

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Lucas Pires Gomes de Oliveira

SÍNTESE DE FILMES ÓXIDOS PARA CAMADAS SELETIVAS EM CÉLULAS DE PEROVSKITA

Sorocaba

2024

Lucas Pires Gomes de Oliveira

SÍNTESE DE FILMES ÓXIDOS PARA CAMADAS SELETIVAS EM CÉLULAS 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 em ciência e engenharia de interfaces, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

Sorocaba

2024

O48s

Oliveira, Lucas Pires Gomes

SÍNTESE DE FILMES ÓXIDOS PARA CAMADAS SELETIVAS
EM CÉLULAS DE PEROVSKITA / Lucas Pires Gomes Oliveira. --
Sorocaba, 2024

139 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientadora: José Roberto Ribeiro Bortoleto

1. Magnetron sputtering. 2. PEROVSKITA. 3. Filmes Finos. 4.
HTL. 5. ETL. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LUCAS PIRES GOMES DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de julho do ano de 2024, às 13:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de LUCAS PIRES GOMES DE OLIVEIRA, intitulada **SÍNTESE DE FILMES ÓXIDOS PARA CAMADAS SELETIVAS EM CÉLULAS DE PEROVSKITA**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/Sorocaba, Prof.^a Dr.^a ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos, Prof.^a Dr.^a MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba - Unesp, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS SANTOS DE ARRUDA (Participação Virtual) do(a) Fatec Osasco. 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. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

Documento assinado digitalmente
 JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO
Data: 02/08/2024 09:13:39-0900
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que tem me dado e proporcionado.

À minha esposa e meu amor de todos os momentos Fabiane Dardengo, por toda paciência, apoio, carinho e ajuda em todos os momentos.

À minha Avó Valmira e aos meus pais Aurélio e Rosana, por todo apoio e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto R. Bortoleto, pela paciência, disposição, confiança e pelos ensinamentos.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, pela paciência e conhecimentos transmitidos.

Aos Profs. Nilson e Steven, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Raul Ramos, pela paciência, apoio e dedicação, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Rafael Parra Ribeiro, pelos ensinamentos, apoio, amizade e auxílio no desenvolvimento da minha jornada científica.

Aos meus amigos do LAPTEC (João, Fábio, Thaís, Michel, Diego, César Junior) por todos os ensinamentos transmitidos e companheirismo.

Aos alunos de IC, Mariana, João, Guilherme e Gabriel pela ajuda e amizade.

Aos técnicos do LaPTec, Sandro, Maura, Kaique e Gabrielly, pelas ajudas nas análises.

À todas as pessoas que aqui não estão citadas, mas que contribuíram de forma direta ou indireta não apenas para a realização deste trabalho, mas durante essa jornada científica.

Às agências financiadoras CNPq, CAPES e FAPESP.

“A diferença entre o culto e o
sábio, é que o culto tem
conhecimento das
coisas, mas o sábio o
praticou. É infeliz o
ignorante que recusa ser
aluno. O culto que
recusa ser professor. E o
professor que recusa
praticar o que ensina.”
Emiliano Dias Linhares

OLIVEIRA, L.P. G. – **Síntese de filmes óxidos para camadas seletivas em células de perovskita**. 2024. 139f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2024.

RESUMO

A síntese de filmes finos óxidos tem se mostrado uma área promissora na pesquisa de células solares de perovskita (PSC), devido ao seu potencial para melhorar o desempenho e a estabilidade desses dispositivos. Este estudo teve por objetivo a síntese e caracterização de filmes óxidos utilizados como camada ETL (*Electron Transport Layer*) e HTL (*Hole Transport Layer*) para possível aplicação em PSC. A técnica de Magnetron com DC-Pulsado foi utilizada para a produção dos filmes de Nb_2O_5 e NiO_x , enquanto o *magnetron sputtering* foi empregado para a produção dos filmes de CeO_x . Foram realizadas caracterizações de UV-vis, difração de raios-X (DRX), perfilometria, EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e goniometria. Este estudo tem como inovação a utilização de duas formas de síntese (deposição) de filmes como camadas seletoras para PSC. Todos os filmes apresentaram uma transmitância média na região do visível em torno de 80%, porém com destaque no filme (C2) de CeO_x com 92% de transmitância. Os índices de refração dos filmes ficaram próximos da perovskita (2,55), no entanto o filme com maior valor de índice de refração foi 3,94 para o filme de CeO_x (CPot.2). Os valores de Band gap variaram de 2,65- 4,25 porém o valor mais largo foi do filme de Nb_2O_5 (PL.2). Morfologia superficial predominantemente lisa em todos os filmes exceto pelos filmes de CeO_x e ângulo de contato com característica hidrofílica em todos os filmes destacando-se o filme de Nb_2O_5 que apresentou o menor valor (37°). Esses resultados contribuem para o avanço na compreensão e otimização de filmes óxidos utilizados em dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskita, possibilitando células solares com melhor desempenho e estabilidade.

Palavras-Chave: Filmes finos; Perovskita; HTL; ETL e DC-Pulsado.

OLIVEIRA, L.P. G. – **Synthesis of oxide films for selective layers in perovskite cells.** 2024. 139p. Thesis (PhD in Science and Technology of Materials). UNESP, Sorocaba, 2024.

ABSTRACT

The synthesis of oxide thin films has proven to be a promising area in perovskite solar cell (PSC) research, due to its potential to improve the performance and stability of these devices. This study aimed to synthesize and characterize oxide films used as ETL (Electron Transport Layer) and HTL (Hole Transport Layer) layers for possible application in PSC. The DC-Pulsed Magnetron technique was used to produce Nb_2O_5 and NiO_x films, while magnetron sputtering was used to produce CeO_x films. UV-vis, X-ray diffraction (XRD), profilometry, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) and goniometry characterizations were performed. This study's innovation is the use of two forms of film synthesis (deposition) as selector layers for PSC. All films presented an average transmittance in the visible region of around 80%, but with emphasis on the CeO_x film (C2) with 92% transmittance. The refractive indexes of the films were close to perovskite (2.55), however the film with the highest refractive index value was 3.94 for the CeO_x film (CPot.2). Band gap values ranged from 2.65 to 4.25, but the widest value was for the Nb_2O_5 film (PL.2). Predominantly smooth surface morphology in all films except for CeO_x films and contact angle with hydrophilic characteristic in all films, highlighting the Nb_2O_5 film which presented the lowest value (37°). These results contribute to advances in the understanding and optimization of oxide films used in perovskite-based photovoltaic devices, enabling solar cells with better performance and stability.

Keywords: Thin Films; Perovskite; HTL; ETL e Pulsed-DC.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	11
1.1 MOTIVAÇÃO	11
1.2 OBJETIVOS	14
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA.....	15
2.2 FILMES ÓXIDOS	20
2.2.1. Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).....	21
2.2.2. Óxido de níquel (NiO_x)	23
2.2.3. Óxido de cério (CeO_x).....	25
2.3 CAMADA TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS (ETL).....	27
2.4 CAMADA TRANSPORTADORA DE BURACOS (HTL)	30
2.5 MAGNETRON SPUTTERING	31
2.6 MAGNETRON SPUTTERING COM FONTE DE RADIO-FREQUÊNCIA (RF) E PULSADA	33
2.7 DIRECT CURRENT PULSED MAGNETRON SPUTTERING -DC-PMS	36
3.EXPERIMENTAL	38
3.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	38
3.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	40
3.3 SÍNTESE DOS FILMES.....	41
3.3.1 Filmes da camada ETL de Nb_2O_5	43
3.3.2 Filmes da camada ETL de CeO_x	44
3.3.3 Filmes da camada HTL de NiO_x	46
3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES	47
3.4.1 Espessura	47

3.4.2	Morfologia e Composição Química	48
3.4.3	Estrutura Cristalina	48
3.4.4	Propriedades Ópticas	48
3.4.5	Ângulo de contato	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1.	ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO_x)	51
4.1.1	Variação do pulso	51
4.1.2	Variação da fonte de excitação do plasma e potência em RF	62
4.1.3	Variação da fonte de excitação do plasma e potência em DC-PMS	70
4.2.	PENTÓXIDO DE NÍOBIO (Nb₂O₅)	78
4.2.1	Variação do Pulso	79
4.2.2	Variação da proporção de oxigênio	85
4.2.3	Variação da potência de excitação do plasma	93
4.3.	ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_x)	99
4.3.1	Variação do tempo de deposição dos filmes	99
4.3.2	Variação da proporção de gases durante a deposição dos filmes	106
4.3.3	Variação da potência de excitação do plasma	111
5.	CONCLUSÃO	119
6.	REFERÊNCIAS	121

1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A energia solar tem ganhado destaque como uma das principais fontes de energia limpa e sustentável para suprir as crescentes demandas energéticas do mundo. Nesse contexto, a pesquisa em células solares de perovskita (PSCs, do inglês “*Perovskite Solar Cells*”) tem atraído grande interesse devido à sua eficiência relativamente alta e baixo custo de produção. Entretanto, a eficiência das PSCs ainda precisa ser aprimorada para que sejam viáveis comercialmente.

Para a melhoria da eficiência das PSCs, é necessário otimizar os materiais empregados em sua construção, incluindo as camadas de transporte de carga [1]. As camadas de transporte de carga são responsáveis por transportar cargas em direções opostas, a fim de melhorar a eficiência da célula solar. A camada de transporte de buracos (HTL, do inglês “*Hole Transport Layer*”) desempenha um papel fundamental na eficiência da célula, uma vez que transporta os buracos fotogerados do material absorvente para o eletrodo positivo [2].

Os materiais utilizados como HTL em PSCs são cruciais para melhorar a eficiência e a estabilidade desses dispositivos. Entre os materiais candidatos para essa função, estão

compostos orgânicos e inorgânicos, como polímeros conjugados (PEDOT:PSS e o Spiro-OMeTAD), óxidos metálicos e perovskitas de haleto [3]. Dentre os materiais utilizados como HTL em PSC, o PEDOT:PSS e o Spiro-OMeTAD, são bastante populares devido às suas excelentes propriedades elétricas, óticas e mecânica, pois estes são polímeros condutores que apresentam alta condutividade, transparência e flexibilidade, além de fácil processamento [4], [5].

Além do PEDOT:PSS e Spiro-OMeTAD, outro material promissor é o óxido de níquel (NiO). O NiO é um material inorgânico que pode ser depositado em camadas finas e é considerado uma alternativa aos polímeros condutores orgânicos usados em PSCs. Estudos relataram que o NiO pode fornecer um desempenho superior em relação à eficiência de conversão de energia, estabilidade e vida útil quando comparado ao PEDOT:PSS e Spiro-OMeTAD [3], [6].

Em um estudo recente, foi relatado que o NiO como HTL pode melhorar significativamente a eficiência de conversão de energia em PSC [7]. O NiO tem uma alta mobilidade de buracos e, portanto, permite uma transferência eficiente de carga da camada de perovskita para o contato do ânodo. Além disso, o NiO apresenta maior estabilidade química e térmica em comparação com os polímeros condutores orgânicos, tornando-o uma opção promissora para o desenvolvimento de PSC estáveis a longo prazo [6]. No entanto, é importante ressaltar que o desempenho do NiO como HTL depende significativamente do método de deposição e das condições de processamento.

Uma técnica promissora para a síntese de camadas de NiO de alta qualidade é a deposição por pulverização catódica de magnétron com fonte DC Pulsada (*Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering -DC-PMS*). O DC-PMS permite a produção de camadas de NiO com baixo conteúdo de defeitos, alta uniformidade e alta densidade de elétrons [8].

Além da camada HTL, outras camadas também têm papel importante na eficiência das PSCs. A camada de óxido transparente condutivo (TCO, do inglês “*Transparent Conductive Oxide*”) é uma delas, e o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO, do inglês “*Aluminum-doped Zinc Oxide*”) é um dos materiais mais utilizados como TCO. Entretanto, a interação entre a camada TCO e outras camadas pode afetar a eficiência da célula solar [9], [10]. Nesse sentido, a camada de Nb₂O₅ tem se destacado por sua capacidade de melhorar a transparência e a condutividade de outros filmes como os feitos de ZnO [11].

Outra camada crucial para a eficiência das PSCs é a camada de transporte de elétrons (ETL, do inglês “*Electron Transport Layer*”), e a implementação do CeO_x como camada ETL tem demonstrado ser uma estratégia promissora para melhorar a reprodutibilidade e estabilidade das PSCs [12]. Um estudo [13] mostrou que a implementação da camada ETL com CeO_x pode melhorar significativamente o desempenho das PSCs. Os resultados desse estudo indicaram que a utilização do CeO_x como camada ETL pode aumentar a eficiência de conversão de energia das PSCs de 18,7% para 20,4%. Com isso, o CeO_x tem se mostrado como um material promissor para aprimorar a eficiência e estabilidade das PSCs para possível produção em larga escala.

A camada de ETL geralmente é composta de AZO ou dióxido de titânio, TiO_2 [14], [15]. No entanto, a utilização de AZO em células solares de perovskita pode levar a uma redução na eficiência da célula, devido à formação de interface Schottky entre o AZO e a camada HTL de NiO [16]. Para minimizar este efeito, a camada de ETL pode ser dopada com um material de banda proibida mais larga que o AZO, como o pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 [17].

O Nb_2O_5 apresenta alta estabilidade química e elétrica, além de ter propriedades ópticas favoráveis para a absorção da luz solar na região do espectro visível [18]. Ademais, a utilização de Nb_2O_5 como camada de ETL em células solares de perovskita pode reduzir a recombinação de portadores de carga e aumentar a eficiência da célula [17].

O estudo da interação entre a camada de Nb_2O_5 e a camada TCO (AZO) em PSC's pode contribuir para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e com maior estabilidade.

Neste trabalho, foi realizada a síntese de camadas ETL de CeO_x por *magnetron sputtering*, para possível aplicação em células de PSC. Também foram avaliados filmes de Nb_2O_5 produzidos por DC-PMS como ETL, simulando por meio de ângulo de contato como seria seu comportamento como parte de uma camada do sistema da PSC. Os filmes produzidos de NiO_x por DC-PMS foram estudados para possível aplicação como camada HTL, com aplicação futura em PSC. Foram avaliadas as propriedades ópticas, elétricas, morfológicas, estruturais e química das camadas sintetizadas.

Esta tese está organizada em cinco capítulos. Este primeiro capítulo apresenta uma breve introdução do tema e objetivo da tese, no segundo capítulo temos a revisão

bibliográfica com o embasamento teórico sobre células solares de perovskita e a importância das camadas HTL e ETL para a eficiência da célula. O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos utilizados neste trabalho, incluindo a síntese de camadas HTL/ETL de NiO_x e Nb_2O_5 por DC-PMS e a deposição das camadas de CeO_x e AZO por *magnetron sputtering*. O quarto capítulo apresenta os resultados da caracterização das camadas sintetizadas, incluindo as propriedades ópticas, elétricas, estruturais e química. O quinto capítulo apresenta as conclusões deste trabalho, bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

Esta tese teve por objetivo geral estudar o comportamento dos filmes ETL (Nb_2O_5 e CeO_x) e HTL (NiO_x), a partir da variação de parâmetros de processo de síntese desses filmes, para possível aplicação em PSCs. Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

1. A preparação de filmes de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de cério (CeO_x) como camada ETL, variando o método de deposição (DC-PMS e *Magnetron Sputtering*), assim como os parâmetros de deposição como pressão total dos gases, tempo e potência da fonte de excitação.
2. Preparação de filmes de óxido de níquel (NiO_x) como camada HTL, variando o tipo de fonte de excitação do plasma, potência e pressão de base.
3. Investigação das condições de crescimento em relação as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes.
4. Investigação da molhabilidade dos filmes para melhor compreensão da interação entre as camadas da PSC.
5. Estudo das características dos tipos de materiais utilizado como camada ETL/HTL.

2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas as bases teóricas sobre os estudos de células solares de perovskita (PSC) e sua importância no meio industrial e científico, além dos tipos de construção dessas células. Em relação a síntese das PSCs, serão destacadas as camadas ETL e HTL bem como os principais materiais aplicados nessas duas camadas e a importância da interação dessas camadas com as demais camadas das PSCs.

2.1 Células solares de perovskita

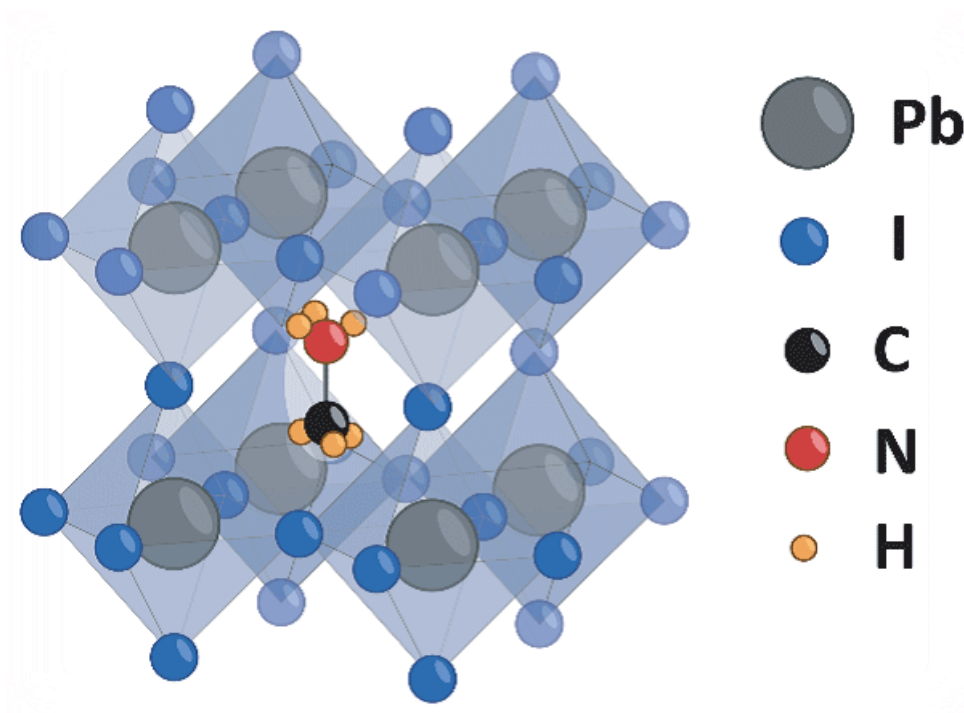
A evolução das células solares tem sido marcada por diferentes gerações, cada uma com suas próprias características e limitações. A primeira geração de células solares, baseada em silício cristalino, foi desenvolvida na década de 1950 e ainda é amplamente utilizada. No entanto, a eficiência dessas células é limitada a cerca de 26%, o que as torna relativamente ineficientes em comparação com outras tecnologias de geração energética [19].

A segunda geração de células solares, desenvolvida na década de 1980, utilizava materiais semicondutores de filmes finos, como o telureto de cádmio e o disseleneto de cobre, índio e gálio (*Copper Indium Gallium Selenide*, CIGS). Apesar das sucessivas melhorias na eficiência obtidas ao longo dos anos, com valores em torno de 20%, essas células ainda não

eram competitivas em relação à primeira geração em termos de custo. A terceira geração de células solares, que inclui as PSCs, é uma das tecnologias mais promissoras em termos de eficiência e custo-benefício [19].

As PSCs são um tipo relativamente novo de célula solar que têm atraído grande atenção na comunidade científica devido à sua alta eficiência e potencial para fabricação em larga escala a baixo custo. A perovskita é um composto cristalino com a fórmula química ABX_3 , onde A e B representam cátions metálicos e X representa um ânion, como um íon halogeneto. Na figura 2.1 é mostrada a representação de uma estrutura cristalina do tipo perovskita. As PSCs são baseadas na absorção de luz por uma camada de perovskita, que é convertida em eletricidade. As PSCs possuem potencial para ultrapassar as tecnologias de células solares de silício cristalino e de filmes finos em termos de eficiência e custo-benefício. De fato, as PSCs têm apresentado ganhos significativos de eficiência, alcançando valores superiores a 25% em laboratório e próximos a 20% em aplicações comerciais [20], tendo alcançado uma eficiência recorde de 25,5% em 2019.

Figura 2.1- Representação do Triiodeto de chumbo de metil amônio $(CH_3NH_3)PbI_3$, ou $MAPbI_3$, um dos materiais usados nas células de perovskita.



Fonte: NREL - National Renewable Energy Laboratory, 2023 [20].

Segundo uma comparação de processo de produção dos módulos de PSCs com o da célula de silício mono cristalino, uma equipe de pesquisadores de Stanford conseguiu produzir 12 metros (40 pés) de filme de perovskita por minuto – cerca de quatro vezes mais rápido do que o necessário para fabricar uma célula de silício – empregando técnica de pulverização rápida. A equipe de Stanford estimou que seus módulos de perovskita podem ser fabricados por cerca de 25 centavos de dólares por metro quadrado – muito menos do que os cerca de US\$ 2,50 por metro quadrado necessários para produzir um módulo de silício típico [21]. Além disso, a perovskita é um material relativamente fácil de ser sintetizado em laboratório, o que permite uma variedade de opções de design para a fabricação de células solares [20].

A alta eficiência das PSCs é atribuída à sua ampla absorção de luz e elevada mobilidade de portadores de carga, características que foram comprovadas por simulação em condições de plena iluminação solar [22], pois esta influência na tensão de circuito aberto da célula. O material utilizado nas células de perovskita tem uma banda de energia larga, o que significa que pode absorver uma ampla gama de comprimentos de onda de luz, incluindo a luz visível e infravermelha próxima [23]. Além disso, a mobilidade dos portadores de carga é alta devido à baixa densidade de defeitos no material. Essas características tornam as PSCs eficientes em converter a luz solar em eletricidade [19].

Embora as PSCs apresentem uma série de vantagens, existem alguns desafios a serem superados antes que possam ser comercialmente viáveis em larga escala. A perovskita é um material instável, o que pode levar à degradação da célula solar ao longo do tempo. Além disso, a perovskita é sensível à umidade e à temperatura, o que pode afetar sua eficiência. No entanto, muitos pesquisadores estão trabalhando para superar esses desafios, e acredita-se que as PSCs tenham um grande potencial para se tornarem uma fonte de energia renovável importante no futuro [24].

A indústria de energia solar está investindo fortemente na pesquisa e desenvolvimento de células solares de perovskita, visando reduzir ainda mais os custos de produção e aumentar a eficiência das células solares. Espera-se que a implementação em larga escala das células solares de perovskita contribua para a transição global para fontes de energia renovável e sustentável [25]. Entretanto há preocupações a respeito de descarte e até mesmo reaproveitamento desta tecnologia, sendo que alguns estudos já abordam o

reaproveitamento de componentes e até mesmo de metais utilizados nos contatos ou filmes das células, principalmente de silício, que é a mais comercializada mundialmente [26], [27].

Estudos científicos recentes têm explorado novas estratégias para melhorar a eficiência e estabilidade das células solares de perovskita, bem como entender melhor os mecanismos que governam seu desempenho. Um estudo publicado em 2021 demonstrou que a dopagem com metais de transição pode melhorar significativamente a estabilidade e a eficiência das PSCs [28]. Outro estudo mostrou que a incorporação de íons potássio nas perovskitas pode melhorar a eficiência e a estabilidade das células solares, além de reduzir a formação de defeitos [29].

A pesquisa sobre PSCs também tem se concentrado em desenvolver novos métodos de fabricação que permitam a produção em larga escala dessas células solares. Um estudo publicado em 2021 apresentou um novo método de deposição de filme fino de perovskita usando uma técnica de impressão à tinta [30]. Esse método apresentou alta eficiência, baixo custo e alta escalabilidade, abrindo caminho para a produção em massa de PSCs. Porém, as PSCs podem ser produzidas utilizando diversas outras técnicas de confecção.

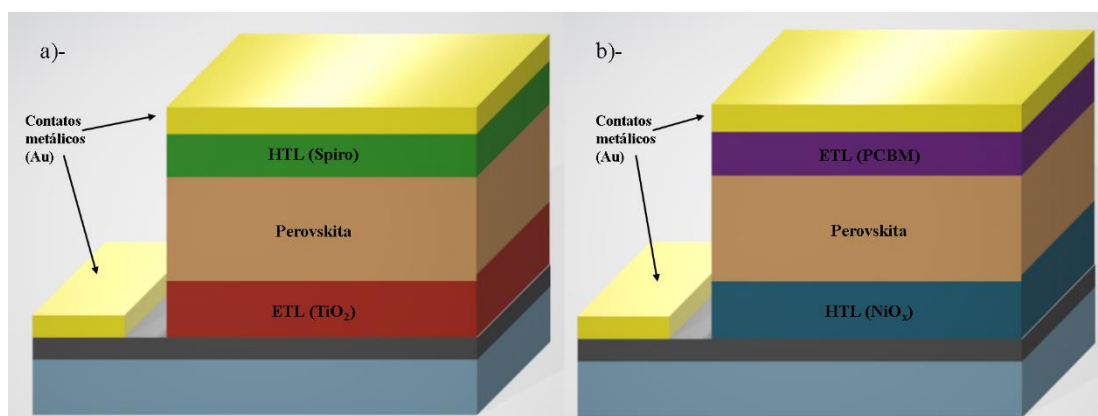
Uma das técnicas mais comuns é a deposição em camada fina por meio de métodos de deposição por vapor químico, como a deposição de camada atômica (*Atomic Layer Deposition* - ALD) e a deposição em fase vapor (*Vapor Phase Deposition* - VPD) [31]. Outra técnica amplamente utilizada é a deposição de filmes finos por *spin-coating*, que é um processo relativamente simples e de baixo custo para depositar filmes finos uniformes [32].

A construção das PSCs geralmente envolve o empilhamento de camadas finas de materiais, formando uma estrutura conhecida como empilhamento heteroestruturado [33]. Uma das abordagens comuns é a estrutura p-i-n, onde a camada de perovskita é depositada entre uma camada de material tipo-p e uma camada de material tipo-n. Nesta estrutura, a camada de perovskita atua como uma camada intrínseca, absorvendo a luz solar e gerando pares de elétrons e lacunas. As camadas tipo-p e tipo-n, por sua vez, transportam os elétrons e lacunas gerados pela camada de perovskita, permitindo a produção de corrente elétrica.

Estas configurações têm sido amplamente utilizadas na pesquisa de perovskita, pois permitem o controle da absorção e da recombinação de carga. De acordo com Shen *et al.*(2020) [34], a configuração p-i-n é a mais comum, com a camada de perovskita localizada no meio entre as camadas de material de transporte de elétrons em cima e material de

transporte de lacunas embaixo da perovskita. Já a configuração n-i-p é menos comum, com a camada de perovskita localizada entre a camada de material de transporte de lacunas e a camada de material de transporte de elétrons. As configurações utilizadas nas células de perovskita tipo p-i-n e n-i-p são representadas na figura 2.2.

Figura 2.2 - Diagrama esquemático das arquiteturas de PSCs tipo a) n-i-p e b) p-i-n.



Fonte - Adaptado de: García-Rodríguez *et al*, 2022[35].

Além disso, outras configurações mais complexas, como as células solares perovskita inversas e híbridas, têm sido estudadas. Segundo Byrannvand e Saliba (2021)[36] as células solares perovskita inversas apresentam camadas empilhadas em ordem inversa à configuração p-i-n convencional, com a camada de material de transporte de elétrons colocada em primeiro lugar, seguida pela camada de perovskita e a camada de material de transporte de lacunas em último lugar. Já as células solares perovskita híbridas combinam a camada de perovskita com outros materiais, como silício, para melhorar a eficiência e a estabilidade da célula solar [36].

O empilhamento e configuração das camadas é fundamental para a eficiência energética das PSCs. Segundo um estudo de Le Corre *et al.* (2019) [37], um empilhamento adequado das camadas pode melhorar a eficiência da célula solar. Por exemplo, no estudo de Khadka *et al.* (2019) [38] foi investigado a performance de células solares de haleto de perovskita (HaPSCs) utilizando materiais orgânicos ou inorgânicos como HTL, demonstrando que materiais orgânicos são mais sensíveis no controle de transporte de cargas e influenciam mais nas propriedades ópticas das HaPSCs do que os materiais inorgânicos.

Portanto, para compreensão do efeito do material e do tipo de síntese das camadas HTL e ETL destacadas nesse trabalho, esses dois tipos são separados na seção seguinte do estudo.

2.2 Filmes óxidos

Filmes finos de óxidos metálicos têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades únicas e versatilidade em diversas aplicações tecnológicas. Entre as características que tornam esses materiais notáveis estão a alta estabilidade química, boa condutividade elétrica, transparência óptica e propriedades catalíticas. Esses atributos permitem que os filmes finos de óxidos metálicos sejam utilizados em sensores, catalisadores, dispositivos de armazenamento de energia e, mais recentemente, em células solares de perovskita.

Os principais tipos de filmes finos de óxido metálico são: óxido de cério (CeO_x), óxido de níquel (NiO_x), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de titânio (TiO_2), óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de estanho (SnO_2). Cada um desses materiais possui propriedades específicas que os tornam adequados para diferentes aplicações. Por exemplo, CeO_x tem sido valorizado por suas propriedades redox e armazenamento de oxigênio, pois é amplamente utilizado em catalisadores e sensores de gases[39]. O NiO_x é conhecido por suas propriedades eletrocromicas utilizadas em janelas e displays inteligentes[40]. O Nb_2O_5 possui notáveis propriedades dielétricas, fotoeletroquímicas, podendo ser utilizado em fotocatalise [41] e células solares[42]. Filmes de TiO_2 e SnO_2 são amplamente utilizados como camadas de transporte de elétrons em PSC's devido às suas excelentes propriedades eletrônicas e ópticas [43]. O estudo de filmes óxidos contribuem para o aumento da eficiência de conversão de energia e estabilidade das células solares de perovskita [32].

As propriedades dos filmes finos de óxidos metálicos podem ser ajustadas por meio de diferentes métodos de deposição e tratamentos térmicos, o que permite a otimização de suas características para aplicações específicas. Técnicas como deposição química a partir da fase vapor (CVD), deposição física a partir da fase vapor (PVD) e sol-gel são comumente utilizadas para a fabricação desses filmes. A escolha do método de deposição influencia

diretamente a morfologia, cristalinidade e as propriedades eletrônicas e ópticas dos filmes [44].

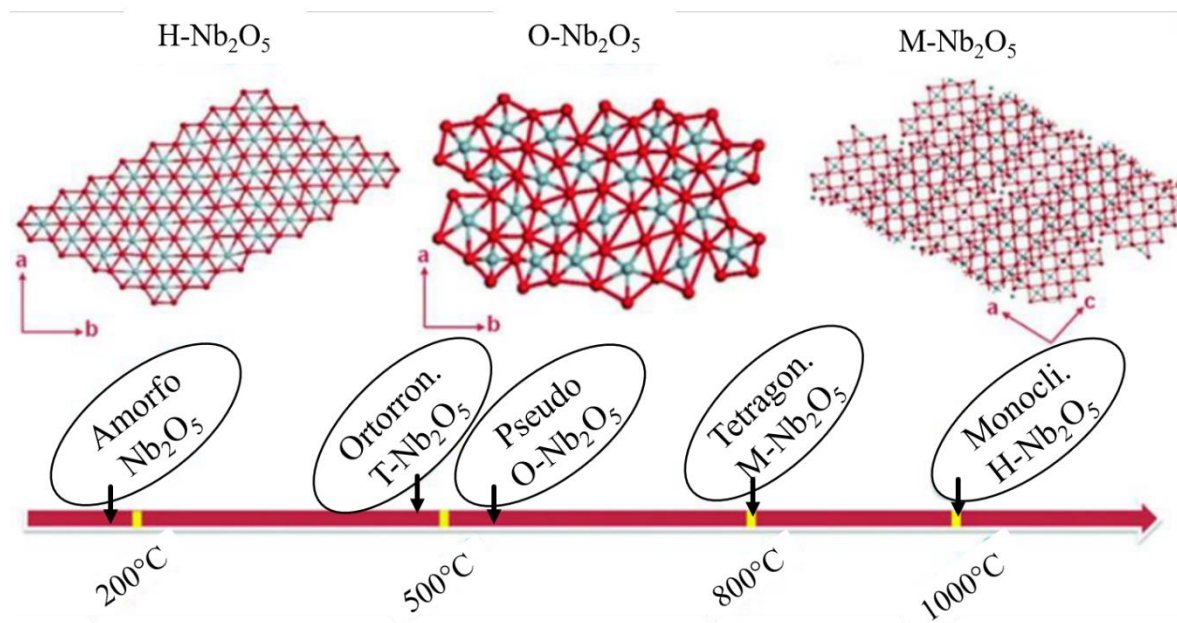
A pesquisa e o desenvolvimento de filmes finos de óxido metálico são essenciais para o progresso da tecnologia das PSCs. Melhorar as propriedades de transporte de carga, estabilidade e durabilidade dos materiais utilizados nestas células são fundamentais para a sua viabilidade comercial e o avanço da matriz energética mais sustentável. Além disso, a pesquisa de novas combinações de óxidos metálicos e materiais pode levar a inovações significativas no desempenho das células solares.

2.2.1. Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um material que tem atraído considerável atenção no campo da ciência dos materiais devido às suas propriedades excepcionais e ampla gama de aplicações tecnológicas. Os filmes finos de Nb_2O_5 são particularmente importantes em áreas como fotocatalise, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, sensores e, mais recentemente, células solares. A versatilidade deste material se deve à sua flexibilidade estrutural, excelentes propriedades dielétricas, eletrônicas e ópticas. Devido à crescente demanda por fontes de energia renováveis e à necessidade de materiais eficientes e estáveis, o Nb_2O_5 é um candidato promissor para melhorar o desempenho e a durabilidade de dispositivos baseados em filmes finos.

O Nb_2O_5 possui diversas fases cristalinas, cerca de 15 formas polimórficas que foram registradas até agora de acordo com a literatura [45]. Porém a formação das suas estruturas depende das técnicas e condições utilizadas na síntese dos filmes. Dentre suas formas as mais comuns são: pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), ortorrômbica (T- Nb_2O_5) e monoclinica (H- Nb_2O_5). Essas estruturas podem ser observadas na figura 2.3. Por exemplo, a mais estável termodinamicamente é a fase H [46] e se forma em temperaturas acima de 1000 °C. Outras fases T [46] e TT [47, 48] alcançam estabilidade em temperaturas de 650–800 °C e 300–550 °C. A estrutura cristalina do Nb_2O_5 consiste em uma rede de octaedros de NbO_6 , onde cada átomo de nióbio está coordenado a seis átomos de oxigênio [45].

Figura 2.3 - Estágios estruturais de $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$, juntamente com a fase cristalina de Nb_2O_5 evoluindo em relação à temperatura.



Fonte - Adaptado de: Emeka et al, 2020[45]

As propriedades elétricas de filmes finos de Nb_2O_5 são fortemente influenciadas pela sua estrutura cristalina e pelo método de deposição utilizado. O pentóxido de nióbio é um semicondutor do tipo n com banda larga [45]. Sua banda de condução consiste em orbitais $\text{Nb}5 + 4d$ vazios e tem um valor de banda de condução de 0,2–0,4 eV, que é maior que o do dióxido de titânio [49]. A energia do gap do óxido de nióbio foi descrita pela literatura, como estando na faixa de 3,1 a 5,3 eV (semicondutor para isolante com condutividade) [50].

Filmes de Nb_2O_5 apresentam uma alta constante dielétrica (41-120), o que os torna atraentes para aplicações em capacitores e outros dispositivos eletrônicos [51]. Os elétrons são os principais portadores de carga do Nb_2O_5 devido ao comportamento de semicondutor tipo n. A concentração de portadores de carga pode ser aumentada através da dopagem com elementos doadores, como tungstênio (W) ou tântalo (Ta). Essas dopagens não só aumentam a condutividade elétrica, mas também podem melhorar a mobilidade dos portadores de carga, tornando os filmes de Nb_2O_5 mais eficientes para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [51].

Recentemente, tem havido um interesse crescente e uma atenção científica crescente em relação ao Nb_2O_5 devido à sua versatilidade como material multifacetado [51]. É amplamente reconhecido como um material semicondutor de óxido transparente [52], [53], que exibe transparência na região ultravioleta devido ao seu amplo intervalo de bandas, insolubilidade em água e estabilidade no ar. Devido às características interessantes dos filmes de Nb_2O_5 , incluindo seu alto índice de refração (2,23), excelente estabilidade termoquímica, eles são atualmente utilizados em diversas aplicações como já mencionado anteriormente.

Como mencionado anteriormente, o Nb_2O_5 possui um band gap que varia de 3,1 a 5,3 eV. No entanto as propriedades ópticas são altamente dependentes de sua cristalinidade e morfologia de grão, permitindo-lhe absorver efetivamente a luz nos espectros UV e UV próximo ou servir como um material transparente para a luz ultravioleta. Os filmes de óxido de nióbio exibem eletrocromismo, passando da transparência para tons de marrom, cinza ou azul quando são introduzidos ions de Li^+ ou H^+ no plasma para síntese do filme [45]. Nb_2O_5 é capaz de modular seu estado de transmissão óptica, alternando entre alta transmitância ($T \sim 85\%$) em um estado quase transparente e baixa transmitância ($<T \sim 10\%$) nas faixas UV, visível ou infravermelho próximo (IR), desta forma a coloração do material pode variar entre o azul e o marrom, dependendo da sua estrutura de cristalinidade [54].

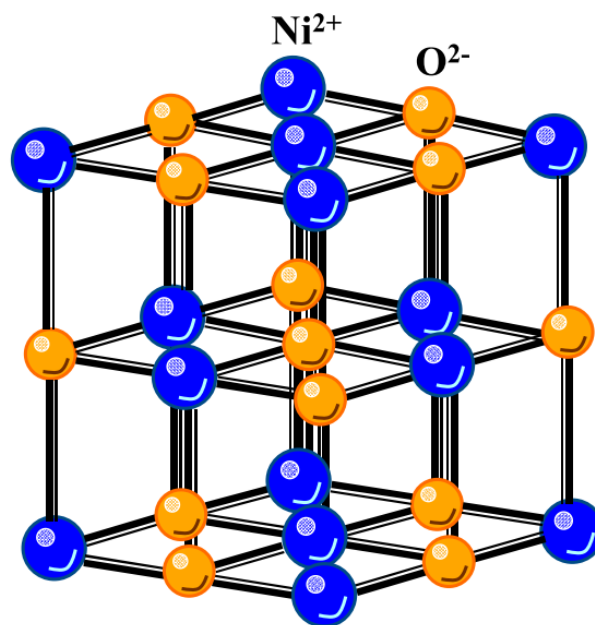
2.2.2. Óxido de níquel (NiO_x)

O óxido de níquel (NiO_x) é um material de grande interesse na produção de filmes finos devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais únicas. Essas propriedades tornam o NiO_x muito adequado para diversas aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos eletrônicos [55], sensores [56], células solares [57] e memórias resistivas [58]. A importância deste material decorre de sua estrutura cristalina resistente, comportamento semicondutor tipo p e propriedades ópticas excepcionais [59]. Filmes finos de NiO_x podem ser processados utilizando diversas técnicas de deposição e tratamentos térmicos para otimizar suas propriedades, tornando-o um material versátil e eficiente para diversas aplicações tecnológicas [60].

Um filme fino estequiométrico de NiO_x é um isolante à temperatura ambiente (a resistência é $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) [61]. Os filmes de NiO_x exibem comportamento semicondutor do tipo p, onde os buracos atuam como portadores majoritários de carga [58]. A condutividade elétrica do NiO_x é sensível a defeitos e dopagem com metais de transição como o lítio (Li), o que pode aumentar a densidade do buraco e melhorar a condutividade [59]. A resistência dos filmes de NiO_x pode variar significativamente dependendo do método de deposição e das condições de tratamento térmico, permitindo sua utilização em memórias resistivas (ReRAM) e transistores de efeito de campo (FETs) [60].

O NiO_x cristaliza na estrutura cúbica do tipo sal-gema (NaCl), onde os íons de níquel (Ni^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) estão dispostos em uma rede cúbica de face centrada (FCC). Cada íon Ni^{2+} é coordenado a seis íons O^{2-} e vice-versa. A estrutura cristalina mais comum do NiO_x pode ser observada na figura 2.4. A formação de filmes finos de NiO_x pode ser alcançada por várias técnicas de deposição, incluindo magnetron sputtering, deposição por camada atômica (ALD) e deposição química de vapor (CVD). O tratamento térmico subsequente pode induzir mudanças na estequiometria e na densidade de defeitos, influenciando diretamente as propriedades eletrônicas e ópticas do material [60].

Figura 2.3 - Estrutura cristalina do NiO .



Fonte - Adaptado de: Diao et al, 2020 [59]

NiO é um material transparente no espectro visível, com uma largura de banda proibida variando entre 3,6 e 4,0 eV, dependendo da sua estequiometria e estrutura cristalina [62]. A absorção de luz UV pelo NiO pode gerar pares de elétron-lacuna, permitindo sua aplicação em fotocatalise [56] e dispositivos fotovoltaicos [7].

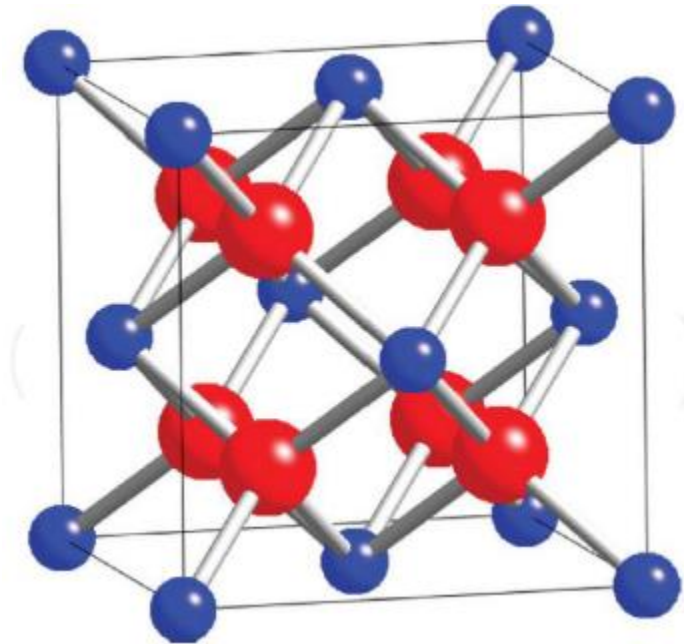
Filmes de NiO também apresentam uma alta constante dielétrica, que, combinada com sua transparência óptica, os torna ideais para o uso em capacitores transparentes e outros dispositivos eletrônicos que requerem uma combinação de propriedades dielétricas e ópticas. Além disso, o NiO demonstra propriedades de eletrocromismo, mudando de cor sob a aplicação de um campo elétrico, o que é útil para aplicações em displays e dispositivos de armazenamento de energia [63].

2.2.3. Óxido de cério (CeO_x)

O óxido de cério (CeO_x) é um material de interesse crescente na pesquisa de filmes finos devido às suas propriedades únicas, que incluem excelente condutividade iônica[39], estabilidade térmica [64] e notáveis características ópticas [65]. Essas propriedades tornam o CeO_x adequado para uma ampla gama de aplicações tecnológicas, como sensores de gás[66], catalisadores [64], células de combustível de óxido sólido [67] e dispositivos optoeletrônicos [68]. A habilidade do CeO_x de alternar entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} adiciona um nível de reatividade química que é altamente benéfico para as aplicações mencionadas anteriormente. Filmes finos de CeO_x são investigados devido a sua capacidade de melhorar a eficiência e o desempenho dos dispositivos em que são utilizados.

O CeO_2 cristaliza na estrutura cúbica do tipo fluoreto, cada íon Ce^{4+} é coordenado por oito íons O^{2-} , formando um arranjo cúbico de face centrada (FCC). O arranjo da estrutura do cristal de CeO_2 está representado na figura 2.4.

Figura 2.4 - A estrutura cristalina pura de CeO_2 . Ce^{4+} e O^{2-} são mostrados em esferas azuis e vermelhas respectivamente.



Fonte - Adaptado de:Savioli et al, 2020 [67].

A formação de filmes finos de CeO_2 pode ser realizada por diversas técnicas de deposição, como sputtering, deposição por camada atômica (ALD), deposição química de vapor (CVD) e deposição por spray pirolítico. A estrutura cristalina dos filmes pode ser ajustada por meio de tratamentos térmicos e variações nos parâmetros de deposição, influenciando diretamente as propriedades finais do material [69].

Os filmes finos de CeO_2 apresentam propriedades elétricas que podem ser moduladas pela presença de defeitos, dopagem e condições de processamento. A condutividade elétrica do CeO_2 é predominantemente iônica, facilitada pelos íons oxigênio (O^{2-}) que se movem através da rede cristalina [70]. A dopagem com metais de transição, como gadolínio (Gd) ou samário (Sm), pode aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, melhorando a condutividade iônica e tornando o material adequado para aplicações em células de combustível de óxido sólido [67].

No CeO_2 , os principais portadores de carga são as vacâncias de oxigênio e os elétrons que surgem devido à redução parcial de Ce^{4+} para Ce^{3+} . A mobilidade dos portadores de carga pode ser aumentada pela dopagem, que cria mais vacâncias de oxigênio e facilita a

migração iônica [71]. Esta característica torna o CeO_2 um excelente material para aplicações que requerem alta mobilidade iônica, como em sensores de gás e catalisadores [39].

O CeO_2 é um material transparente no espectro visível, com uma largura de banda proibida (band gap) que varia entre 2,8 e 3,2 eV, dependendo da sua estequiometria e estrutura cristalina [72]. Além disso, o CeO_2 demonstra uma forte absorção na região do ultravioleta, o que pode ser explorado em aplicações solares [13].

O índice de refração do CeO_2 é relativamente alto, variando de 2,2 a 2,6 no espectro visível [73]. Este alto índice de refração, combinado com sua transparência óptica, torna o CeO_2 um material ideal para revestimentos antirreflexo e outras aplicações ópticas que requerem um controle preciso da interação luz-matéria. A manipulação do índice de refração pode ser conseguida através de variações na densidade do filme e na sua composição [74].

2.3 Camada transportadora de elétrons (ETL)

A camada ETL (*Eletron Transport Layer*) é um componente essencial nas PSCs, responsável por extrair elétrons dos materiais absorvedores de luz e transportá-los para o contato do eletrodo. A escolha adequada do material da camada ETL é crítica para maximizar a eficiência e estabilidade da célula solar [75].

Dentre os materiais mais utilizados para a camada ETL em PSCs, destacam-se o TiO_2 , ZnO , SnO_2 e NiO . O TiO_2 é o material mais comumente utilizado devido à sua alta condutividade e estabilidade química, como mencionado por Wang e Jiang (2021)[76]. Além disso, o TiO_2 promove a transferência de elétrons com maior eficiência em relação a outros óxidos metálicos. Segundo Mahapatra *et al.*(2022) [77], o TiO_2 apresenta uma eficiência de conversão de 25,0% em PSCs combinadas com outras camadas. Porém uma das dificuldades da utilização do TiO_2 é que em alguns processos necessitam de alta temperatura e processos de produção mais tecnológicos [78]. Por esses motivos, outros materiais têm sido estudados por suas vantagens em termos de eficiência e estabilidade. Por exemplo, [79] descobriram que o uso de SnO_2 como camada ETL pode melhorar a eficiência da célula solar em comparação com o uso de TiO_2 .

A escolha do SnO_2 como camada ETL se dá, principalmente, por sua alta condutividade eletrônica e capacidade de favorecer a transferência de carga entre a camada

de perovskita e o contato elétrico posterior [79]. Estudos têm mostrado que a utilização de camadas de SnO_2 com diferentes espessuras e processos de deposição pode influenciar a eficiência da célula de perovskita [43], [80].

Além disso, a combinação de diferentes materiais da camada ETL pode levar a melhores resultados. Pesquisadores, como Lee *et al.* (2022)[81], investigaram a eficiência de células solares de perovskita usando camadas ETL híbridas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ e descobriram que o uso desses materiais em conjunto pode melhorar a eficiência da célula solar.

O ZnO é outro material que tem sido utilizado como camada ETL em células de perovskita. Ele é considerado um material promissor devido às suas propriedades ópticas e elétricas, além de apresentar boa estabilidade em condições ambientais. De acordo com [82], o ZnO pode ser usado como camada ETL em células solares de perovskita, proporcionando uma eficiência de conversão de 16,43%.

O processo de deposição da camada ETL em células solares de perovskita é um fator crítico que afeta diretamente a eficiência da conversão de energia solar em eletricidade. Existem vários métodos de deposição de camada ETL, como a evaporação a vácuo, o *sputtering*, a deposição química a partir de solução, a deposição por *spin-coating*, entre outros [83]. Dentre esses métodos, um dos mais promissores é a deposição por *magnetron sputtering* com pulso em fonte DC (DC-PMS).

Estudos [84] recentes relatam que a deposição por DC-PMS produz camadas ETL com melhores propriedades elétricas e ópticas em comparação com outros métodos de deposição. Com a utilização de pulsos durante a deposição por DC-PMS há possibilidade de controle da frequência e tempo de largura de pulso utilizado na fonte, podendo manter o mesmo padrão de potência, mas com diferentes larguras de pulso. Um dos principais benefícios do DC-PMS é a capacidade de produzir camadas ETL altamente homogêneas com densidades de portadores de carga uniformes em toda a superfície. Além disso, a técnica também permite a deposição de camadas ETL mais finas e densas, reduzindo a resistência ôhmica e melhorando a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade.

O Nb_2O_5 é um material emergente utilizado como ETL em PSCs. Em comparação com outras ETLs amplamente utilizadas, como TiO_2 e SnO_2 , o Nb_2O_5 apresenta propriedades únicas que podem levar a um desempenho superior da célula. De acordo com um estudo realizado por Macco *et al.* (2018)[85], a camada de Nb_2O_5 apresentou um índice de refração

mais alto do que o TiO_2 e o SnO_2 , o que resulta em uma maior absorção de luz e, portanto, maior geração de corrente fotovoltaica. Além disso, a camada de Nb_2O_5 tem uma banda de condução mais alta em relação ao SnO_2 , o que reduz o efeito de recombinação de carga e, consequentemente, melhora a eficiência da célula.

Um estudo realizado por Shen *et al.* (2018)[86] investigou o efeito da espessura da camada de Nb_2O_5 na eficiência da PSC. Os resultados mostraram que a espessura ótima da camada de Nb_2O_5 era de cerca de 50 nm, o que levou a uma eficiência de conversão de energia de até 18,6%. Isso indica que a camada de Nb_2O_5 pode ser uma alternativa promissora às ETLs convencionais em células solares de perovskita.

Outra vantagem da camada de Nb_2O_5 é sua estabilidade térmica e química. De acordo com um estudo realizado por Zhao *et al.* (2019)[87], a camada de Nb_2O_5 apresentou uma boa estabilidade em altas temperaturas e em exposição ao ambiente atmosférico. Isso é importante porque a estabilidade de ETLs é um fator crítico para a durabilidade e confiabilidade de PSCs.

A camada de ETL sintetizada com CeO_x é considerada emergente em células solares de perovskita. Comparada com outras ETLs amplamente utilizadas, como TiO_2 , e o SnO_2 , o CeO_x apresenta vantagens em termos de desempenho e estabilidade. De acordo com um estudo realizado por Hossain *et al.* (2023)[75], a camada de CeO_x apresenta uma banda de condução mais alta em relação ao TiO_2 e ao ZnO_2 , o que pode melhorar a eficiência da célula. Além disso, a camada de CeO_x apresenta uma alta transmissão de luz e boa estabilidade em ambientes úmidos e corrosivos.

Outro estudo realizado por Pandey, Saini e Chaujar (2019)[88] investigou o efeito da espessura da camada de CeO_x na eficiência da célula solar de perovskita. Os resultados mostraram que a espessura ótima da camada de CeO_x era de cerca de 60 nm, o que levou a uma eficiência de conversão de energia de 18,6%. Por meio destes dados podemos verificar que a camada de CeO_x pode ser uma das alternativas de estudos para aplicação como ETLs em células solares de perovskita.

Entre as vantagens da camada de CeO_x destaca-se sua capacidade de melhorar a estabilidade da célula. Alguns estudos realizados por Soheil, Allahyar e Taheri (2023)[54] e Hu *et al.* (2018)[55] mostraram que a adição de uma camada de CeO_x à PSC melhorou a

resistência à umidade, à luz e à temperatura. Além disso, a camada de CeO_x também pode reduzir o efeito de recombinação de carga e melhorar a eficiência da célula.

Tanto a camada de CeO_x quanto a camada de Nb_2O_5 apresentam vantagens em relação às ETLs convencionais, como TiO_2 , SnO_2 e ZnO . A escolha entre as duas ETLs pode depender de fatores como eficiência, estabilidade e resistência à corrosão, além de outros parâmetros específicos do dispositivo. Mais estudos comparativos são necessários para melhor entender as diferenças entre as duas ETLs e seu desempenho em diferentes configurações de células solares de perovskita.

2.4 Camada transportadora de buracos (HTL)

As PSCs têm atraído muita atenção nos últimos anos devido à um possível alto desempenho de conversão fotovoltaica e baixo custo de produção (por cerca de US\$ 0,25 uma área de $0,09 \text{ m}^2$ sendo um décimo do preço da placa solar feita com silício [21]). Uma das estratégias mais promissoras para melhorar ainda mais a eficiência das PSCs é a utilização de camadas HTL (“*Hole Transport Layer*”) de alta qualidade. De acordo com Pan *et al.*(2021)[91], a camada HTL é responsável por transportar buracos (lacunas eletrônicas) gerados na camada de perovskita para o eletrodo de coleta de corrente, evitando assim a recombinação de portadores e maximizando a eficiência da célula.

Entre os materiais utilizados como camadas HTL em células de perovskita, destacam-se os materiais orgânicos, como o PEDOT:PSS, e os materiais inorgânicos, como o NiO (óxido de níquel) e o TiO_2 (dióxido de titânio). Segundo Liu *et al.*(2020)[92], os materiais orgânicos têm sido amplamente utilizados como camadas HTL devido às suas propriedades únicas, como a alta transparência óptica e a baixa rugosidade superficial.

Segundo Han *et al.*(2020)[93], um dos materiais mais promissores é o PEDOT:PSS, que apresenta alta condutividade elétrica, transparência e compatibilidade com a camada de perovskita. Além disso, o PEDOT:PSS pode ser facilmente processado por técnicas de deposição de camadas finas, como *spin-coating*, tornando-se uma opção viável para produção em larga escala [94], [95]. No entanto, a qualidade da camada HTL de PEDOT:PSS pode ser afetada por diversos fatores, como a acidez e a umidade do ambiente de processamento, fatores que ainda são um desafio para a aplicação em larga escala deste tipo

de camada. Por outro lado, o NiO tem sido objeto de diversos estudos recentes [57], [96], [97] devido às suas propriedades únicas e alta eficiência de conversão em PSCs.

O NiO apresenta alta estabilidade química e térmica, bem como uma alta condutividade elétrica e capacidade de formar uma interface eficiente com a camada de perovskita. Segundo Zhou *et al.*(2019)[98], o NiO tem se mostrado superior em relação ao PEDOT:PSS em termos de estabilidade e eficiência de conversão em PSCs. Em um estudo realizado por Xu *et al.*(2019)[99], a eficiência de conversão da PSC com NiO como camada HTL foi de 20,67 %, enquanto a célula com PEDOT:PSS apresentou uma eficiência de conversão de apenas 13,40%.

Segundo Chen *et al.*(2020)[100], a utilização de NiO como camada HTL combinada com outros materiais como QD (*quantum dots*) pode melhorar significativamente a estabilidade e a confiabilidade das células de perovskita, tornando-as mais adequadas para aplicações práticas.

A confecção da camada HTL é uma parte crítica nas células solares de perovskita, e sua produção utilizando técnicas de deposição é um fator importante para o desempenho e a estabilidade dessas células. Dentre as técnicas de deposição utilizadas para a produção da camada HTL, destaca-se a técnica de deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) [101], deposição de camada atômica [31] e a técnica de *spin-coating* [102]. No entanto, essas técnicas apresentam algumas limitações em relação à uniformidade e controle das propriedades da camada HTL.

Nesse contexto, a técnica de *Direct Current Pulsed Magnetron Sputtering* (DC-PMS) tem sido explorada como uma alternativa promissora para a produção de camadas HTL de alta qualidade em PSC. De acordo com Jouan *et al.*(2016)[103], a utilização de técnicas pulsadas como DC-PMS pode produzir camadas HTL com maior homogeneidade e menor rugosidade superficial em comparação com outras técnicas de deposição, o que contribui para melhorar as propriedades de transporte de carga da camada HTL.

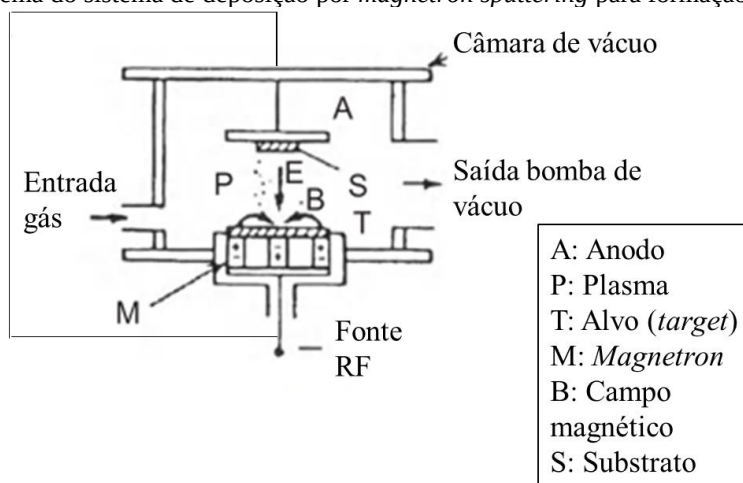
2.5 Magnetron Sputtering

A invenção da técnica de *magnetron sputtering* se deu em 1974, por Chapin, marcando uma nova era para a tecnologia de deposição de filmes finos. Atualmente é um dos

principais processos de deposição de filmes finos utilizados em tecnologias inovadoras, como janelas inteligentes, dispositivos de tela plana, sensores de gás e células solares [104]. O *magnetron* combina as vantagens de ser uma deposição econômica, fácil operação e a possibilidade de deposição de filmes em substratos plásticos sensíveis à temperatura.

Nessa técnica, ímãs são acoplados no catodo, promovendo a formação de um campo eletromagnético, próximo à região onde é formado o plasma. Neste campo os elétrons são confinados pela Força de Lorenz, maximizando a taxa de *sputtering* na superfície do alvo [104]. Na figura 2.5 é mostrado o esquema de funcionamento do sistema de deposição pela técnica de *magnetron sputtering*.

Figura 2.5 - Esquema do sistema de deposição por *magnetron sputtering* para formação de filme fino.



Fonte: Retirado de Oliveira,2020 [105].

No campo magnético do *magnetron* os elétrons formam uma corrente em forma de espiral na superfície do alvo, chamada de "pista de corrida" (do inglês, *race track*). Devido ao aprisionamento dos elétrons nesta área, a formação de íons aumenta, resultando na queda de tensão no alvo (menor impedância de plasma) e no aumento da taxa de deposição dos átomos do alvo na superfície do substrato. Quando ocorrem estas colisões os elétrons perdem velocidade, porém a força do campo elétrico os acelera novamente antes de atingirem o alvo, desta forma, os elétrons retornam para seu percurso em espiral.

A deposição por *magnetron sputtering* apresenta diversas vantagens, entre elas estão: deposição em praticamente qualquer substrato, filmes com a mesma densidade do alvo utilizado na deposição, boa aderência e baixas temperaturas de deposição (i.e temperatura

ambiente). No *sputtering* convencional ocorrem algumas perdas de ionização por conta de eventos como: espalhamento dos elétrons, recombinações químicas, colisões com os substratos, entre outras [106]. O aprimoramento da técnica de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* permite a utilização de diversos tipos de fonte de excitação do plasma, como por exemplo: RF, corrente contínua (DC), corrente contínua pulsada, radiofrequência pulsada, e a recentemente estudada, por impulso de alta potência (HIPIMS)[107].

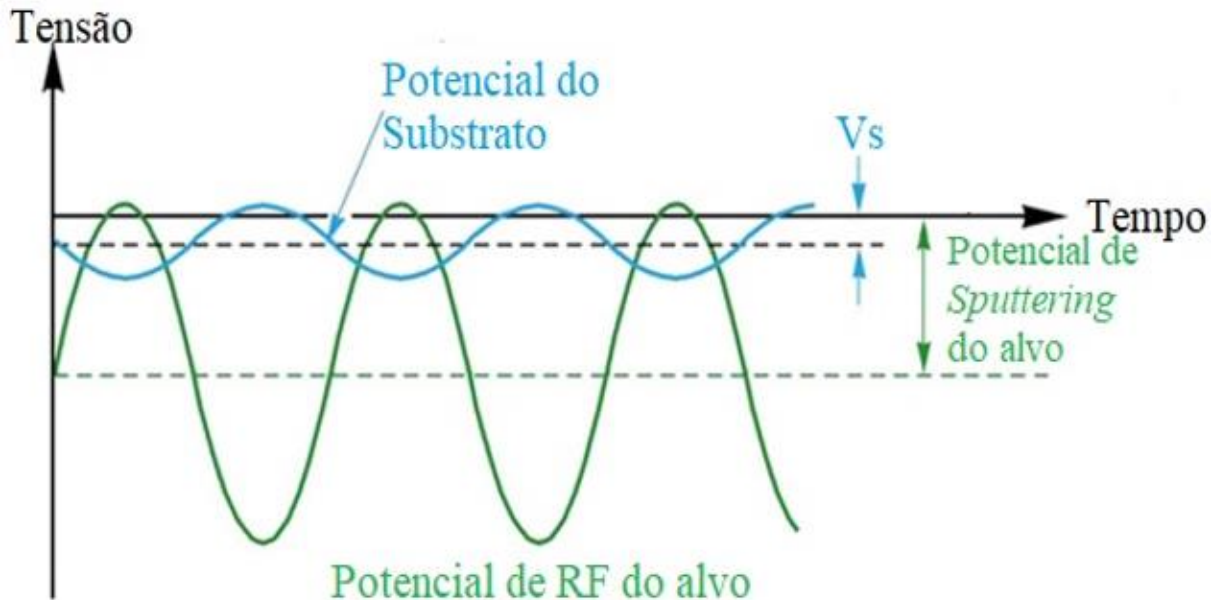
2.6 Magnetron Sputtering com fonte de Radio-Frequência (RF) e pulsada

A técnica de deposição por *magnetron sputtering* utilizando radiofrequência para excitação do plasma é proveniente da combinação da técnica de *magnetron sputtering* e *sputtering* com radiofrequência, unindo a eficiência da ionização e altas taxa de deposição do *sputtering*, com a fonte de corrente alternada, melhorando a eficiência da deposição com o aumento da energia fornecida pela fonte de radiofrequência. Para alvos não-condutores, esta técnica seria a única opção de deposição de filmes finos [107]. Considerando as rápidas oscilações do campo elétrico, a distribuição dos elétrons no sistema é modificada, onde os elétrons são acelerados e sofrem colisão antes da mudança da direção do campo elétrico, o que leva ao aumento da energia de ionização, sob pressão constante. Através deste mecanismo, a distribuição global de elétrons aumenta em energia e, portanto, a concentração de elétrons que têm energias acima do potencial de ionização do gás aumenta, diminuindo assim a impedância de descarga total [107].

Quando uma fonte de alta frequência (tipicamente de 13,56 MHz) é utilizada na geração da diferença de potencial entre os dois eletrodos, os elétrons de baixa energia respondem rapidamente à variação do campo elétrico, enquanto os íons são confinados inercialmente. Neste contexto, o tempo de transição iônica entre os eletrodos é menor do que o período de RF, carregando negativamente os eletrodos. Para que as cargas sejam neutralizadas durante o ciclo, a polarização da RF se altera com o intuito de que cada eletrodo seja positivo de maneira a atrair os elétrons e ânions. Geralmente as cargas respondem a uma média de tensão que equivalem a metade do potencial de pico a pico de RF aproximadamente [107]. Para sistemas alimentados por fonte de RF, geralmente o eletrodo (porta-amostra) é

maior que o outro alvo, e o eletrodo porta-amostra conectado eletricamente a todo o sistema. Na figura 2.6 é mostrada a representação esquemática do sinal gerado utilizando fonte de RF.

Figura 2.6 - Ilustração do sinal gerado durante a deposição de *magnetron sputtering* utilizando fonte de RF.



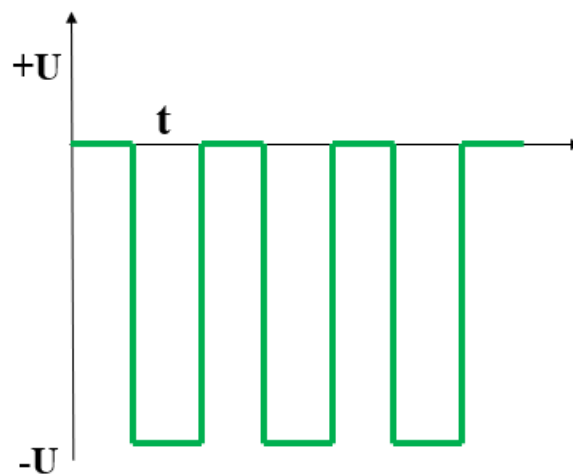
Fonte: Retirada de Oliveira,2020 [105] .

Entretanto esta técnica apresenta algumas desvantagens, tais como: custo elevado e baixa taxa de deposição; consequências do confinamento dos elétrons em uma armadilha eletromagnética [107]. Devido a alternância de polarização das fontes de RF, o confinamento dos elétrons intercala entre aberto e fechado, possibilitando que alguns elétrons escapem. Dessa forma, os elétrons são forçados a cruzarem as linhas do campo magnético, perdendo energia antes da colisão com o alvo, limitando a taxa de deposição dos filmes [107]. Portanto, mesmo esta técnica tendo diversas aplicações, existem certas restrições e aprimoramentos que devem ser feitos para aumentar a taxa de deposição e melhorar a confiabilidade do processo.

Uma das necessidades da utilização de fonte pulsada para o *magnetron sputtering* é que as fontes de RF tem um alto valor agregado [108]. A técnica de deposição utilizando fonte pulsada evita a formação de arcos durante a deposição e a frequência utilizada neste tipo de deposição é bem menor quando comparado à RF, geralmente na faixa de 1 a 100 kHz, dependendo da sua aplicação [104].

Para o *sputtering* pulsado, PMS, a tensão de descarga no plasma oscila entre uma tensão negativa alta e uma tensão positiva baixa. O meio-ciclo de tensão negativo é utilizado para realizar o *sputtering*, visto que os íons bombardeiam o cátodo. A tensão positiva baixa do meio-período é empregada na atração de elétrons, evitando o acúmulo de carga. Devido a maior mobilidade dos elétrons, o meio-ciclo positivo pode ser parcialmente curto se comparado com o tempo do ciclo total. Como pode ser observado na figura 2.7, a aplicação de um pulso retangular, sendo o arco notavelmente reduzido no pulso negativo, uma vez que muitos arcos são extintos durante o tempo de desligamento do pulso. Existem outros modos de aprimoramento da técnica de deposição pulsada, como a utilização de dois *magnetrons*, sendo muito utilizado para aplicação em ligas. A composição do filme pode ser praticamente controlada simplesmente através da seleção do fator de pulso [107], [109].

Figura 2.7 - Comportamento dos pulsos elétricos na técnica de *magnetron sputtering* com fonte pulsada, com um *magnetron*.



Fonte: Retirada de Oliveira, 2020 [105] .

Através deste processo é possível obter uma estabilidade do plasma por um tempo maior se comparado com deposições utilizando fontes DC e RF. A forma do pulso é um parâmetro importante para a descarga no *magnetron*. Geralmente as formas de tensão mais comuns na prática são senoidais ou retangulares, sendo que para altas frequências as ondas senoidais são mais vantajosas, pois apresentam relação com o casador de impedância e eficiência do gerador utilizado. Entretanto, a utilização do pulso quadrado permite o controle do fator de serviço do pulso (em inglês, *pulse duty factor*) e tempo de atraso, Este tipo de

pulso é mais utilizado em aplicações a baixas frequências (1 a 100 kHz) [109]. A tensão de polarização pulsada tem alcançado sucesso em revestimentos sensíveis à temperatura, como por exemplo, os substratos poliméricos, estes avanços são vistos na literatura [110]–[113].

No PMS a estabilidade do processo é substancialmente melhor para deposição de materiais que utilizam *sputtering* reativo, como o SiO_2 , Si_3N_4 ou TiO_2 , até em áreas maiores e com densidades de potência mais altas. Comparado com a técnica de pulverização catódica reativa, a deposição por *magnetron* com fonte pulsada tem a taxa de deposição de 2-5 vezes maior [104].

2.7 Direct Current Pulsed Magnetron Sputtering -DC-PMS

A deposição de filmes finos é uma técnica amplamente utilizada em diversas aplicações, como a indústria de semicondutores [114], sensores[115] e biomédica[116]. A fim de obter filmes com propriedades aprimoradas, várias técnicas avançadas de deposição têm sido desenvolvidas, incluindo a deposição assistida por plasma. Um dos métodos emergentes nessa área é o DC-PMS, que tem atraído considerável atenção devido ao seu alto potencial para a obtenção de filmes com características únicas. Conforme citado por Kaminski *et al.*(2016)[117], DC-PMS é uma técnica avançada de deposição de filmes finos que utiliza pulsos em *magnetron sputtering* para gerar um plasma com maior eficiência de ionização e não termalizado (utilizando baixa temperatura). Além disso, estudos relatam [117]–[119] que o DC-PMS pode oferecer maior taxa de deposição e melhor qualidade de filme em comparação com as técnicas convencionais de *sputtering*. Portanto, o DC-PMS apresenta uma promissora abordagem para a deposição de filmes finos com propriedades avançadas.

Uma das principais vantagens do DC-PMS em comparação com outras técnicas de deposição de filmes finos é a alta densidade de íons gerada durante os pulsos diminuindo assim a possibilidade de imperfeições nos filmes. Isso resulta em uma alta taxa de deposição e na formação de filmes densos e aderentes. Por outro lado, a deposição PVD (PVD-*Physical Vapor Deposition*) convencional, como a técnica de *sputtering* DC convencional, pode resultar em filmes com menor densidade de corrente de íons e, conseqüentemente, menor taxa de deposição e qualidade do filme em comparação com o DC-PMS [117], [118].

Outra vantagem do DC-PMS é a sua capacidade de sintetizar filmes com composições químicas e estruturas controladas, devido à alta densidade de íons no plasma. Essa característica é especialmente relevante em aplicações que requerem filmes com propriedades específicas, como a engenharia de materiais com propriedades magnéticas, ópticas ou elétricas sob medida [120]. Por outro lado, técnicas de CVD, embora sejam amplamente utilizadas para a deposição de filmes finos, podem ter limitações na obtenção de filmes com composições químicas e estruturas, devido à complexidade dos processos químicos envolvidos [121].

O uso do DC-PMS demonstrou ser uma técnica promissora na confecção de camadas de células de perovskita, devido à sua alta eficiência e capacidade de controle sobre a deposição do material. Segundo estudos recentes, a utilização de DC-PMS tem demonstrado melhorias significativas na qualidade de filmes ETL com TiO_2 , melhorando a eficiência de conversão do sistema da perovskita, o que resulta em um desempenho aprimorado das PSCs em termos de eficiência e estabilidade [84]. Portanto, diante do exposto a utilização do DC-PMS é uma abordagem importante para a fabricação de camadas de células de perovskita com alta qualidade e desempenhos aprimorados.

No entanto, apesar dos benefícios potenciais do DC-PMS, ainda há desafios a serem enfrentados na compreensão detalhada dos mecanismos de deposição e nas condições ideais de operação. Além disso, a influência dos parâmetros de operação, como a potência utilizada, largura de pulso, frequência de pulso, tensão/corrente, entre outras características podem ser investigadas nos filmes depositados por DC-PMS.

3

EXPERIMENTAL

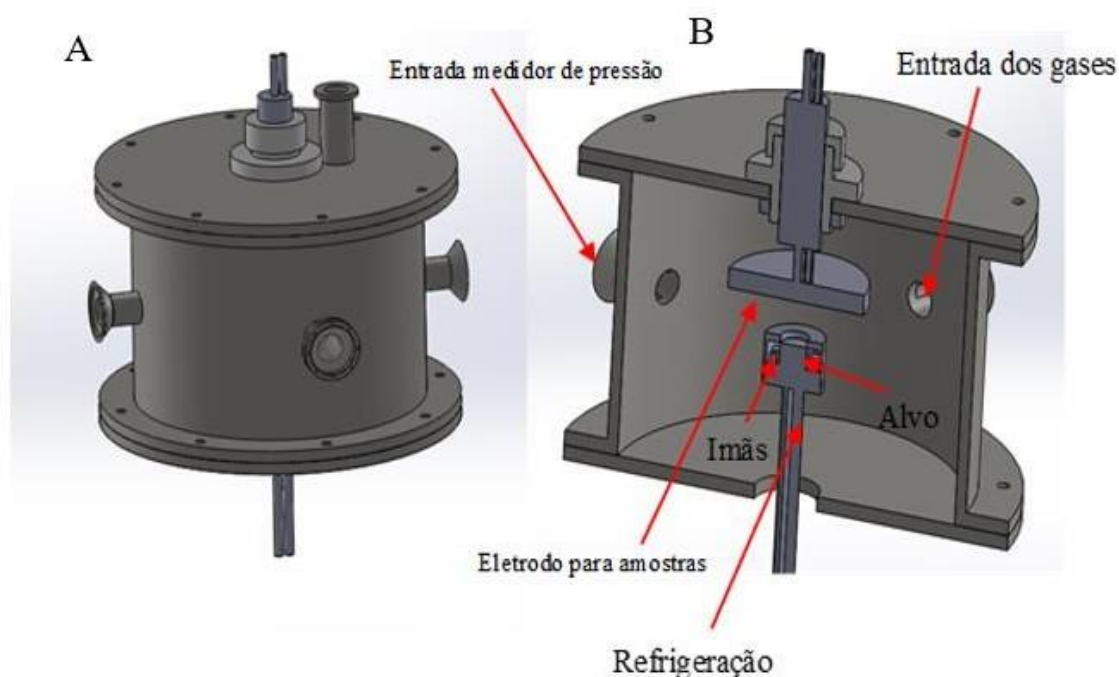
Neste capítulo são relatados os métodos de deposição dos filmes das camadas ETLs e HTL pela técnica de DC-PMS e *magnetron sputtering*, além de detalhes técnicos do aparato experimental (fontes, gases, alvos e medidor de pressão). O procedimento de preparação de substrato para as deposições foi o mesmo para ambas as camadas, porém a síntese das camadas foi dividida em camadas ETL e HTL. Além das técnicas de deposição e preparação dos substratos, as técnicas de caracterização utilizadas nos filmes são explicadas sucintamente de acordo com a forma como foram realizadas nas amostras.

3.1 Aparato experimental

No desenvolvimento dos filmes tanto para camada ETL quanto para HTL foi utilizado um reator cilíndrico, de aço inoxidável AISI 304, com 200 mm de diâmetro por 200 mm de altura, conforme apresentado na figura 3.1. Internamente, o reator é constituído de dois eletrodos paralelos de formato circular, sendo o eletrodo superior o porta-amostras (de 75 mm de diâmetro) e o eletrodo inferior o porta-alvo (100 mm de diâmetro). Os eletrodos são separados por uma distância ajustável, variando de 35, 40 e 50 mm. Para aumentar a eficiência de bombardeamento e o confinamento do plasma foi utilizado um conjunto de ímãs de neodímio (Nd) com formato circular, acoplado no eletrodo inferior junto ao alvo. Para

evitar as defasagens das propriedades magnéticas, os ímãs de Nd foram refrigerados com água corrente, por um sistema de refrigeração como mostrado na figura 3.1 b).

Figura 3.1– Representação esquemática do reator empregado na deposição dos filmes. a) Visão externa da câmara (b) corte transversal da câmara com detalhamento dos componentes.



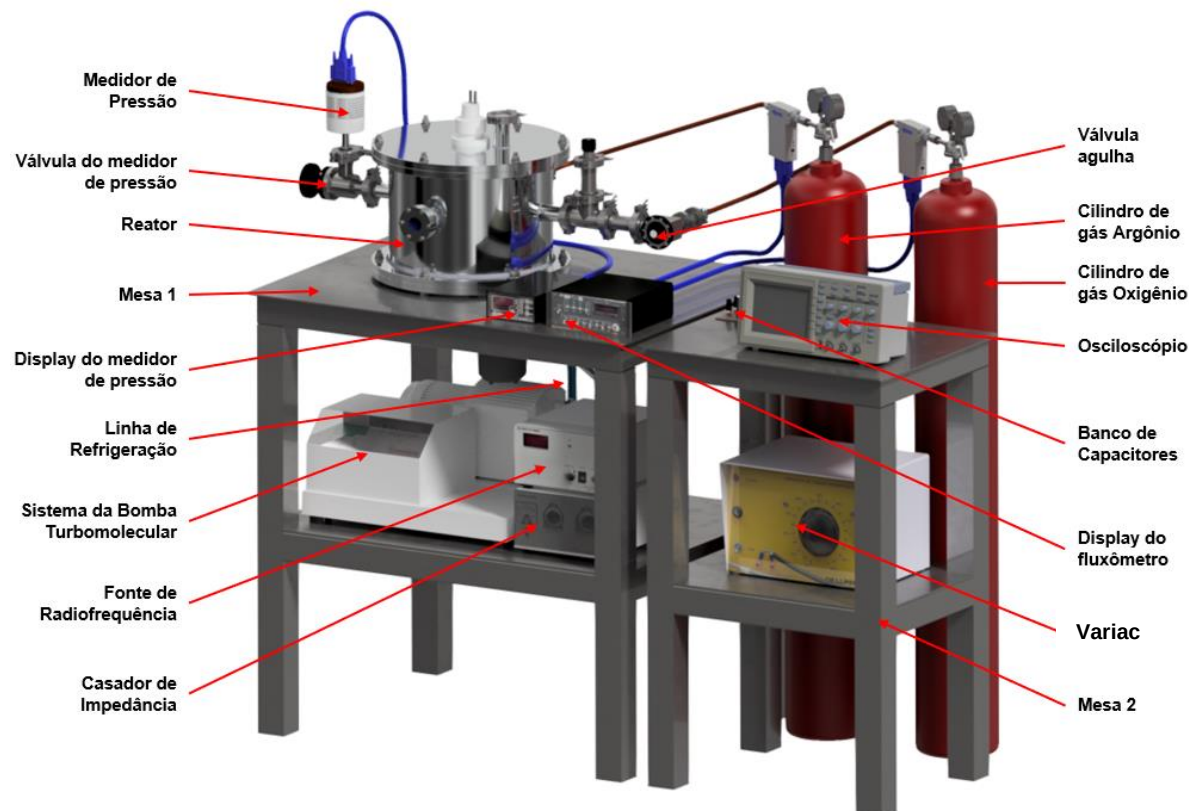
Fonte: Oliveira, L. P. G. 2020 [105].

O reator foi evacuado com o auxílio de uma bomba mecânica de palhetas rotativas (Leybold D25B), com uma bomba de diafragma acoplada a uma bomba turbo molecular e a pressão dentro da câmara foi monitorada por um sensor de membrana capacitiva (Edwards Barocel 600) e exibida no display de um controlador (Edwards Active Gauge). A inserção do gás foi controlada por fluxômetro de massa (MKS1179A) ajustando o fluxo de acordo com a pressão desejada e controlando a pressão dos gases pelo sensor de membrana capacitiva.

Para a excitação do plasma foram empregadas duas fontes, sendo uma geradora de radiofrequência (13,56 MHz) Tokyo Hy-Power modelo RF-300, acoplada a um casador de impedância Tokyo Hy-Power MB-300, com o intuito de otimizar o fluxo de energia entre fonte e descarga de plasma. A outra fonte utilizada foi uma fonte que trabalha com pulsos

em diferentes larguras (tempo do pulso em microssegundos). O sistema utilizado neste trabalho pode ser observado na figura 3.2.

Figura 3.2 - Sistema utilizado para deposição dos filmes.



Fonte: Retirado de Galindo, 2023 [122].

3.2 Limpeza dos substratos

Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de vidro de microscopia da marca Precision nas dimensões de 26 x 76 mm e 1 mm de espessura e wafers de quartzo BOROFLOAT® 33 com diâmetro de 3" e 0,5 mm de espessura. Posteriormente, as lâminas de vidro foram cortadas com lâmina para corte de vidro nas dimensões de 10 mm x 26 mm, o quartzo foi cortado com comprimento maior que 30 mm e largura não uniforme por todo o substrato. Essas dimensões foram escolhidas para serem inseridas na câmara de maneira a ficarem no centro do eletrodo superior durante a deposição e de maneira compatível com as técnicas de caracterização que foram utilizadas.

Os substratos foram limpos por um processo de limpeza sistemático já mencionado em outros estudos do grupo [123]–[125], sendo lavados com detergente e com o auxílio de uma esponja de cozinha. Esta etapa foi realizada para remoção de alguns componentes orgânicos presentes nos substratos. Posteriormente foram enxaguados em água corrente e depois colocados em banho de ultrassom em um béquer com água deionizada por 480 segundos. Após esta etapa os substratos foram inseridos em outro béquer com álcool isopropílico e passaram pelo ultrassom por mais 480 segundos. Na etapa final os substratos foram secos com auxílio de um soprador térmico em baixa temperatura. Após estas etapas de limpeza os substratos foram guardados em placas de Petri higienizadas e recobertas com papel toalha de folha dupla.

3.3 Síntese dos filmes

Para facilitar o entendimento das diferenças e quantidades de amostras produzidas, nesse capítulo temos a tabela 1, que relaciona o tipo de filme, o material usado para a síntese e qual parâmetro foi avaliado naquela série de filmes produzidos.

Tabela 1. Tabela geral de relação de amostras produzidas em relação ao parâmetro de avaliação.

Filmes	Material	Variável	Condição	Nomenclatura
ETL	Nb ₂ O ₅	Largura de pulso e tempo de deposição	170 μ s (45 min)	P.1
ETL	Nb ₂ O ₅	Largura de pulso e tempo de deposição	250 μ s (30 min)	P.2
ETL	Nb ₂ O ₅	Largura de pulso e tempo de deposição	330 μ s (22 min)	P.3
ETL	Nb ₂ O ₅	Largura de pulso e tempo de deposição	410 μ s (15 min)	P.4
ETL	Nb ₂ O ₅	Largura de pulso e tempo de deposição	600 μ s (8 min)	P.5
ETL	Nb ₂ O ₅	Proporção de oxigênio na deposição	0,25 mTorr	O.1
ETL	Nb ₂ O ₅	Proporção de oxigênio na deposição	0,5 mTorr	O.2
ETL	Nb ₂ O ₅	Proporção de oxigênio na deposição	1 mTorr	O.3
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma RF e potência	50W	RF.1

ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma RF e potência	75W	RF.2
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma RF e potência	100W	RF.3
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma RF e potência	125W	RF.4
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	7W	PL.1
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	10W	PL.2
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	16W	PL.3
ETL	Nb ₂ O ₅	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	20W	PL.4
ETL	CeO _x	Variação no tempo de deposição	20 min	C.1
ETL	CeO _x	Variação no tempo de deposição	60 min	C.2
ETL	CeO _x	Variação no tempo de deposição	150 min	C.3
ETL	CeO _x	Variação na pressão de Argônio	5 mTorr	CP1
ETL	CeO _x	Variação na pressão de Argônio	7 mTorr	CP2
ETL	CeO _x	Variação na pressão de Argônio	10 mTorr	CP3
ETL	CeO _x	Variação na pressão de Argônio	12 mTorr	CP4
ETL	CeO _x	Variação na pressão de Argônio	25 mTorr	CP5
ETL	CeO _x	Variação do tempo em relação com a potência.	50W/180 min	CPot1
ETL	CeO _x	Variação do tempo em relação com a potência.	100W/150 min	CPot2
ETL	CeO _x	Variação do tempo em relação com a potência.	150W/120 min	CPot3
ETL	CeO _x	Variação do tempo em relação com a potência.	200W/ 90 min	CPot4
HTL	NiO _x	Largura de pulso e tensão da fonte	50 µs	PN.1
HTL	NiO _x	Largura de pulso e tensão da fonte	60 µs	PN.2
HTL	NiO _x	Largura de pulso e tensão da fonte	110 µs	PN.3
HTL	NiO _x	Largura de pulso e tensão da fonte	150 µs	PN.4
HTL	NiO _x	Largura de pulso e tensão da fonte	250 µs	PN.5
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma RF e potência	50W	NRF.1

HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma RF e potência	75W	NRF.2
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma RF e potência	100W	NRF.3
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma RF e potência	125W	NRF.4
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	8W	NPL.1
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	14W	NPL.2
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	18W	NPL.3
HTL	NiO _x	Fonte de excitação do plasma pulsada e potência	23W	NPL.4

Fonte: Autor.

3.3.1 Filmes da camada ETL de Nb₂O₅

A configuração de fixação dos substratos no reator foi igual para todas as amostras, sendo as amostras posicionadas no eletrodo superior do reator e fixadas com fita Kapton para posterior medida de espessura. A câmara foi evacuada até atingir a pressão de base ($\sim 1.10^{-5}$ Torr) com uma bomba de diafragma acoplada a uma bomba turbo molecular e a pressão total do sistema com os gases utilizados foi variada de acordo com a série desejada. Na síntese da primeira série os gases utilizados foram: 2 mTorr de argônio e 1 mTorr de oxigênio, os quais foram mantidos para todos os filmes, assim como a distância entre alvo e substrato, que foi fixada em 5 cm. Para esta série, a largura do tempo de pulso da fonte foi variada junto com o tempo da deposição. A partir de medidas de corrente e de tensão da fonte pulsada com o valor da variação da largura do pulso foi possível manter uma variação próxima do potencial do plasma aplicado. As nomenclaturas utilizadas para as amostras estão representadas na tabela 1, sendo que as letras P nas nomenclaturas foram referentes ao pulso que foi variado durante a síntese e o numeral equivalente a ordem de síntese.

A fonte de excitação do plasma utilizada foi uma fonte amplificadora de potência AC (corrente alternada pulsada) onde é possível controlar o tempo (em microssegundos) da largura de pulso, porém mantivemos a frequência em 1 kHz. A fonte no sistema foi conectada ao eletrodo inferior onde se encontra o alvo e as amostras ficaram em potencial flutuante. O tempo de deposição foi variado juntamente com o pulso para que as amostras pudessem

produzir filmes com características de espessura de valores próximos. O alvo utilizado foi um alvo de nióbio metálico com composição de 99,9% de pureza fornecido por CBMM com diâmetro de 3” e espessura de 3 mm.

Foi realizada uma segunda série de experimentos para avaliação do efeito da variação da proporção de oxigênio sobre os filmes. A fonte e o alvo utilizados nessa série foram os mesmos da série anterior, assim como a distância entre a amostra e o alvo. Para a síntese dessa segunda série de amostras a pressão total dos gases foi mantida em 3 mTorr, porém variou-se a proporção de argônio/oxigênio na atmosfera geradora do plasma.

Para a terceira série de amostras foram variadas a fonte de excitação do plasma, sendo as quatro primeiras amostras com fonte de RF, com potência de 50 W, 75 W, 100 W e 125 W, para as quatro últimas amostras dessa série foi utilizado a fonte pulsada, com potência de 7 W, 10 W, 16 W e 20 W. Nesta terceira série de filmes os seguintes parâmetros foram fixos: o tempo de deposição foi de 30 minutos, a distância do alvo para a amostra em 5 cm e a pressão total dos gases em 10 mTorr (5 mTorr Ar+ 5 mTorr O₂).

3.3.2 Filmes da camada ETL de CeO_x

Na deposição de filmes como camada ETL de CeO_x foram utilizadas as configurações de filmes RF *magnetron sputtering*, como já mencionada em outros estudos [105], [125]. O sistema utilizado é parecido com o da figura 3.2, porém sem a utilização da fonte pulsada e osciloscópio, somente a fonte de rádio frequência (13,56 MHz) Tokyo Hy-Power modelo RF-300, acoplada a um casador de impedância Tokyo Hy-Power MB-300. Os substratos utilizados foram quartzo e vidro, ambos fixados na tampa superior do reator por meio da fita Kapton para formação de degrau. A distância utilizada entre as amostras e o alvo foi fixa em 5 cm. Para esse estudo confeccionou-se um alvo por meio da aplicação de 12 g de pó de óxido de cério e, aproximadamente, 10 ml de álcool isopropílico (não se utilizou mais pois demoraria para baixar a pressão do sistema e menores quantidades não foram suficientes). A mistura foi feita de forma a transformar o pó de CeO_x em uma pasta, a qual pode ser mais facilmente aplicada na posição do alvo do reator, além de impedir o desprendimento de pó após a deposição. O alvo obtido está mostrado na figura 3.3.

Figura 3.3 - Alvo confeccionado com pó de cério diluído em álcool isopropílico.



Fonte: Autor.

Neste estudo o gás utilizado durante a deposição foi somente argônio, variando-se sua proporção na segunda série de deposições. Para a primeira série de amostras os parâmetros utilizados foram: 100 W de potência de excitação do plasma, 10 mTorr de argônio, e o tempo foi variado para cada amostra. As amostras receberam nomenclaturas para uma melhor compreensão e separação dos resultados. A letra C é referente ao material usado como alvo sendo o cério e o numeral que segue junto a letra é referente a ordem de confecção dos filmes. A nomenclatura escolhida para cada amostra foi feita considerando o tempo de deposição, sendo assim, C.1 (20 minutos), C.2 (60 minutos) e C.3 (150 minutos). Esses parâmetros foram utilizados para um estudo de como seria o comportamento do alvo sintetizado e a formação dos filmes.

Em relação a segunda série de amostras foram mantidos o tempo de deposição do filme em 60 minutos e a potência de excitação do plasma em 200 W. Variou-se a proporção de argônio na câmara durante a deposição, desta forma as amostras foram separadas pela pressão total de argônio presente na câmara. A nomenclatura usada nesta separação foi feita da seguinte forma: CP1 (5 mTorr), CP2 (7 mTorr), CP3 (10 mTorr), CP4 (12 mTorr) e CP5 (25 mTorr). As nomenclaturas foram escolhidas dessa forma, referente a letra C por conta do cério, a letra P sendo em relação a proporção de argônio que foi variado e o numeral faz referência a ordem de síntese dos filmes.

Foi produzida uma terceira série de filmes para avaliarmos o efeito da potência de excitação do plasma em relação com o tempo de deposição. O tempo foi variado para manter

valores de espessura próxima dos filmes. Esta série foi realizada para comprovação das propriedades elétricas dos filmes. As potências utilizadas nessa série foram: 200 W, 150 W, 100 W e 50 W, além da variação do tempo em: 90 minutos, 120 minutos, 150 minutos e 180 minutos respectivamente. As informações de todas as amostras de cério podem ser observadas na tabela 1.

3.3.3 Filmes da camada HTL de NiO_x

Para a síntese dos filmes como camada HTL de NiO_x , foi utilizado o sistema da figura 3.2 de o reator foi evacuado até atingir a pressão de base ($\sim 1.10^{-5}$ Torr) com ajuda da bomba de diafragma acoplada a bomba turbo molecular e a pressão total do sistema foi mantida em 4 mTorr (pressão de fundo + 2 mTorr de argônio + pressão do gás de oxigênio). A fonte de excitação do plasma foi a fonte amplificadora de potência AC (corrente alternada pulsada) onde controlou-se o tempo (em microssegundos) da largura de pulso, mantendo a frequência em 1 kHz e a fonte conectada ao eletrodo inferior, onde se encontrava o alvo, sendo que as amostras ficaram em potencial flutuante. As amostras foram divididas e nomeadas de acordo com a largura de pulso. A nomenclatura PN escolhida significa pulso e níquel e o numeral representa a ordem de confecção dos filmes. Para essa síntese temos: PN.1 (50 μs), PN.2 (60 μs), PN.3 (110 μs), PN.4 (150 μs) e PN.5 (250 μs). O tempo de deposição dos filmes foi fixo em 12 minutos e a tensão utilizada na fonte de excitação do plasma foi de -604 V.

O alvo utilizado durante a síntese dos filmes foi uma folha de níquel metálico com pureza de 99,99% nas dimensões de 0,1 mm de espessura x diâmetro de 100 mm, colocada sobre o alvo metálico de óxido de zinco dopado com 1% de alumínio. Os substratos utilizados nessa série foram os de quartzo e de vidro cortados conforme mencionado no procedimento de limpeza de substratos.

Os filmes produzidos na segunda série de filmes de NiO_x foram sintetizados com fonte de RF para excitação do plasma, com uma variação no valor de potência utilizada sendo: 50 W, 75 W, 100 W e 125 W. A pressão total dos gases foi mantida em 10 mTorr (5 mTorr Ar + 5 mTorr O_2), tempo fixo de 10 minutos e a distância de 5 cm entre alvo e amostra. Para esses filmes o reator utilizado foi como o da figura 3.2, mas com a utilização de uma

bomba mecânica de palhetas rotativas e um alvo de níquel metálico com 3 mm de espessura e 3” de diâmetro. A nomenclatura utilizada para essas amostras foi NRF, sendo o N referente ao filme de NiO_x , o RF fazendo referência a fonte de excitação do plasma e o numeral a ordem de síntese dos filmes.

A terceira série de filmes de NiO_x foi produzida por fonte amplificadora de potência AC (corrente alternada pulsada) onde controlou-se a potência média do plasma fixando o tempo da largura do pulso em 100 μs , assim como o tempo de 10 minutos de deposição e a pressão total dos gases em 10 mTorr (5 mTorr $\text{Ar} + 5$ mTorr O_2). As potências médias utilizadas na síntese desses filmes foram: 8 W, 14 W, 18 W e 23 W. O reator e o esquema de deposição foi o mesmo da segunda série de amostras, porém com utilização de fonte pulsada para excitação do plasma. A nomenclatura utilizada para separação dessas amostras foi NPL, sendo N para níquel, PL referente a fonte pulsada e os numerais sendo a ordem de síntese dos filmes.

3.4 Caracterizações dos filmes

3.4.1 Espessura

A espessura dos filmes (t) depositados foi obtida pela técnica de perfilometria. Para a medida de espessura, o método de degrau foi aplicado, com o auxílio de uma fita Kapton. Neste procedimento um pedaço de fita é colocado sobre o substrato, de modo a agir como máscara, cobrindo parcialmente a amostra. Após a deposição do filme, a máscara é retirada e a diferença de altura da parte não tratada em relação à tratada aponta a espessura do revestimento depositado. Para a medida de espessura foi utilizado um perfilômetro Veeco Dektak 150, instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba.

3.4.2 Morfologia e Composição Química

Os filmes tiveram sua morfologia superficial analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), no modo de elétrons secundários, utilizando ampliações de 250x, 500x e 950x, diâmetro do feixe de 6 nm, distância de trabalho de 10 mm e tensão de 3 kV e 5 kV.

A composição química das amostras foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando um detector de raios-X característicos (X Dry SD Hyper EX-94410T1L11) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura que foi utilizado para obtenção da morfologia superficial dos filmes. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL JSM610LA pertencente ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba (LaPTec).

3.4.3 Estrutura Cristalina

Para avaliação da cristalinidade dos filmes foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). Através dessa técnica, foi possível identificar a estrutura cristalina dos filmes, orientação cristalina e o tamanho médio dos grãos. Estas propriedades foram avaliadas por meio de um difratômetro Panalytical X'Pert Powder XRD-6000, utilizando como fonte de raios-X as emissões $K\alpha$ do Cu, com passo de 0,02 ($^{\circ}$) por 6 segundos, numa varredura de 20 a 80 $^{\circ}$ para os filmes de NiO_x e com passo de 0,02 ($^{\circ}$) por 6 segundos, numa varredura de 20 a 60 $^{\circ}$ para os filmes de Nb_2O_5 . Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba (LaPTec).

3.4.4 Propriedades Ópticas

Para a averiguar as propriedades ópticas dos filmes foi empregada a técnica de espectroscopia óptica. Esta técnica teve por objetivo investigar a porcentagem de luz que atravessa as amostras de filmes óxidos na faixa do Uv-Visível (Uv-Vis). Foi possível analisar as propriedades de transmitância, refletância e absorbância dos filmes, bem como do substrato utilizado, em função do comprimento de onda. Para realizar estas medidas utilizou-

se um espectrofotômetro Lambda 750 da Perkin Elmer (faixa de 190 a 3300 nm), pertencente ao Laptec. O cálculo de índice refração foi realizado empregando-se o PUMA (software da USP), seguindo o padrão utilizado na literatura [126]. O software forneceu o coeficiente de extinção k e o índice de refração n dos filmes que possuíam franjas de interferência.

3.4.5 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato (θ) foram realizadas pelo goniômetro Kruss modelo DSA25. Neste equipamento as amostras são dispostas em uma mesa com seringas onde podem ser inseridos líquidos para despejar gotas em cima da superfície da amostra, para avaliação da formação de um ângulo entre a superfície da amostra e da gota despejada. Para essa análise foram realizadas medidas de 5 em 5 minutos até 15 minutos. O equipamento está instalado no Laboratório de interface e filmes semicondutores (LIFS) da UNESP de Sorocaba.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram analisados três tipos de filmes óxidos metálicos sendo dois deles para aplicação de camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*, ETL) e um para camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer*, HTL), todos visando aplicação em células do tipo perovskita (PSC). Para os filmes usados como ETL, foram investigados variação dos parâmetros utilizados nas formações dos filmes com o uso do alvo metálico de nióbio para a produção de filmes de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Para esta série de experimentos, 5 parâmetros foram analisados, sendo eles: a largura do pulso da fonte de excitação do plasma, a proporção de oxigênio presente na atmosfera do plasma durante a deposição do filme, o comportamento do melhor resultado em um sistema de bicamada, sendo depositado sobre um filme de óxido de zinco dopado de alumínio (*Aluminum Zinc Oxide*, AZO), variação na potência de excitação do plasma com fonte RF e variação na potência de excitação do plasma com fonte pulsada. Outro filme estudado para aplicação de camada ETL é o óxido de cério (CeO_x). Para esses filmes foram investigados o tempo de deposição na primeira série, a variação da pressão total dos gases na segunda série, e na terceira série variação da potência de excitação do plasma e tempo de deposição. O filme para possível utilização como camada transportadora de buracos (HTL) é o filme de óxido de níquel (NiO_x). Nesse caso foram variados o tempo de largura do pulso da fonte de

excitação do plasma juntamente com a tensão da fonte para a primeira série, na segunda série foi-se alterada a configuração de deposição utilizando uma fonte de RF como mencionado no capítulo anterior e para a terceira série de amostras utilizou-se novamente a fonte pulsada para excitação do plasma, porém avaliando o efeito da potência para uma possível comparação da fonte RF com a pulsada.

4.1. Óxido de Níquel (NiO_x)

Os filmes finos de óxido de níquel neste estudo foram produzidos por DC-PMS e RF, com finalidade de aplicação como camada transportadora de buracos (*HTL- Hole Transport Layer*). Esta seção apresenta primeiramente os resultados da série de amostras onde estudaram-se os efeitos da variação do pulso da fonte de deposição por DC-PMS, pois esta variação permite avaliar a eficiência de ionização do plasma, além de permitir um possível aumento na taxa de deposição em relação ao *magnetron sputtering* e modificações na estrutura do material depositado. Na segunda parte temos o efeito da troca da fonte de excitação do plasma para RF, variando assim a potência utilizada no plasma. E na última subsecção foram sintetizados filmes com DC-PMS controlando a potência média aplicada pela fonte no plasma.

4.1.1 Variação do pulso

Para a síntese dos filmes de NiO_x da série de variação do pulso, manteve-se constante a distância do alvo para o substrato em 5 cm e o tempo de deposição em 12 minutos, enquanto a potência variou de 7,5W a 8,4W de acordo com a largura do tempo de pulso para estabilização do plasma, desta forma podemos manter valores próximos de potência no plasma. A pressão total de trabalho (pressão de fundo + pressão do gás de argônio + pressão do gás de oxigênio) foi mantida em 4 mTorr para todos os filmes, porém a proporção de oxigênio foi variada em relação a proporção de argônio. As amostras foram divididas e nomeadas de acordo com a largura de pulso. A nomenclatura PN significa pulso e níquel e o numeral representa a ordem de confecção dos filmes. Na tabela 2 são mostradas as

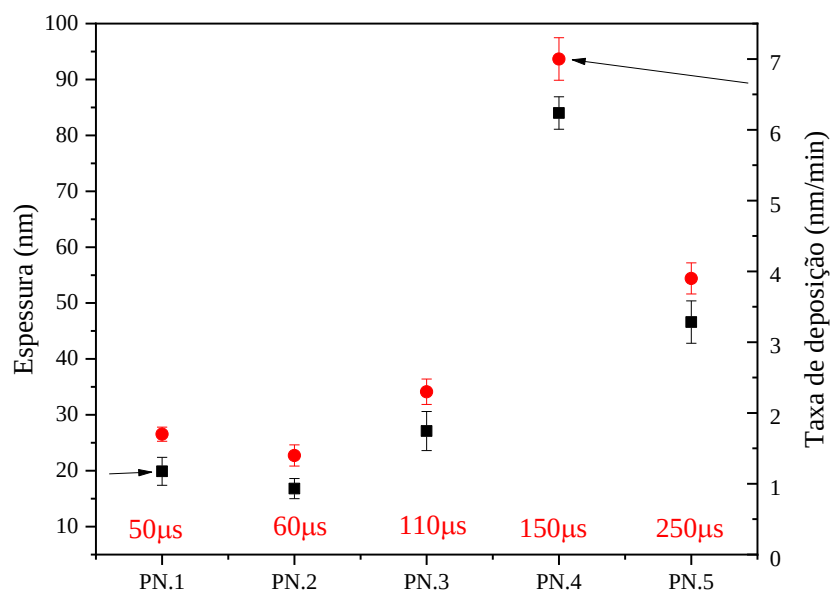
nomenclaturas e largura de pulso/tensão, na figura 4.1 temos a espessura e taxa de deposição para cada amostra.

Tabela 2: Informações das amostras da série de níquel com variação na largura do pulso.

Nomenclatura das amostras	Pulso (μs)	Potência (W)
PN.1	50	8
PN.2	60	8
PN.3	110	7,5
PN.4	150	7,7
PN.5	250	8,4

Fonte: Autor.

Figura 4.1- Espessura e taxa de deposição dos filmes separados pela largura do pulso em ordem crescente.



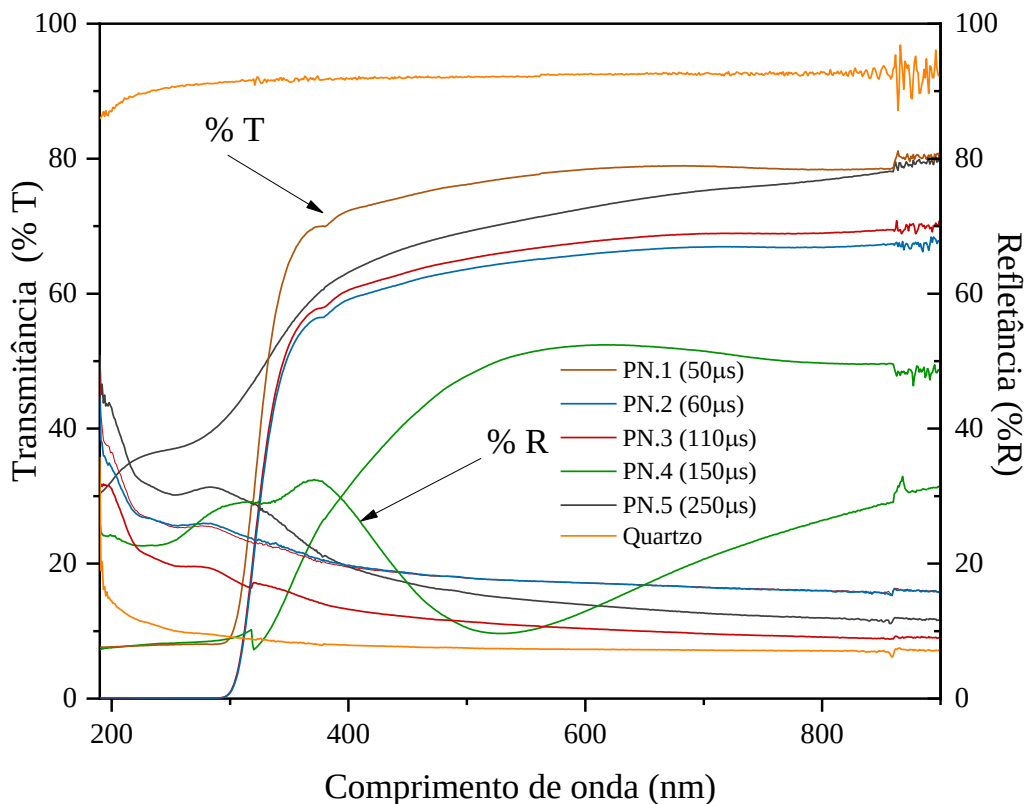
Fonte: Autor.

Com o intuito de avaliar a formação e o crescimento dos filmes foram feitas medidas de espessura nos mesmos. Os resultados estão representados na figura 4.1. É possível observar que conforme aumenta-se a largura do pulso, aumenta-se a espessuras dos filmes, porém o filme PN.4 não tem a maior largura de pulso, mas tem a maior espessura e maior taxa de deposição. Com o aumento da largura de pulso também houve aumento da tensão, acredita-se que pode ter aumentado a potência do plasma, conforme observados em outros

estudos da literatura [127], quando a potência no plasma aumenta, a energia do plasma gera quantidades significativas de espécies reativas, que podem levar a uma espessura maior. Todos os filmes apresentaram uma espessura menor que 100 nm. De acordo com a literatura, para filmes utilizados como HTL normalmente tem-se uma espessura que pode variar de 10 a 100 nm [103], [128], sendo que este valor depende da técnica de deposição usada para síntese dos filmes. Sendo assim, quando se considera apenas a espessura, todos os filmes poderiam ser empregados como HTL. Contudo, para aplicações industriais, maiores taxa de deposição são desejadas, de modo que a amostra depositada com a condição PN.4 se destaca dentre as demais devido à maior taxa de deposição, de 7,0 nm/min. Comparando essa taxa de deposição com a obtida pela literatura por um modo de deposição parecido [96], [129], os valores observados foram em torno de 2,4 nm/min para as taxas mais altas, enquanto a amostra PN.4 apresentou mais que o dobro desse valor.

A espessura dos filmes pode influenciar em suas propriedades de transmitância óptica, sendo que espessuras maiores podem resultar em maior absorção da luz incidente. Para análise das propriedades ópticas dos filmes foram feitas medidas de transmitância e refletância, sendo que os resultados estão na figura 4.2. Os filmes PN.5 e PN.1 foram os que apresentaram os maiores valores de transmitância média na região do visível, com 71% e 77% de transmitância, respectivamente. Além disso, os filmes depositados nestas condições apresentaram somente duas franjas de interferência na refletância, o que representa pouca interação do feixe incidente no interior dos filmes. Isso significa menores perdas da luz incidente provocadas por processos de reflexões internas. O filme PN.4 apresentou maior valor de espessura e teve o menor valor de transmitância média, além de que o espectro de refletância deste filme apresenta diversas franjas de interferência que podem ser decorrente de muitas interações internas no filme ou defeitos, segundo reportado na literatura [130]–[132]. Acredita-se que esse maior valor de transmitância do filme PN.1 possa ser decorrente da microestrutura do filme assim como uma menor quantidade de defeitos ópticos que poderão ser observados empregando os resultados de índice de refração. Esses defeitos podem afetar a transmitância óptica do filme através de dispersão, absorção ou reflexão da luz incidente, e o índice de refração desempenha um papel importante na forma como esses defeitos ópticos afetam a propagação da luz no filme.

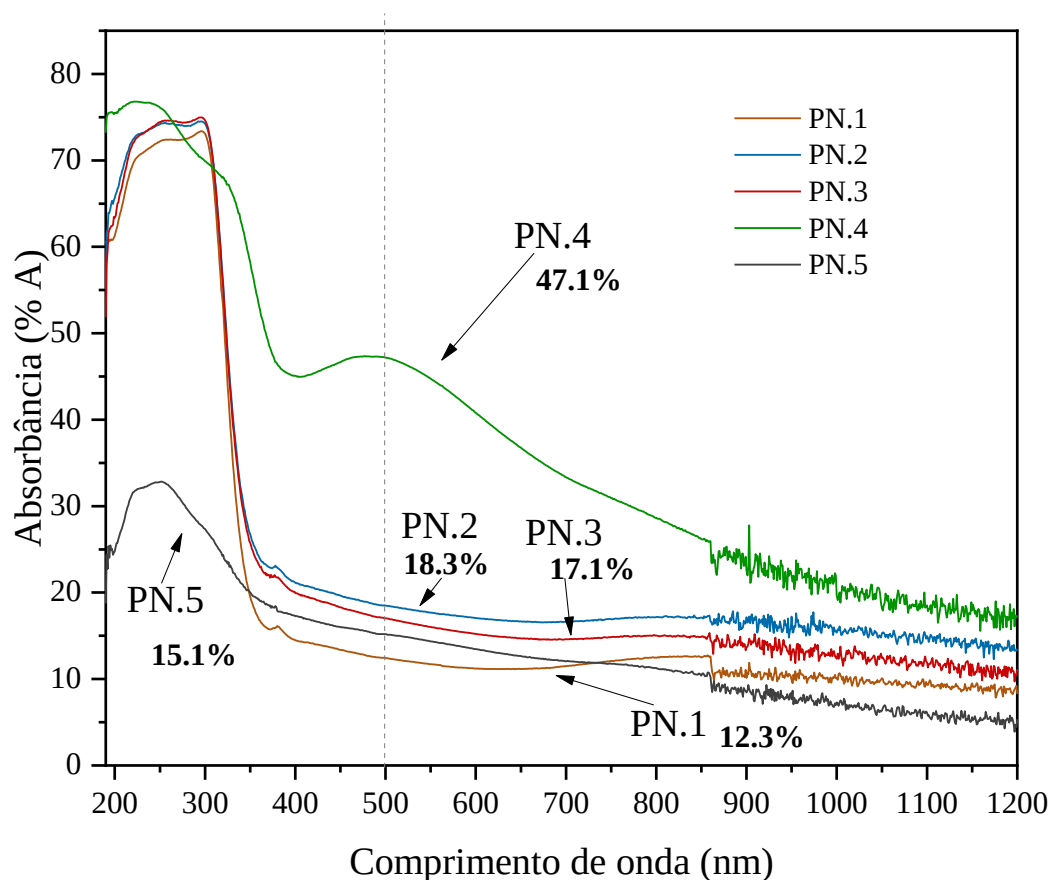
Figura 4.2- Transmitância e refletância dos filmes de NiO_x conforme a variação do pulso da fonte de excitação do plasma.



Fonte: Autor.

A absorbância dos filmes foi calculada a partir dos dados de transmitância e refletância, sendo os valores encontrados representados na figura 4.3. Os filmes apresentaram decaimento na absorção em 350 nm, exceto os filmes PN.5 e PN.4, que apresentaram queda em torno de 250 nm. Acredita-se que o filme PN.4 apresentou o maior valor de absorção por conta da sua formação microestrutural com possíveis formações de defeitos e impurezas. A absorção dos filmes na região do visível ficou acima de 20%, isso se dá pelo baixo valor de transmitância pois alguns filmes apresentaram coloração mais opaca e escura, característica apresentada pelos filmes com maior espessura. Uma das possíveis soluções seria o aumento da temperatura do substrato durante a síntese dos filmes [133], pois com o aumento da temperatura facilita-se a difusão de átomos e a reorganização da estrutura do filme, levando à redução de defeitos cristalinos e tensões residuais. Isso pode resultar em filmes mais uniformes em termos de composição e microestrutura, o que por sua vez pode melhorar a uniformidade das propriedades ópticas.

Figura 4.3 - Absorbância dos filmes de NiO_x , conforme a variação do pulso durante a deposição.



Fonte: Autor.

Com os resultados de espessura e absorbância dos filmes foram calculados os valores de *gap* óptico pelo método de *Tauc Plot* [96]. Os valores obtidos estão na tabela 3. O *gap* óptico dos filmes apresenta uma grande variação com a amostra PN.4 sendo o menor valor obtido. Acredita-se que esse valor baixo seja por conta dos defeitos na microestrutura desse filme. E o valor de 3,68 eV para a amostra PN.3 e PN.2, que são os valores mais altos de *band gap* obtidos nessas amostras. Os valores *band gap* são influenciados pela estequiometria do filme [96]. Se o *bandgap* for maior do que a energia dos fótons da luz incidente, esses fótons não terão energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, e assim a luz será transmitida através do material. Nesse caso, a transmitância do filme será alta na faixa de comprimentos de onda onde a energia dos fótons

é menor do que o *bandgap*. Dito isto, o filme PN.1 foi o que teve maior *gap* assim como maior transmitância.

Para análise de defeitos ópticos e da interação da luz com o filme foram realizados cálculos de índice de refração da luz no filme, os resultados obtidos são representados na tabela 3. Na amostra PN.1 percebe-se pouca variação no valor de índice de refração mostrando que em uma interação com a luz esse filme apresenta uma característica mais uniforme que os demais filmes, no entanto o filme PN.4 que teve a menor transmitância e maior absorbância observa-se um espectro com mais interferências decorrência de maior quantidade de defeitos microestruturais presentes no filme, como já foram observados em outros dados ópticos do mesmo.

Tabela 3- Índice de refração na região do visível e *bandgap* dos filmes de NiO_x separados por largura de pulso.

Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
PN.1 (50 µs)	1,62	3,68
PN.2 (60 µs)	1,79	3,52
PN.3 (110 µs)	1,95	3,68
PN.4 (150 µs)	1,89	2,65
PN.5 (250 µs)	1,84	2,66

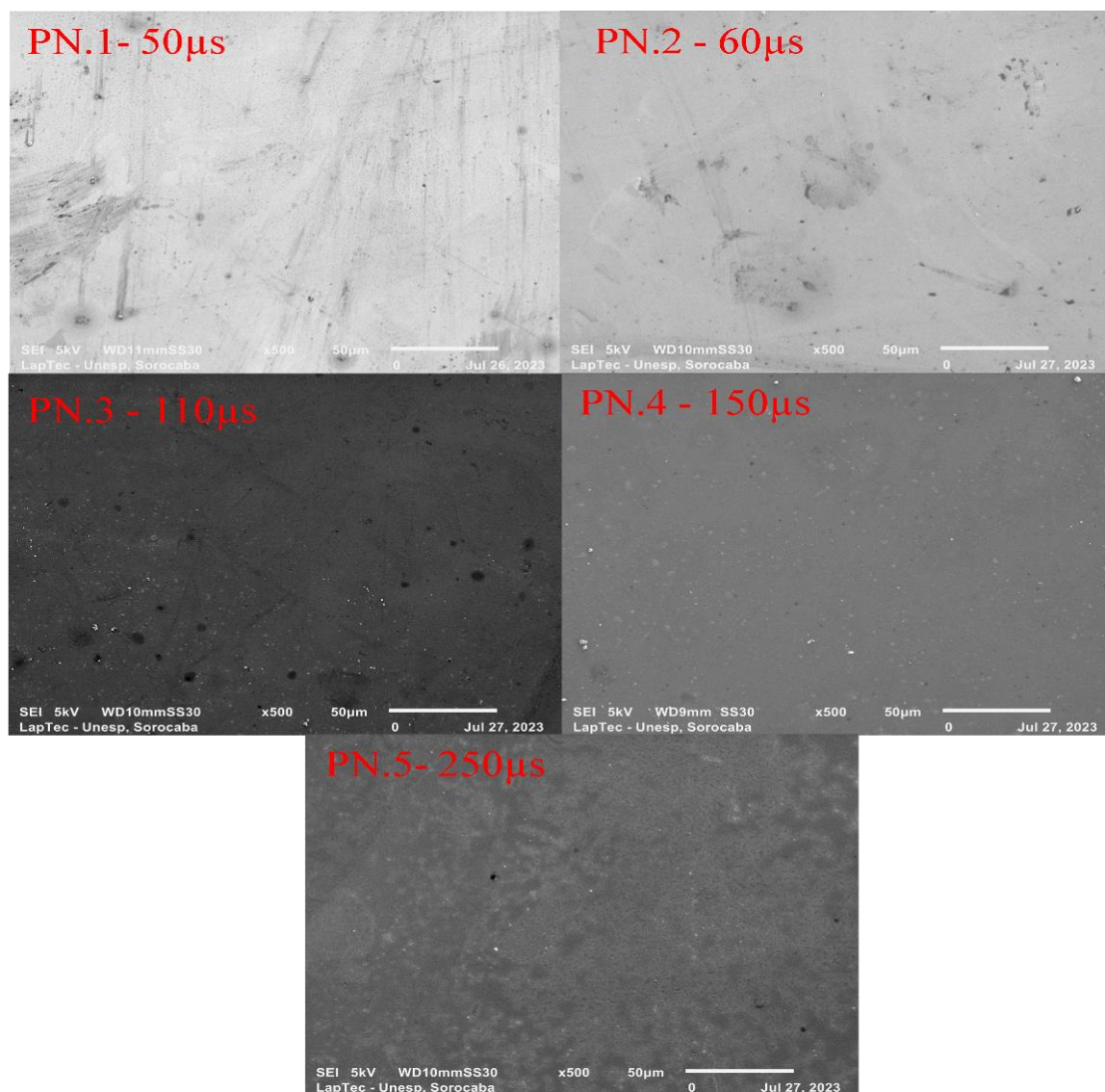
Fonte: Autor.

Os filmes foram analisados por MEV para verificação da morfologia da superfície dos mesmos e se apresentavam uma superfície uniforme ou rugosa, ou algum tipo de imperfeição/defeito. As micrografias dos filmes são mostradas na figura 4.4.

Todos os filmes apresentaram uma superfície lisa e uniforme com alguns pontos como se fossem partículas. Esses pontos em algumas micrografias como das amostras PN.2 e PN.5 provavelmente são formados por descolamento do filme nesses pontos em específicos. Todavia, vale ressaltar que tais pontos são poucos em toda a superfície da amostra. A formação dos filmes em sua morfologia superficial em todas as amostras se mostrou homogênea e lisa em grande parte das amostras analisadas. Acredita-se que essa superfície lisa seja decorrente da baixa variação da espessura comprovando que o filme se formou

igualmente por toda a superfície do substrato. Além da análise de morfologia superficial os filmes foram caracterizados por EDS, para avaliação da sua composição química. Os resultados estão na tabela 4.

Figura 4.4- Micrografias de MEV com 500X de ampliação com 5kV dos filmes de NiO_x com diferença na largura do pulso durante a deposição.



Fonte: Autor.

Tabela 4: Proporção em porcentagem atômica obtida por EDS de mapa dos elementos dos filmes de NiO_x com variação na largura de pulso.

PN.1			PN.2				PN.3				PN.4				PN.5			
Elementos %A			Elementos %A				Elementos %A				Elementos %A				Elementos %A			
C	O	Ni	C	O	Ni	Na	Na	O	Ni	Si	Na	O	Ni	Si	Na	O	Ni	Si
17.5	38.2	44.3	5.0	42.8	27.0	25.2	4.9	65.1	16.5	13.5	6.6	65.9	14.4	13.1	7.0	69.0	10.3	13.7

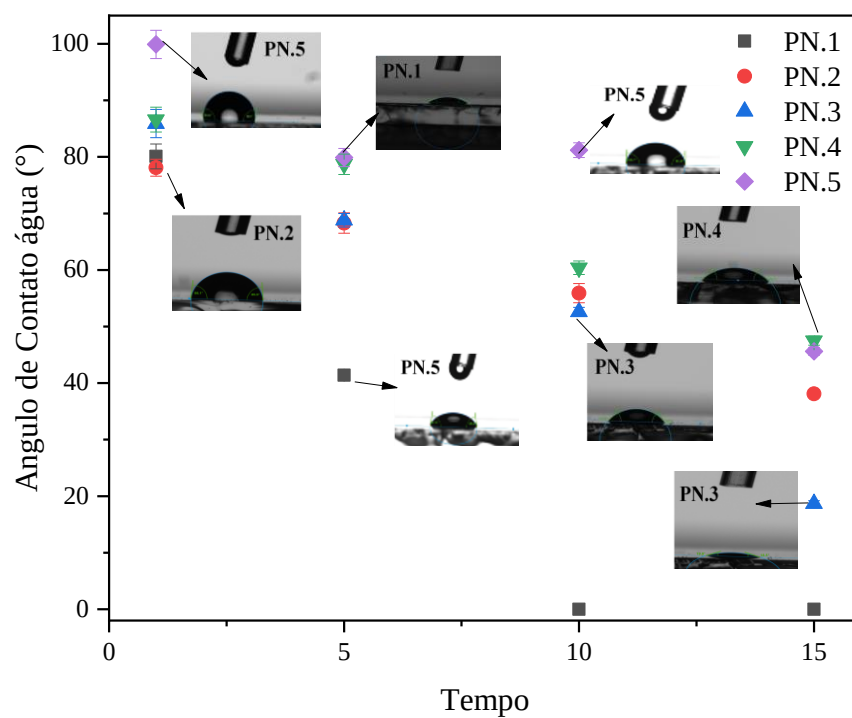
Fonte: Autor.

Para as amostras analisadas dessa série os elementos químicos mais importantes foram o níquel e o oxigênio. Todos os valores apresentados na tabela 4 foram referentes a porcentagem atômica feito em uma análise de mapa com os elementos mencionados anteriormente. Podemos observar que conforme aumentamos a largura de pulso também diminuimos a concentração de níquel nos filmes, acredita-se que pode ser uma influência da modificação da estequiometria, sendo aumentado também a concentração de oxigênio conforme diminui a concentração de níquel, tornando o filme mais óxido. Em relação ao carbono apresentado em alguns filmes acredita-se que este seja proveniente de algumas impurezas presente na câmara durante a deposição ou até mesmo do ambiente de vácuo do MEV. A porcentagem de silício, oxigênio e sódio acredita-se que sejam parte do substrato que pode ser observado devido as espessuras dos filmes serem bem finas. Para o filme PN.1 tem-se a maior proporção de níquel, sendo a única condição na qual a porcentagem de níquel é maior do que a encontrada para o oxigênio. Com estes valores é possível observar o comportamento não estequiométrico do oxigênio presente nos filmes [134], [135], mostrando, assim como relatado na literatura, que esses filmes tentam manter uma neutralidade de oxigênio com a variação da carga de níquel.

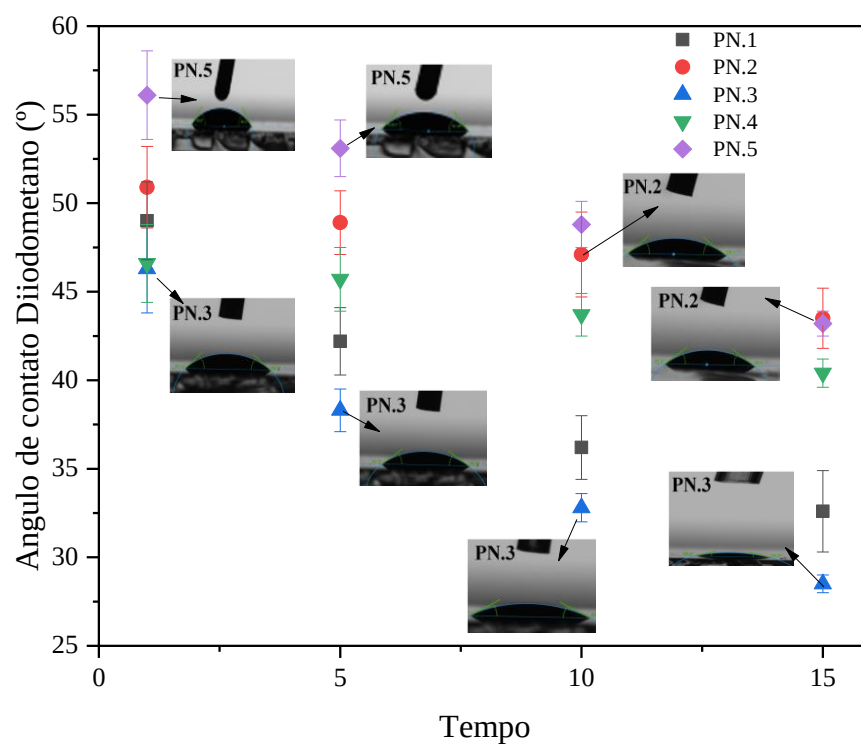
Um fator observado devido a morfologia lisa observada para todas as amostras é como se dá a interação de líquidos com estas superfícies, além do fator predominante no ângulo de contato sendo a composição química da superfície. Quanto maior a quantidade de oxigênio na superfície, maior a afinidade com água. Para investigar essa interação foram realizadas medidas de ângulo de contato com água, diiodometano e o solvente usado nas PSC's (dimetilsulfóxido, DMSO). Os resultados dessas análises estão apresentados na figura 4.5 (a), (b) e (c). Todos os filmes apresentaram característica hidrofílica, exceto o filme PN.5, que apresentou uma característica hidrofóbica logo no início das medidas e foi diminuindo o

ângulo de contato conforme a variação do tempo. O filme PN.1 em sua medida com a água foi o único que teve evaporação da gota e o filme PN.3 apresentou o menor ângulo de contato em comparação aos demais filmes medidos com água. Nas medidas de ângulo de contato realizadas com o diiodometano os filmes apresentaram baixa variação do valor inicial até o final, sendo essa variação em torno de 13° a 18°, exceto pelos filmes PN.4 e PN.2 que apresentaram somente uma variação de 6°. Grandes variações nos valores de ângulo de contato influenciam e dificultam a absorção de corantes que são empregados na perovskita [62], no processo que será realizado futuramente para síntese da célula. Os filmes PN.2 e PN.3 foram os que apresentaram menores variações nos valores de ângulo de contato com o DMSO, variando em torno de 4° aproximadamente da primeira medida com 1 minuto (medida inicial) para a medida final após 15 minutos, sendo esses possíveis filmes para aplicação como camada HTL de acordo com o resultado de molhabilidade apresentado. Em relação aos filmes PN.1 e PN.5 houve um aumento no valor do ângulo de contato, demonstrando que esses filmes estão apresentando menor molhabilidade em relação ao DMSO, se tornando menos compatíveis com o solvente, o que pode dificultar sua aplicação como camada HTL. O estudo da molhabilidade para os filmes em células de perovskitas é importante devido ao contato das camadas com o solvente, o que influencia na adesão e facilita a montagem da célula.

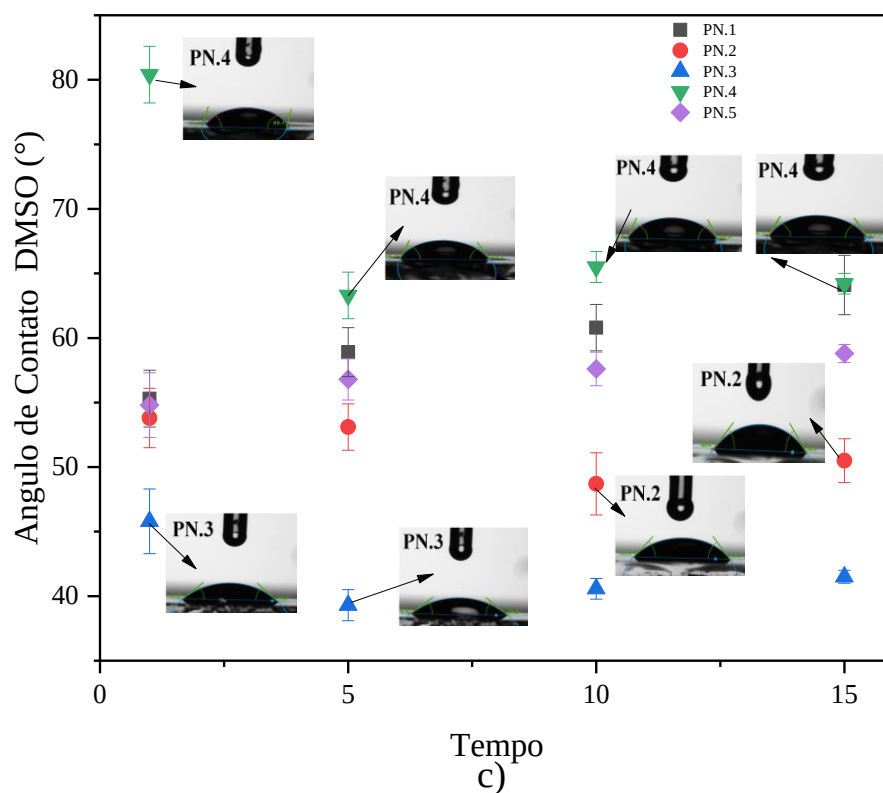
Figura 4.5 - Imagens do resultado de ângulo de contato realizado com água (a), diiodometano (b), DMSO (c), nos filmes de NiO_x separados de acordo com a variação pulso da fonte utilizada para formar o plasma.



a)



b)



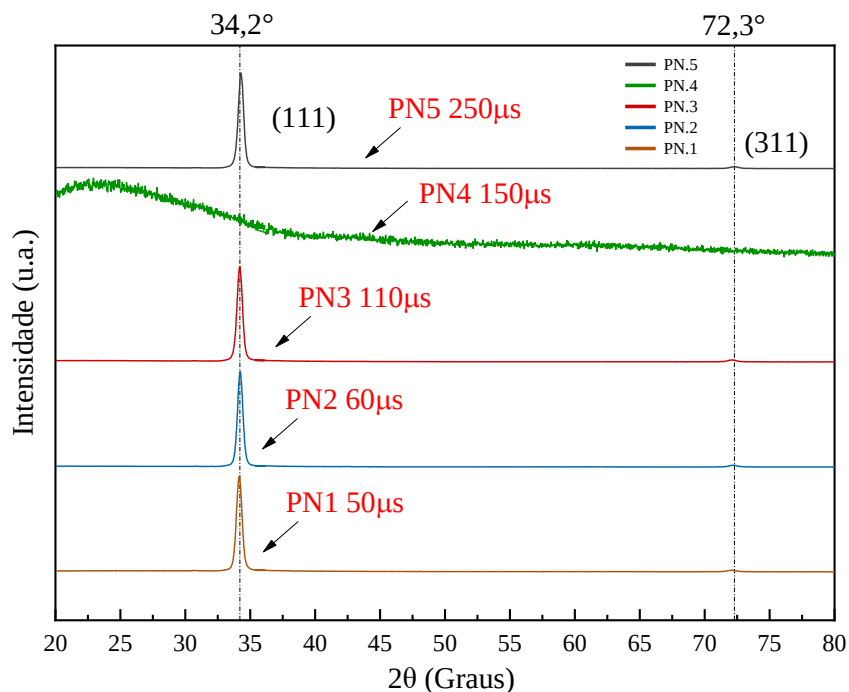
Fonte: Autor.

Em relação ao teste de molhabilidade da superfície dos filmes com o ângulo de contato com três líquidos, é possível observar que o solvente (DMSO) das PSCs utilizado apresenta um comportamento próximo do líquido polar (água), portanto para os demais filmes produzidos no estudo serão utilizados somente os valores de ângulo de contato com o DMSO.

Com o intuito de verificar a cristalinidade dos filmes foram feitas medidas de DRX e os resultados estão apresentados na figura 4.6. Quase todos os filmes apresentaram o pico em $34,2^\circ$ referente ao NiO_x (óxido de níquel) com orientação de plano (111) assim como verificado em diversos filmes de NiO estudados na literatura [136]–[138], no entanto a temperatura e o tempo de deposição no estudo presente foi menor que o da literatura. Todavia, o filme PN.4 apresentou característica de filme amorfo, resultado que corrobora com os dados ópticos desse filme, pois com a ausência de um cristal bem definido pode haver também dificuldade de interação com a luz. O pico em $72,3^\circ$ que não se encontra tão evidente

quanto o pico principal de orientação do níquel metálico ($34,2^\circ$), é decorrente do plano (311) deslocado de 75° para os $72,3^\circ$ que se encontra na forma de estrutura de sal-gema cúbica de face centrada de NiO [139].

Figura 4.6- Difratomogramas de raios-X realizado em $\theta - 2\theta$, dos filmes de NiO_x separados pela largura de pulso.



Fonte: Autor.

Para esta série de variação da largura de pulso utilizada, o filme PN3 se destacou dos demais filmes produzidos, apresentando o menor ângulo de contato com o solvente da perovskita (DMSO), formação de cristais o que demonstra que teve menor concentração de defeitos. Além dessas características apresentou maior band gap que possibilita maior compatibilidade entre a camada HTL e a camada da perovskita evitando a recombinação dos buracos gerados.

4.1.2 Variação da fonte de excitação do plasma e potência em RF

Na síntese dos filmes dessa série de amostras trocou-se a fonte de excitação para uma fonte de RF, o tempo de deposição foi fixado em 10 minutos, a distância alvo-amostra também foi fixa em 5 cm e a proporção dos gases mantida em 10 mTorr (5 mTorr Ar e 5

mTorr O₂). Sendo variada a potência de RF utilizada para excitação do plasma, as amostras com suas nomenclaturas estão representadas na tabela 5. A nomenclatura utilizada para separação das amostras foi N para identificar que são filmes de níquel, RF recorrente a fonte de rádio frequência e os números são referentes a ordem de deposição.

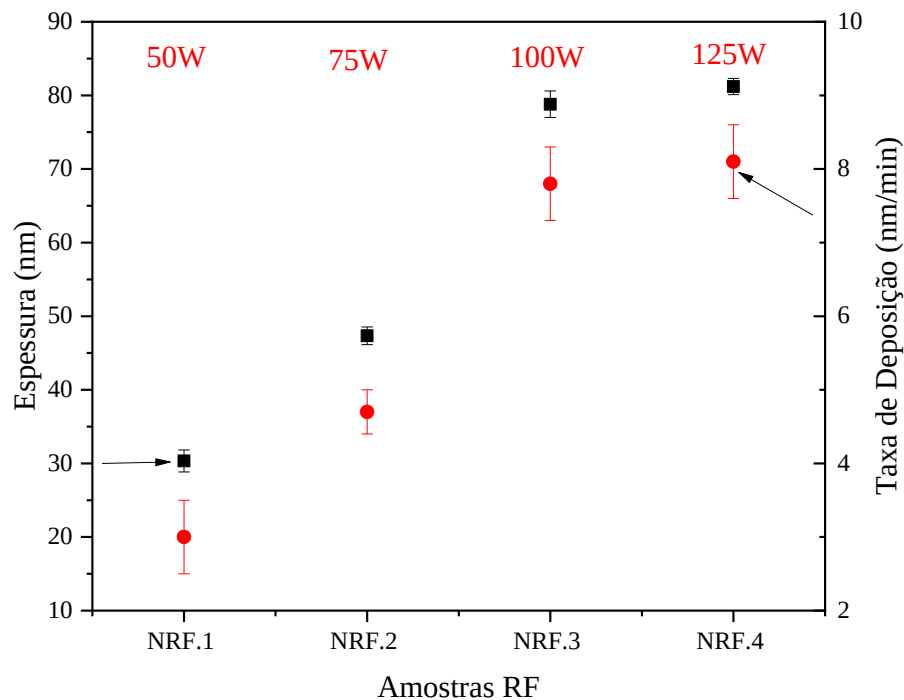
Tabela 5. Informações das amostras da série de níquel com variação da potência

Nomenclatura das amostras	Potência (W)
NRF.1	50
NRF.2	75
NRF.3	100
NRF.4	125

. **Fonte:** Autor.

As propriedades topográficas foram avaliadas por meio da espessura dos filmes, os resultados estão representados na figura 4.7 a) e as taxas de deposição dos filmes estão na figura 4.7 b). Nestes resultados podemos observar uma tendência de aumento da espessura e taxa de deposição em função do aumento da potência de excitação. O filme NRF.4 apresentou maior espessura e o NRF.1 a menor espessura. Acredita-se que os valores de espessura podem ter aumentado devido ao aumento da ionização e número de colisão das espécies, ao ser aumentada a potência de excitação do plasma [140].

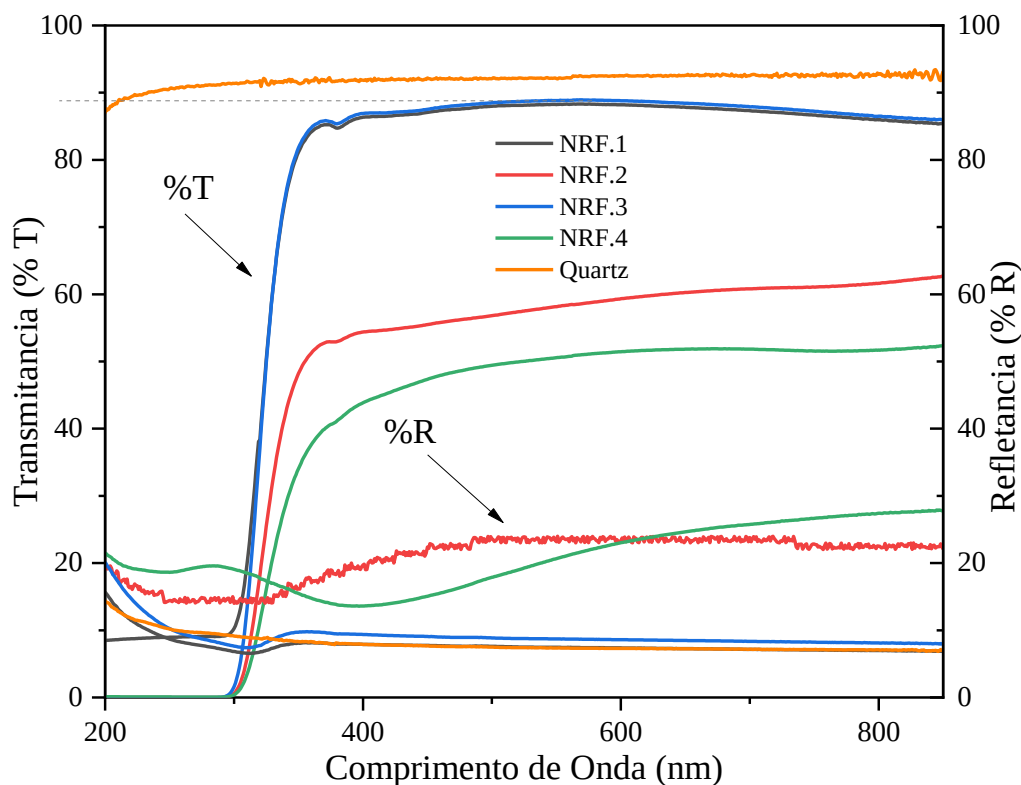
Figura 4.7 -Espessura e taxa de deposição dos filmes separados pela potência em ordem crescente.



Fonte: Autor.

Os dados dos resultados das propriedades ópticas de transmitância e refletância são representados na figura 4.8. Podemos observar uma grande variação nos valores de transmitância, com NRF.1 e NRF.3 apresentando praticamente o dobro do valor de transmitância de NRF.4 (88% contra 45%). O menor valor de transmitância para o filme NRF.4 pode ocorrer devido a este filme conter a maior espessura, o que dificulta a transmissão da luz e ocasiona maior reflexão interna do feixe utilizado para a análise [97]. O filme com menor potência NRF.1 apresenta o maior valor de transmitância média na região do visível. Os filmes com menores potências também apresentaram menor valor de refletância e poucas franjas de interferência. Estas poucas franjas são por esses filmes apresentarem baixa espessura, uma vez que quanto maior for a espessura dos filmes maiores serão as interações do feixe na interface filme/substrato, produzindo essas franjas de interferência [141].

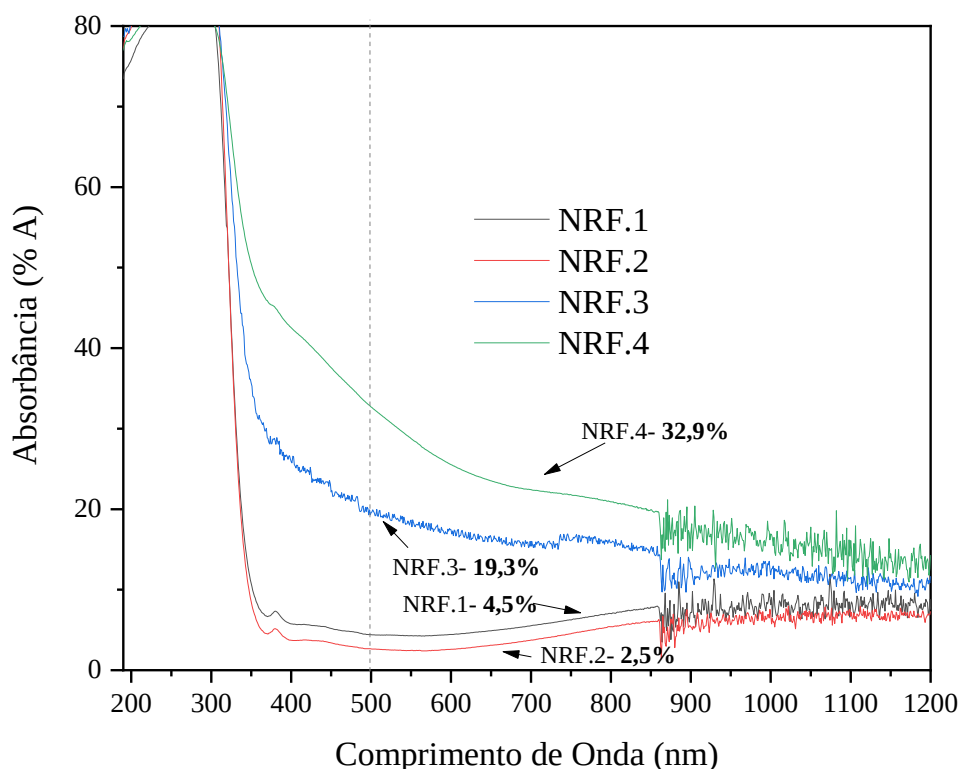
Figura 4.8- Transmitância e refletância dos filmes de NiO_x conforme a variação da potência.



Fonte: Autor.

Utilizando os valores de transmitância e refletância dos filmes foram calculadas as absorvâncias, os valores calculados são mostrados na figura 4.9. Os valores obtidos de absorvância têm finalidade principalmente na região do visível para auxiliar na compreensão do quanto de luz está sendo absorvida pelos filmes, quanto menor for o valor melhor será a interação do filme com as demais camadas da PSC. Analisando os valores de absorvância o filme NRF.2 apresentou menor absorvância e o filme NRF.4 maior absorvância. Acredita-se que o filme NRF.4 apresentou maior valor de absorvância por conta das suas propriedades estruturais e possíveis defeitos de transmissão de luz. O valor marcado na absorvância em 500 nm foi escolhido pois se encontra dentro da região visível, sendo também o comprimento de onda avaliado em outras caracterizações no presente estudo.

Figura 4.9- Absorbância dos filmes de NiO_x conforme a variação da potência.



Fonte: Autor.

A partir dos dados de transmitância e refletância foram calculados os índices de refração dos filmes. Os resultados de índice de refração são mostrados na tabela 6, sendo separados de acordo com a nomenclatura referente a potência utilizada para síntese dos filmes. Com os valores de absorbância calcularam-se os valores de *band gap* dos filmes apresentados na tabela 6. O *band gap* é uma medida importante para a síntese de células PSC's, pois os filmes necessitam de um valor próximo ao da perovskita para que ocorra o transporte de cargas. Em relação ao índice de refração é uma medida da rapidez com que a luz se propaga através de um meio em comparação com a velocidade da luz no vácuo. Em materiais ópticos, como filmes finos, o índice de refração pode ser afetado pela densidade de elétrons livres, pela estrutura cristalina, pela composição química e pela presença de defeitos [142]. Porém esses filmes (NRF.3 e NRF.4) apresentaram valores próximos de índice de refração e mais próximo ao relatado pela literatura que apresenta 2,3 a 2,4 [8].

Analisando os valores de *band gap* os filmes com maior potência apresentaram menor valor, sendo assim conforme aumentamos a potência diminuimos o valor de *band gap*, no

entanto o valor encontrado por NRF.1 possibilitaria uma diferença maior entre a camada de perovskita e a HTL o que auxiliaria em um melhor confinamento dos buracos gerados dentro da perovskita para que não ocorra uma recombinação dos portadores gerados.

Tabela 6- Índice de refração na região do visível e band gap dos filmes de NiO_x separados por potência.

Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
NRF.1 (50W)	1,45	3,72
NRF.2 (75W)	1,52	3,56
NRF.3(100W)	2,23	3,48
NRF.4 (125W)	1,96	3,48

Fonte: Autor.

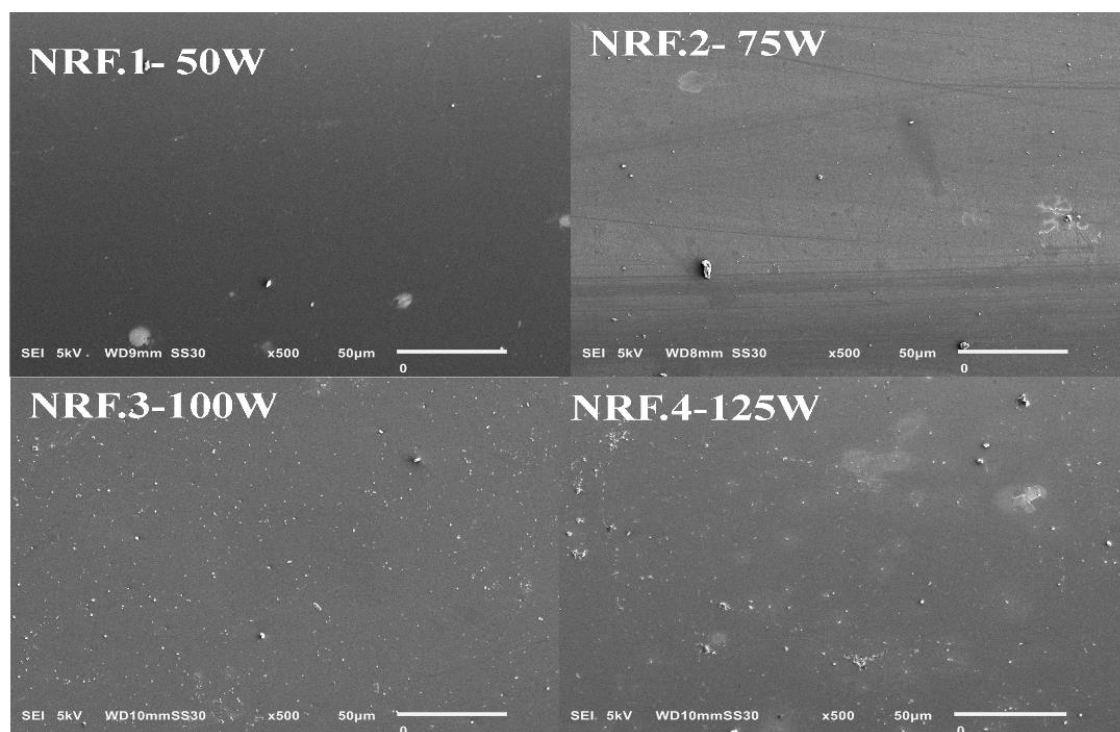
Além das propriedades ópticas para análise da morfologia superficial, foram realizadas análise de MEV e os resultados obtidos são representados na figura 4.10. Os elementos presentes no filme, obtidos por EDS, estão representados na tabela 7. Todos os filmes apresentaram uma morfologia superficial predominantemente lisa.

Nos filmes com maiores potências podemos perceber a presença de pequenos pontos brancos que se acredita serem da formação do plasma que depois assentaram na morfologia superficial do filme. Os filmes com menores potência se mostraram mais homogêneos com pouca presença de impurezas ou formações irregulares em suas morfologias superficiais.

No entanto podemos observar conforme aumentamos a potência, também aumentamos a proporção de níquel na composição elementar dos filmes, também diminuindo a quantidade de impurezas como o carbono, que está presente em maiores valores na amostra NRF.2 e diminuiu na amostra NRF.4. Acredita-se que este efeito no aumento da concentração do níquel pode ter sido gerado por um filme com maior taxa de deposição e com uma maior quantidade de incorporação do elemento do alvo no filme. Com uma maior potência pode ocorrer fornecimento de mais energia aos íons no plasma, resultando em uma maior taxa de *sputtering* do material do alvo e uma maior remoção de impurezas presentes tanto no alvo como no substrato.

Nos filmes com menor espessura podemos observar a presença de silício em sua composição, este decorrente de uma possível penetração do feixe de EDS no substrato de vidro utilizado para a síntese dos filmes.

Figura 4.10- Micrografias de MEV com 500X de ampliação com 5kV dos filmes de NiO_x com diferentes valores de potências de excitação do plasma.



Fonte: Autor.

Tabela 7: Proporção em porcentagem atômica obtida por EDS de mapa, dos elementos dos filmes de NiO_x com variação na potência de excitação do plasma.

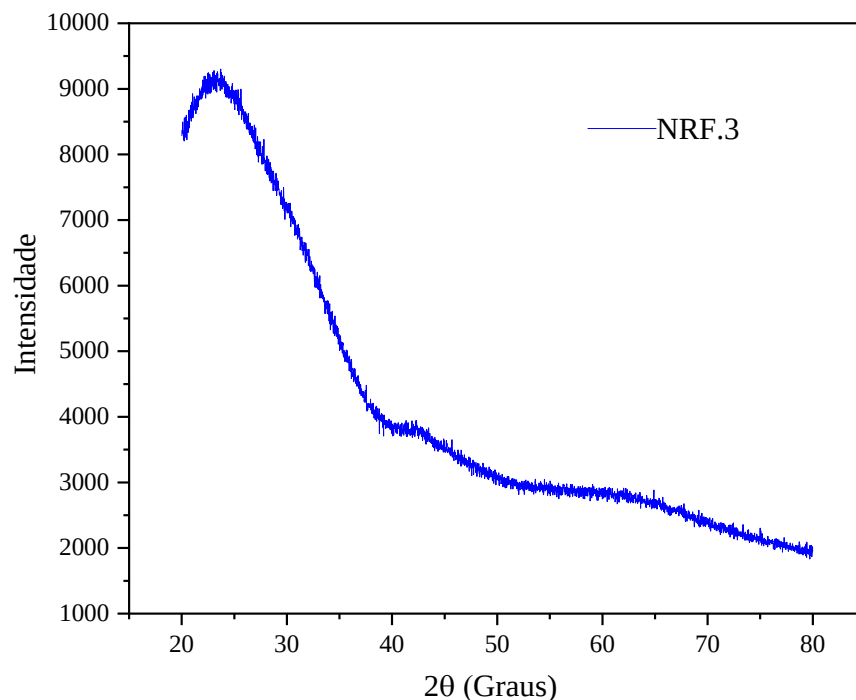
NRF.1-50W					NRF.2-75W					NRF.3-100W					NRF.4-125W				
Elementos %A					Elementos %A					Elementos %A					Elementos %A				
Na	O	Ni	Si	C	O	Ni	Si	C	O	Ni	C	O	Ni		Na	O	Ni	Si	C
9.0	63.9	5.0	22.1	29.2	42.8	12.4	15.6	19.8	41.2	39.0	15.8	40.1	44.1						

Fonte: Autor.

Para avaliarmos a cristalinidade dos filmes foram feitas análises de DRX, porém os filmes não apresentaram picos no difratograma, demonstrando características de filmes amorfos, conforme demonstrado na figura 4.11, para o filme NRF.3. O difratograma desse

filme apresenta uma curva de decaimento na intensidade, comportamento característico de filmes amorfos [143].

Figura 4.11- Difratoograma de raios-X do filme NRF.3.



Fonte: Autor.

Esta série de filmes foi produzida com o intuito de comparação com a série de filmes produzidos por DC-PMS, os filmes produzidos por RF apresentaram maior taxa de deposição com o aumento da potência em relação aos filmes por fonte pulsada. Porém os filmes de RF apresentaram estrutura cristalina tipicamente amorfa, enquanto os filmes produzidos por DC-PMS apresentaram formações de cristais com a variação da largura de pulso. O ângulo de contato não foi realizado para essas amostras pois os filmes necessitaram ser metalizados (uma deposição de fina camada de material condutor) para análise no MEV, além de que o ângulo de contato danificaria o filme se fosse realizado antes do MEV.

Para uma comparação mais efetiva entre os filmes de RF e DC-PMS foram produzidas novas amostras com variação da potência de excitação da fonte do plasma, desta maneira ambos teriam o mesmo parâmetro de variável. Os resultados dessas novas séries de filmes estão na próxima subseção do capítulo.

No entanto diante dos resultados apresentados o filme NRF.3 apresentou melhores características para possível aplicação como HTL em comparação aos demais filmes dessa série. O filme NRF.3 se destacou pela sua transmitância acima de 85% na região do visível, o que possibilitaria sua aplicação em uma configuração n-i-p ou p-i-n de PSC. Além de apresentar o valor mais alto de índice de refração, valor este próximo ao da perovskita (2,22), pois quanto mais próximo for o índice de refração entre as camadas e a perovskita melhor será a geração de cargas dentro da PSC.

4.1.3 Variação da fonte de excitação do plasma e potência em DC-PMS

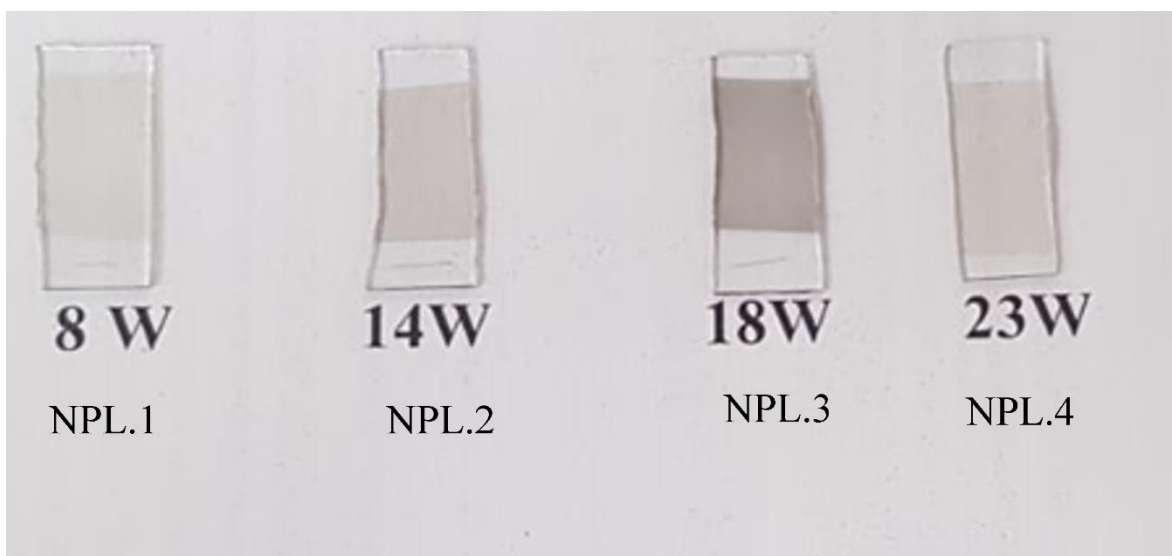
Na síntese dos filmes dessa série de amostras repetiu-se a fonte de excitação para uma fonte pulsada (DC-PMS), o tempo de deposição foi fixado em 10 minutos, a distância alvo-amostra também foi fixa em 5 cm e a proporção dos gases mantida em 10 mTorr (5 mTorr Ar e 5 mTorr O₂). A potência média utilizada na fonte pulsada foi variada, enquanto a largura de pulso foi mantida em 110 μ s. Para que a variação da potência média fosse possível, foram monitoradas as tensões e as correntes utilizada na fonte de excitação do plasma. As amostras com suas nomenclaturas estão representadas na tabela 8. Na figura 4.12 temos a imagem das amostras com as nomenclaturas. Estes parâmetros foram escolhidos para uma possível comparação dos resultados obtidos com fonte de RF. A nomenclatura utilizada para separação das amostras foi N para identificar que são filmes de níquel, PL referente a fonte pulsada e os números são a ordem de deposição.

Tabela 8. Informações das amostras da série de níquel com variação da potência média da fonte pulsada.

Nomenclatura das amostras	Potência média (W)
NPL.1	8
NPL.2	14
NPL.3	18
NPL.4	23

Fonte: Autor.

Figura 4.12- Representações das amostras separadas em ordem crescente de potência.

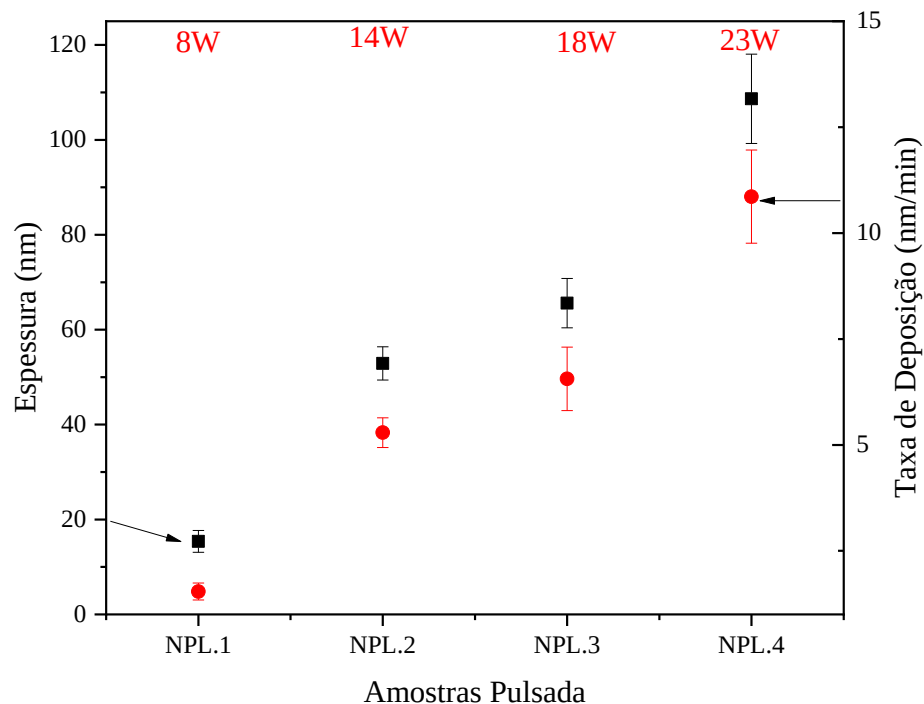


Fonte: Autor.

Analisando as amostras da figura 4.12 temos um aumento na tonalidade da cor do filme, este efeito influencia diretamente na transmitância e absorção da luz o que pode diminuir ou aumentar a eficiência do dispositivo da PSC, respectivamente. O filme NPL.1 apresenta maior transparência visível enquanto o filme NPL.3 apresenta um tom mais escuro no filme.

As espessuras e taxas de deposição dos filmes foram avaliadas e os resultados estão representados na figura 4.13. Nestes resultados podemos observar que conforme aumentamos a potência média do plasma também aumentamos a espessura e a taxa de deposição dos filmes, sendo o filme NPL.4 com maior espessura e o NPL.1 com menor espessura. Acredita-se que os valores de espessura podem ter aumentado devido ao aumento do número de colisões por conta do aumento da potência de excitação do plasma [140].

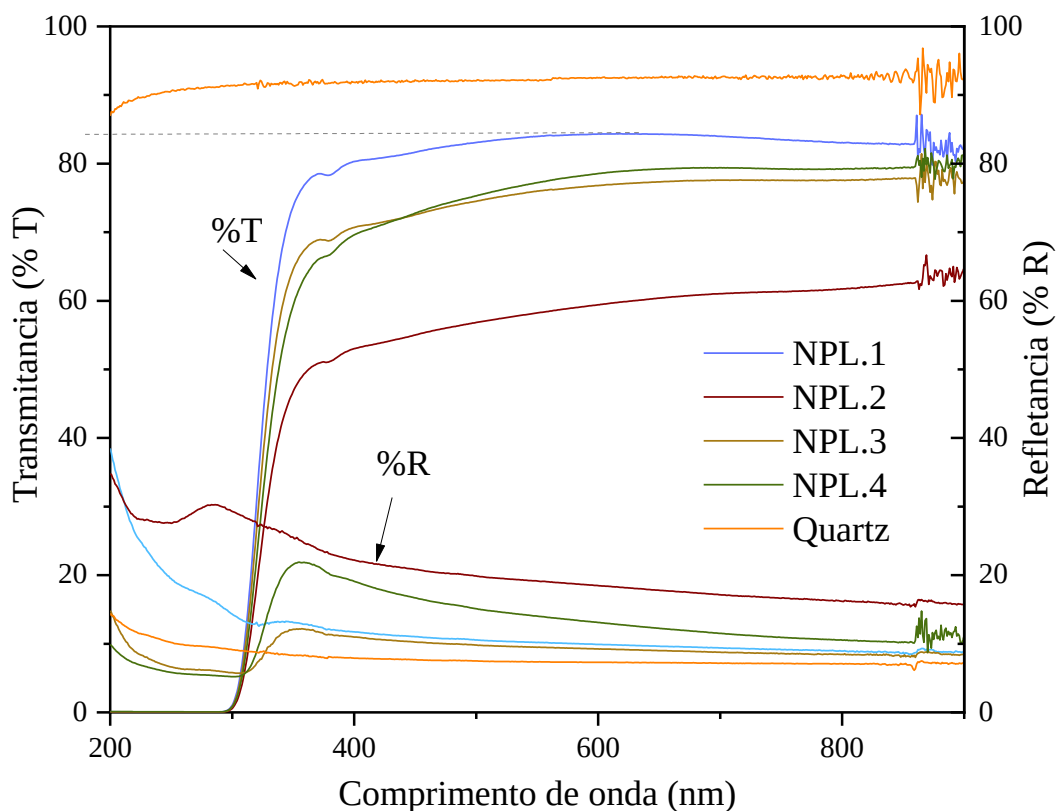
Figura 4.13- Espessura e taxa de deposição dos filmes separados pela potência média utilizada na fonte pulsada, em ordem crescente.



Fonte: Autor.

Para avaliação das propriedades ópticas de transmitância e refletância dos filmes, foram realizadas medidas no UV-Vis e os resultados são representados na figura 4.14. O filme NPL.1 foi o único que apresentou uma transmitância acima de 80% na região do visível. A importância dos filmes terem acima ou 80% de transmitância na região do visível está diretamente ligada ao comportamento de transmissão da luz entre as camadas da PSC, porém há relatos na literatura de filmes com transmitância acima de 60% que foram utilizados [97], [99]. Essa característica é importante para uma possível aplicação como camada HTL em PSCs, pois camadas com baixa transmitância quando submetidas ao sistema de multicamadas, como a PSC, apresentam valor de transmitância ainda menor. Desta forma filmes opacos dificultam a passagem da luz dentro da PSC [144].

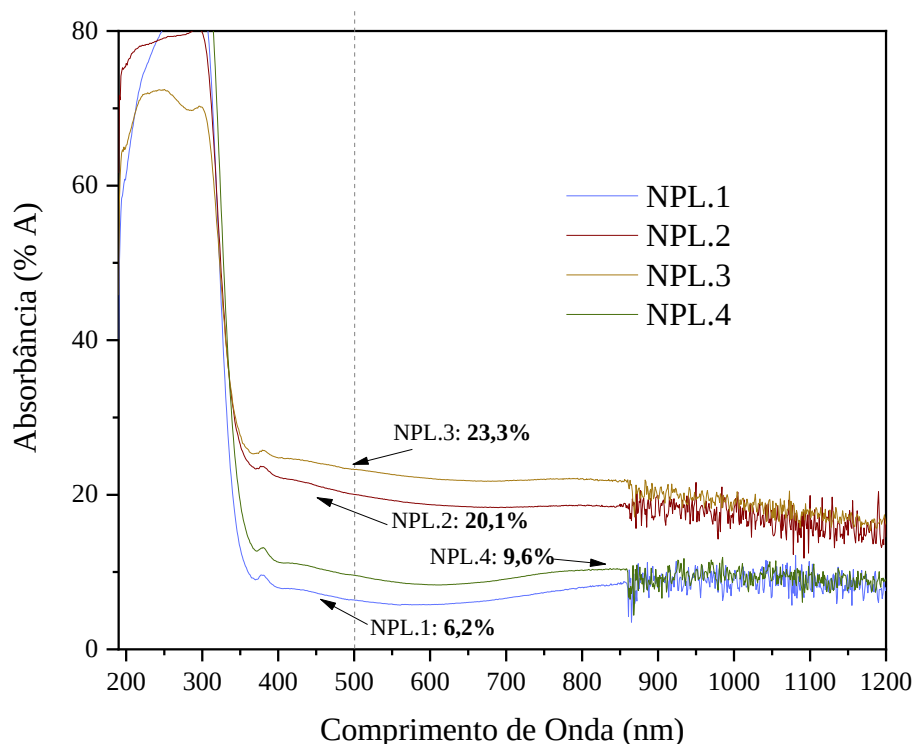
Figura 4.14- Transmitância e refletância dos filmes de NiO_x conforme a variação da potência média da fonte pulsada.



Fonte: Autor.

Com os dados de transmitância e refletância foram calculados os valores de absorvância dos filmes, que estão representados na figura 4.15. A absorvância dos filmes juntamente com a transmitância auxiliam na compreensão do transporte da luz no filme. O comportamento dos filmes NPL.2 e NPL.3 em relação a absorvância foram próximos de 20% que foram os valores mais altos encontrados para essa série, porém os valores mais baixos tiveram uma média de 7,5% de absorvância na região do visível. Desta forma os valores não apresentaram uma grande diferença assim como os apresentados por outros filmes da série anterior depositados por RF (em torno de 30% de diferença).

Figura 4.15- Absorbância dos filmes de NiO_x conforme a variação da potência média da fonte pulsada.



Fonte: Autor.

A partir dos dados de transmitância e refletância foram calculados os índices de refração dos filmes. Os resultados de índice de refração são mostrados na tabela 9. Podemos observar que os filmes de menor potência apresentaram baixa variação no valor do índice de refração, mas os valores de índice de refração dos filmes variaram de 1,60 até 2,05. Tendo como base os valores encontrados na literatura (1,8)[145] na região do visível, o filme NPL.1 é o que se aproxima melhor deste resultado. Com os valores de absorbância pelo método de *Tauc plot* foram calculados os valores de *band gap* dos filmes, que estão representados na tabela 9. O filme com maior potência (NPL.4) apresentou o menor valor de *band gap*, no entanto esse efeito pode ser benéfico para o sistema pois este filme não apresentou alta absorbância, possibilitando que mais luz passe através da HTL e alcance a camada de perovskita, melhorando a geração de portadores de carga. Em relação aos demais filmes os valores foram muito próximos aos obtidos pela série anterior de RF, que se encontram próximos aos valores obtidos pela literatura de 3,4 a 3,6 eV [7], [146].

Tabela 9 - Índice de refração na região do visível e *band gap* dos filmes de NiO_x separados por potência.

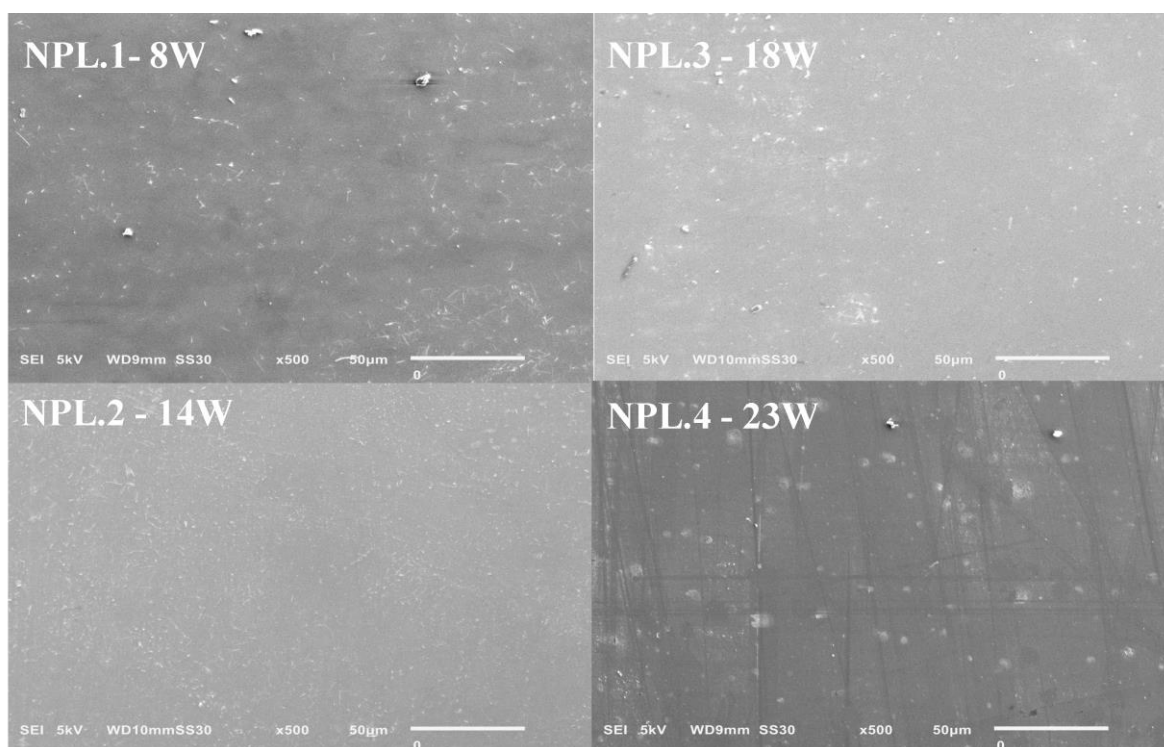
Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
NPL.1 (8W)	1,60	3,51
NPL.2 (14W)	1,79	3,40
NPL.3(18W)	2,05	3,54
NPL.4 (23W)	1,95	3,25

Fonte: Autor.

Após a análise das propriedades ópticas, foram realizadas análises da morfologia superficial por MEV, os resultados obtidos são representados na figura 4.16 e os elementos presentes no filme estão representados nos resultados de EDS da tabela 10. Os filmes apresentaram pequenos particulados em sua morfologia superficial, mas acredita-se que essas formações sejam inerentes do processo de deposição a plasma como observado nas estruturas anteriores dos outros filmes de NiO_x. Fatores como a energia dos átomos depositados, a temperatura do substrato e a taxa de deposição influenciam na aglomeração e crescimento das partículas na superfície do filme. As partículas podem se fundir umas com as outras para formar aglomerados maiores ou podem permanecer como partículas individuais, dependendo das condições do processo [147].

Observando os elementos químicos presentes no EDS dos filmes, podemos avaliar que conforme aumentamos a potência média do plasma diminuímos a proporção de carbono presente no filme e aumentamos a concentração de níquel no filme. Filmes mais inorgânicos (com menos carbono) são característicos de maiores potências de deposição, porque o plasma de alta energia arranca o carbono da estrutura. Porém em todos os filmes notamos a presença de silício e uma alta concentração de oxigênio. Acredita-se que esses valores possam ser provenientes do substrato de vidro utilizado no crescimento dos filmes por deposição a plasma.

Figura 4.16 - Micrografias de MEV com 500X de ampliação com 5kV, dos filmes de NiO_x separados pela potência média de excitação do plasma



Fonte: Autor.

Tabela 10: Proporção em porcentagem atômica obtida por EDS de mapa dos elementos dos filmes de NiO_x com variação na potência média da fonte pulsada.

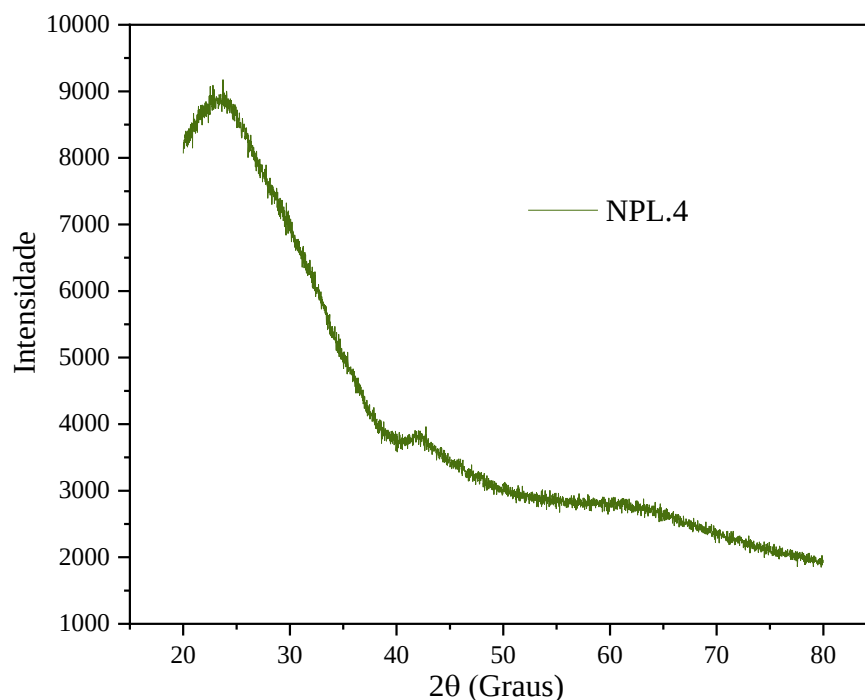
NPL.1-8W					NPL.2-14W					NPL.3-18W					NPL.4-23W		
Elementos %A					Elementos %A					Elementos %A					Elementos %A		
Na	O	Ni	Si	C	O	Ni	Si	C	O	Ni	Si	C	O	Ni	Si		
9,6	62,6	7,3	20,5	20,3	50,0	13,5	16,2	18,8	45,7	20,8	14,7	10,3	52,6	21,2	15,9		

Fonte: Autor.

Para avaliarmos a cristalinidade dos filmes foram feitas análises de DRX, porém os filmes não apresentaram picos no difratograma, demonstrando características de filmes amorfos, o resultado está demonstrado na figura 4.17. O filme NPL.4 em seu difratograma apresenta uma curva proveniente do decaimento da intensidade das contagens, comportamento característico de filmes amorfos [143], porém essa mesma característica pode ser observada nos filmes produzidos por RF na série anterior. Acredita-se que mesmo

esses filmes produzidos por DC-PMS não tiveram energia ou crescimento o suficiente para formação de cristais ordenados, ocorrência que esteve presente em outra série produzida por DC-PMS, mas com um tempo de deposição um pouco maior (2 minutos) e a potência foi maior do que a série analisada nesse capítulo.

Figura 4.17- Difratoograma de raios-X realizado em θ - 2θ no filme NPL.4.



Fonte: Autor.

Avaliando os resultados obtidos na série de fonte pulsada (DC-PMS) e os resultados de RF, podemos observar que o filme NPL.4 produzidos por DC-PMS conseguiu maior espessura e taxa de deposição em comparação ao filme de RF (NR.4) com maior espessura. No entanto este filme NPL.4 apresentou valores mais baixos em transmitância média no visível se comparado com o NPL.1. Em comparação as propriedades ópticas os filmes NRF.1 e NRF.3 foram os que apresentaram maior transmitância média na região do visível.

Comparando a estrutura morfológica dos filmes todos apresentaram aspecto liso e com pequenos aglomerados que se acredita serem da formação do plasma. Em relação a estequiometria, apresentaram valores próximos dos elementos químicos presentes nos filmes

das duas séries e uma característica de aumento da proporção de níquel com o aumento da potência.

Contudo levando em consideração os filmes produzidos nas três séries podemos observar que o filme PN.3-110 μ s (primeira série com variação de pulso) foi o que apresentou melhores desempenho óptico, devido ao seu *band gap* mais largo e índice de refração próximo ao da camada de perovskita, porém este filme seria mais bem utilizado em uma estrutura de perovskita tipo n-i-p devido ao valor de transmitância média na região do visível.

A morfologia do filme PN.3 apresentou uma estrutura lisa, na sua composição encontrou-se concentrações de níquel maiores que de alguns filmes de todas as séries produzida, formação de cristais referentes a orientação preferencial do Ni (111 -34,2°) característica essa que demonstra menor concentração de defeitos, também influenciando na transmissão de cargas dentro da PSC. O destaque principal do filme PN.3 foi por sua estabilidade na presença do solvente, apresentando menor ângulo de contato o que demonstra uma maior afinidade entre o filme e o solvente, facilitando a possível compatibilidade da camada HTL para PSC.

4.2.PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb₂O₅)

Os filmes de pentóxido de nióbio são promissores para o uso como ETL devido a sua alta estabilidade em confecções de células do tipo perovskita [148], [149]. No entanto essas propriedades podem variar de acordo com os parâmetros de síntese, como técnica de deposição utilizada, temperatura do substrato, gases utilizados e tempo de deposição. As propriedades estruturais e ópticas também dependem desses parâmetros já mencionados. Para este estudo a técnica *magnetron sputtering* com corrente contínua com fonte pulsada (*Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering -DC-PMS*) foi utilizada para síntese dos filmes, variando dois parâmetros durante a deposição dos filmes, a largura de pulso e a pressão de oxigênio. A variação da largura do pulso foi investigada para que os filmes apresentassem características próximas em relação a sua espessura, mas com diferentes estequiometrias e propriedades ópticas.

A pressão de oxigênio durante a deposição dos filmes de Nb_2O_5 pode alterar a taxa de deposição do filme e sua coloração, afetando a transparência e a condutividade do filme devido a formação de vacâncias na sua estrutura ocasionadas por interstícios de oxigênio [149]. A variação da pressão de oxigênio foi realizada após a variação do pulso para que pudesse ser otimizado o melhor resultado, investigando a possibilidade de um filme mais transparente e formação uniforme.

Foram produzidas duas séries de filmes para comparação entre a fonte pulsada DC-PMS e fonte de RF, ambas variando o valor de potência utilizada para excitação do plasma.

4.2.1 Variação do Pulso

Para a confecção da série de variação do pulso durante a deposição por DC-PMS, foram mantidas fixas a pressão dos gases durante a deposição, sendo a pressão total de 3 mTorr, composta de 2 mTorr de argônio com 1 mTorr de oxigênio. A distância entre o alvo e o substrato foi fixada em 5 cm. A tensão aplicada pela fonte de excitação do plasma foi mantida em -600 V. As nomenclaturas e resultados de espessura das amostras dessa série de experimentos e o valor do pulso empregado são apresentados na tabela 11.

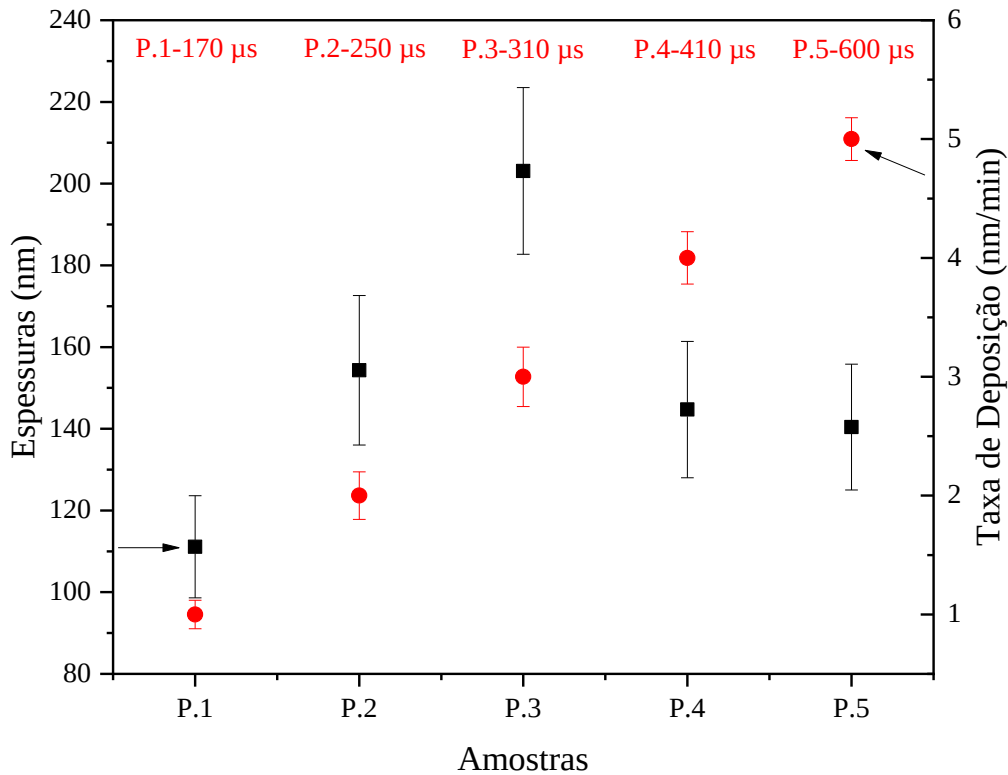
Tabela 11: Informações das amostras com variação de pulso.

Nomenclatura	Largura de pulso	Tempo de deposição
P.1	170 μs	45 min
P.2	250 μs	30 min
P.3	330 μs	22 min
P.4	410 μs	15 min
P.5	600 μs	8 min

Fonte: Autor.

Para acompanhamento do crescimento e taxa de deposição dos filmes foram feitas medidas de espessura, realizadas em um perfilômetro por meio do método de degrau. Os resultados das medidas de espessura estão representados na figura 4.18.

Figura 4.18- Espessura e taxa de deposição dos filmes separados pela variação do pulso usado no tratamento a plasma.



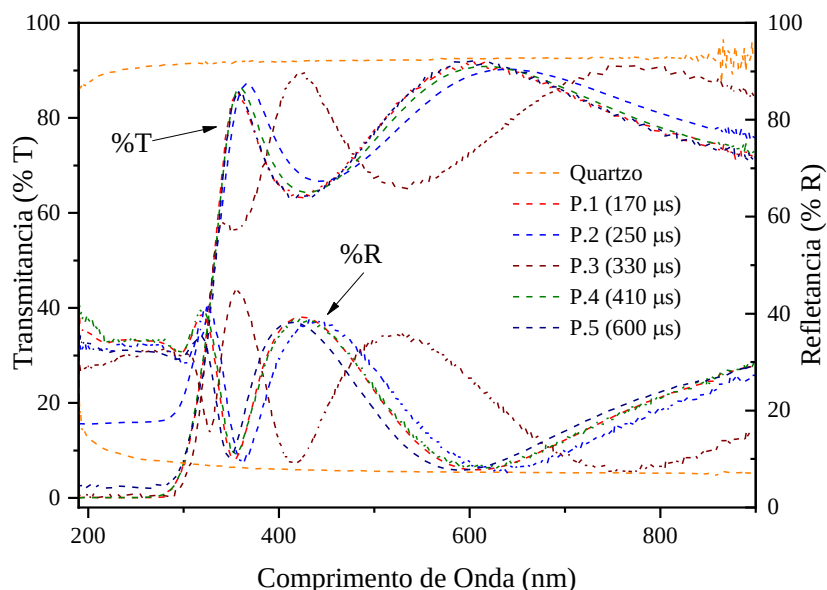
Fonte: Autor.

As espessuras dos filmes apresentaram uma variação de 90 nm entre os filmes P1 e P3, sendo o filme P3 que apresentou maior espessura, porém não tendo o maior tempo de deposição. Em relação as amostras P4 e P5, estas apresentaram pequena variação de espessura, mas uma grande diferença na taxa de deposição o que mostra que o filme P.5 teve o crescimento mais rápido em relação aos demais filmes. Analisando a forma de deposição por DC-PMS, acredita-se que com o aumento da largura de pulso o plasma ficou ligado por mais tempo, tendo maior atividade e remoção de material do alvo, ocorrendo maior taxa de deposição. Segundo Coşkun e Demirel (2013)[104], Lai *et al.*(2006)[105], existe uma espessura crítica (d_{crit}) de aproximadamente 1500 nm para os filmes finos óxidos, a qual influencia diretamente em suas características ópticas. Nos casos em que a espessura do filme está abaixo da espessura crítica ($espessura < d_{crit}$), o índice de refração aumenta em função do aumento da espessura. Todavia, ao ultrapassar o valor de espessura crítica ($espessura >$

d_{crit}), o índice de refração diminui com o aumento da espessura. Logo, a espessura é um parâmetro importante na determinação das propriedades ópticas dos filmes finos de Nb_2O_5 . Além disso, a verificação da taxa de deposição, assim como a espessura do filme, é importante pois filmes muito espessos podem apresentar defeitos quando utilizados em bicamadas ou multicamadas. A presença de defeitos aumentaria as interferências nas propriedades ópticas que podem acarretar uma baixa transmitância média na região do visível.

Para investigação das propriedades ópticas dos filmes foram feitas análises de transmitância e refletância dos filmes no espectrofotômetro (UV-Vis). Os resultados das análises se encontram na figura 4.19. Todos os filmes apresentam transmitância média na região do visível (400 nm a 700 nm) acima de 80%. Os filmes P1 e P2 apresentaram a franja de ponto máximo de transmitância muito próxima ao valor alcançado pelo substrato de quartzo (93 %). Na refletância dos filmes observa-se um padrão nas franjas exceto pelo filme P.3. Acredita-se que esta variação seja decorrente de sua espessura que possibilita maior quantidade de refrações dentro do filme.

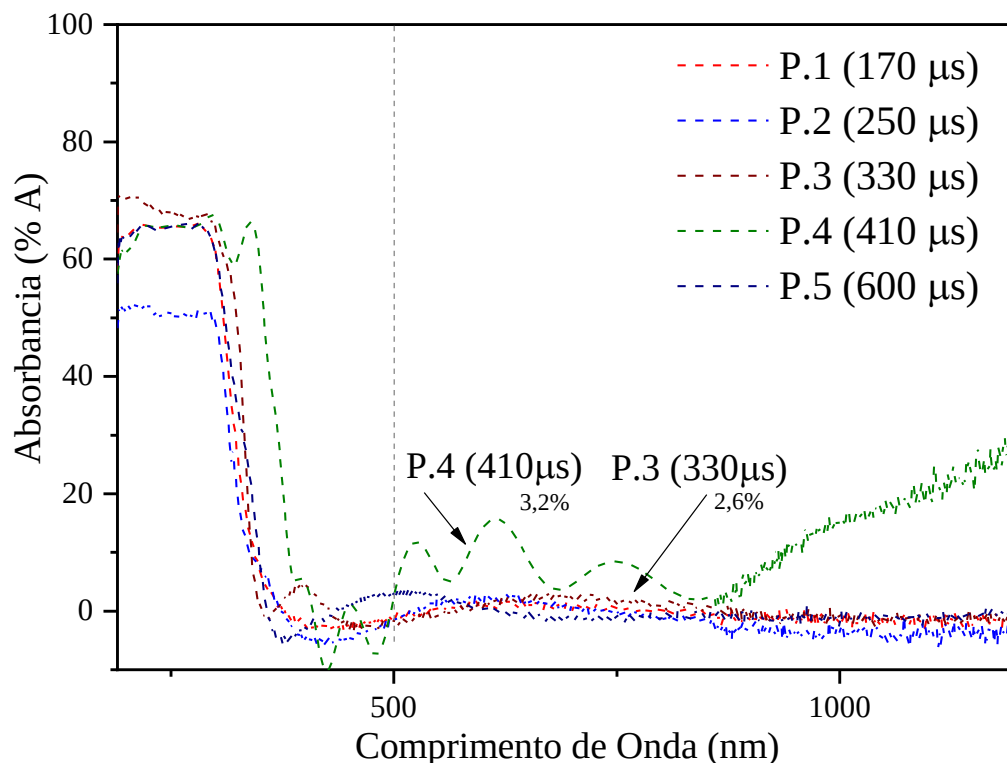
Figura 4.19- Transmitância e refletância do substrato e dos filmes separados pela variação do pulso usado no tratamento a plasma.



Fonte: Autor.

Utilizando os valores representados na figura 4.19 com a transmitância e refletância dos filmes obtiveram-se os valores de absorbância, os quais demonstram quanto da luz do feixe foi absorvida pelo filme. A absorbância é fundamental, principalmente para o cálculo de band gap dos semicondutores [17]. Os valores de absorbância dos filmes são representados na figura 4.20, para comparação os padrões de cores foram mantidos para as mesmas amostras da figura 4.18 anterior. Os filmes na região do ultravioleta (200-400 nm) apresentam uma absorção em torno de 68% exceto pelo filme P.2 que apresenta 50%. Todos os filmes têm um decaimento na absorção quando chegam próximo a região do visível, em torno de 380 nm, porém o filme P.3 com maior espessura apresenta este mesmo decaimento na região do visível, em aproximadamente 410 nm. Menores absorbância possibilitam filmes que conseguem ter uma melhor transmissão da luz, principalmente em uma utilização em multicamadas [75].

Figura 4.20- Absorbância dos filmes conforme a variação do pulso durante o plasma.



Fonte: Autor.

Utilizando-se os resultados de espessura e absorbância, empregou-se o método de *Tauc plot* para obtenção dos valores de *band gap* dos filmes depositados, os quais estão apresentados na tabela 12. Os valores de *gap* óptico para os filmes obtidos são próximos entre si, estando em média na faixa de 3,66 eV. Estes valores estão dentro daqueles relatados em outros estudos [17], [152]. A verificação do *band gap* mostrou que as características ópticas dos filmes principalmente o filme P.2 torna viável a aplicação em PSC devido a possibilidade de um alinhamento de bandas entre o filme e a camada de perovskita conforme citado por alguns autores [18], [153].

Com os valores de transmitância e refletância foram calculados os valores de índice de refração dos filmes, estes estão na tabela 12. Os valores de índice de refração foram considerados na região do visível (500 nm). Conforme aumentamos a largura de pulso temos aumento no valor do índice de refração exceto pelo filme P.3. Valores mais altos como o da amostra P.4 e P.5 podem dificultar a passagem da luz entre as camadas da célula além de dificultar dessa forma a geração de portadores e produção de corrente dentro da célula.

Tabela 12- *Band Gap* e índice de refração na região do visível dos filmes conforme a variação do pulso durante o plasma.

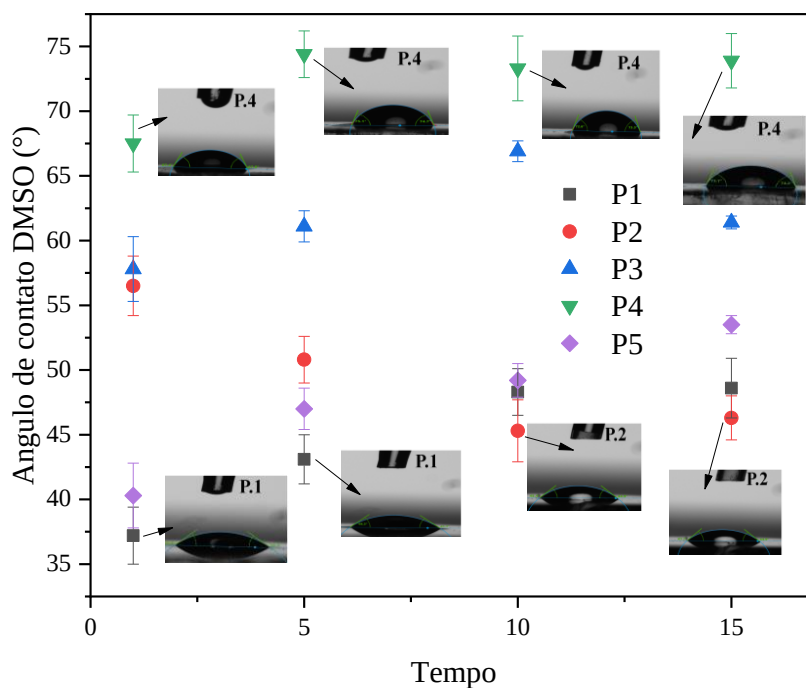
Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
P.1 (170 μs)	2,60	3,82
P.2 (250 μs)	2,91	3,64
P.3 (330 μs)	2,57	3,45
P.4 (410 μs)	2,97	3,25
P.5 (600 μs)	3,33	3,68

Fonte: Autor.

Os filmes foram avaliados para uma possível aplicação como ETL para células de perovskita, porém o solvente utilizado para o método de confecção da PSC será o dimetilsulfóxido ou sulfóxido de dimetilo (DMSO). Com intuito de observar a degradação do filme e comportamento diante do solvente foram realizadas análises de ângulo de contato do filme com o solvente.

Os resultados de ângulo de contato dos filmes com o solvente DMSO estão apresentados na figura 4.21. A molhabilidade foi avaliada usando um processo de “envelhecimento da gota”, até que os valores ficassem estáveis. Os filmes foram medidos alguns dias após a síntese, porém considerou-se como 0 minutos a primeira medida, portanto depois de 5 minutos realizou-se outra medida. Este tempo foi determinado empiricamente, pois tempos menores que estes não ocasionavam modificações tão efetivas no valor inicial da medida e tempos maiores apresentaram mudanças mais significativas. Todavia, após 15 minutos os filmes se mantiveram estáveis em relação ao DMSO. De acordo com o investigado na literatura [154], [155], quanto maior o ângulo de contato do filme com o DMSO, menor é a afinidade química entre as duas superfícies. Dito isto todos os filmes apresentaram valores menores do que 90° para o ângulo de contato, indicando boa afinidade química. A amostra P.2 apresentou o menor valor de ângulo de contato após 15 minutos, além de uma estabilidade melhor em relação ao efeito de envelhecimento com o tempo comparada aos outros filmes.

Figura 4.21- Ângulo de contato realizado com DMSO contendo variação do tempo entre as medidas, nos filmes conforme a variação do pulso utilizado no plasma.



Fonte: Autor.

Todos os filmes apresentaram espessura, propriedades ópticas e ângulo de contato que atenderiam a aplicação como camada ETL empregada em células de perovskita, porém o filme P.2 (250 μ s) apresentou uma melhor espessura média em relação aos demais filmes porque sua espessura está entre 100 e 180 nm, valor relatado pela literatura [150], [153] como ideal no quesito propriedades ópticas, estruturais e como possível ETL. O valor da largura do pulso teve influência nas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas, pois quando aumentamos a largura de pulso influenciaremos no crescimento do filme, porém para tempos longos de largura de pulso podem ocorrer uma diminuição do crescimento para um filme mais compacto e denso segundo o mencionado na literatura [140]. Além disso, essa condição gerou um filme com absorção mais baixa na região do ultravioleta, *band gap* mais próximo ao encontrado na literatura, ângulo de contato mais baixos que os demais filmes e estabilidade ao longo do tempo.

Devido a estas características, escolheu-se esta condição de largura de pulso para aprimoramento dos resultados, realizando a variação de proporção de oxigênio durante a deposição do filme dessa amostra, com o intuito de investigar a possível formação de mais vacâncias de oxigênio com a diminuição do fluxo de oxigênio, pois um trabalho da literatura notou melhora na condutividade e nas propriedades ópticas dos filmes a partir do controle desse processo [149].

4.2.2 Variação da proporção de oxigênio

Na confecção da série de variação da proporção de oxigênio durante a deposição por DC-PMS, foram mantidas as variáveis do tempo em 30 minutos e a largura do pulso em 250 μ S. A distância entre o alvo e o substrato foi de 5 cm. A tensão aplicada pela fonte de excitação do plasma foi mantida em -600 V. Os gases durante a deposição foram mantidos em 3 mTorr de pressão total, variando a proporção de oxigênio e aumentando a proporção de argônio para se manter a pressão total. As amostras foram nomeadas de acordo com a proporção de oxigênio que foi variado, sendo O.1 para o menor valor de oxigênio e O.3 para o maior valor de proporção de oxigênio. Os nomes das amostras e os valores de pressão de oxigênio são mostrados na tabela 13.

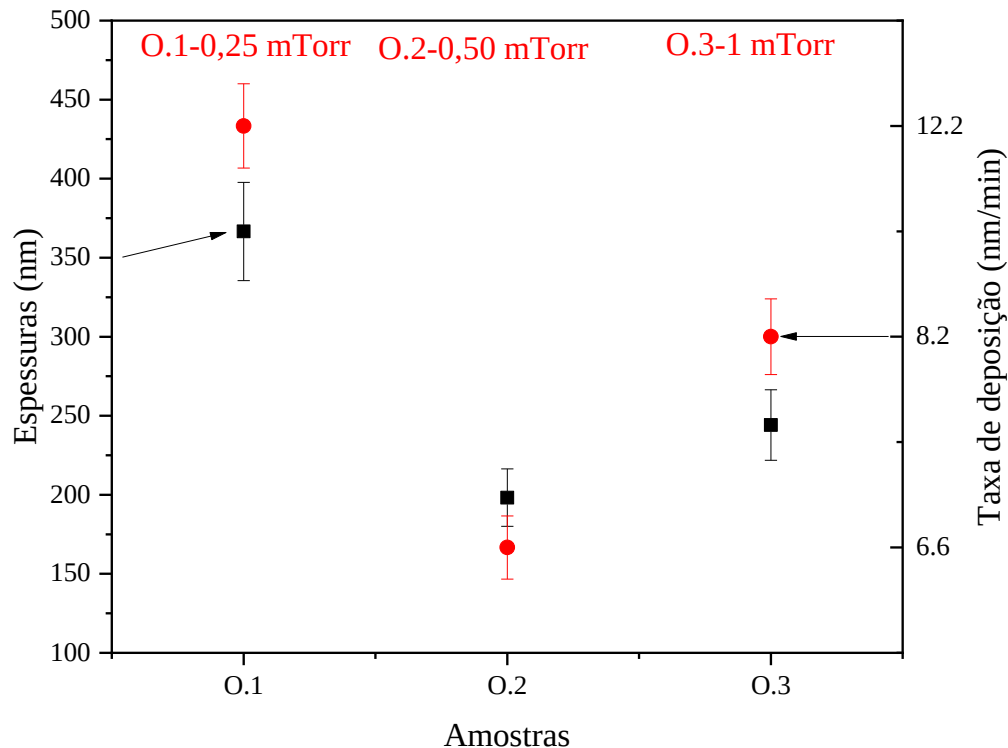
Tabela 13: Informações das amostras e espessura da série de variação de oxigênio.

Nomenclatura	Pressão O₂
O.1	0,25 mTorr
O.2	0,5 mTorr
O.3	1 mTorr

Fonte: Autor.

A variação na proporção de oxigênio presente no plasma em técnicas de *sputtering* geralmente tem alta influência na taxa de deposição dos filmes[149]. Com intuito de investigar a taxa de deposição dos filmes foram realizadas medidas de espessura e calculada a taxa de deposição. Os valores de espessura e taxa de deposição dos filmes estão na figura 4.22. O filme O.1 apresenta maior espessura e maior taxa de deposição. Acredita-se que esse resultado possa ser por conta de maior número de colisões dos átomos de argônio com o alvo. Em alguns estudos da literatura observa-se que com o aumento da proporção de oxigênio há uma diminuição na taxa de deposição [148], [151], sendo este o caso dos filmes representados na figura 4.22. A diminuição na taxa de deposição pode ocorrer pela oxidação do alvo, evitando assim que mais espécies colidam e gerem espécies que irão atuar no crescimento do filme.

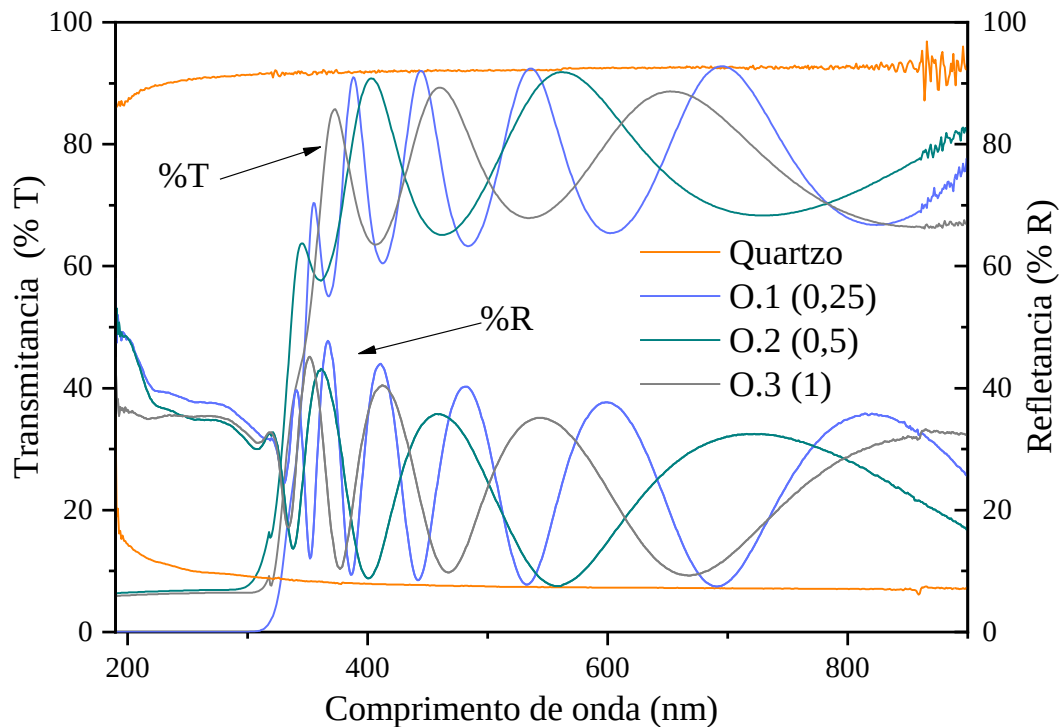
Figura 4.22- Espessura e taxa, sendo os dados em preto a espessura e em vermelho a taxa de deposição da série de variação de oxigênio.



Fonte: Autor.

A espessura dos filmes pode influenciar nas propriedades ópticas, como a transparência. Em maiores proporções de oxigênio, ocorre a deposição de filmes óxidos com maiores teores de oxigênio, como o Nb_2O_5 , enquanto baixas proporções resultam em filmes como NbO_2 . Como mencionado por Hossain (2019)[156], filmes com maior teor de oxigênio parecem ser opticamente mais uniformes, apresentando pouca ou quase indetectável dispersão de luz. Com o intuito de observar as alterações nas características ópticas dos filmes variando a proporção de oxigênio, foram realizadas medidas de transmitância e refletância dos filmes, os espectros dessas medidas estão representados na figura 4.23. Os filmes O.1 e O.2 demonstram maior quantidade de franjas de interferências, porém o filme O.1 apresenta um valor de transmitância máxima maior do que o substrato no comprimento de onda de 1000 nm. Por sua vez, o filme com maior proporção de oxigênio (O.3) demonstra transmitância média na região do visível mais baixa que os demais filmes.

Figura 4.23- Transmitância e refletância do substrato e dos filmes conforme a variação da proporção de oxigênio no plasma.



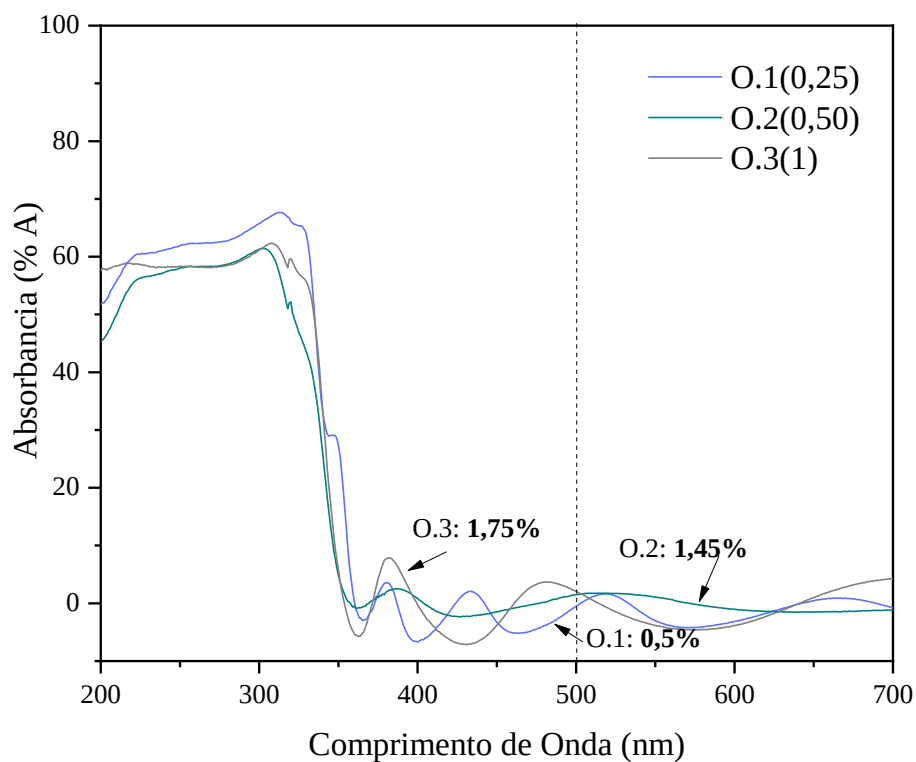
Fonte: Autor.

As propriedades de transmitância e refletância foram utilizadas para calcular a absorvância dos filmes, a partir deste valor e da espessura do filme verificou-se o *gap* óptico dos filmes pelo método de *Tauc plot*. Os valores de absorvância dos filmes estão representados na figura 4.24. Todos os filmes apresentaram absorvância menor que 60% e o decaimento de absorção foi em 350 nm, como esperado (devido ser a próximo a região do visível), reproduzindo os valores próximos ao da amostra da série anterior com variação de pulso na amostra P.2. No entanto a absorvância da série anterior foi menor que a série com variação na proporção de oxigênio.

Os valores calculados de *band gap* e de índice de refração estão apresentados na tabela 14. Os filmes O.2 e O.3 apresentam valores de *band gap* próximos, de 3,55 e 3,56 eV, respectivamente. No entanto o filme O.1 apresentou um *band gap* de 3,42 eV se distanciando bastante dos outros filmes e se parecendo muito com uma amostra da série anterior, a amostra P.4. Em relação ao índice de refração o filme O.2 apresentou o menor valor e mais próximo aos filmes da série anterior (P.1 e P.3) e diferente do obtido pela amostra P.2 que seria a

amostra utilizada como base para síntese desta série. Acredita-se que a amostra O.2 apresentou melhoria das propriedades da amostra anterior (P.2) por meio da diminuição da proporção de oxigênio, pois esta teve um índice de refração menor, além de uma maior transmitância mesmo apresentando maior valor de absorbância que a amostra anterior.

Figura 4.24 - Absorbância dos filmes conforme a variação da proporção de oxigênio durante o plasma.



Fonte: Autor.

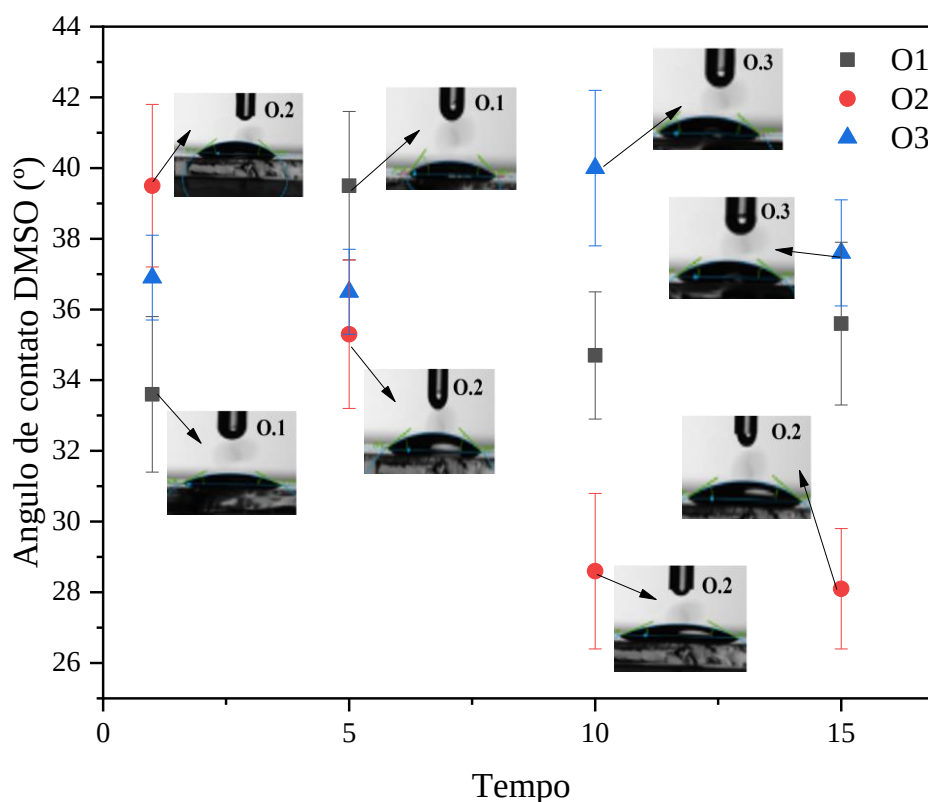
Tabela 14: Índice de refração na região do visível e *band gap* dos filmes conforme a variação da proporção de oxigênio durante o plasma.

Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
O.1 (0,25 mTorr)	2,87	3,42
O.2 (0,50 mTorr)	2,70	3,56
O.3 (1 mTorr)	2,80	3,55

Fonte: Autor.

De acordo com os dados ópticos e de espessura, o filme da amostra O.3 foi o que se destacou na série devido a sua espessura intermediária, o *gap* óptico próximo ao encontrado na literatura e transmitância média de 80% na região do visível. Para investigação do comportamento dos filmes em contato com o solvente foram feitas medidas de ângulo de contato utilizando o DMSO, os resultados estão na figura 4.25. Os filmes O.1 e O.3 apresentaram baixa diferença de variação de ângulo de contato após os 15 minutos, mostrando uma diferença de 3° a 5°. O filme O.2 é o filme com maior variação no ângulo de contato, em torno de 10°, da primeira medida até se passarem 15 minutos. Acredita-se que isso ocorre por conta da sua espessura mais fina em relação aos demais filmes.

Figura 4.25- Ângulo de contato realizado com DMSO nos filmes conforme a proporção de oxigênio presente na deposição do filme.



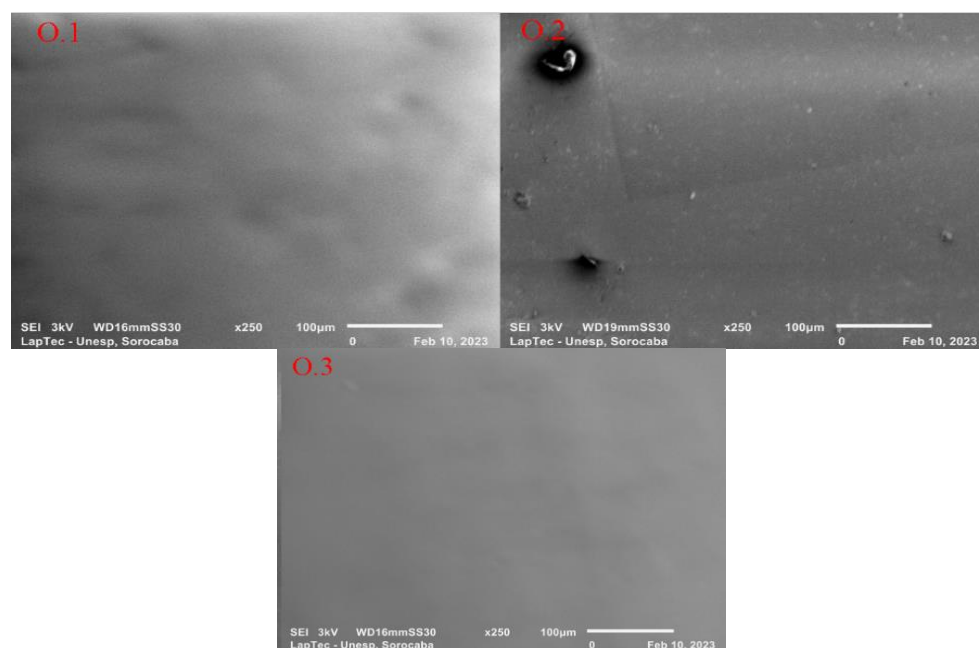
Fonte: Autor.

A morfologia superficial do filme é um fator que pode influenciar no ângulo de contato do filme com o solvente. Para uma compreensão melhor da morfologia foram feitas micrografias obtidas por MEV das amostras com variação na proporção de oxigênio, que

estão na figura 4.26. Os filmes apresentaram uma morfologia lisa em quase toda sua superfície, porém o filme O.2 apresentou pontos que se acredita ser degradação do filme por meio de deslocamento do mesmo, ou até mesmo por causa de efeitos de degradação do filme ocasionados pelo feixe do MEV, sendo que este comportamento ocorreu mesmo utilizando-se baixa tensão de aceleração do feixe de elétrons (3 kV). Estas morfologias superficiais que aparentam ser lisas corroboram com os resultados de ângulo de contato que demonstram que o filme é mais suscetível ao solvente pois apresenta ângulos menores do que 90° .

Para composição química dos filmes foram feitas análises de mapeamento da superfície por EDS. Os resultados são mostrados na tabela 15. Nos resultados de EDS tem-se uma pequena variação de oxigênio presente na composição entre os filmes, essa variação está em torno de 3% da porcentagem atômica, em relação ao filme O.3 (69,18%) e o filme O.1 (66,60%). A porcentagem de nióbio presente no filme apresentou pequena variação assim como baixa porcentagem em relação a outros elementos como silício. Acredita-se que esses valores de silício possam ser do substrato, por conta de uma penetração do feixe de EDS. No entanto devida a pequena variação na porcentagem atômica dos elementos encontrado em cada filme, pode-se dizer que os filmes têm estequiometria próximas.

Figura 4.26- Micrografias de MEV com 250X de ampliação com 3kV, dos filmes com variação de proporção de oxigênio em sua síntese.



Fonte: Autor.

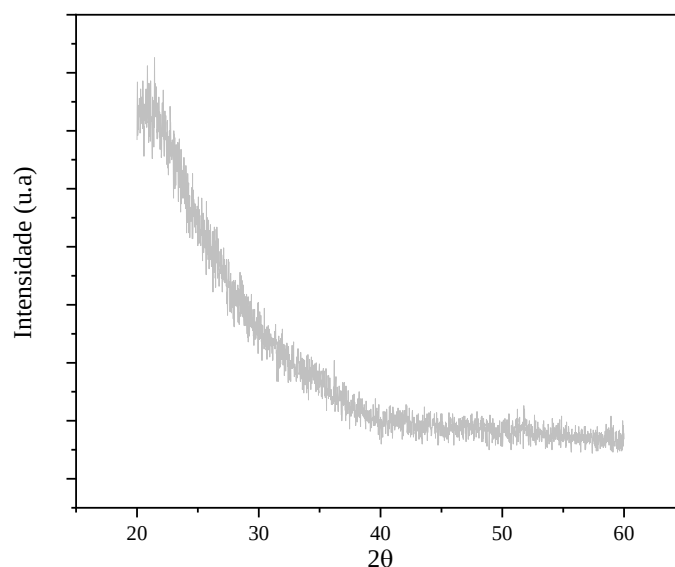
Tabela 15: Proporção em porcentagem atômica obtida por EDS de mapa dos elementos dos filmes de Nb_2O_5 com variação da proporção de oxigênio.

O.1				O.2				O.3			
Elementos %A				Elementos %A				Elementos %A			
C	O	Nb	Si	C	O	Nb	Si	C	O	Nb	Si
3,80	66,60	9,15	20,45	2,40	68,33	7,97	21,30	2,42	69,18	10,56	17,84

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados pelos filmes de Nb_2O_5 mostram sua viabilidade para aplicação como possível camada ETL, pois esses filmes apresentaram uma transmitância média no visível em torno de 80% e estabilidade em relação ao ângulo de contato com o solvente. Todavia estes filmes possuem estrutura amorfa, o que fica evidente a partir da análise de difração de raios-x do filme O.3, que é representado na figura 4.27. Acredita-se que devido à baixa temperatura de formação do filme, não houve formação de cristais e nem mudança de fase do nióbio, pois esta ocorre de acordo com o aumento da temperatura como demonstrado em alguns trabalhos da literatura [157], [158].

Figura 4.27- Espectro de difração de raio-X do filme de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

4.2.3 Variação da potência de excitação do plasma

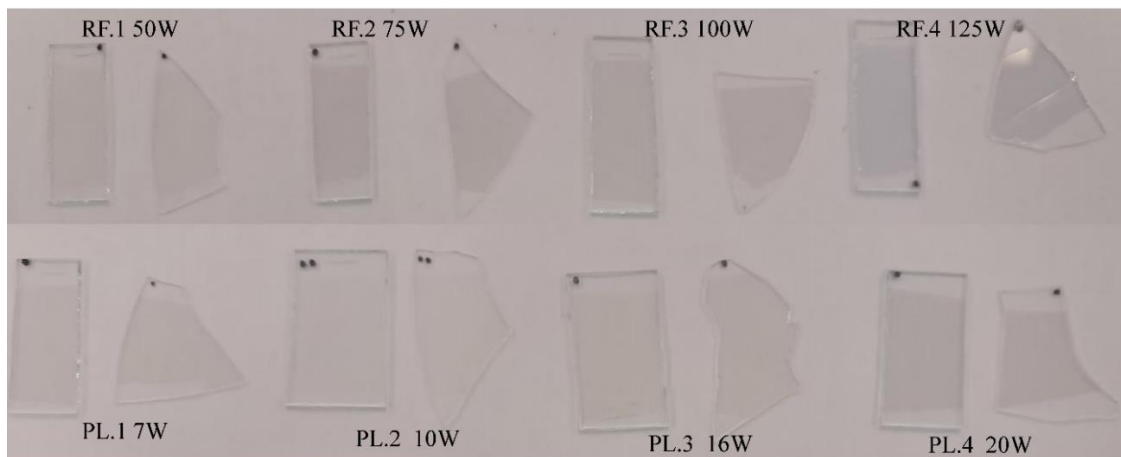
Para uma possível comparação entre a fonte pulsada (DC-PMS) e a fonte de rádio frequência foram produzidos 4 filmes por DC-PMS e 4 por RF. Com variação na potência de excitação do plasma. Para esses filmes foram mantidos o tempo de deposição em 30 minutos, a proporção dos gases em 10 mTorr (5 mTorr Ar+ 5 mTorr O₂) e a distância alvo-amostra em 5 cm. As nomenclaturas e dados que foram variados nas amostras encontram-se na tabela 16. Para os filmes produzidos por rádio frequência foi utilizado a nomenclatura RF e o numeral referente a ordem de deposição, para os filmes produzidos por DC-PMS em que se utilizou uma fonte pulsada, foi utilizado a nomenclatura PL e o numeral é referente a ordem de deposição. Na figura 4.28 são mostradas as imagens das amostras separadas pela nomenclatura e em ordem crescente da potência média utilizada.

Tabela 16: Informações das amostras da série de variação de potência.

Nomenclatura	Potência (W)	Nomenclatura	Potência (W)
RF.1	50	PL.1	7
RF.2	75	PL.2	10
RF.3	100	PL.3	16
RF.4	125	PL.4	20

Fonte: Autor.

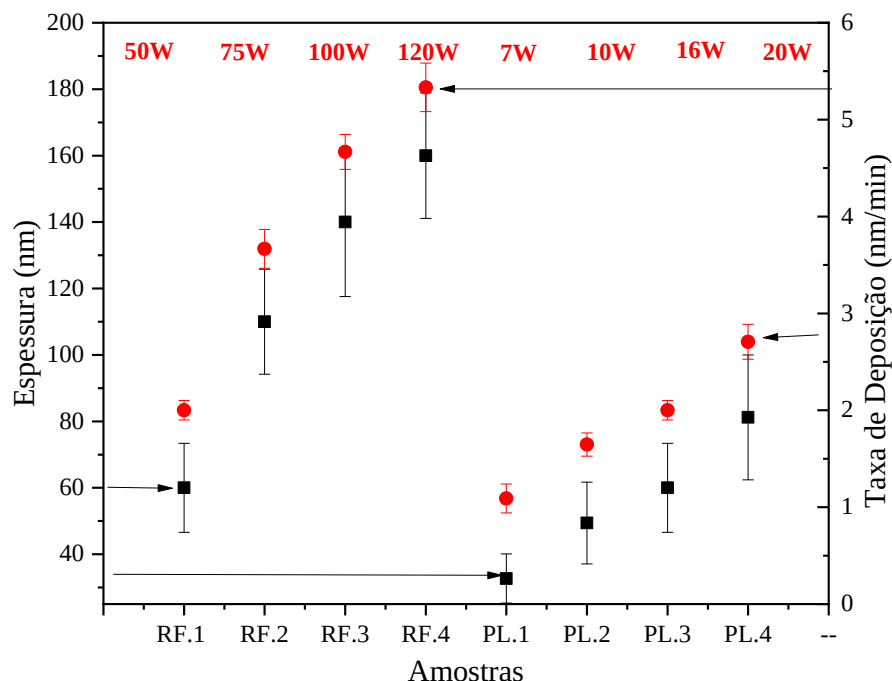
Figura 4.28- Aspecto de transparência visível dos filmes separados pela potência média utilizada na fonte de excitação do plasma, em ordem crescente. filmes produzidos por RF e por DC-PMS.



Fonte: Autor.

No intuito de investigação do crescimento dos filmes, foram realizadas medidas de espessura, além do cálculo de taxa de deposição. Os resultados de espessura dos filmes encontram-se na figura 4.29. Podemos observar que os filmes apresentaram a mesma tendência de aumento da espessura com o aumento da potência, sendo os filmes com maior potência os que têm maior espessura. Acredita-se que esse aumento de espessura com o aumento da potência seja devido ao aumento de colisões com o alvo, proporcionando o aumento do crescimento do filme [140], [159]. Observando a espessura dos filmes produzidos por RF temos um aumento do valor da espessura em relação aos filmes produzidos por DC-PMS.

Figura 4.29- Espessura e taxa de deposição dos filmes separados pela potência média utilizada na fonte de excitação do plasma, em ordem crescente. filmes produzidos por RF e por DC-PMS.



Fonte: Autor.

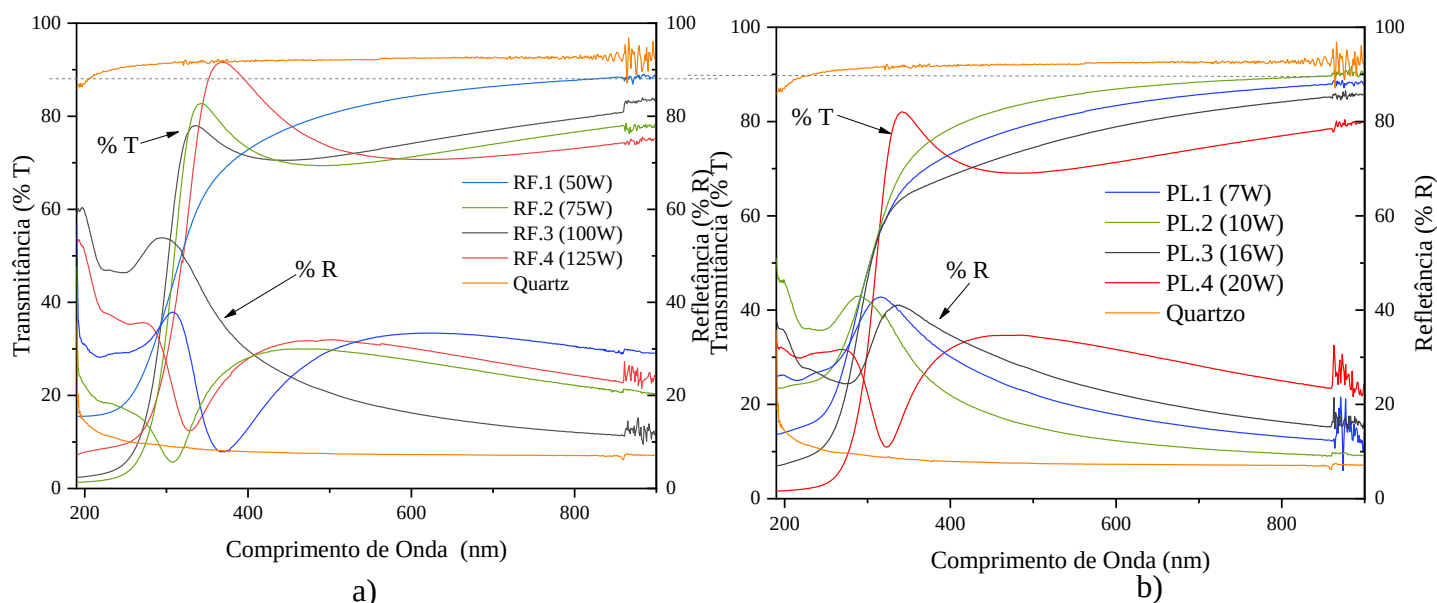
Os valores calculados para a taxa de deposição do filme estão representados na figura 4.29. A taxa de deposição demonstra como foi o crescimento do filme durante o tempo de deposição, com esse valor podemos observar como foi o processo de síntese do filme. Para essa série os valores de taxa de deposição acompanham o mesmo padrão de crescimento conforme aumentamos a espessura. Podemos observar que o crescimento dos filmes pela fonte de RF se mostrou superior sendo que a menor taxa de deposição por RF apresenta valores próximos com a maior taxa de deposição por DC-PMS.

O mecanismo de excitação do plasma influencia na taxa de deposição e na espessura, podemos perceber que os filmes por DC-PMS, conforme mencionado pela literatura [160], apresentam um crescimento mais lento em relação ao mecanismo de deposição por RF-*magnetron* devido a forma de reação das espécies ionizadas no plasma. Dentre os efeitos que podem causar essa taxa de deposição menor temos: o efeito de retorno de íon, sendo que uma grande fração de átomos pulverizados é ionizada e alguns dos íons recém-formados retornam ao alvo, este efeito contribui para a corrente acessível causada pela auto-pulverização [161] e efeito de espécie seria de acordo com o tipo de íons ejetados do alvo

(influência do material do alvo) para o substrato pois esta influência nos valores de potência necessária para ionização [162]. Geralmente a maioria desses fatores influencia fortemente a taxa de deposição no DC-PMS quando a largura de pulso é superior a 50 μ s, conforme observado em experimentos práticos da literatura [163].

As propriedades ópticas dos filmes foram avaliados pela técnica de UV-Vis e os resultados apresentados encontram-se na figura 4.30. Os filmes produzidos por ambas as fontes apresentaram a porcentagem de transmitância média na região do visível acima de 80%, exceto pelos filmes RF.3 e PL.3 que não atingiram esse valor. Somente os filmes com maiores espessuras (PL.4 e RF.4) apresentaram franjas de interferência no espectro de transmitância. Em relação a transmitância os filmes produzidos por DC-PMS apresentaram um valor um pouco mais alto do que os filmes produzidos por RF. Analisando a refletância dos filmes podemos constatar que os filmes produzidos por RF apresentaram maior refletância que os filmes produzidos por DC-PMS, por meio destes resultados os filmes de RF apresentaram menor transmitância e maior refletância.

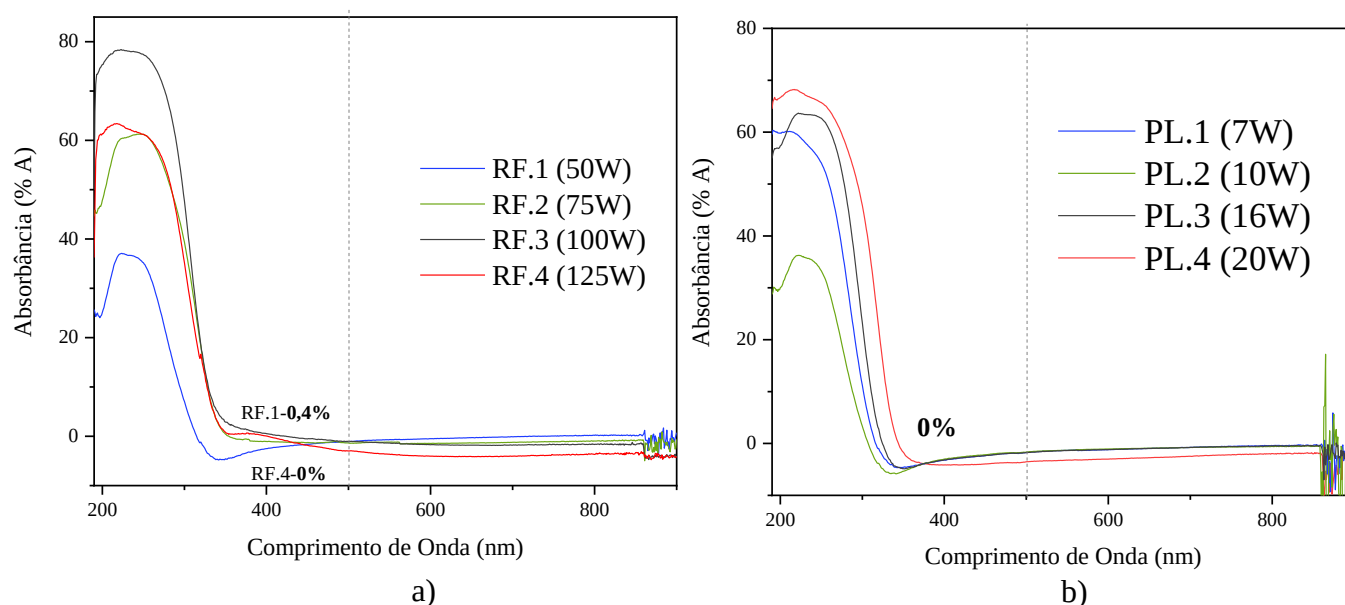
Figura 4.30- Transmitância e refletância dos filmes separados pela potência de excitação do plasma, a) - filmes produzidos por RF. b) - filmes produzidos por DC-PMS.



Fonte: Autor.

Para avaliação de quanto de luz está sendo absorvida pelos filmes foram calculadas as absorbâncias dos filmes, sendo estas representadas na figura 4.31. As absorbâncias médias apresentadas na região do visível tiveram valores próximos, em torno de 5%. Verificando o início do espectro de absorbância os filmes RF.1 e PL.2 foram os que apresentaram o menor valor de absorbância inicial (24% e 29%), em contrapartida os filmes PL.4 e RF.4 tiveram os maiores valores de absorbância inicial (67% e 72%). Os valores de absorbância dos filmes juntamente com a espessura foram utilizados para cálculo de *band gap* através do método de *Tauc Plot*.

Figura 4.31- a) Absorbância dos filmes dos filmes separado conforme a potência de excitação do plasma, a) - filmes produzidos por RF. b) - filmes produzidos por DC-PMS.



Fonte: Autor.

Os valores calculados de *band gap* dos filmes pelo método de *Tauc plot*, estão representados na tabela 17. Os filmes produzidos por DC-PMS apresentaram valores de *band gap* bem próximos uns dos outros, exceto pelo filme PL.4. Este filme foi o que apresentou maior valor de absorbância inicial além de maior refletância média na região do visível em comparação com os demais filmes de DC-PMS. Porém o filme PL.4 foi o que apresentou resultados mais próximos aos obtidos pela literatura de 3,6 a 3,8 eV [17], [152], assim como

o filme RF.2, que também apresentou o mesmo valor de *band gap* dos filmes produzidos nas séries de amostras anteriores (P.5 e P.2).

Tabela 17- *Band gap* dos filmes separados conforme a potência de excitação do plasma comparação entre os filmes produzidos por RF e filmes produzidos por DC-PMS.

Nomenclatura	Band Gap (eV)	Nomenclatura	Band Gap (eV)
RF.1 (50W)	4,05	PL.1 (7W)	4,10
RF.2 (75W)	3,68	PL.2 (10W)	4,25
RF.3 (100W)	3,61	PL.3 (16W)	4,10
RF.4 (125W)	3,68	PL.4 (20W)	3,77

Fonte: Autor.

O índice de refração é uma propriedade fundamental dos materiais utilizados em filmes finos para PSCs. Ele desempenha um papel crucial na determinação da eficiência e do desempenho dessas células solares. O índice de refração de um material determina como a luz é desviada quando atravessa ou incide sobre ele, e isso é particularmente importante em dispositivos fotovoltaicos, onde a captura eficiente da luz é essencial para a geração de energia. Para cálculo do índice de refração foram utilizadas as transmitâncias e refletâncias do filme no programa PUMA como mencionado anteriormente utilizando os parâmetros da literatura [124]. Os valores obtidos de índice de refração dos filmes estão representados na tabela 18.

Tabela 18. Índice de refração separado de acordo com a potência e fonte de excitação do plasma.

Nomenclatura	Índice de refração (500 nm)	Nomenclatura	Índice de refração (500 nm)
RF.1 (50W)	2,76	PL.1 (7W)	2,72
RF.2 (75W)	2,88	PL.2 (10W)	2,40
RF.3 (100W)	2,41	PL.3 (16W)	2,60
RF.4 (125W)	2,81	PL.4 (20W)	2,42

Fonte: Autor.

Os valores de índice de refração dos filmes produzidos por RF foram maiores que os filmes produzidos por DC-PMS, acredita-se que pela formação do plasma os filmes produzidos por DC-PMS tem filmes mais compactos, com menor tempo de formação de defeitos em uma estrutura mais homogênea e contribuindo para menor índice de defeitos, sendo assim diminuindo a proporção de refração da luz [140]. Quanto maior for a refração da luz entre as camadas maior pode ser a perda de energia ou ocorrer da reflexão interna total da luz incidente, o que resulta na perda de luz e redução da eficiência de conversão de energia [97]. Observando os valores obtidos pelos filmes produzidos as amostras RF.3, a PL.2 e PL.4 são os que apresentam valores mais próximos ao da literatura [156], estes valores são os que estão mais próximos também do substrato utilizado (quartzo 1,54).

Dentre os resultados obtidos o filme PL.2 se destacou com suas propriedades ópticas de alta transmitância (90% na região do visível), possibilitando uma maior passagem de luz para dentro da estrutura da PSC, além de um *band gap* largo (4,25 eV) o que torna o confinamento dos elétrons melhor do que os demais filmes, dificultando o recombinação dos elétrons gerados voltarem para a perovskita. Os filmes O.3 e P.2 (mesma condição em ambos) apresentaram menor ângulo de contato e maior estabilidade na molhabilidade realizada com o solvente, sendo também características importantes para possível síntese da PSC.

4.3. Óxido de cério (CeO_x)

Os filmes de óxido de cério CeO_x foram separados de acordo com o parâmetro investigado em três formas distintas: variação no tempo de deposição dos filmes, pressão total dos gases e variação da potência utilizada no plasma.

4.3.1 Variação do tempo de deposição dos filmes

Na síntese desta primeira série de filmes de CeO_x , foi proposta uma nova metodologia na qual empregou-se como alvo uma pasta confeccionada com pó de óxido de cério. Dessa forma, o gás inerte do plasma (argônio) colidiria com a pasta de CeO_x em um processo de *sputtering* que depositaria o filme sobre a amostra fixada no eletrodo contrário àquele

contendo o alvo de pasta de CeO_x . Podendo este método ser viável economicamente em relação ao usar alvo de cério metálico, pois já possui oxigênio na composição em relação estequiométrica, além de possuir uma praticidade ao ser produzido. Para a excitação do plasma em todas as amostras dessa série foram utilizados 100 W de potência em rádio frequência (RF; 13,56 MHz), o gás utilizado foi o argônio, formando uma pressão total de 10 mTorr, e a distância entre as amostras e o alvo foi fixada em 5 cm. As amostras receberam nomenclaturas para uma melhor compreensão e separação dos resultados. Essas nomenclaturas e espessura dos filmes estão na tabela 19. A letra C é referente ao material usado como alvo sendo o cério e o numeral que segue junto a letra é referente a ordem de confecção dos filmes.

Tabela 19: Informações das amostras da série de cério com variação do tempo de deposição.

Nomenclatura	Tempo (minutos)
C.1	20
C.2	60
C.3	150

Fonte: Autor.

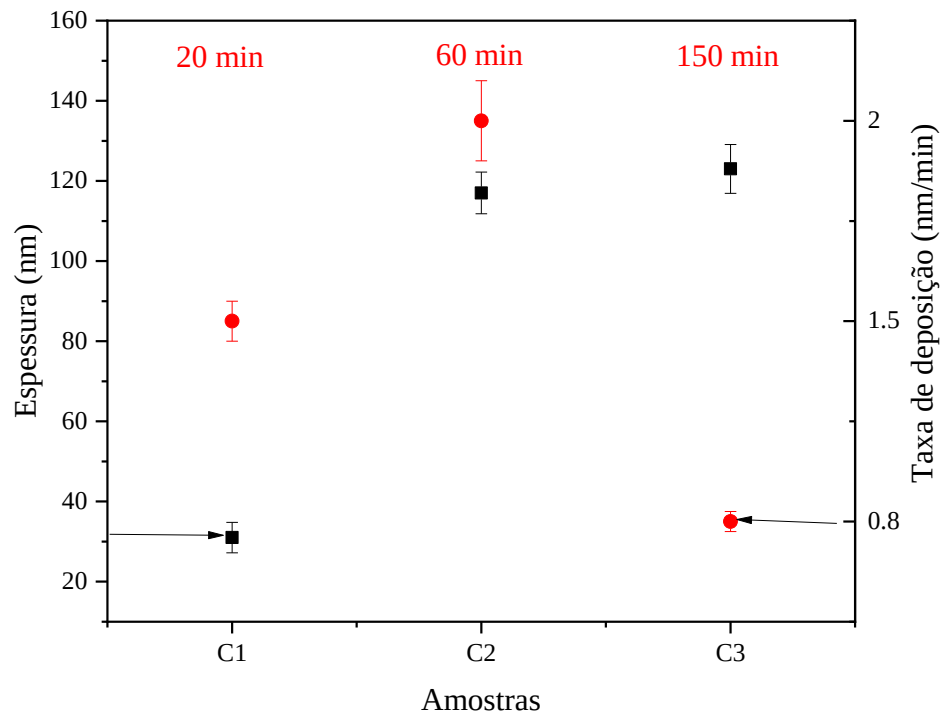
O estudo da variação do tempo de deposição foi um fator prioritário para essa série, porque como o alvo não era uniforme precisávamos investigar o mecanismo de deposição e comportamento da taxa de crescimento do filme, pois o tempo influenciou na espessura do filme e propriedades ópticas.

A fim de se investigar as propriedades morfológicas dos filmes avaliou-se a espessura da camada pelo método do degrau, utilizando-se perfilometria. Os resultados de espessura obtidos estão mostrados na figura 4.32. Com estes valores, calculou-se a taxa de deposição, que é dada pela espessura dos filmes (nanômetros) dividida pelo tempo de deposição (minutos), cujos valores também estão na figura 4.32.

O filme depositado com 20 min, C.1 apresentou uma espessura média de 31,2 nm, com taxa de deposição de 1,5 nm/min. Quando se triplica o tempo de deposição, de 20 min para 60 min, conforme observado na amostra C.2, a espessura aumenta em cerca de 3,5 vezes, de 31,2 nm para 117,4 nm. Entretanto, a taxa de deposição aumenta em apenas 25%, de 1,5 nm/min para 2,0 nm/min. Isto indica que o aumento na taxa de deposição não é linear com o

aumento do tempo de deposição. Tal comportamento já era esperado pois as deposições a plasma são processos que não são lineares [164], [165]. Tal comportamento fica mais evidente ainda quando se aumenta o tempo de deposição para 150 min, mais que o dobro do utilizado na amostra C.2. Todavia, para a amostra (C.3) observa-se uma queda na taxa de deposição para o menor valor observado (0,8 nm/min), mesmo apresentando o maior valor de espessura entre as três amostras, com valor médio de 123,1 nm. Portanto da amostra C2 para a amostra C3 temos um aumento da espessura, mas uma diminuição na taxa de deposição, este efeito pode ser proveniente de algumas ocorrências como formação de material depositado se acumular na superfície do substrato, o qual pode começar a interferir com o fluxo de íons, resultando em uma diminuição na taxa de deposição à medida que a deposição continua. Outra característica que pode ter ocorrido seria parte da energia cinética dos íons ser dissipada na forma de calor [166]. Desta forma, conforme a deposição continua e a camada de material depositado aumenta em espessura, a energia cinética média dos íons bombardeantes diminui, o que pode resultar em uma diminuição na taxa de deposição.

Figura 4.32- Espessura e taxa de deposição dos filmes de CeOx com variação no tempo de deposição.

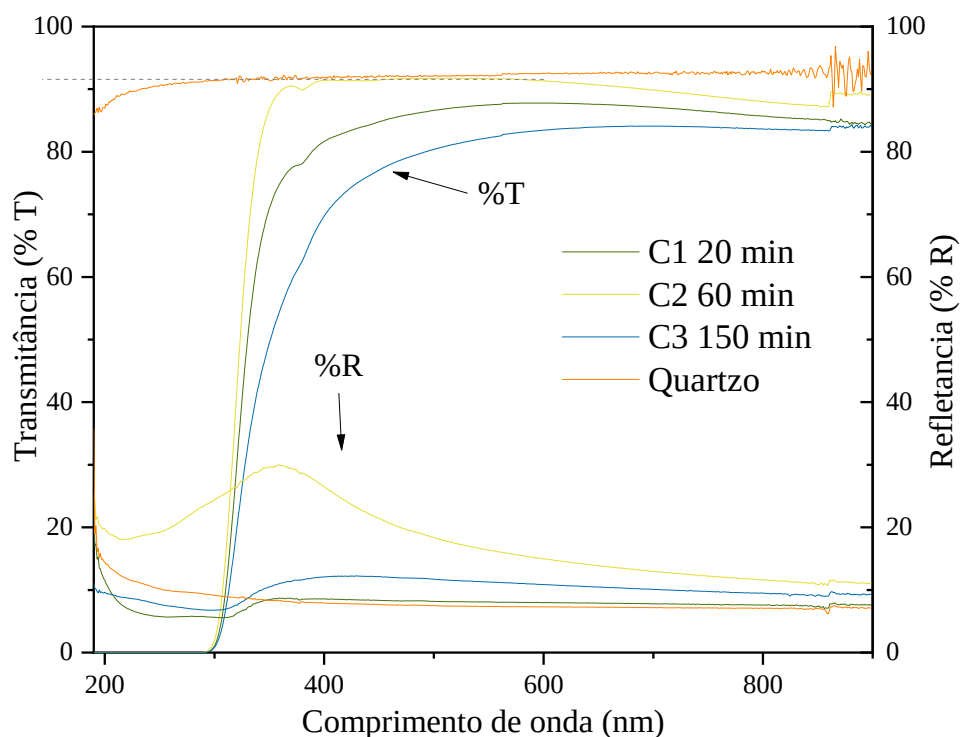


Fonte: Autor.

Analisando esses parâmetros é possível afirmar que um tempo de deposição maior que 60 minutos tem pouco efeito no aumento total da espessura da camada, visto que para C.3 ocorre queda drástica na taxa de deposição. Todavia, a espessura total de camada observada para C.2 e C.3 está dentro do reportado na literatura para filmes de CeO_x utilizados como ETL, cujos valores estão em torno de 150 a 200 nm [72], [167].

Em filmes com aplicações para PSC, além de boa condutividade é necessário que estes apresentem uma transmitância média em torno de 80% na região do visível. Com intuito de avaliar as propriedades ópticas dos filmes produzidos foram feitas análise da porcentagem de transmitância e refletância, utilizando medidas de espectrofotometria. Os resultados dessas análises estão na figura 4.33.

Figura 4.33- Transmitância e refletância dos filmes conforme a variação do tempo de deposição a plasma.



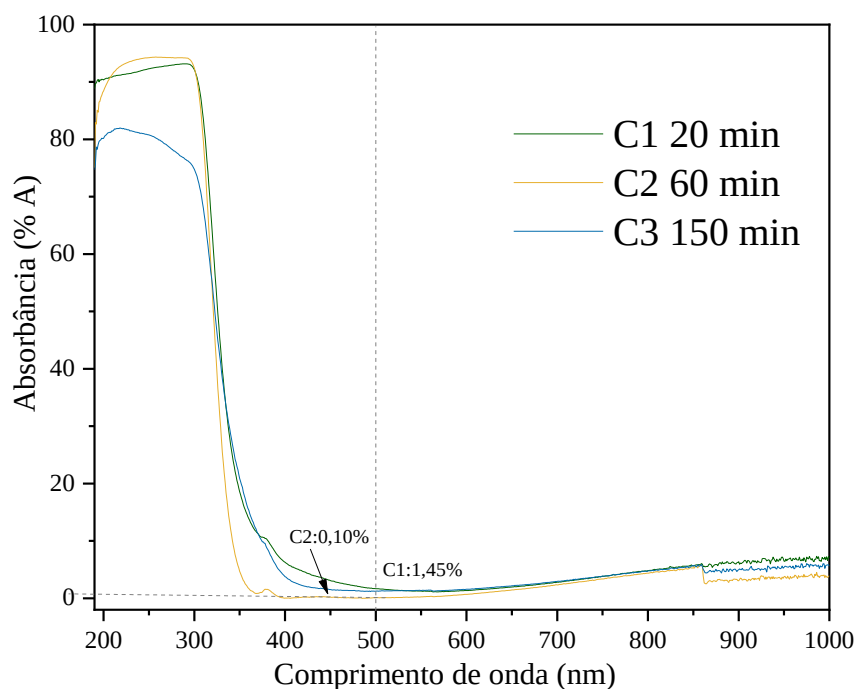
Fonte: Autor.

Todos os filmes apresentaram uma transmitância média maior que 80% na região do visível. As propriedades ópticas de transmitância apresentaram pequena variação entre os filmes sendo notável somente na amostra C2 que apresenta uma transmitância máxima

próxima de 90%. Acredita-se que essas características obtidas pelo filmes de alta transmitância sejam características do material do alvo (CeO_x), pois outros estudos [13], [168] apresentam valores próximos ao obtido nesses resultados. A refletância dos filmes C1 e C3 apresentaram valores bem próximos, em torno de 8% na região do visível.

Com os resultados de transmitância e refletância foi possível calcular-se a absorvância dos filmes. A figura 4.34 mostra o resultado da absorvância dos filmes. Analisando os resultados da figura 4.34 os filmes têm uma queda da absorção na região do visível e se mantêm estáveis se comparados com as amostras da figura 4.24 que apresentavam algumas oscilações da absorção na região do visível. Utilizando como referência o comprimento de onda de 500 nm os valores de absorvância dos filmes apresentaram valores muito próximos de zero o que demonstra que esses filmes têm alta capacidade de transmissão de luz em vez de absorvê-la, capacidade essa muito importante para camadas em PSC's.

Figura 4.34- Absorvância dos filmes de CeO_x conforme a variação do tempo de deposição.



Fonte: Autor.

A partir da absorvância e da espessura dos filmes foram calculados os valores de *gap* óptico utilizando o método *Tauc plot* [13]. A tabela 20 representa o resultado obtido pelo

cálculo de Tauc *plot* com o valor do *gap* óptico dos filmes. No valor do *band gap* dos filmes na tabela 20 é possível observar que os filmes C2 e C3 apresentaram o mesmo valor de 3,90 eV, o qual é mais alto do que os encontrados na literatura para este tipo de filme, que possuem valor de aproximadamente $\sim 3,50$ eV [152]. Por outro lado, o filme depositado na condição C.1 apresentou um valor de *bandgap* (3,67 eV) mais próximo ao da literatura [13], [168] para utilização como ETL.

Utilizando a transmitância e a refletância dos filmes foram calculados pelo software PUMA os índices de refração dos filmes, que se encontram na tabela 20.

Tabela 20: Band gap e índice de refração da série de cério com variação do tempo de deposição.

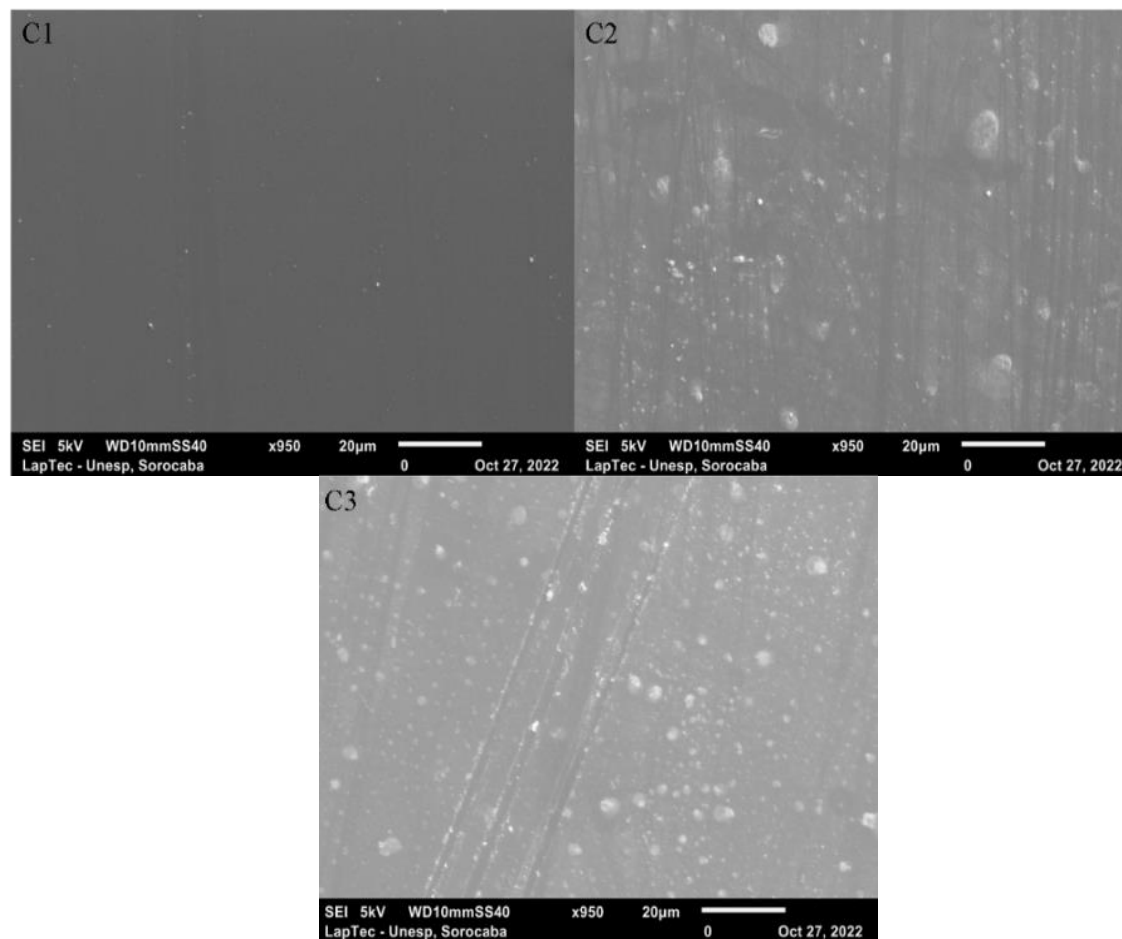
Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
C1 (20 min)	1,77	3,67
C2 (60 min)	1,63	3,90
C3 (150 min)	1,96	3,90

Fonte: Autor.

Todos os filmes apresentaram valores de índice de refração próximos, os valores apresentados são bem próximos ao valor do substrato (1,5). Além desses filmes apresentaram alta transmitância o que possibilita a passagem da luz para a camada de perovskita, comprovando pelo índice de refração uma melhor passagem de luz pelo filme.

Como os filmes foram formados a partir do *sputtering* em pó de CeO_2 foi necessário investigar se houve algum efeito sobre a formação da morfologia superficial dos filmes, como a formação de poros ou aglomerados de partículas. Para esta análise foram utilizadas micrografias obtidas por MEV, que estão na figura 4.35. O filme com menor espessura (C1) apresenta uma estrutura mais lisa e uniforme, porém com o aumento do crescimento do filme (espessura) pode-se observar aumento na formação de aglomerados em sua morfologia superficial. Acredita-se que esses aglomerados sejam decorrentes de partículas do pó de CeO_2 que foram ejetadas do alvo de pasta de cério e se ligaram à superfície do filme conforme o processo de *sputtering* ocorria.

Figura 4.35- Micrografias de MEV com 950x de ampliação e 5kV de tensão, micrografias dos filmes de CeO_2 separados de acordo com a variação do tempo de deposição.



Fonte: Autor.

A composição elementar dos filmes foi avaliada por EDS e os resultados em percentual atômico estão representados na tabela 21. A amostra C1 não apresentou quantidade significativa de cério na estrutura do seu filme. Acredita-se que isto se deva à espessura muito fina do filme (~ 30 nm). Com o aumento do tempo de deposição para a condição C.2, nota-se crescimento na proporção de cério presente no filme, atingindo valor de 15,1 %. Todavia, o aumento no tempo de deposição para C.3 resultou em queda na incorporação de cério, com valor de 1,6 %. O silício que apareceu foi considerado ser do substrato devido o feixe de EDS ter penetrado até o substrato. Este é um indicativo de que o tempo de deposição altera também a estrutura química do filme depositado.

Tabela 21: Proporção em porcentagem atômica por EDS de mapa dos elementos dos filmes de CeO_x.

C1				C2				C3			
Elementos %A				Elementos %A				Elementos %A			
C	O	Ce	Si	C	O	Ce	Si	C	O	Ce	Si
3,65	71,95	2,16	22,24	2,24	64,24	15,09	18,43	8,33	74,65	1,57	15,45

Fonte: Autor.

Considerando-se os resultados aqui apresentados, o filme depositado com a condição C.2 foi o que apresentou características melhores em relação a incorporação de cério, alta transmitância (92%), largo *band gap* (3,90 eV) e maior taxa de deposição. Portanto os parâmetros do filme C.2 foi tomado como referência para a produção da nova série de experimentos, além da sua característica de melhor incorporação de partículas de cério na matriz do filme em comparação com os demais filmes.

4.3.2 Variação da proporção de gases durante a deposição dos filmes

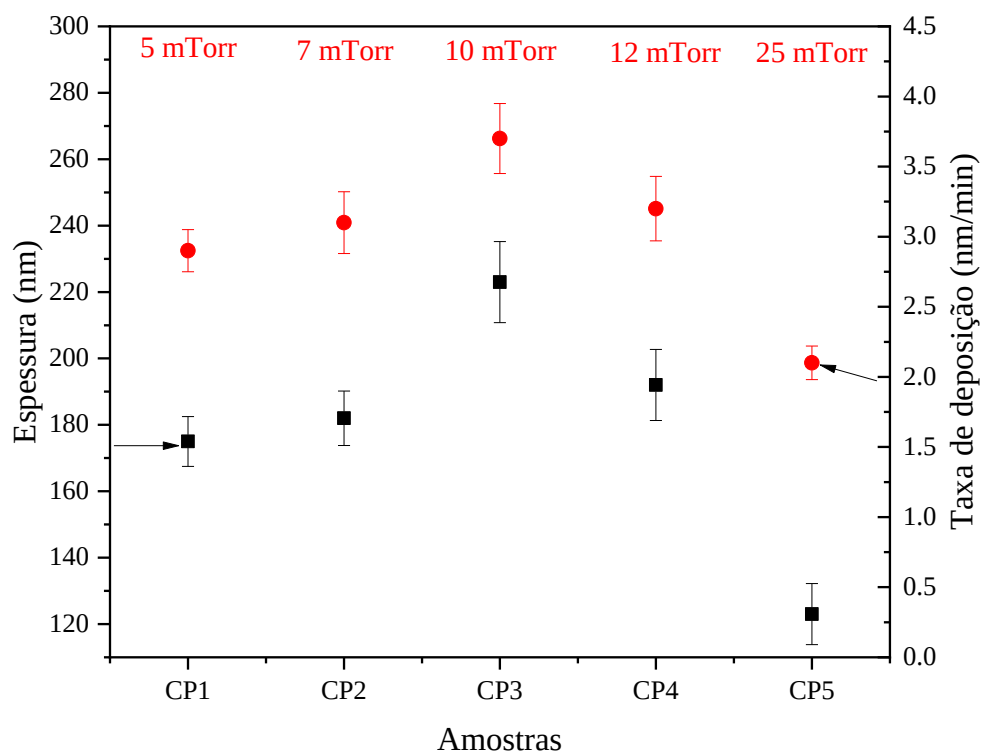
Nesta série de amostras foram mantidos o tempo de deposição do filme em 60 minutos e variou-se a proporção de argônio na câmara durante a deposição, sendo então as amostras separadas pela pressão total de argônio presente na câmara. A separação e nomenclatura das amostras estão presentes na tabela 22. As nomenclaturas foram escolhidas dessa forma, referente a letra C por conta do cério, a letra P sendo em relação a proporção de argônio que foi variado e o numeral faz referência a ordem de síntese dos filmes. A potência de excitação do plasma foi mantida em 200 W para todas as amostras dessa série. Alguns estudos da literatura [169], [170] utilizam potências altas (acima de 100 W) para obtenção de filmes com propriedades hidrofílicas e alta transparência e como neste trabalho o intuito da síntese dos filmes foi a possível utilização como ETL, a transparência e boa condutividade são fatores importantes.

Tabela 22: Informações das amostras da série de cério com variação na pressão de argônio.

Nomenclatura	Pressão argônio (mTorr)
CP1	5
CP2	7
CP3	10
CP4	12
CP5	25

Fonte: Autor.

No intuito de analisar o crescimento dos filmes e taxa de deposição, os filmes tiveram suas espessuras medidas pela técnica de perfilometria. Os valores de espessura e taxa de deposição dos filmes estão na figura 4.36.

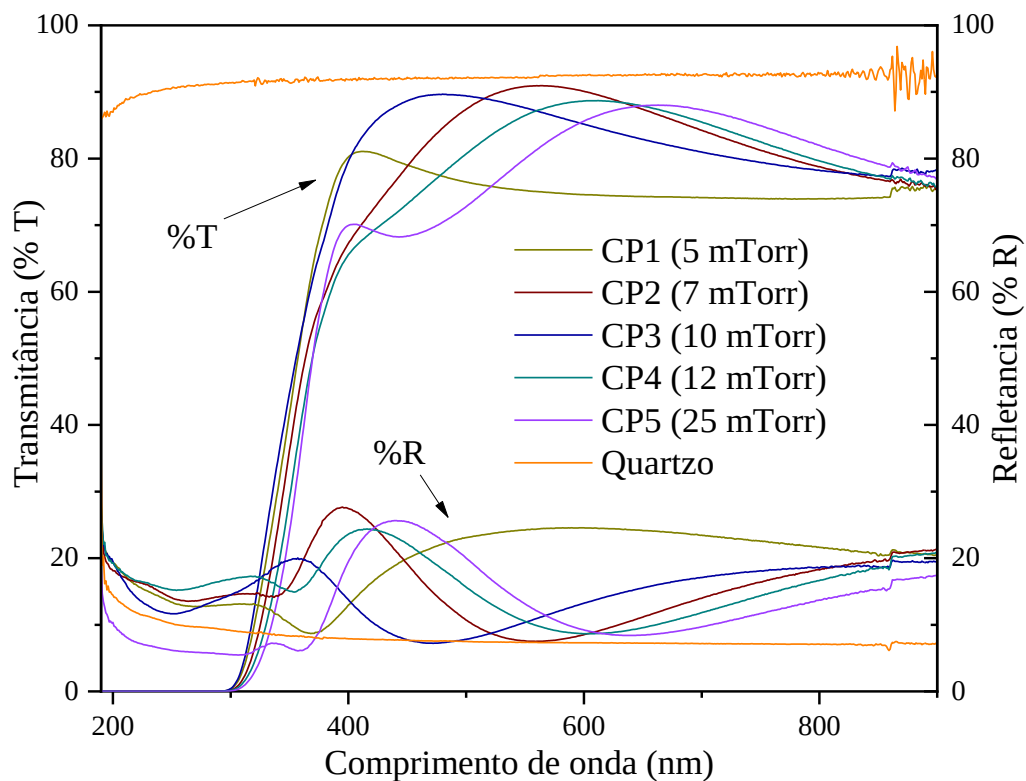
Figura 4.36- Espessura e taxa de deposição dos filmes com variação da proporção de argônio.**Fonte:** Autor.

Com o aumento da proporção dos gases até 10 mTorr (CP1 a CP3) houve aumento na espessura e na taxa de deposição, porém nas pressões acima de 10 mTorr (CP4 e CP5) ocorre queda na taxa de deposição, resultando em camadas menos espessas. Acredita-se que para os filmes CP4 e CP5 devido ao aumento da pressão houve um aumento de colisões de espécies antes de chegar no substrato e uma possível diminuição no livre caminho médio entre essas espécies em colisão no *sputtering*, pois o livre caminho médio é inversamente proporcional a pressão total de trabalho dos gases [171], [172].

Todos os filmes apresentaram baixa variação no valor da espessura e taxa de deposição bem próximas umas das outras, exceto o filme CP5, porém este filme ainda possui espessura superior ao dos filmes da série anterior.

As propriedades ópticas dos filmes foram caracterizadas e os resultados de transmitância e refletância encontram-se na figura 4.37. Os filmes apresentam transmitância média acima de 80% na região do visível, porém o filme CP1 é o que apresenta o valor mais baixo de transmitância média. A espessura no filme CP3 não teve influência significativa no resultado de transmitância. Mesmo com a maior espessura este filme apresentou uma transmitância média na região do visível em torno de 86%. A refletância dos filmes não apresentou muitas franjas de interferência e o valor mais alto de refletância foi o da amostra CP2 em torno de 27% na região de 396 nm. Os valores de refletância e transmitância dos filmes foram utilizados para o cálculo da absorbância dos filmes. Os valores de absorbância dos filmes de cério estão na figura 4.38.

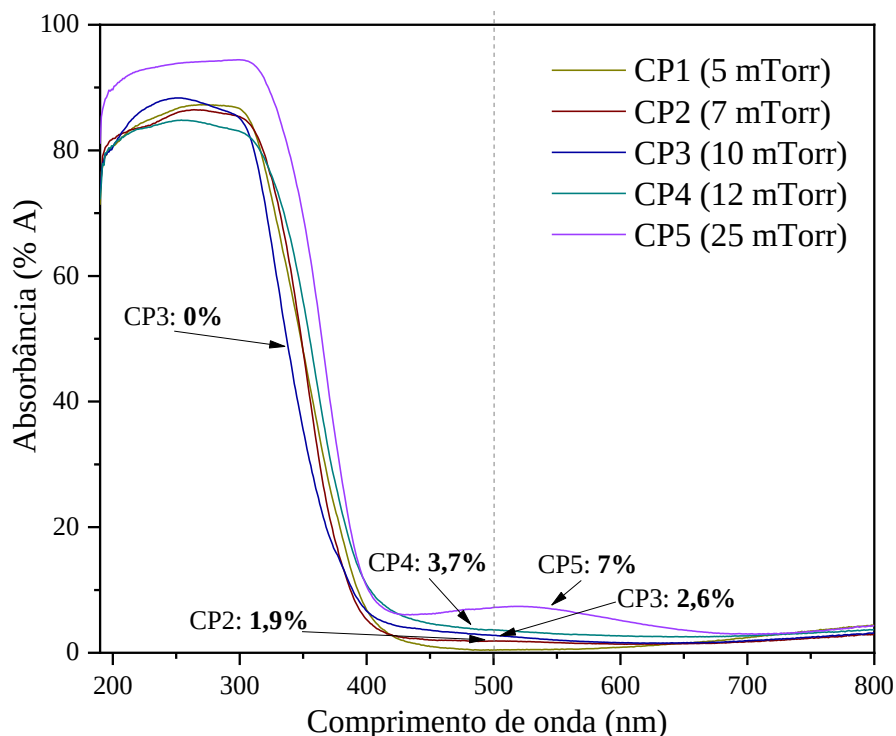
Figura 4.37- Transmitância e refletância dos filmes de cério conforme a variação de pressão de argônio.



Fonte: Autor.

Assim como observado nos filmes da série anterior o decaimento de absorção dos filmes foi na faixa de 350 nm. Somente o filme CP5 apresentou um início na faixa de absorção em mais de 90% enquanto os demais filmes em torno de 80%. Na região do visível os filmes apresentaram uma média de absorção em torno de 3%. O filme CP3 foi o que apresentou menor absorção na região do visível o comprimento de 500 nm foi marcado pois este valor é referente ao ponto médio da região do visível, a região do visível foi investigado pois é a região do comprimento de onda que a PSC's utiliza para produção de pares elétrons e buracos.

Figura 4.38 - Absorbância dos filmes de CeO_x conforme a variação da pressão de argônio.



Fonte: Autor.

Com os valores de absorbância e espessura foi calculado o *band gap* dos filmes pelo método de *Tauc plot*, os valores calculados estão representados na tabela 23. Em relação ao *band gap*, o filme CP3 foi o que apresentou o valor mais próximo ao da série anterior e aos valores relatados pela literatura, para os outros filmes os valores ficaram entre 3,22 e 3,32 eV. Estes valores, por sua vez, para uma aplicação como camada ETL seriam mais funcionais se estivessem aliados a outros filmes como o óxido de zinco (ZnO) ou óxido de titânio (TiO_2) o que aumentaria a largura do *band gap* para esses filmes como alguns trabalhos da literatura relatam [68], [173].

Além do *band gap* com os valores de transmitância e refletância foram calculados os índices de refração dos filmes e estão representados na tabela 23. O filme CP3 apresentou o menor valor de índice de refração na região do visível, enquanto o filme CP2 apresentou o maior valor com valores mais altos de índice de refração temos maior probabilidade da presença de defeitos ópticos, pois desta forma o feixe irá refratar mais dentro do filme. Devido aos resultados apresentados o filme CP3 apresentou valores mais próximos do índice de refração do substrato, também *band gap* mais largo e menor absorbância na região do

visível, sendo assim o melhor resultado alcançado e utilizado como condição para síntese da outra série de filme com variação da potência de excitação do plasma.

Tabela 23: *Band gap* e índice de refração da série de cério com variação na pressão de argônio.

Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
CP1 (5 mTorr)	2,06	3,32
CP2 (7 mTorr)	2,87	3,32
CP3 (10 mTorr)	1,98	3,52
CP4 (12 mTorr)	2,54	3,22
CP5 (25 mTorr)	2,24	3,32

Fonte: Autor

Para a segunda série de filmes com alvo de cério o filme CP3 (10mTorr) teve destaque sem seus resultados com maior espessura e taxa de deposição, possibilitando o crescimento mais rápido de uma possível camada ETL. As propriedades ópticas de transmitância do filme CP3 foi mais alta em relação aos demais colaborando também com sua baixa absorbância, desta forma possibilitando melhor passagem da luz para a camada de perovskita, após essa excitação pela luz na camada da perovskita, o largo *band gap* apresentado por esse filme dificultaria o retorno dos elétrons gerados diminuindo o efeito de recombinação podendo melhorar a eficiência da camada ETL com CeO_x para PSC.

Portanto o parâmetro utilizado como referência de pressão dos gases foi da amostra CP3 (10 mTorr) para a terceira série produzida.

4.3.3 Variação da potência de excitação do plasma

Na síntese da terceira série de amostras foi mantido a pressão do gás de argônio em 10 mTorr, também a distância do alvo amostra foi mantida em 5cm e variado o tempo em relação com a potência, para sintetizar filmes com espessuras próximas. As nomenclaturas das amostras estão na tabela 24. Sendo a letra C referente ao cério, Pot por conta da potência

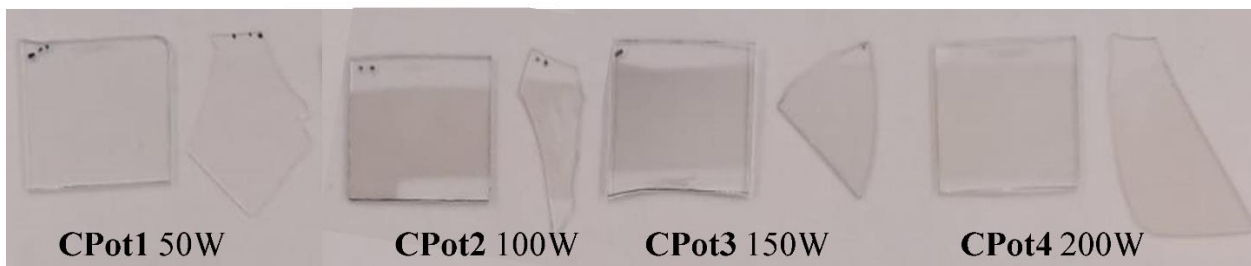
e o número fazendo referência a ordem de deposição. Na figura 4.39 temos a imagem dos filmes separados pela nomenclatura e ordem crescente em relação a potência utilizada.

Tabela 24: Informações das amostras da série de cério com variação na potência e tempo.

Nomenclatura	Parâmetro variado
CPot1	50W/180 min
CPot2	100W/150 min
CPot3	150W/120 min
CPot4	200W/ 90 min

Fonte: Autor.

Figura 4.39 – Imagem das amostras com os filmes de CeO_x conforme a variação da potência do plasma.



Fonte: Autor.

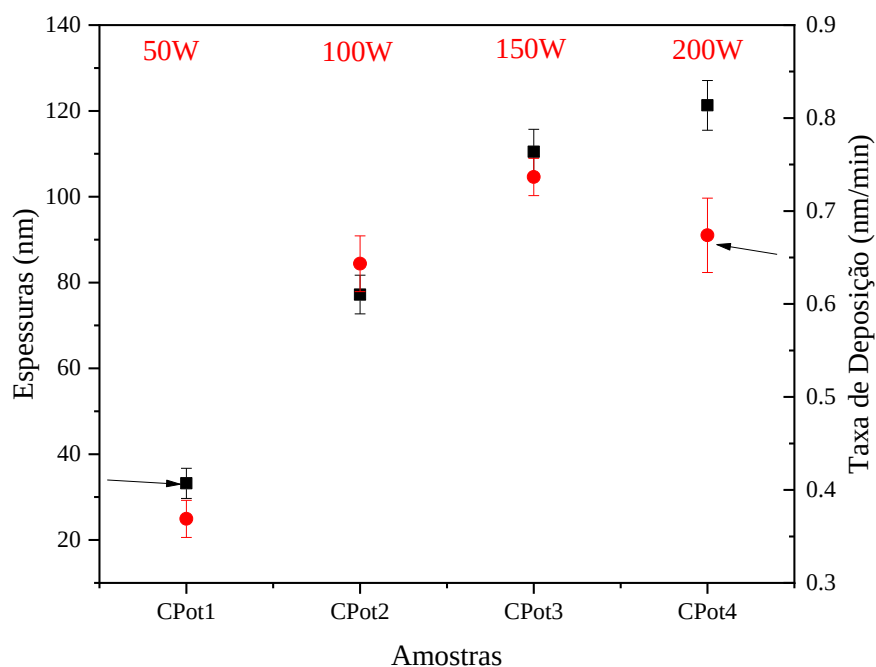
Na figura 4.39 podemos observar que o filme da amostra CPot1 visivelmente foi o mais transparente, este pode ter ocorrido devido a sua espessura e também propriedades ópticas, enquanto o filme CPot2 foi o mais escuro entre os filmes dessa série.

No intuito de avaliar as propriedades morfológicas do crescimento do filme foram realizadas medidas de espessura, os valores obtidos estão na figura 4.40 representados pela cor preta e os valores calculados de taxa de deposição em vermelho na figura 4.40. Observando os valores de espessura pode-se perceber a tendência apresentada por outros filmes nas séries anteriores, que o aumento da espessura é proporcional ao aumento da potência. No entanto podemos perceber que a diferença de espessura entre o filme CPot.4 mais espesso para o CPot.1 é de aproximadamente 88 nm. Acredita-se que esse aumento da espessura com o aumento da potência resulta em uma maior densidade de corrente nos

elétrons de plasma, o que aumenta a taxa de *sputtering*. Consequentemente, uma maior quantidade de material é ejetada do alvo para a superfície do substrato em um determinado período, resultando em uma deposição mais rápida e, portanto, em um filme depositado com maior espessura.

Os valores de taxa de deposição aumentaram até a amostra CPot.3, após esta amostra houve um leve decaimento na taxa de deposição, acredita-se que pode ter ocorrido que quando os átomos ou moléculas ejetadas do alvo durante o *sputtering* tiveram sua trajetória impedida de alcançar a superfície do substrato onde o filme está sendo depositado. À medida que a espessura do filme aumenta, o livre caminho médio dos átomos e moléculas diminui, o que aumenta a probabilidade de colisões com outras partículas no ambiente de deposição. Isso resulta em uma menor eficiência na deposição do material sobre o substrato e, portanto, em uma diminuição na taxa de deposição.

Figura 4.40 - Espessura e taxa de deposição dos filmes de CeO_x conforme a variação da potência do plasma.



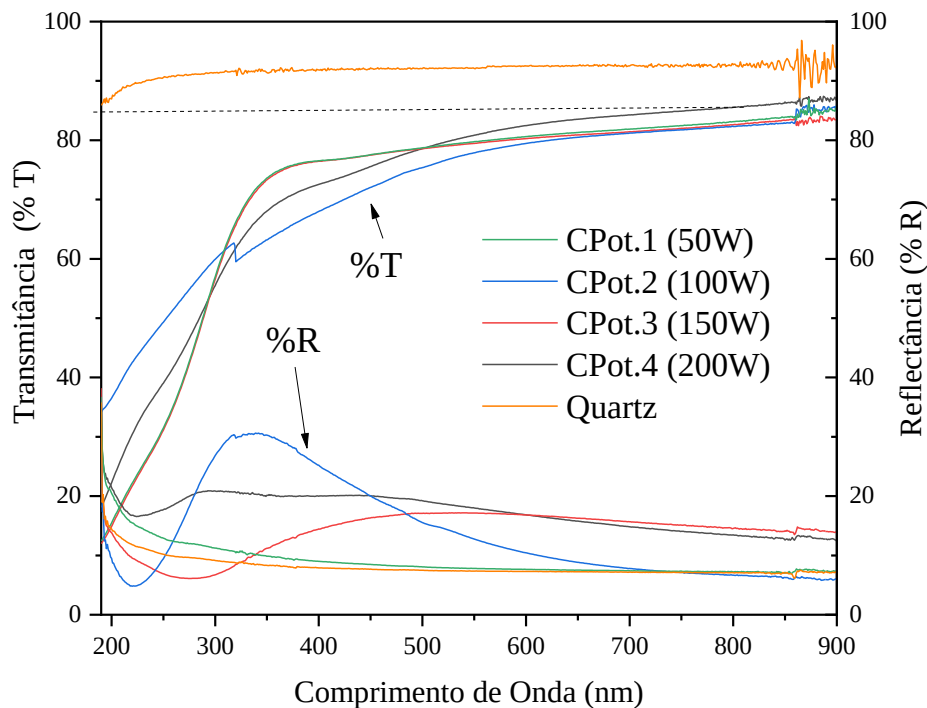
Fonte: Autor.

Além da espessura foram necessários avaliar as propriedades ópticas dos filmes, os resultados de transmitância e refletância dos filmes estão representados na figura 4.41. Todos os filmes apresentaram uma transmitância média na região do visível em torno de 80%, no

entanto o filme CPot.4 apresentou um aumento na transmitância em relação aos demais filmes conforme aumentou-se o comprimento de onda, conseguindo chegar em torno de 90% em 1400 nm. Devido a aplicação para PSC's a faixa de comprimentos de onda mais importante é a do visível, sendo uma diferença somente de 2% a mais de transmitância nessa região do filme CPot.4 em relação aos demais filmes.

Os filmes não apresentaram franjas de interferência no espectro de transmitância e poucas na refletância, características estas devido a pouca interação do feixe de análise com o filme. Filmes com menores espessuras tendem a apresentar esse comportamento como pode ser observado em alguns estudos da literatura [131], [141]. As refletâncias desses filmes foram em torno de 15% na região do visível, exceto pelo filme CPot.3 que apresentou o menor valor sendo cerca de 8%. Essas características de baixa refletância também foram apresentadas pelos outros filmes das séries anteriores, característica que se acredita ser por conterem uma alta transparência, que pode ser observado pelo valor de transmitância dos filmes.

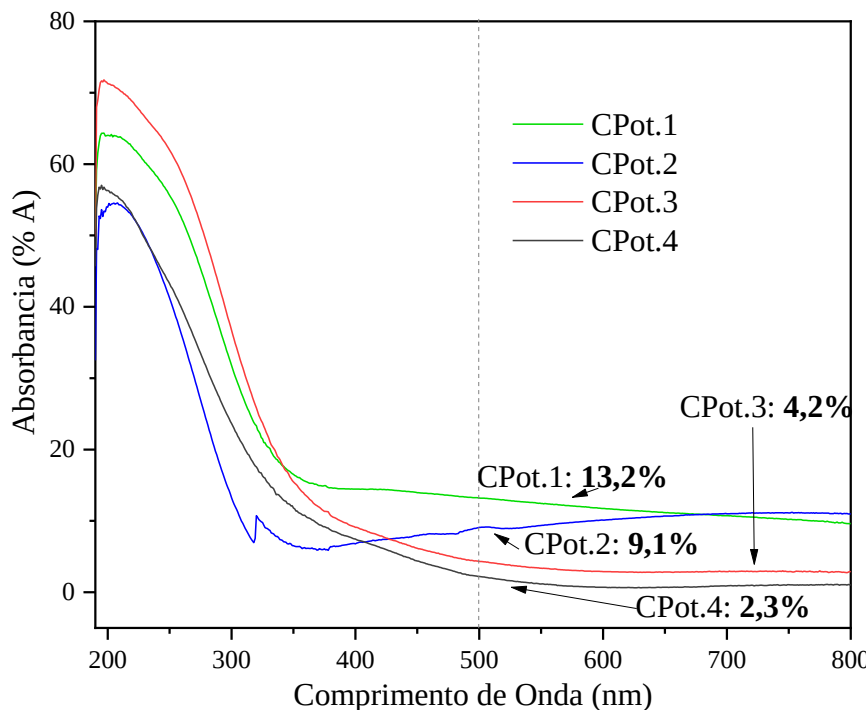
Figura 4.41- Transmitância e refletância dos filmes de cério conforme a variação da potência.



Fonte: Autor.

Com os dados de refletância e transmitância foi calculado a absorbância dos filmes de cério, os resultados estão representados na figura 4.42. A absorbância inicial dos filmes variou em torno de 5% de diferença de valor de um para outro, iniciando em 72% até 52%, no entanto o valor de absorbância média dos filmes CPot.3 e CPot.4 na região do visível foram em torno de 3%, mas para os filmes CPot.1 e CPot.2 tiveram cerca de 10%, sendo mais do que o dobro do valor absorvido pelos outros filmes da série.

Figura 4.42 - Absorbância dos filmes de CeO_x conforme a variação da potência.



Fonte: Autor.

Com os valores da absorbância e da espessura dos filmes foram calculados os valores de *band gap* dos filmes conforme o método de *Tauc Plot*, os resultados obtidos estão na tabela 25. Em relação ao *band gap* dos filmes podemos perceber um alargamento nos valores variando de 3,44 a 3,95eV, sendo assim, filmes como camada ETL com *gap* mais largo podem ter um impacto variado no desempenho de PSCs, como reduzir a recombinação de carga na interface entre a camada ETL e a perovskita, melhorando a eficiência da PSC.

Foram realizados cálculos de índice de refração para os filmes de CeO_x como ETL, pois a otimização do índice de refração da camada ETL é crucial para maximizar a eficiência

e o desempenho das PSCs. Os valores de índice de refração dos filmes estão na tabela 26. As amostras CPot.1 e CPot.3 apresentaram valores próximos de índice de refração, também sendo os valores mais baixos para essa série de filme, acredita-se para esse tipo de configuração de montagem de uma possível PSC filmes com índice de refração menores seriam mais interessantes, pois pode ajudar a reduzir a reflexão da luz na interface entre a camada ETL e a perovskita. Isso poderá melhorar a transmissão de luz através do dispositivo, aumentando assim a eficiência de conversão fotovoltaica.

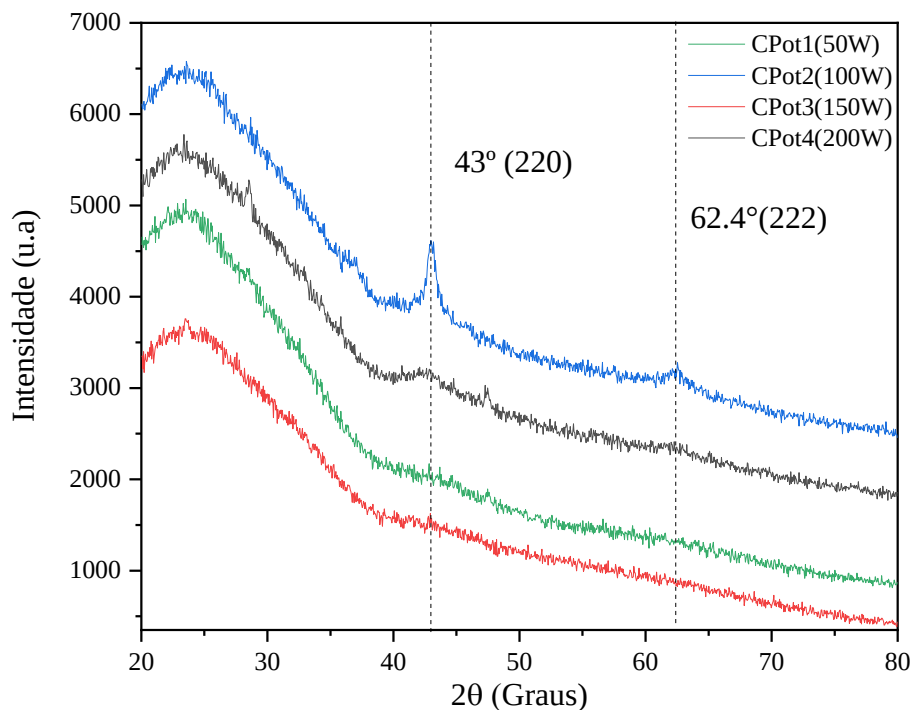
Tabela 25: Índice de refração e *band gap* das amostras da série de cério separadas pela variação na potência.

Nomenclatura e parâmetros	Índice de refração (500 nm)	Band Gap (eV)
CPot.1 (5 mTorr)	2,76	3,44
CPot.2 (7 mTorr)	3,94	3,92
CPot.3 (10 mTorr)	2,89	3,58
CPot.4 (12 mTorr)	3,62	3,56

Fonte: Autor.

Com o intuito de analisar a estrutura cristalina dos filmes, foram realizadas análises de DRX e os difratogramas dos filmes encontram-se na figura 4.43. Observando a figura percebe-se que todos os filmes apresentam uma característica de filmes amorfos, tendo um decaimento da intensidade e sem formação de picos nos difratogramas. Porém o filme CPot.2 apresentou dois picos pouco intensos sendo o primeiro em 43° e o segundo em $62,4^\circ$. No entanto pela literatura [174], a maioria dos filmes de CeO_x apresenta um pico característico em 46° (220) e $67,5^\circ$ (400). Para o filme CPot.2 acredita-se que houve um deslocamento desses valores e baixa intensidade, desta forma os filmes são amorfos com tendência a se tornarem cristalinos.

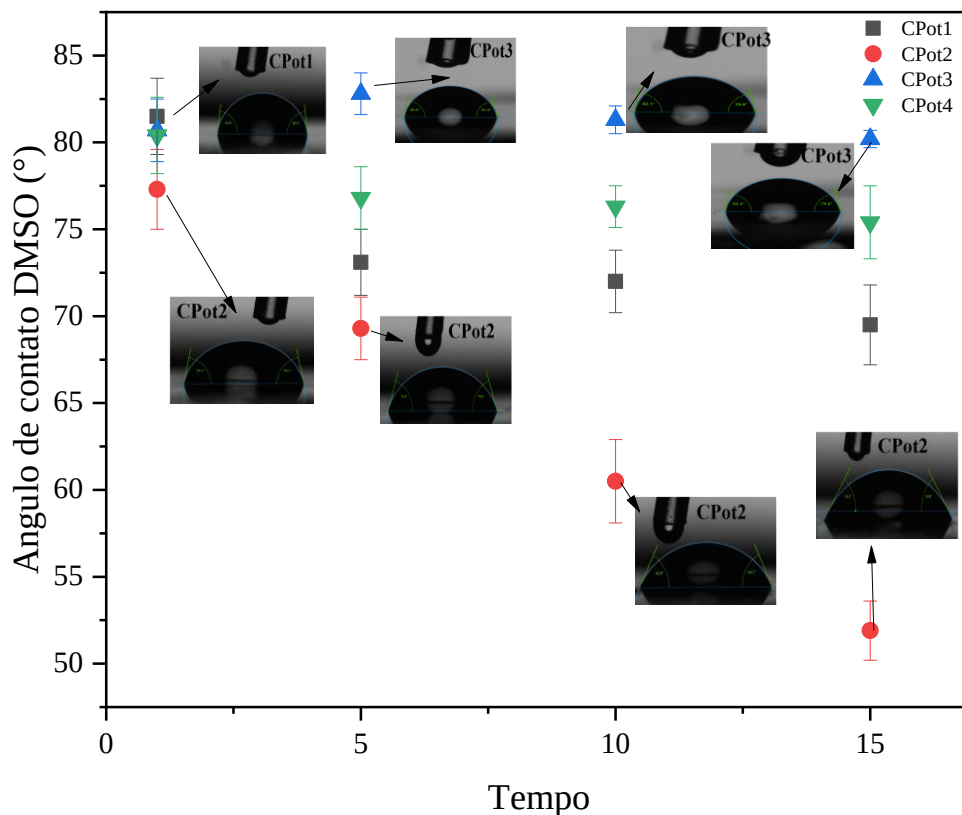
Figura 4.43- Espectro de difração de raio-X dos filmes de CeO_x com variação da potência.



Fonte: Autor.

Para verificação do comportamento dos filmes de CeO_x em contato com o solvente utilizado para síntese da PSC foram realizados teste de ângulo de contato utilizando o líquido de DMSO, os resultados obtidos estão na figura 4.44. Quanto maior for o ângulo de contato, menor é afinidade do líquido com a superfície analisada, desta maneira esperava-se que o solvente formasse ângulos menores que 45° pois foi este o menor valor obtido pelos filmes de Nb₂O₅ que também foi produzido como possível ETL para PSC. Avaliando o melhor resultado de ângulo de contato que foi da amostra CPot.2 (100 W/150 min) que apresentou 51°, observamos que esta amostra apresentou uma variação de 26° da medida inicial até se passar 15 minutos. No entanto os demais filmes apresentaram valores altos em comparação com o CPot.2 mostrando que esses filmes têm menor afinidade com o solvente.

Figura 4.44- Ângulo de contato feito com DMSO para os filmes de CeO_x com variação da potência.



Fonte: Autor.

Contudo analisando os resultados obtidos nos filmes de CeO_x, o filme CPot2 foi o único filme que apresentou menor valor de ângulo de contato além de o início da formação de picos referentes a estrutura cristalina do cério, também apresentou o maior valor de *band gap* entre todos os filmes produzidos, no entanto sua absorbância não foi a menor, mas esta característica pode não ter influência significativa pois a transmitância e o *band gap* desse filme apresentaram valores aceitáveis para aplicação como camada ETL.

Portanto diante dos resultados expostos e do mencionado acima, o filme CPot 2(100W- 150 minutos) foi o filme da série com filmes de CeO_x que apresentou melhores características para possível aplicações e estudos futuros, com o largo *band gap* (3,92 eV) associado ao alto índice de refração este filme pode apresentar um bom confinamento dos elétrons gerados na perovskita aumentando assim a eficiência da geração dos elétrons com uma possível camada ETL com o filme CPot2.

5

CONCLUSÃO

Neste estudo foram produzidos filmes finos óxido metálicos para possíveis aplicações como camada ETL e HTL em células fotovoltaicas do tipo perovskita (PSC). Estes filmes foram produzidos pela técnica de DC-PMS e *magnetron sputtering*, variando parâmetros de síntese deles de acordo com o tipo de camada e material utilizado. Para todos os filmes sintetizados foram investigadas as propriedades ópticas, morfológicas e composicionais.

As propriedades ópticas dos filmes para possível utilização como camada ETL demonstraram que os dois materiais escolhidos, CeO_x e Nb_2O_5 , têm característica de transparência média na região do visível acima de 80%, no entanto com uma pequena variação de transparência maior para o CeO_x que nos filmes atingiu uma transmitância média muito próxima ao substrato de quartzo. Analisando a absorbância dos filmes todos apresentaram valores menores do que 8% na região do visível, o que colaborou para a alta transparência dos filmes na região do visível.

Foram realizadas análises de molhabilidade dos filmes de Nb_2O_5 e NiO_x com solvente (DMSO) utilizado para síntese de perovskita. Ao passar o tempo do início da análise até 15 minutos esses filmes apresentaram variação do valor de ângulo de contato, no entanto entre os filmes de Nb_2O_5 o filme com nomenclatura de O.3 (30 min, 250 μs , 1 mTorr de O_2 e 2mTorr de Argônio) foi o que apresentou menor variação no tempo, mostrando ser mais estável em comparação aos demais filmes. Em relação aos filmes de NiO_x , foi observado que

o solvente tem características de comportamento próximo ao líquido apolar. Entre os valores de ângulo de contato com o solvente o filme chamado PN.2 foi o que apresentou menor variação além de consistência com o resultado da medida feita com diodometano.

Os filmes apresentaram em sua morfologia características de superfícies lisas, exceto pelo CeO_x , que apresentou poros e aglomerados em sua morfologia superficial em maior quantidade que os outros filmes se acredita serem decorrentes do alvo de pó utilizado.

Na investigação dos materiais para possível camada ETL, o CeO_x e o Nb_2O_5 , cada um apresentou vantagens em análises distintas, como o CeO_x em relação a transparência e o Nb_2O_5 em relação a estabilidade no ângulo de contato com o solvente. Para a utilização como ETL é necessário também a análise do tipo de montagem da estrutura da perovskita. Desta forma sendo fundamental sua afinidade com o solvente da perovskita, que foi um dos destaques do filme P2 de Nb_2O_5 , além de ser um material abundante em nosso país.

Os filmes de NiO_x como camada HTL apresentaram características que possibilitam seu uso como camada HTL, como por exemplo a afinidade com o solvente de DMSO, ausência de defeitos em sua estrutura morfológica superficial, porém com algumas ressalvas em relação a transmitância média de alguns filmes, podendo ser melhorada utilizando aquecimento durante o processo de síntese.

Portanto, diante do exposto, conclui-se que os filmes de CeO_x e o Nb_2O_5 , são uma alternativa promissora para utilização como camada ETL para células de perovskita, com baixo custo de fabricação, boa transparência e afinidade com as camadas da perovskita, além de não serem tóxicos. No entanto diante da menor afinidade dos filmes de CeO_x com o solvente, dificuldade de síntese do alvo e não padronização da espessura do alvo de CeO_x , os filmes de Nb_2O_5 seriam uma alternativa mais promissora para testes futuros e aplicações como ETL em PSC.

6

REFERÊNCIAS

- [1] N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N. G. Park, “**Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide,**” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, Jul. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [2] J. Burschka *et al.*, “**Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,**” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013, doi: 10.1038/nature12340.
- [3] M. Shahinuzzaman *et al.*, “**Roles of Inorganic Oxide Based HTMs towards Highly Efficient and Long-Term Stable PSC—A Review,**” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 17, pp. 1–29, 2022, doi: 10.3390/nano12173003.
- [4] W. Y. Chen *et al.*, “**Low-cost solution-processed copper iodide as an alternative to PEDOT:PSS hole transport layer for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells,**” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19353–19359, 2015, doi: 10.1039/c5ta05286f.
- [5] F. Hou *et al.*, “**Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells with a MoO₃/PEDOT:PSS hole transporting layer,**” *R. Soc. Chem. 20xx, Nanoscale*, vol. 1–3, 2015, doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [6] D. Di Girolamo *et al.*, “**Progress, highlights and perspectives on NiO in perovskite**

- photovoltaics,”** *Chem. Sci.*, vol. 11, no. 30, pp. 7746–7759, 2020, doi: 10.1039/d0sc02859b.
- [7] L. K. Jagadamma, O. Blaszczyk, M. T. Sajjad, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel, **“Efficient indoor p-i-n hybrid perovskite solar cells using low temperature solution processed NiO as hole extraction layers,”** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, no. August, p. 110071, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110071.
- [8] F. A. F. Lahiji *et al.*, **“Growth and optical properties of NiO thin films deposited by pulsed dc reactive magnetron sputtering,”** *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 41, no. 6, 2023, doi: 10.1116/6.0002914.
- [9] D. Walter, J. Peng, K. Weber, and K. R. Catchpole, **“Performance limitations imposed by the TCO heterojunction in high efficiency perovskite solar,”** pp. 5202–5216, 2022, doi: 10.1039/d2ee01742c.
- [10] Z. Liu, C. Yang, D. Ge, and P. Yang, **“Optoelectronic properties of AZO / ZnO bilayer,”** *J. Alloys Compd.*, vol. 816, p. 152531, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152531.
- [11] Z. Putao *et al.*, **“Enhanced performance of ZnO based perovskite solar cells by Nb2O5 surface passivation,”** *Org. Electron.*, 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.06.038.
- [12] A. K. Al-mousoi *et al.*, **“Simulation and analysis of lead-free perovskite solar cells incorporating cerium oxide as electron transporting layer,”** pp. 32365–32373, 2022, doi: 10.1039/d2ra05957f.
- [13] X. Wang *et al.*, **“Cerium oxide standing out as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells processed at low temperature,”** *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 4, pp. 1706–1712, 2017, doi: 10.1039/c6ta07541j.
- [14] Y. Zhu *et al.*, **“TiO₂ Phase Junction Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Perovskite Solar Cells,”** vol. 1700614, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1002/advs.201700614.
- [15] J. Kruszyńska *et al.*, **“Atomic Layer Engineering of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,”** vol. 2200575, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1002/admi.202200575.
- [16] E. Aydin *et al.*, **“Sputtered transparent electrodes for optoelectronic devices :**

- Induced damage and mitigation strategies,”** *Matter*, vol. 4, no. 11, pp. 3549–3584, 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.09.021.
- [17] R. D. Chavan *et al.*, “**Band alignment and carrier recombination roles on the open circuit voltage of ETL-passivated perovskite photovoltaics,**” *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 6022–6030, 2022, doi: 10.1002/er.7542.
- [18] A. M. Al-Baradi, M. M. El-Nahass, A. M. Hassanien, A. A. Atta, M. S. Alqahtani, and A. O. Aldawsari, “**Influence of RF sputtering power on structural and optical properties of Nb₂O₅ thin films,**” *Optik (Stuttg.)*, vol. 168, no. May, pp. 853–863, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.05.020.
- [19] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, “**The emergence of perovskite solar cells,**” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [20] NREL - National Renewable Energy, “**Perovskite Solar Cells,**” *NREL - National Renewable Energy Laboratory*, 2023. <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html> (accessed Feb. 04, 2023).
- [21] N. Rolston *et al.*, “**Article Rapid Open-Air Fabrication of Perovskite Solar Modules Rapid Open-Air Fabrication of Perovskite Solar Modules,**” *Joule*, vol. 4, no. 12, pp. 2675–2692, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.11.001.
- [22] H. J. Snaith, “**Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells,**” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 21, pp. 3623–3630, 2013, doi: 10.1021/jz4020162.
- [23] P. Chen, Y. Bai, and L. Wang, “**Minimizing Voltage Losses in Perovskite Solar Cells,**” *Small Struct.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–14, 2021, doi: 10.1002/sstr.202000050.
- [24] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “**Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,**” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [25] NREL - National Renewable Energy Laboratory, “**Best Research-Cell Efficiencies,**” *NREL - National Renewable Energy Laboratory*, 2023. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Feb. 02, 2023).
- [26] C. R. de Oliveira, A. M. Bernardes, and A. E. Gerbase, “**Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian**

- situation,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1592–1610, 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.04.003.
- [27] J. Ricq *et al.*, “**Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels. Life Cycle Assessment and Implications for Critical Raw Materials and Ecodesign**”, no. March. 2016. doi: 10.2788/786252.
- [28] A. Kausar, A. Sattar, C. Xu, S. Zhang, Z. Kang, and Y. Zhang, “**Advent of alkali metal doping: a roadmap for the evolution of perovskite solar cells,**” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 2696–2736, 2021, doi: 10.1039/d0cs01316a.
- [29] S. Jia, J. Wang, and L. Zhu, “**Enhancing the photovoltaic performance of perovskite solar cells by potassium ions doping,**” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 3, pp. 2057–2066, 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0477-z.
- [30] Y. Wang *et al.*, “**Printing strategies for scaling-up perovskite solar cells,**” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 8, no. 8, 2021, doi: 10.1093/nsr/nwab075.
- [31] J. A. Raiford, S. T. Oyakhire, and S. F. Bent, “**Applications of atomic layer deposition and chemical vapor deposition for perovskite solar cells,**” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 7, pp. 1997–2023, 2020, doi: 10.1039/d0ee00385a.
- [32] H. J. Snaith, “**Present status and future prospects of perovskite photovoltaics,**” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 372–376, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0071-z.
- [33] Huanping Zhou *et al.*, “**Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells accumbens,**” *Science (80-.)*, vol. 345, no. 6196, pp. 535–542, 2014.
- [34] H. Shen *et al.*, “**Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency,**” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, pp. 1–18, 2020, doi: 10.1002/aenm.201902840.
- [35] R. García-Rodríguez *et al.*, “**Inverted Hysteresis in n–i–p and p–i–n Perovskite Solar Cells,**” *Energy Technol.*, vol. 10, no. 12, p. 2200507, 2022, doi: 10.1002/ente.202200507.
- [36] M. M. Byranvand and M. Saliba, “**Defect Passivation of Perovskite Films for Highly Efficient and Stable Solar Cells,**” *Solar RRL*, vol. 5, no. 8. John Wiley and Sons Inc, Aug. 01, 2021. doi: 10.1002/solr.202100295.
- [37] V. M. Le Corre *et al.*, “**Charge Transport Layers Limiting the Efficiency of Perovskite Solar Cells: How to Optimize Conductivity, Doping, and Thickness,**”

- ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 6280–6287, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00856.
- [38] D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, and K. Miyano, “**Unraveling the impacts induced by organic and inorganic hole transport layers in inverted halide perovskite solar cells**,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 7, pp. 7055–7065, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20924.
- [39] A. Vita *et al.*, “**Catalytic applications of CeO₂-based materials**,” *Catalysts*, vol. 10, no. 5, pp. 5–8, 2020, doi: 10.3390/catal10050576.
- [40] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, and H. Huang, “**Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition**,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 6, pp. 628–633, 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.01.009.
- [41] E. T. de Jesus *et al.*, “**Potential of Nb₂O₅ nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants**,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 48, pp. 69401–69415, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15435-8.
- [42] G. Taques Tractz, F. Staciaki da Luz, S. Regina Masetto Antunes, E. do Prado Banczek, M. Taras da Cunha, and P. Rogério Pinto Rodrigues, “**Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device**,” *Sol. Energy*, vol. 216, pp. 1–6, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.01.029.
- [43] N. Kumar *et al.*, “**Room-Temperature Spray Deposition of Large-Area SnO₂ Electron Transport Layer for High Performance, Stable FAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells**,” *Small Methods*, vol. 6, no. 2, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1002/smtd.202101127.
- [44] K. Seshan, “*Handbook of thin film deposition*,” 3rd. Elsevier, 2012.
- [45] N. C. Emeka, P. E. Imoisili, and T. C. Jen, “**Preparation and characterization of Nb_xO_y thin films: A review**,” *Coatings*, vol. 10, no. 12, pp. 1–28, 2020, doi: 10.3390/coatings10121246.
- [46] K. Kato, “**Structure refinement of H-Nb₂O₅**,” pp. 764–767, 1976.
- [47] W. T. Holser, “**Compounds with the α -U₃O₈ -type structure**,” *Acta Crystallogr.*, vol. 9, no. 2, pp. 196–196, 1956, doi: 10.1107/s0365110x56000486.

- [48] T. Ikeya and M. Senna, “**Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments,**” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 105, no. 3, pp. 243–250, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90313-4.
- [49] H. Luo *et al.*, “**A sensitized Nb₂O₅ photoanode for hydrogen production in a dye-sensitized photoelectrosynthesis cell,**” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 122–131, 2013, doi: 10.1021/cm3027972.
- [50] J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, “**Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research,**” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2499–2513, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00347-9.
- [51] R. Pang, Z. Wang, J. Li, and K. Chen, “**Polymorphs of Nb₂O₅ Compound and Their Electrical Energy Storage Applications,**” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 21, pp. 1–37, 2023, doi: 10.3390/ma16216956.
- [52] K. Lazarova, M. Vasileva, G. Marinov, and T. Babeva, “**Optical characterization of sol-gel derived Nb₂O₅ thin films,**” *Opt. Laser Technol.*, vol. 58, pp. 114–118, 2014, doi: 10.1016/j.optlastec.2013.11.014.
- [53] M. K. Abood, M. H. A. Wahid, J. A. Saimon, and E. T. Salim, “**Physical properties of Nb₂O₅ thin films prepared at 12M ammonium concentration,**” *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, vol. 11, no. Special Issue BOND21, pp. 237–244, 2018.
- [54] M. A. Aegerter, M. Schmitt, and Y. Guo, “**Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism,**” *Int. J. Photoenergy*, vol. 4, no. 1, pp. 1–10, 2002, doi: 10.1155/S1110662X02000016.
- [55] J. Y. Zhang *et al.*, “**Electronic and transport properties of Li-doped NiO epitaxial thin films,**” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 9, pp. 2275–2282, 2018, doi: 10.1039/c7tc05331b.
- [56] Y. Nakamura, Y. Ishikura, Y. Morita, H. Takagi, and S. Fujitsu, “**Photo-assisted aromatic VOC sensing by a p-NiO:Li/n-ZnO transparent heterojunction sensor element,**” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 187, pp. 578–585, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.04.105.
- [57] C. Kumar, B. Donoso, H. Silva, L. Padilla-Campos, and A. Zarate, “**The enhanced light trapping nature of NiO_x thin films deposited by magnetron sputtering onto silicon solar cells at room temperature,**” *Mater. Lett.*, vol. 297, p. 129961, 2021,

doi: 10.1016/j.matlet.2021.129961.

- [58] M. Yilmaz, H. Kacus, M. L. Grilli, and S. Aydogan, **“Effect of NiO_x’s film thickness on the electrical properties of Ni/p–NiO_x/n–Si structures,”** *J. Sandw. Struct. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 1383–1402, 2021, doi: 10.1177/1099636219859198.
- [59] C. C. Diao, C. Y. Huang, C. F. Yang, and C. C. Wu, **“Morphological, optical, and electrical properties of p-type nickel oxide thin films by nonvacuum deposition,”** *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.3390/nano10040636.
- [60] D. Franta *et al.*, **“Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed laser deposition technique,”** *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, no. 1–4, pp. 426–430, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.09.150.
- [61] D. Adler and J. Feinleib, **“Electrical and optical properties of narrow-band materials,”** *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 8, pp. 3112–3134, 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.2.3112.
- [62] M. Awais *et al.*, **“Deposition and characterization of NiO_x coatings by magnetron sputtering for application in dye-sensitized solar cells,”** *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2729–2736, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.027.
- [63] X. Tao *et al.*, **“High performance NiO_x nanoplatelet based films by a scrape-coating method for bifunctional electrochromic and energy storage devices,”** *Mater. Adv.*, vol. 3, no. 21, pp. 7881–7893, 2022, doi: 10.1039/d2ma00816e.
- [64] C. E. Castano, W. G. Fahrenholtz, and M. J. O’Keefe, **“Ceria-based coatings and pigments”**, Elsevier Inc., 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-815661-2.00006-2.
- [65] S. Kumari and R. Kumari, **“Optical delay in photorefractive SBN:61 and SBN:61:Ce via two-wave mixing: A theoretical study,”** *Optik (Stuttg.)*, vol. 168, pp. 714–720, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.04.123.
- [66] N. Ramshanker, K. L. Ganapathi, M. S. Bhat, and S. Mohan, **“RF Sputtered CeO₂ Thin Films-Based Oxygen Sensors,”** *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 22, pp. 10821–10828, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2931766.
- [67] J. Savioli and G. W. Watson, **“Computational modelling of solid oxide fuel cells,”** *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 21, no. March, pp. 14–21, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2019.12.007.
- [68] R. Meng, X. Feng, Y. Yang, X. Lv, J. Cao, and Y. Tang, **“Cerium-Oxide-Modified**

- Anodes for Efficient and UV-Stable ZnO-Based Perovskite Solar Cells,”** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 14, pp. 13273–13278, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b01587.
- [69] G. Zhang *et al.*, “**Synthesis and characterization of CeO₂ thin film with well-ordered step edges,**” *Mater. Lett.*, vol. 125, pp. 162–166, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.157.
- [70] D. R. Mullins *et al.*, “**Water dissociation on CeO₂(100) and CeO₂(111) thin films,**” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 36, pp. 19419–19428, 2012, doi: 10.1021/jp306444h.
- [71] T. A. Zepeda, R. Ponce-Pérez, A. Solis-Garcia, J. Guerrero-Sanchez, S. Fuentes, and S. A. Gomez, “**Boosting oxygen activation in ceria-oxide via gallium addition,**” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 336, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.122936.
- [72] N. Muslim, M. Nur Syafi’ie Md Idris, Y. W. Soon, and N. Y. Voo, “**A Study on the Surface of RF Magnetron Sputtered CeO₂ Thin Films at Relatively Low Substrate Temperature,**” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 538, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/538/1/012019.
- [73] P. Singh and K. M. K. Srivatsa, “**On the wettability and optical properties of nanocrystalline CeO₂ thin films,**” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 54, no. 6, pp. 359–364, 2016.
- [74] Z. Chen, “**Robust Superhydrophobic Nanocomposite Coatings,**” p. 185, 2019.
- [75] M. K. Hossain *et al.*, “**An extensive study on multiple ETL and HTL layers to design and simulation of a high-performance lead-free CsSnCl₃-based perovskite solar cells,**” *Sci. Rep.*, pp. 1–24, 2023.
- [76] Z. Wang and Y. Jiang, “**Advances in perovskite solar cells: Film morphology control and interface engineering,**” *J. Clean. Prod.*, vol. 317, no. July, p. 128368, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128368.
- [77] B. Mahapatra, R. V. Krishna, Laxmi, and P. K. Patel, “**Design and optimization of CuSCN/CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ perovskite solar cell for efficient performance,**” *Opt. Commun.*, vol. 504, no. September 2021, 2022, doi: 10.1016/j.optcom.2021.127496.
- [78] A. Uddin and H. Yi, “**Progress and Challenges of SnO₂ Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells: A Critical Review,**” *Sol. RRL*, vol. 6, no. 6, 2022, doi:

10.1002/solr.202100983.

- [79] A. A. Assi, W. R. Saleh, and E. Mohajerani, **“Investigate of TiO₂ and SnO₂ as electron transport layer for perovskite solar cells,”** *Soft-Matter Thin Film Sol. Cells*, vol. 050039, no. December, 2020.
- [80] S. Y. Park and K. Zhu, **“Advances in SnO₂ for Efficient and Stable n-i-p Perovskite Solar Cells,”** *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 27, pp. 1–20, 2022, doi: 10.1002/adma.202110438.
- [81] J. Lee, J. Kim, C. S. Kim, and S. Jo, **“Compact SnO₂ /Mesoporous TiO₂ Bilayer Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells Fabricated at Low Process Temperature,”** *Nanomaterials*, vol. 12, no. 4, 2022, doi: 10.3390/nano12040718.
- [82] A. Kumar, U. Gupta, Tanya, R. Chaujar, M. M. Tripathi, and N. Gupta, **“Simulation of perovskite solar cell employing ZnO as electron transport layer (ETL) for improved efficiency,”** *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 1684–1687, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.267.
- [83] P. Basumatary and P. Agarwal, **“A short review on progress in perovskite solar cells,”** *Mater. Res. Bull.*, vol. 149, no. December 2020, p. 111700, 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111700.
- [84] X. Zhang *et al.*, **“Improving the performance of perovskite solar cells via TiO₂ electron transport layer prepared by direct current pulsed magnetron sputtering,”** *J. Alloys Compd.*, vol. 929, p. 167278, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167278.
- [85] B. Macco *et al.*, **“Atomic-layer deposited Nb₂O₅ as transparent passivating electron contact for c-Si solar cells,”** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 184, no. April, pp. 98–104, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.04.037.
- [86] D. Shen, W. Zhang, Y. Li, A. Abate, and M. Wei, **“Facile Deposition of Nb₂O₅ Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells,”** *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 4101–4109, 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00859.
- [87] F. Zhao *et al.*, **“Enhanced performance of carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells with room-temperature sputtered Nb₂O₅ electron transport layer,”** *Sol. Energy*, vol. 191, no. September, pp. 263–271, 2019, doi:

- 10.1016/j.solener.2019.08.069.
- [88] R. Pandey, A. P. Saini, and R. Chaujar, “**Numerical simulations: Toward the design of 18.6% efficient and stable perovskite solar cell using reduced cerium oxide based ETL,**” *Vacuum*, vol. 159, no. October 2018, pp. 173–181, 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.10.033.
 - [89] soheil allahyar, S. Allahyar, and M. Taheri, “**Design Optimization of Efficient Cs₂BiAg₆-Based Perovskite Solar Cells with Different Charge Transport Layers by Combined Dft, Scaps-1d, and Wxamps Frameworks,**” *SSRN Electron. J.*, 2023, doi: 10.2139/ssrn.4341145.
 - [90] T. Hu, S. Xiao, H. Yang, L. Chen, and Y. Chen, “**Cerium oxide as an efficient electron extraction layer for p-i-n structured perovskite solar cells,**” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 5, pp. 471–474, 2018, doi: 10.1039/c7cc08657a.
 - [91] H. Pan, H. Shao, X. L. Zhang, Y. Shen, and M. Wang, “**Interface engineering for high-efficiency perovskite solar cells,**” *J. Appl. Phys.*, vol. 129, no. 13, 2021, doi: 10.1063/5.0038073.
 - [92] C. Liu *et al.*, “**Highly Stable and Efficient Perovskite Solar Cells with 22.0% Efficiency Based on Inorganic–Organic Dopant-Free Double Hole Transporting Layers,**” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 28, 2020, doi: 10.1002/adfm.201908462.
 - [93] W. Han *et al.*, “**Recent Progress of Inverted Perovskite Solar Cells with a Modified PEDOT:PSS Hole Transport Layer,**” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 44, pp. 49297–49322, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c13576.
 - [94] Y. J. Xing, M. F. Qian, D. Z. Guo, and G. M. Zhang, “**Increased work function in PEDOT:PSS film under ultraviolet irradiation,**” *Chinese Phys. B*, vol. 23, no. 3, 2014, doi: 10.1088/1674-1056/23/3/038504.
 - [95] A. Anand *et al.*, “**Why Organic Electronic Devices Comprising PEDOT:PSS Electrodes Should be Fabricated on Metal Free Substrates,**” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 929–943, 2021, doi: 10.1021/acsaelm.0c01043.
 - [96] X. Y. Zhang *et al.*, “**Modulation of the conductive behavior of NiO thin film deposited by HiPIMS through varying the O₂ flow ratio,**” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 23, pp. 34668–34677, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.054.
 - [97] M. I. Hossain *et al.*, “**Electrical and Optical Properties of Nickel-Oxide Films for**

- Efficient Perovskite Solar Cells,”** *Small Methods*, vol. 4, no. 9, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/smt.202000454.
- [98] P. Zhou *et al.*, “**Nitrogen-Doped Nickel Oxide as Hole Transport Layer for High-Efficiency Inverted Planar Perovskite Solar Cells,**” *Sol. RRL*, vol. 3, no. 10, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1002/solr.201900164.
- [99] L. Xu *et al.*, “**Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review,**” *Nano Energy*, vol. 63, no. June, p. 103860, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.103860.
- [100] W. Chen *et al.*, “**Stabilizing n-Type hetero-junctions for NiO: X based inverted planar perovskite solar cells with an efficiency of 21.6%,**” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 4, pp. 1865–1874, 2020, doi: 10.1039/c9ta12368g.
- [101] X. Hu *et al.*, “**Air and thermally stable perovskite solar cells with CVD-graphene as the blocking layer,**” *Nanoscale*, vol. 9, no. 24, pp. 8274–8280, 2017, doi: 10.1039/c7nr01186e.
- [102] S. Wang *et al.*, “**Impacts of the Hole Transport Layer Deposition Process on Buried Interfaces in Perovskite Solar Cells,**” *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 1, no. 7, 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100103.
- [103] P.-Y. Jouan *et al.*, “**NiO Thin films Deposited by Reactive HiPIMS: From Plasma Diagnostics to Improvement of the Solar Cells Efficiency,**” Feb. 2016, pp. 127–130. doi: 10.14332/svc15.proc.1953.
- [104] G. Bräuer, “**Magnetron Sputtering,**” *Compr. Mater. Process.*, vol. 4, pp. 57–73, 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00403-9.
- [105] L. P. G. Oliveira, “**Filmes Finos de AZO/ PET depositados por Magnetron Sputtering: Comparação entre RF e fonte pulsada,**” UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO,” Sorocaba, 2020.
- [106] S. E. Filho, “**MAGNETRON SPUTTERING PLANAR CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO,**” Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- [107] P. M. Martin, “**Deposition Technologies for Films and Coatings**”, 3 ed. Elsevier Inc., 2010.
- [108] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf, “**Magnetron sputtering - Milestones of 30 years,**” *Vacuum*, vol. 84, no. 12, pp. 1354–1359, 2010, doi:

- 10.1016/j.vacuum.2009.12.014.
- [109] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, and F. Milde, **“Pulsed magnetron sputter technology,”** *Surf. Coatings Technol.*, vol. 61, no. 1–3, pp. 331–337, 1993, doi: 10.1016/0257-8972(93)90248-M.
 - [110] W. Olbrich, J. Fessmann, G. Kampschulte, and J. Ebberink, **“Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias,”** *Surf. Coat. Technol.*, vol. 49, pp. 258–262, 1991.
 - [111] J. Kohout *et al.*, **“Stable reactive deposition of amorphous Al₂O₃ films with low residual stress and enhanced toughness using pulsed dc magnetron sputtering with very low duty cycle,”** *Vacuum*, vol. 124, pp. 96–100, 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.11.017.
 - [112] Z. L. Pei *et al.*, **“Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering,”** *Thin Solid Films*, vol. 497, no. 1–2, pp. 20–23, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.09.110.
 - [113] C. Koidis, S. Logothetidis, S. Kassavetis, A. Laskarakis, N. A. Hastas, and O. Valassiades, **“Growth mechanisms and thickness effect on the properties of Al-doped ZnO thin films grown on polymeric substrates,”** *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 207, no. 7, pp. 1581–1585, 2010, doi: 10.1002/pssa.200983767.
 - [114] C. Y. Tsay and K. C. Pai, **“Properties of Al-Ga co-doped ZnO semiconductor thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering,”** *Thin Solid Films*, vol. 654, pp. 11–15, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.03.077.
 - [115] N. Akin, U. Ceren Baskose, B. Kinaci, M. Cakmak, and S. Ozcelik, **“AZO thin film-based UV sensors: effects of RF power on the films,”** *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 119, no. 3, pp. 965–970, 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9051-1.
 - [116] P. H. Li and P. K. Chu, **“Thin film deposition technologies and processing of biomaterials,”** in *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Elsevier, 2016, pp. 3–28. doi: 10.1016/b978-1-78242-453-6.00001-8.
 - [117] P. M. Kaminski, A. Abbas, S. Yilmaz, J. W. Bowers, and J. M. Walls, **“High rate deposition of thin film CdTe solar cells by pulsed dc magnetron sputtering,”** *MRS Adv.*, vol. 1, no. 14, pp. 917–922, 2016, doi: 10.1557/adv.2016.45.

- [118] P. J. Kelly, C. F. Beevers, P. S. Henderson, R. D. Arnell, J. W. Bradley, and H. Bäcker, **“A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering,”** *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, no. 03, pp. 795–800, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00356-6.
- [119] A. Belkind, A. Freilich, J. Lopez, Z. Zhao, W. Zhu, and K. Becker, **“Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas,”** *New J. Phys.*, vol. 7, 2005, doi: 10.1088/1367-2630/7/1/090.
- [120] S. Bansal, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, and D. Haranath, **“Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering,”** *J. Alloys Compd.*, vol. 583, pp. 186–190, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.135.
- [121] L. Tang, J. Tan, H. Nong, B. Liu, and H. M. Cheng, **“Chemical Vapor Deposition Growth of Two-Dimensional Compound Materials: Controllability, Material Quality, and Growth Mechanism,”** *Accounts Mater. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 36–47, 2021, doi: 10.1021/accountsmr.0c00063.
- [122] F. O. Galindo, **“Camada de Transporte de Buracos Depositados por Magnetron Sputtering,”** UNESP, 2023.
- [123] R. Ramos, **“Eletrodos transparentes de filmes finos de AZO depositados por magnetron sputtering a temperatura ambiente,”** 2022.
- [124] A. C. D. Albuquerque, **“INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DA INTERFACE DA HETEROJUNÇÃO SnO₂/ZnO,”** 2019.
- [125] M. Chaves, **“Estudo dos mecanismos de dopagem e eficiência de ionização em filmes finos de ZnO:Al,”** Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,” 2018.
- [126] D. Aparecido and C. Albuquerque, **“Deposição e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por sputtering Rf,”** 2012.
- [127] Z. Ghorannevis, E. Akbarnejad, and M. Ghoranneviss, **“Effects of various deposition times and RF powers on CdTe thin film growth using magnetron sputtering,”** *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 225–231, 2016, doi: 10.1007/s40094-016-0219-7.
- [128] S. C. Chen, T. Y. Kuo, H. C. Lin, R. Z. Chen, and H. Sun, **“Optoelectronic properties**

- of p-type NiO films deposited by direct current magnetron sputtering versus high power impulse magnetron sputtering,”** *Appl. Surf. Sci.*, vol. 508, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145106.
- [129] J. Keraudy *et al.*, “**Process- and optoelectronic-control of NiO_x thin films deposited by reactive high power impulse magnetron sputtering,”** *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 17, 2017, doi: 10.1063/1.4978349.
- [130] J. I. Cisneros, “**Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data,”** *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, p. 5262, 1998, doi: 10.1364/ao.37.005262.
- [131] J. Torres, J. I. Cisneros, and G. Gordillo, “**DETERMINATION OF THE OPTICAL CONSTANTS OF POLICRYSTALLINE CdS THIN FILMS PREPARED BY EVAPORATION,”** *Adv. Mater. Sci. Technol.*, vol. 1, p. 12, 1996, doi: 10.1088/0022-3727/2/3/424.
- [132] S. A. Hameed, M. M. Kareem, Z. T. Khodair, and I. M. Mohammed Saeed, “**The influence of deposition temperatures on the structural and optical properties for NiO nanostructured thin films prepared via spray pyrolysis technique,”** *Chem. Data Collect.*, vol. 33, p. 100677, 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100677.
- [133] Y. Zhou, D. Gu, Y. Geng, and F. Gan, “**Thermal, structural and optical properties of NiO_x thin films deposited by reactive dc-magnetron sputtering,”** *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 135, no. 2, pp. 125–128, 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2006.08.046.
- [134] E. L. Ratcliff *et al.*, “**Evidence for near-surface NiOOH species in solution-processed NiO x selective interlayer materials: Impact on energetics and the performance of polymer bulk heterojunction photovoltaics,”** *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 4988–5000, 2011, doi: 10.1021/cm202296p.
- [135] M. I. Haider, A. Fakhruddin, S. Ahmed, M. Sultan, and L. Schmidt-Mende, “**Modulating defect density of NiO hole transport layer via tuning interfacial oxygen stoichiometry in perovskite solar cells,”** *Sol. Energy*, vol. 233, no. October 2021, pp. 326–336, 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.01.023.
- [136] K. Wang *et al.*, “**Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film,”** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, p. 11851–11858, 2014.

- [137] T. Abzieher *et al.*, “**Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics**,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1002/aenm.201802995.
- [138] A. A. Ahmed, M. R. Hashim, and M. Rashid, “**Effect of RF power on structural, morphological and optical properties of NiO thin films**,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2068, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1063/1.5089375.
- [139] M. Wang, Y. Thimont, L. Presmanes, X. Diao, and A. Barnabé, “**The effect of the oxygen ratio control of DC reactive magnetron sputtering on as-deposited non stoichiometric NiO thin films**,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 795–801, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.095.
- [140] D. Lundin, T. Minea, and J. T. Gudmundsson, “**HIGH POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING**”. Elsevier, 2020.
- [141] J. I. Cisneros, “**Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data**,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, p. 5262, 1998, doi: 10.1364/AO.37.005262.
- [142] K. Möls *et al.*, “**Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films**,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 96, no. May, p. 109335, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109335.
- [143] J. Banas-Gac, M. Radecka, A. Czapla, E. Kusior, and K. Zakrzewska, “**Surface and interface properties of TiO₂/CuO thin film bilayers deposited by rf reactive magnetron sputtering**,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 616, no. January, p. 156394, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156394.
- [144] D. Sharma, R. Mehra, and B. Raj, “**Comparative study of hole transporting layers commonly used in high-efficiency perovskite solar cells**,” *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 45, pp. 21172–21191, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07958-3.
- [145] K. X. Steirer *et al.*, “**Enhanced efficiency in plastic solar cells via energy matched solution processed NiO_x interlayers**,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 813–820, 2011, doi: 10.1002/aenm.201100234.
- [146] A. Kumar, S. Singh, and A. Yadav, “**Recent progress in inverted perovskite solar cells employing nickel oxide (NiO_x) as a hole transport materials**,” *Mater. Today*

- Proc.*, vol. 46, pp. 5827–5832, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.728.
- [147] K. Sarakinos and L. Martinu, **Synthesis of thin films and coatings by high power impulse magnetron sputtering**. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-812454-3.00013-9.
- [148] S. L. Fernandes, L. G. S. Albano, L. J. Affonso, J. H. D. da Silva, E. Longo, and C. F. de O. Graeff, **“Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells,”** *Front. Chem.*, vol. 7, no. FEB, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00050.
- [149] S. L. Fernandes, L. J. Affonso, R. A. R. Junior, J. H. D. da Silva, E. Longo, and C. F. d. O. Graeff, **“Niobium oxide films deposited by reactive sputtering: Effect of oxygen flow rate,”** *J. Vis. Exp.*, vol. 2019, no. 151, 2019, doi: 10.3791/59929.
- [150] Ö. D. Coşkun and S. Demirel, **“The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering,”** *Appl. Surf. Sci.*, vol. 277, pp. 35–39, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.116.
- [151] F. Lai, L. Lin, Z. Huang, R. Gai, and Y. Qu, **“Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films,”** *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 1801–1805, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.03.014.
- [152] K. Valadi, S. Gharibi, R. Taheri-Ledari, S. Akin, A. Maleki, and A. E. Shalan, **“Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review,”** *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, no. 3. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 2185–2207, Jun. 01, 2021. doi: 10.1007/s10311-020-01171-x.
- [153] D. Shen, W. Zhang, Y. Li, A. Abate, and M. Wei, **“Facile Deposition of Nb₂O₅ Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells,”** *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 4101–4109, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00859.
- [154] O. A. Khaleel and D. S. Ahmed, **“Interface engineering at electron transport/perovskite layers using wetting mesoporous titanium dioxide to fabricate efficient and stable perovskite solar cells,”** *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 11163–11173, 2022, doi: 10.1002/er.7916.
- [155] F. H. Isikgor *et al.*, **“Scaling-up perovskite solar cells on hydrophobic surfaces,”**

- Nano Energy*, vol. 81, no. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105633.
- [156] N. Hossain, “**Synthesis and Characterization of NbO_x Thin Film**,” p. 108, 2019.
- [157] A. A. Atta *et al.*, “**Effect of thermal annealing on structural, optical and electrical properties of transparent Nb₂O₅ thin films**,” *Mater. Today Commun.*, vol. 13, no. May, pp. 112–118, 2017, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.09.004.
- [158] N. Hossain *et al.*, “**Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering**,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 10, pp. 9822–9835, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01319-8.
- [159] N. Usha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, and M. Arivanandhan, “**Niobium pentoxide (Nb₂O₅) thin films: Rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties**,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 126, no. 19, pp. 1945–1950, 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.05.036.
- [160] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, “**Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands**,” *Coatings*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/COATINGS8110402.
- [161] A. Anders, “**Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics**,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 28, no. 4, pp. 783–790, 2010, doi: 10.1116/1.3299267.
- [162] A. Anders and J. Andersson, “**High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering**,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 113303, 2007.
- [163] Y. Yuan, L. Yang, Z. Liu, and Q. Chen, “**High power impulse magnetron sputtering and its applications**,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 20, no. 6, 2018, doi: 10.1088/2058-6272/aa9e48.
- [164] J. X. Song, X. X. Yin, Z. F. Li, and Y. W. Li, “**Low-temperature-processed metal oxide electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells**,” *Rare Met.*, vol. 40, no. 10, pp. 2730–2746, 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01676-y.
- [165] X. Tan, D. Zhu, Z. Shi, and X. Zhang, “**Thickness-dependent morphology , microstructure , adsorption and surface free energy of sputtered CeO₂ films**,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 9, pp. 13925–13931, 2020, doi:

- 10.1016/j.ceramint.2020.02.188.
- [166] P. Vengatesh and T. S. Shyju, **“Effect of substrate temperature on reactive RF magnetron sputtered SnO₂ thin films for photovoltaic applications,”** *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 1035–1039, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.202.
- [167] K. Dey, A. G. Aberle, S. van Eek, and S. Venkataraj, **“Superior optoelectrical properties of magnetron sputter-deposited cerium-doped indium oxide thin films for solar cell applications,”** *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 2, pp. 1798–1806, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.006.
- [168] J. Yang *et al.*, **“An efficient and stable inverted perovskite solar cell involving inorganic charge transport layers without a high temperature procedure,”** *RSC Adv.*, vol. 10, no. 32, pp. 18608–18613, 2020, doi: 10.1039/d0ra02583f.
- [169] D. Zhu, X. Tan, L. Ji, Z. Shi, and X. Zhang, **“Preparation of transparent and hydrophobic cerium oxide films with stable mechanical properties by magnetron sputtering,”** *Vacuum*, vol. 184, no. November 2020, p. 109888, 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109888.
- [170] P. Singh, K. M. K. Srivatsa, and S. Das, **“Effect of substrate temperature on nanocrystalline CeO₂ thin films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering,”** *Adv. Mater. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 371–376, 2015, doi: 10.5185/amlett.2015.5777.
- [171] H. EJAZ, S. HUSSAIN, M. ZAHRA, Q. M. SAHARAN, and S. ASHIQ, **“Several Sputtering Parameters Affecting Thin Film Deposition,”** *J. Appl. Chem. Sci. Int.*, no. April, pp. 41–49, 2022, doi: 10.56557/jacsi/2022/v13i37590.
- [172] Y. Chen *et al.*, **“Effects of mean free path on the preferentially orientated growth of AlN thin films,”** *J. Cryst. Growth*, vol. 283, no. 3–4, pp. 315–319, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2005.06.007.
- [173] J. Jin *et al.*, **“Efficient and stable perovskite solar cells through e-beam preparation of cerium doped TiO₂ electron transport layer, ultraviolet conversion layer CsPbBr₃ and the encapsulation layer Al₂O₃,”** *Sol. Energy*, vol. 198, no. August 2019, pp. 187–193, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.048.
- [174] S. P. Ray, A. S. Nowick, and D. E. Cox, **“X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide,”** *J. Solid State Chem.*,

vol. 15, no. 4, pp. 344–351, 1975, doi: 10.1016/0022-4596(75)90290-X.