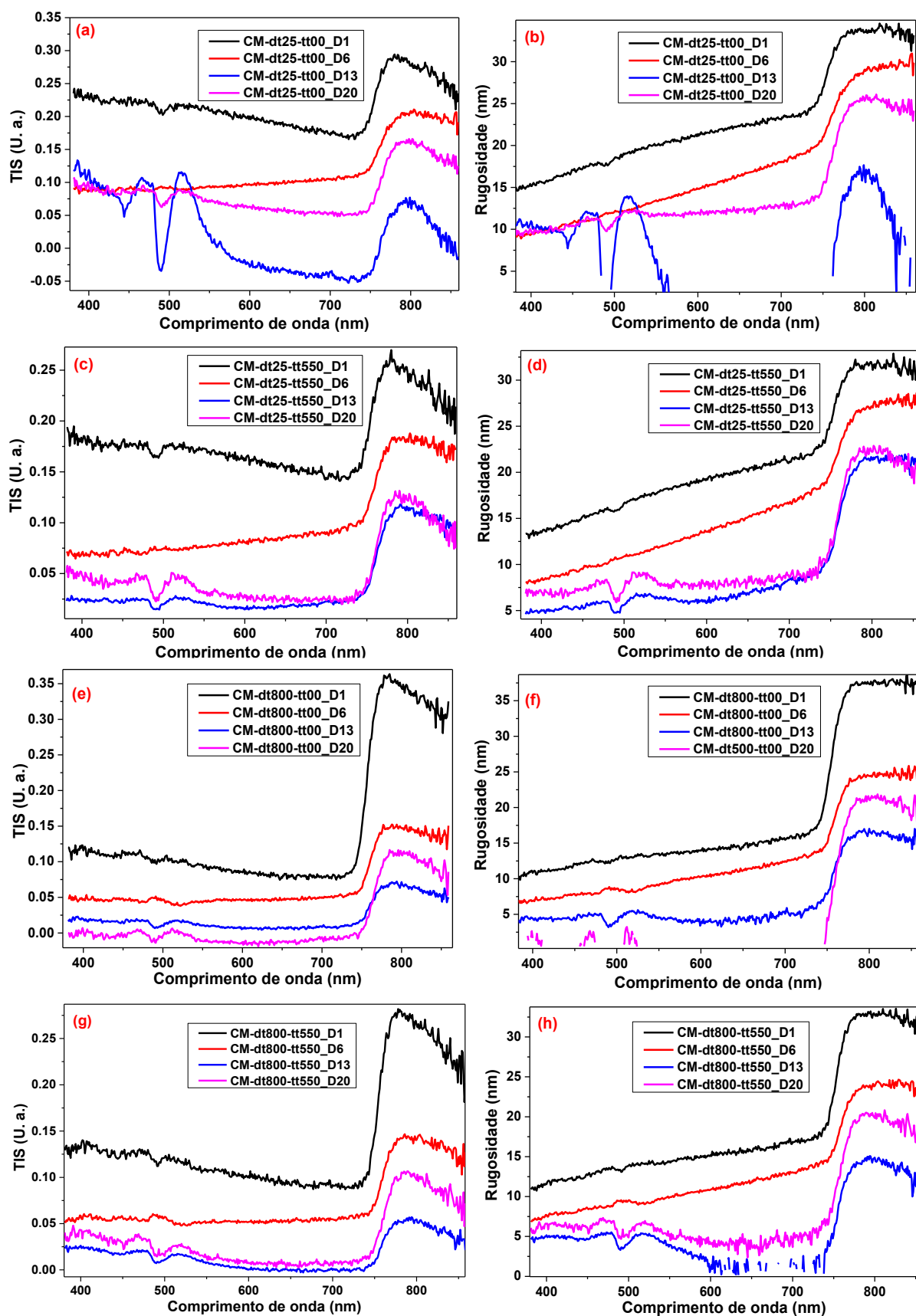


Figura A31 –Gráficos de TIS e rugosidade para as amostras (a-b) C-dt25-tt00, (c-d) C-dt25-tt550, (e-f) C-dt800-tt00 e (g-h) C-dt800-tt550 com a luz incidindo pelo lado do vidro.

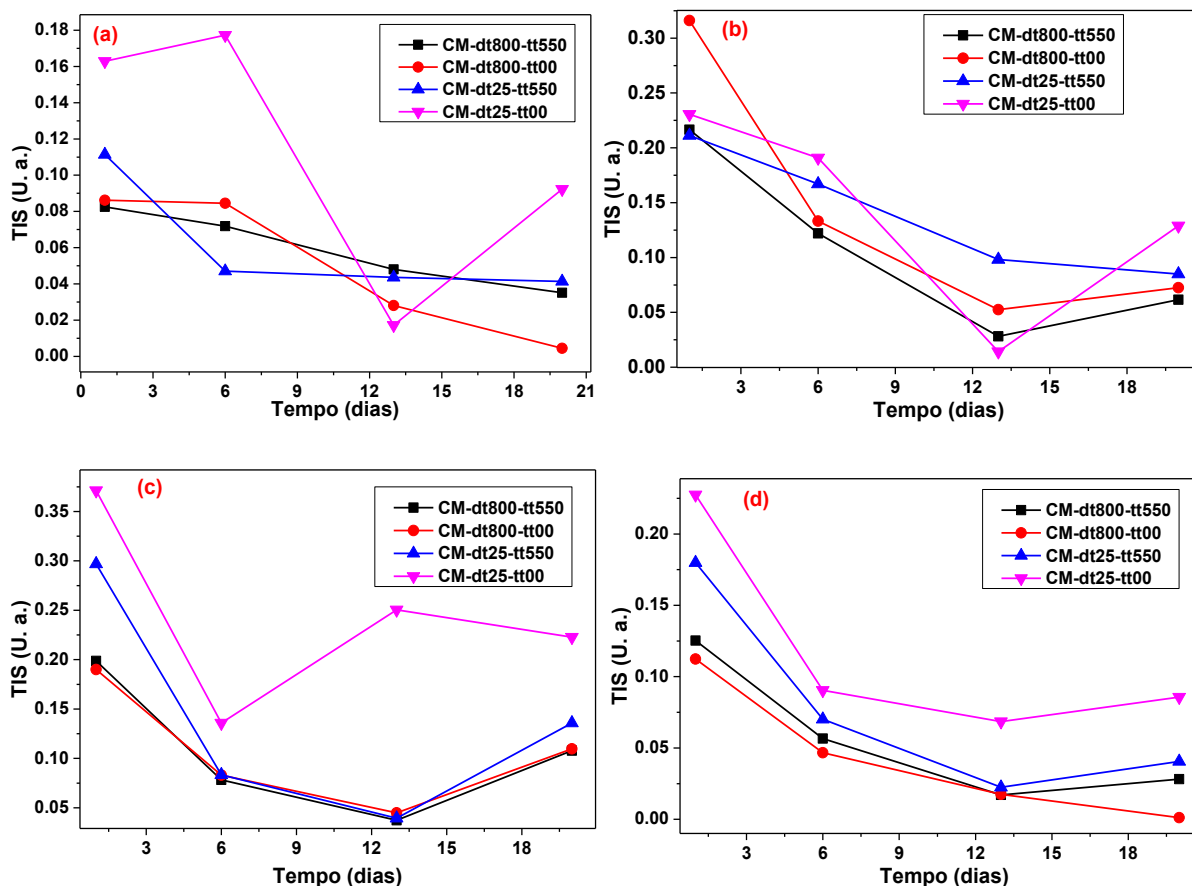


Figura A32 – Valores de TIS em 850nm com a luz incidindo (a) para o lado do filme e (b) pelo lado do vidro. Valores em 450nm (c) pelo lado do filme e (d) pelo lado do vidro.

Na seção 4.4.3 foi apresentado um gráfico com os valores médios de eficiência ao longo do tempo obtidos para as células CM-dt25-tt00, CM-dt25-tt550, CM-dt800-tt00 e CM-dt800-tt550, os dados completos utilizados para construção dos gráficos estão apresentados nas tabelas A4 e A5, para scan no sentido positivo e negativo respectivamente.

Tabela A4 – Valores de eficiência para as células para o scan no sentido positivo.

Amostra	PCE (%) Dia 1	PCE (%) Dia 3	PCE (%) Dia 8	PCE (%) Dia 14	PCE (%) Dia 20	PCE (%) Dia 32
CM-dt800-tt550	14.8	14.4	15.7	15.3	13.4	10.2
	14.6	14.5	15.1	15.2	13.3	10.5
	14.4	14.7	14.7	14.8	13.3	9.2
	14.1	13.9	15.2	15.2	13.5	9.5
	14.3	14.0	14.6	14.9	12.9	10.4
CM-dt800-tt00	14.1	15.8	18.6	18.0	14.3	8.0
	14.3	16.0	17.9	16.9	16.0	9.9
	14.3	14.4	18.6	18.3	14.3	7.6

	14.4 14.3	15.4 15.6	18.3 18.0	18.2 17.6	13.6 16.3	8.0 9.7
CM- dt600- tt550	14.3 14.3 14.5 14.3 13.7	15.4 14.9 14.2 15.2 15.1	18.7 18.1 16.3 18.8 16.5	17.1 18.0 16.4 16.3 17.8	16.8 14.9 13.7 16.3 14.7	9.4 9.1 6.6 8.7 5.7
CM- dt600- tt00	13.2 13.0 12.3 13.5 12.8	16.9 15.6 16.1 15.2 13.1	16.93 15.25 13.06 15.52 13.89	16.62 16.01 15.65 14.95 15.44	13.08 14.33 14.10 12.55 12.75	7.0 6.2 5.9 6.2 5.6
CM-dt25- tt550	15.4 14.4 14.7 15.3 14.7	16.2 17.1 15.2 15.8 15.6	15.4 15.2 15.3 15.1 15.0	14.5 14.6 13.1 14.0 13.0	8.8 8.2 8.9 9.2 7.8	2.2 3.5 1.7 3.1 1.6
CM-dt25- tt00	14.1 13.4 14.3 13.6 12.4	14.9 15.6 14.8 14.8 14.5	17.0 17.1 17.4 17.0 17.1	16.3 17.0 15.2 16.6 14.9	14.0 13.0 13.4 12.5 13.7	6.0 8.5 7.3 5.5 7.8
Média	14.5 14.3 14.2 13.0 14.9 13.6	14.3 15.5 15.0 15.4 16.0 14.9	15.0 18.3 17.7 14.9 15.3 17.1	15.0 17.8 17.1 15.7 13.9 16.0	13.3 14.9 15.3 13.4 8.6 13.3	10.0 8.6 7.9 6.2 2.4 7.0

Tabela A5 – Valores de eficiência para as células para o scan no sentido negativo

Amostra	PCE (%) Dia 1	PCE (%) Dia 3	PCE (%) Dia 8	PCE (%) Dia 14	PCE (%) Dia 20	PCE (%) Dia 32
CM- dt800- tt550	17.5 18.0 18.2 17.9 17.7	18.2 18.4 18.5 17.4 18.0	15.9 15.2 16.1 15.3 15.7	15.4 15.2 14.8 14.6 14.7	14.1 14.3 14.2 13.9 10.4	10.6 11.6 10.2 10.2 8.8
CM- dt800- tt00	17.9 17.9 18.0 18.2 17.6	17.1 17.3 16.9 17.1 16.8	17.4 17.5 18.0 18.6 17.7	15.7 15.9 15.9 16.0 16.2	15.2 12.8 14.1 13.1 13.2	8.3 10.0 8.0 7.9 9.9
CM- dt600- tt550	18.1 17.4 17.4 17.1	17.2 17.4 16.9 17.5	17.3 17.1 15.1 16.6	16.0 16.6 15.5 16.1	15.3 14.1 13.5 14.7	10.1 9.7 6.8 8.5

	17.7	17.2	14.6	14.7	13.7	7.7
CM-dt600-tt00	16.9	18.0	16.7	16.5	12.8	6.7
	16.5	16.7	15.8	15.3	13.4	7.9
	16.3	17.4	15.5	15.8	12.5	7.9
	16.4	16.9	13.8	15.0	11.5	6.6
	15.8	13.6	15.4	15.4	13.9	6.0
CM-dt25-tt550	17.1	18.1	14.5	12.3	9.5	1.8
	18.0	18.5	14.7	13.2	8.6	1.1
	17.4	18.6	14.3	12.1	9.7	1.0
	18.3	18.4	14.0	13.1	8.6	1.6
	18.9	17.2	13.7	12.7	8.6	2.8
CM-dt25-tt00	17.7	16.7	15.9	16.3	14.4	5.8
	16.7	16.9	15.3	14.8	12.2	8.9
	17.5	16.4	16.8	15.4	11.1	7.6
	17.2	14.5	16.4	13.9	11.2	6.3
	14.9	14.8	16.0	14.8	13.0	6.7
Média	17.9	18.1	15.6	14.9	13.4	10.3
	17.9	17.0	17.8	16.0	13.7	8.8
	17.5	17.2	16.1	15.8	14.3	8.6
	16.4	16.5	15.4	15.6	12.8	7.0
	17.9	18.1	14.3	12.7	9.0	1.7
	16.8	15.9	16.1	15.0	12.4	7.1

Tabela A6 – Valores de densidade de corrente para as células para polarização direta.

Amostra	Jsc (mA/cm ²) Dia 1	Jsc (mA/cm ²) Dia 3	Jsc (mA/cm ²) Dia 8	Jsc (mA/cm ²) Dia 14	Jsc (mA/cm ²) Dia 20	Jsc (mA/cm ²) Dia 32
CM-dt800-tt550	24.5	24.1	23.6	22.3	21.1	17.0
CM-dt800-tt00	24.5	24.5	25.0	22.6	20.5	13.1
CM-dt600-tt550	24.9	24.9	23.1	22.3	21.3	14.0
CM-dt600-tt00	24.1	24.5	23.4	21.7	18.6	13.4
CM-dt25-tt550	25.1	24.5	22.7	19.8	15.1	9.5
CM-dt25-tt00	24.2	23.7	24.0	21.8	20.1	12.6

Tabela A7 – Valores de Tensão de circuito aberto (V_{oc}) para as células para polarização direta.

Amostra	V _{oc} (V) Dia 1	V _{oc} (V) Dia 3	V _{oc} (V) Dia 8	V _{oc} (V) Dia 14	V _{oc} (V) Dia 20	V _{oc} (V) Dia 32
CM-dt800-tt550	1.00	1.01	1.06	1.07	1.07	1.04
CM-dt800-tt00	0.99	1.02	1.09	1.07	1.06	1.04
CM-dt600-tt550	1.00	1.03	1.05	1.06	1.03	0.85
CM-dt600-tt00	0.98	1.02	1.06	1.07	1.05	1.01
CM-dt25-tt550	0.98	0.99	1.08	1.08	1.06	1.02
CM-dt25-tt00	0.97	1.01	1.05	1.07	1.06	1.00

Tabela A8 – Valores de Fill Factor (FF) para as células para polarização direta.

Amostra	FF Dia 1	FF Dia 3	FF Dia 8	FF Dia 14	FF Dia 20	FF Dia 32
CM-dt800-tt550	59.0	58.8	58.9	62.9	58.8	56.6
CM-dt800-tt00	58.8	61.9	67.3	73.1	66.6	63.1
CM-dt600-tt550	58.0	60.5	70.6	71.4	67.5	54.9
CM-dt600-tt00	55.3	62.1	61.1	68.0	68.1	45.9
CM-dt25-tt550	59.2	63.5	64.3	66.1	55.5	29.5
CM-dt25-tt00	57.2	61.6	66.1	68.4	63.4	55.0

Tabela A9 – Valores de densidade de corrente para as células para polarização reversa.

Amostra	Jsc (mA/cm ²) Dia 1	Jsc (mA/cm ²) Dia 3	Jsc (mA/cm ²) Dia 8	Jsc (mA/cm ²) Dia 14	Jsc (mA/cm ²) Dia 20	Jsc (mA/cm ²) Dia 32
CM-dt800-tt550	23.72	24.08	23.51	22.25	18.37	13.68
CM-dt800-tt00	23.89	24.20	22.78	22.60	19.12	12.87
CM-dt600-tt550	23.87	23.42	22.95	21.42	18.11	13.24
CM-dt600-tt00	23.38	23.50	23.45	21.44	17.07	12.93
CM-dt25-tt550	23.21	23.29	22.96	21.41	19.57	12.35
CM-dt25-tt00	23.72	24.08	23.51	22.25	18.37	13.68

Tabela A10 – Valores de Tensão de circuito aberto (V_{oc}) para as células para polarização reversa.

Amostra	V _{oc} (V) Dia 1	V _{oc} (V) Dia 3	V _{oc} (V) Dia 8	V _{oc} (V) Dia 14	V _{oc} (V) Dia 20	V _{oc} (V) Dia 32
CM-dt800-tt550	1.01	1.05	1.06	1.05	1.05	1.00
CM-dt800-tt00	1.00	1.04	1.06	1.03	1.03	0.99
CM-dt600-tt550	1.00	1.03	1.06	1.06	1.04	1.00
CM-dt600-tt00	1.00	1.02	1.03	1.06	1.02	0.98
CM-dt25-tt550	1.00	0.98	1.05	1.04	1.02	0.95
CM-dt25-tt00	1.01	1.05	1.06	1.05	1.05	1.00

Tabela A11 – Valores de Fill Factor (FF) para as células para polarização reversa.

Amostra	FF Dia 1	FF Dia 3	FF Dia 8	FF Dia 14	FF Dia 20	FF Dia 32
CM-dt800-tt550	70.30	71.50	66.80	70.80	66.60	48.70
CM-dt800-tt00	69.10	66.80	65.70	65.60	67.90	62.40
CM-dt600-tt550	68.50	72.40	63.70	69.90	66.50	59.60
CM-dt600-tt00	69.90	70.00	57.20	66.30	65.90	52.00
CM-dt25-tt550	68.40	59.30	63.90	68.80	69.50	51.50
CM-dt25-tt00	70.30	71.50	66.80	70.80	66.60	48.70

Células sem o TiO₂-mesoporoso (planares)

Caracterização estrutural

Os dispositivos foram submetidos a medidas de DRX logo no segundo dia a fim de verificar a formação da PbI₂, sendo os resultados apresentados na Figura A33. Para todos os dispositivos foi possível identificar picos da perovskita e picos de FTO, além de picos de Nb₂O₅ em alguns casos. É importante notar que tivemos picos referentes ao PbI₂ para os dispositivos CP-dt800-tt550 e CP-dt25-tt550 logo no segundo dia, confirmando os resultados de fotodegradação mais acelerada para os filmes de Nb₂O₅ que passaram por um tratamento térmico.

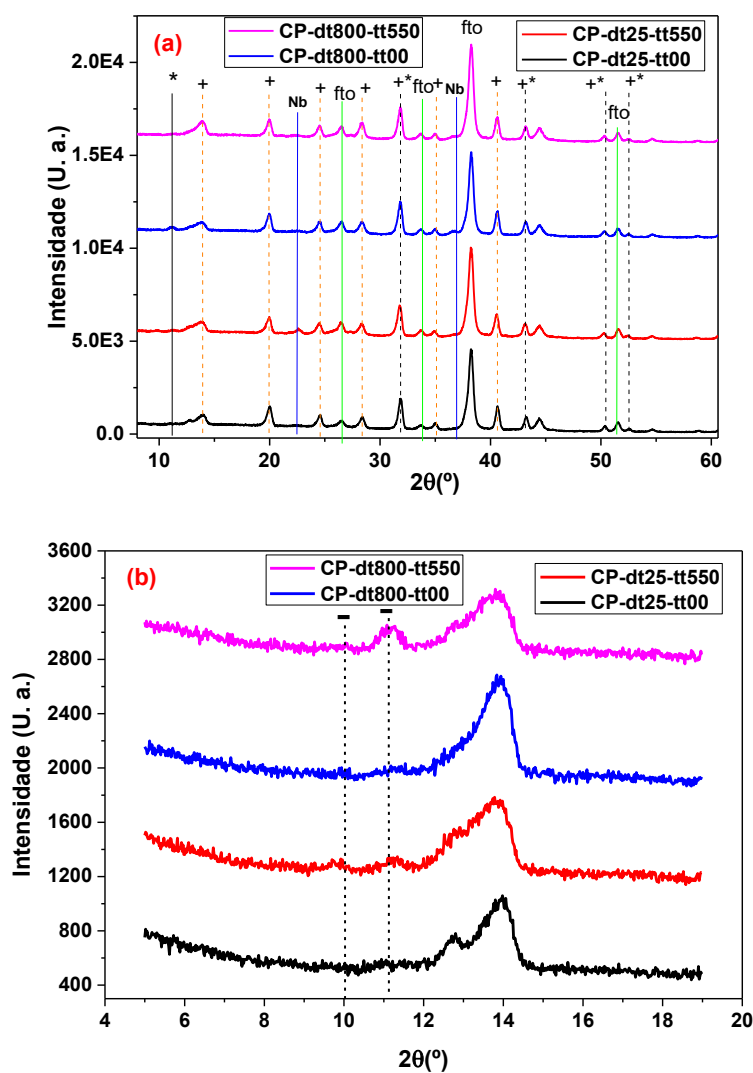


Figura A33 – DRX das células planares (a) de 5 a 60° e (b) de 5 a 19°. Os picos da fase α -FAPbI₃ estão identificados pelo sinal de '+', enquanto os da fase δ -FAPbI₃ pelo sinal de '*' e do PbI₂ por '-'.

As células planares também foram submetidas a medidas de Refletância total e espalhada ao longo do tempo, tanto pelo lado do filme (Spiro) quanto pelo lado do vidro, a fim de observar os efeitos da degradação da célula no espalhamento óptico dos dispositivos. As medidas estão apresentadas nas Figuras de A34 até A37.

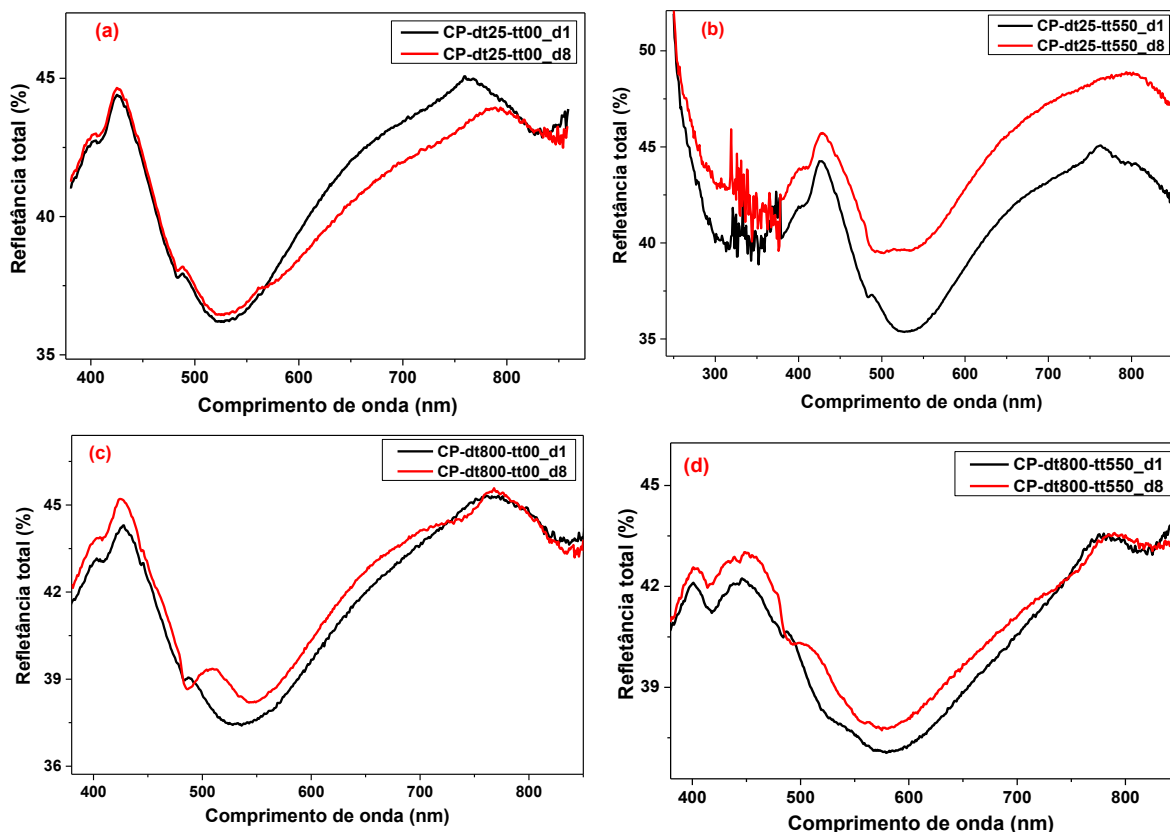
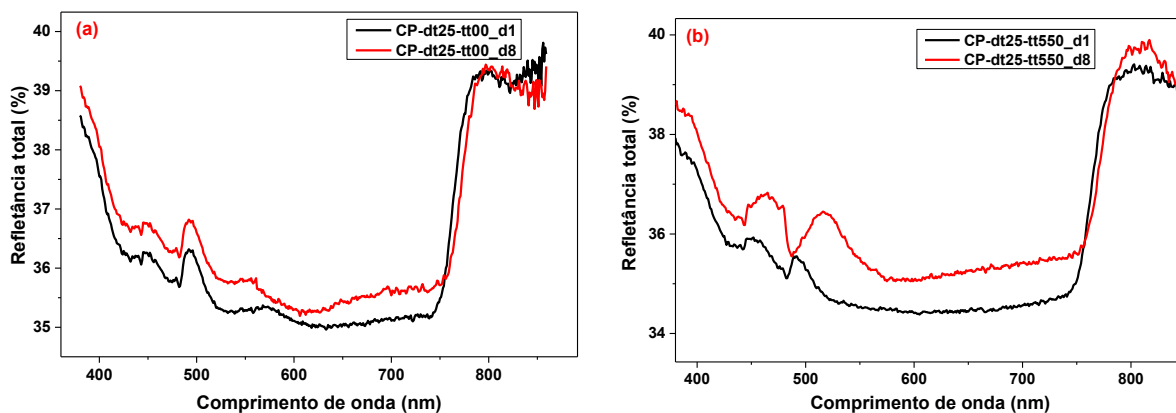


Figura A34 – Refletância total pelo lado do filme (Spiro-MeOTAD) para as amostras (a) CP-dt25-tt00, (b) CP-dt25-tt550, (c) CP-dt800-tt00 e (d) CP-dt800-tt550.



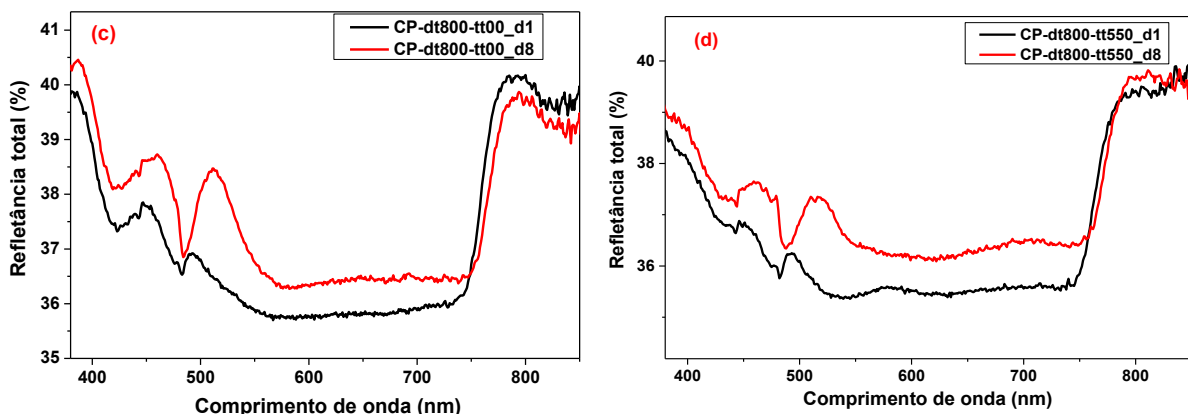


Figura A35 – Refletância total pelo lado do vidro (FTO) para as amostras (a) CP-dt25-tt00, (b) CP-dt25-tt550, (c) CP-dt800-tt00 e (d) CP-dt800-tt550.

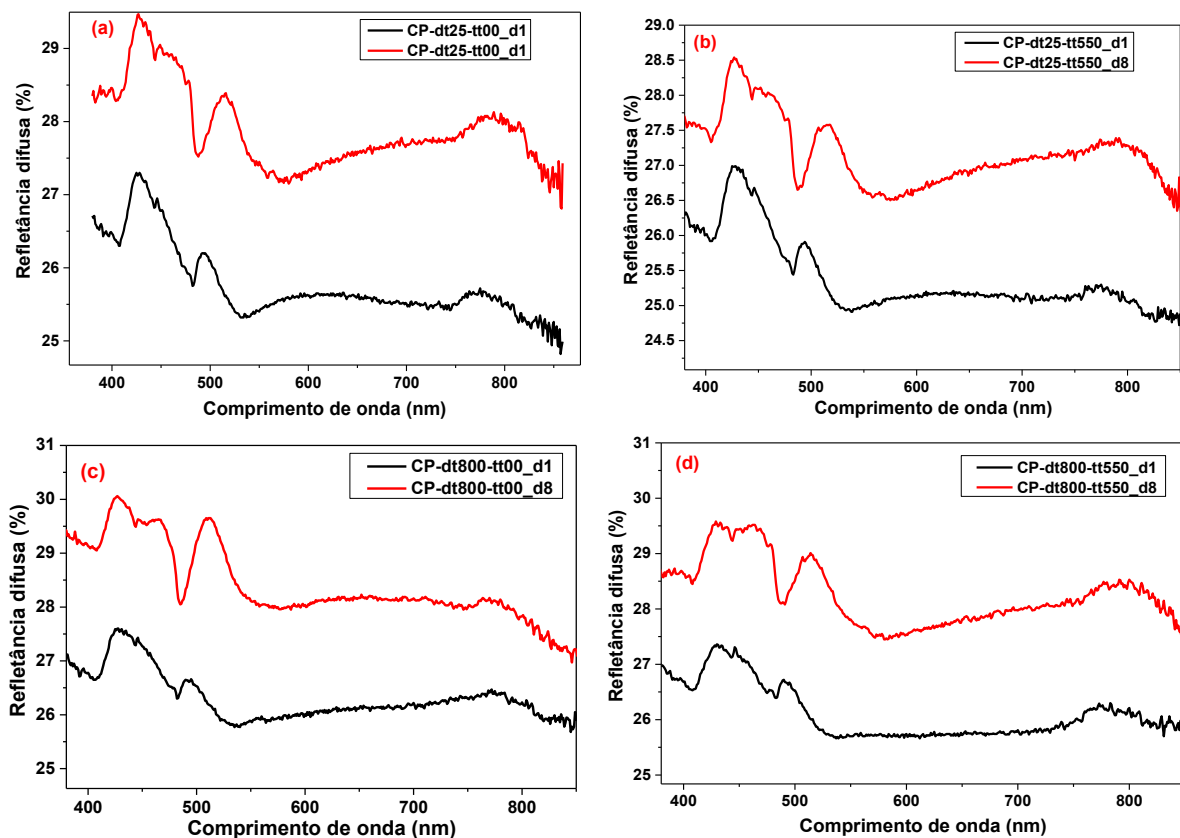


Figura A36 – Refletância difusa pelo lado do vidro (FTO) para as amostras (a) CP-dt25-tt00, (b) CP-dt25-tt550, (c) CP-dt800-tt00 e (d) CP-dt800-tt550.

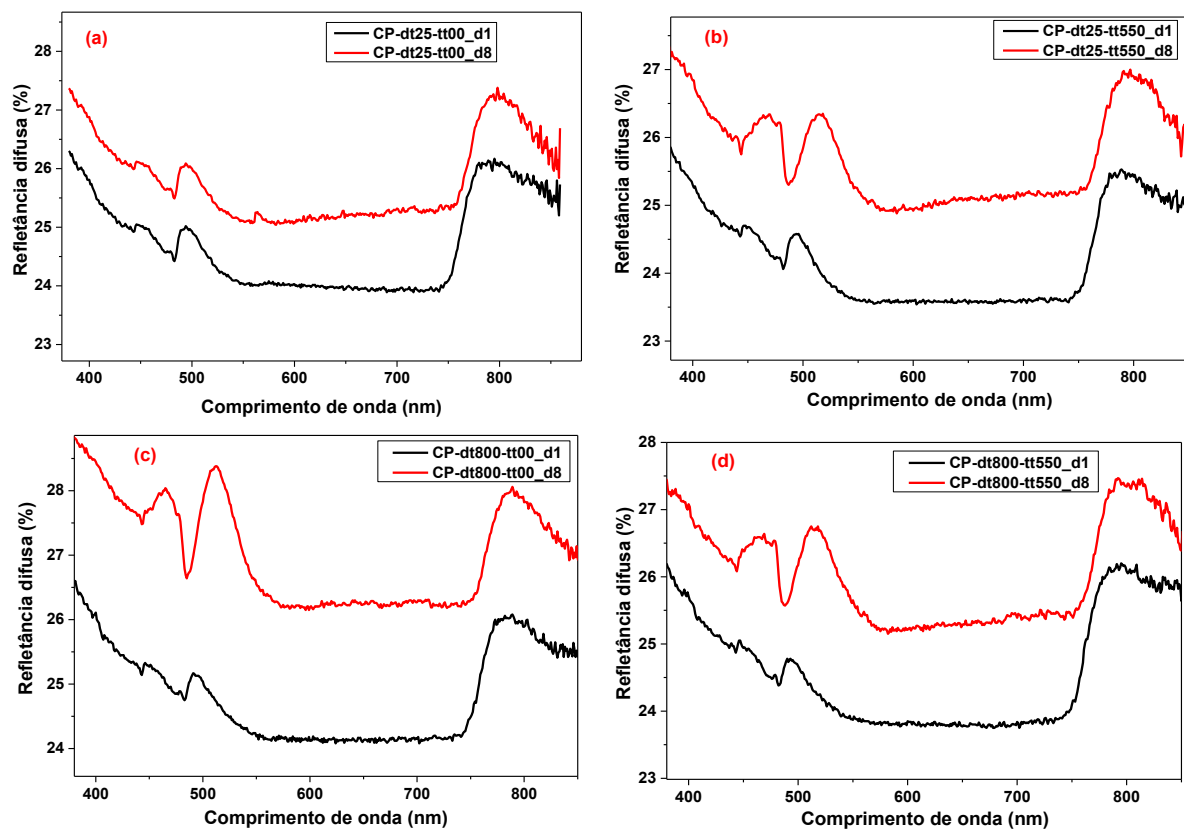


Figura A37 – Refletância difusa pelo lado do vidro (FTO) para as amostras (a) CP-dt25-tt00, (b) CP-dt25-tt550, (c) CP-dt800-tt00 e (d) CP-dt800-tt550.

Apêndice IV - Medidas de umidade e temperatura

As umidades relativas e temperatura durante o período de medidas para as amostras de PVK Cs17/Br17 sem e com filme fino de Nb₂O₅ e para as células solares mesoporosas estudadas estão apresentados nas tabelas A12, A13 e A14 respectivamente, os dados foram retirados do Aeroporto de Bauru (AEROPORTO DE BAURU, 2024).

Tabela A12 – Umidade relativa do ar e temperatura para a amostra PVK Cs17/Br17 sem filme fino de Nb₂O₅ durante o período de caracterização.

Dia	Umidade máxima (%)	Umidade mínima (%)	Umidade média (%)	Temperatura (°C)
1	78.4	38.5	58.5	
7	60.9	36.4	48.7	
9	94.2	69.9	82.1	
14	73.1	32.8	53.0	
20	94.1	62.1	78.1	
21	94.1	38.0	66.1	
Média	82.5	46.3	64.4	27

Tabela A13 – Umidade relativa do ar e temperatura para a amostra PVK Cs17/Br17 com filme fino de Nb₂O₅ durante o período de caracterização.

Dia	Umidade máxima (%)	Umidade mínima (%)	Umidade média (%)	Temperatura (°C)
1	100.0	73.3	86.7	
2	100.0	73.1	86.6	
7	93.7	44.6	69.2	
12	68.2	37.4	52.8	
15	100.0	82.5	91.3	
18	87.5	52.5	70.0	
21	82.0	41.0	61.5	
Média	90.2	57.8	74.0	21

Tabela A14 – Umidade relativa do ar e temperatura para as amostras (células solares mesoporosas) CM-dt25-tt00, CM-dt25-tt550, CM-dt600-tt00, CM-dt600-tt550, CM-dt800-tt00 e CM-dt800-tt550 durante o período de caracterização.

Dia	Umidade máxima (%)	Umidade mínima (%)	Umidade média (%)	Temperatura (°C)
1	82.4	57.2	69.8	
3	93.7	45.1	69.4	
7	64.5	37.7	51.1	
12	100.0	45.0	72.5	
15	68.2	31.2	49.7	
18	63.6	28.0	45.8	
21	93.8	43.0	68.4	
25	88.0	57.2	72.6	
Média	81.7	41.0	61.4	24