

RAUL RAMOS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E DE SUPERFÍCIE DE FILME FINO DE
Nb₂O₅ PARA ETL EM CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA**

Relatório de Pós-doutorado realizado na
Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Ciência e
Tecnologia, Sorocaba.

Supervisor: Prof. Dr. José Roberto
Ribeiro Bortoleto

Sorocaba

2024

Resumo

Este estudo investiga a deposição de filmes finos de Nb_2O_5 em substratos de vidro utilizando a técnica de DC-pulsado Magnetron Sputtering, com foco na influência do comprimento do pulso e da pressão de oxigênio. O sistema de pulverização catódica utilizou uma câmara de aço inoxidável com alvo metálico de Nb sob condições controladas. Duas séries de experimentos foram conduzidas, variando a duração do pulso e a pressão do oxigênio. A primeira série explorou comprimentos de pulso de 170 μs , 250 μs , 330 μs , 410 μs e 600 μs , mantendo pressões constantes de O_2 e Ar em 1 mTorr e 2 mTorr, respectivamente. A segunda série manteve uma duração de pulso de 250 μs , um tempo de deposição de 30 minutos e uma pressão de argônio de 2 mTorr, variando a pressão de O_2 (0,25 mTorr, 0,50 mTorr e 1,00 mTorr). A espectroscopia de emissão óptica (OES) foi empregada para analisar o plasma, revelando características distintas da fonte de alimentação DC-pulsada e radiofrequência (RF) aplicada ao alvo. A espessura do filme foi medida usando um perfilômetro Veeco Instruments, e as propriedades ópticas foram estudadas via espectroscopia infravermelha ultravioleta-visível (UV-Vis-NIR). A molhabilidade foi avaliada através de medidas de ângulo de contato enquanto a estrutura dos filmes foi verificada por difração de raios X. Os resultados demonstram que o aumento do comprimento do pulso se correlaciona com taxas de deposição mais altas, enquanto a influência da pressão de O_2 nas taxas de deposição é mais complexa. A análise OES revelou linhas de emissão específicas correspondentes a Ar I e O_2^+ no plasma, destacando processos de ionização e dissociação. As propriedades ópticas dos filmes foram caracterizadas por espectros de transmissão e reflexão, apresentando bordas de absorção indicativas de transições de band gap. Gráficos de Tauc e o método Cisneros foram empregados para determinar intervalos de bandas ópticas, índices de refração e coeficientes de extinção. Os resultados indicam que, embora o comprimento do pulso não tenha impacto significativo nas propriedades ópticas, uma pressão mais baixa de O_2 leva a um intervalo de banda menor e a um aumento no índice de refração, indicando potencialmente alteração na composição da fase e na compactação do filme. Este estudo abrangente fornece informações valiosas sobre a otimização de filmes finos de Nb_2O_5 para diversas aplicações, considerando propriedades estruturais e ópticas influenciadas por parâmetros de deposição DC-pulsada.

Palavras-chave: DC-pulsado, Nb_2O_5 , Camada de Transporte de Elétrons

Introdução

Os recentes desafios das alterações climáticas e a urgência da utilização de fontes de energia limpas e renováveis são metas definidas pela ONU (Organização das Nações Unidas) a serem alcançadas até 2030. Neste sentido, intensificou-se o desenvolvimento de novas fontes renováveis, especialmente no que diz respeito à energia solar, que pode ser facilmente instalado em áreas residenciais e centros urbanos.

Atualmente, as células solares de primeira geração (baseadas em silício) dominam o mercado, cobrindo 90% dos painéis fotovoltaicos instalados. Embora o custo de produção de wafers de silício seja alto, sua tecnologia de produção madura torna os painéis mais econômicos em comparação com células de segunda geração baseadas em filmes finos, como telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e arseneto de gálio. (GaAs) [1].

A terceira geração de células solares inclui tecnologias como tecnologia fotovoltaica orgânica (OPVs), sulfeto de cobre e zinco (CZTs), células de pontos quânticos, células solares sensibilizadas por corante (DSSC) e células solares de perovskita (PSC). Notavelmente, as células solares de perovskita passaram por avanços e melhorias significativas nos últimos anos, aumentando sua eficiência de 3,5%, conforme alcançado por Kojima et al. [2], para impressionantes 25,8%, conforme relatado por Wang et al. [3]

As células solares de perovskita (PSCs) podem atingir alta eficiência a um custo baixo em comparação com outras células estabelecidas [4-6]. A principal vantagem que o material perovskita tem sobre o PV convencional é a sua capacidade de responder a uma gama mais ampla de comprimentos de onda de luz, garantindo que a radiação incidente máxima seja convertida em eletricidade. Além disso, pode ser fabricado em substrato flexível, permitindo aplicações versáteis.

Para aumentar a eficiência das células solares de perovskita, a incorporação de camadas de transporte de elétrons (ETL) e camadas de transporte de buracos (HTL) provou ser uma estratégia eficaz. Essas camadas desempenham um papel crucial na facilitação da separação de excitons, direcionando elétrons para a camada ETL e buracos para a camada HTL. Isso resulta em uma redução na taxa de recombinação das cargas fotogeradas [7].

Algumas características são essenciais para a obtenção de uma camada de transporte de elétrons (ETL) adequada para uso em células solares de perovskita. Isto inclui alta transparência na região da camada ativa, alinhamento de banda apropriado para facilitar a condução de elétrons e bloquear a passagem de buracos, alta mobilidade de elétrons para minimizar o acúmulo de carga e estabilidade química para evitar reações com a camada ativa, evitando assim a degradação. Luo et al. [8] descreveram processos de injeção de elétrons, injeção de buracos e aniquilação de excitons, enquanto Savenji et al. [9] apresentaram mecanismos para dissociação de excitons.

Embora o TiO_2 seja frequentemente usado como ETL (camada de transporte de elétrons) na configuração n-i-p, suas limitações em eficiência e estabilidade surgem de defeitos, como vacâncias de oxigênio, que desempenham um papel significativo na degradação e recombinação de pares elétron-buraco [4,10,11]. Além disso, a deposição de TiO_2 requer altas temperaturas de aproximadamente 500°C , tornando inadequada sua aplicação em polímeros [7]. Análises revelaram que as Células Solares de Perovskita (PSCs) que empregam TiO_2 apresentam estabilidade reduzida quando expostas à luz ultravioleta (UV), devido à dessorção causada pelo oxigênio absorvido pela superfície [12-15].

O SnO_2 possui vantagens que o destacam como um material promissor para ser empregado como ETL (camada de transporte de elétrons), como baixa reatividade química, atividade fotocatalítica [16], amplo band gap de 3,8 eV [17], mobilidade superior e condução mais profunda. banda (4,3 eV) [18-20] em comparação com TiO_2 . Em princípio, essas características deveriam favorecer uma transferência de elétrons mais eficiente da perovskita. No entanto, foi observado que a maioria dos dispositivos baseados em SnO_2 , processados a baixas temperaturas em solução, apresentam pronunciada histerese de fotocorrente, tornando difícil determinar com precisão as suas reais eficiências de conversão fotovoltaica (PCEs) [21].

Nb_2O_5 é um semicondutor do tipo n caracterizado por um largo gap entre as bandas, apresentando boa estabilidade química, excelente transmitância óptica e um nível de banda de condução mais alto (4,33 eV) [22] em comparação ao TiO_2 , que é frequentemente usado como ETL (elétron camada de transporte) em células solares de perovskita (PSCs) [23]. Um exemplo notável é o estudo conduzido por Feng et al., no qual eles depositaram uma camada amorfa de Nb_2O_5 como ETL em PSC rígidas de grande área e PSC planares flexíveis usando o método de evaporação por feixe de elétrons, alcançando eficiências de conversão fotovoltaica (PCEs) de 18,59% e 15,56%, respectivamente [24].

Em relação às células solares de perovskita (PSCs), Miyasaka et al. [25] e Graeff et al. [26] introduziram independentemente a película fina de Nb_2O_5 como uma camada bloqueadora de buracos. A fabricação do Nb_2O_5 amorfo pode ser realizada em baixas temperaturas, destacando-se como uma eficiente camada bloqueadora de buracos [27].

Vários métodos eficazes de deposição foram implementados para produzir filmes finos de Nb_2O_5 , abrangendo processos como sol-gel, spray de pirólise química, pulverização catódica, deposição de laser pulsado, evaporação por feixe de íons com alvo polarizado, evaporação por feixe de elétrons, deposição eletroquímica, química deposição de vapor (CVD) e deposição de camada atômica (ALD) [28].

A aplicação de magnetron sputtering por radiofrequência (RF) destaca-se como uma alternativa viável para a deposição de revestimentos de filmes finos entre esses métodos [29]. Em contraste, a técnica de High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) é caracterizada por sua alta densidade de

potência de pico, baixa frequência (menos de 10 kHz) e ciclo de trabalho de 10% [30]. Além disso, como propriedade do HiPIMS, são obtidos plasmas de alta densidade atingindo 10^{13} cm^{-3} e uma ampla função de distribuição de energia das partículas pulverizadas. Consequentemente, uma maior mobilidade dos adátomos nos filmes em crescimento é proporcionada pelo intenso bombardeio de partículas de alta energia [31].

A principal distinção entre as técnicas de HiPIMS e de pulverização catódica de RF está no modo de operação. No HiPIMS, são usados pulsos unipolares, com densidade de potência de pico da ordem de quilowatts por centímetro quadrado na superfície do alvo. Ao mesmo tempo, uma densidade de potência média no alvo é mantida suficientemente baixa, evitando assim a fusão do alvo e o sobreaquecimento do magnetron. Estas condições levam a uma descarga de plasma altamente densa, onde uma quantidade significativa do material pulverizado é ionizada, proporcionando possibilidades novas e adicionais para a criação de revestimentos de película fina [32].

De forma simplificada, o HiPIMS pode ser entendido como uma técnica DC-Pulsada. Considerando que a potência média pode ser descrita como

$$\langle P \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T V(t) i(t) dt$$

No contexto da deposição de filmes finos, o tempo de pulso surge como um parâmetro adicional. Desta forma, tensões mais elevadas podem ser aplicadas em intervalos de tempo curtos, mantendo a potência, aumentando assim o nível de ionização das espécies pulverizadas [33]. Isso resulta em modificações na razão estequiométrica dos filmes, na composição das fases [34-37], bem como nas suas propriedades mecânicas e ópticas. Além disso, apresenta maior taxa de deposição em comparação com amostras produzidas por RF.

Neste trabalho foram depositados filmes finos de Nb_2O_5 pela técnica DC-pulsada sobre substrato de vidro, com variações na pressão parcial de O_2 e no tempo de pulso. Propriedades ópticas como índice de refração, coeficiente de extinção e band-gap foram analisadas, juntamente com propriedades superficiais como molhabilidade.

Metodologia

Os filmes de Nb_2O_5 foram depositados em substratos de vidro utilizando a técnica HiPIMS variando a duração do pulso e a pressão de O_2 . Antes da deposição, os substratos de vidro foram limpos em banho ultrassônico (Ultrasonic Clear CBU-100) em água deionizada por 480 segundos, 60 segundos em acetona e depois em álcool isopropílico por 480 segundos, sendo ao final secos com soprador térmico. O sistema de deposição empregado consiste em uma câmara de aço inoxidável 304 com 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura,

evacuada por uma bomba turbomolecular (Edwards T- *Station* 75) até cerca de 0,01 mTorr. Um alvo Nb-metálico com pureza de 99,95% foi utilizado para sintetizar filmes à temperatura ambiente.

A distância alvo-substrato foi mantida em 30 mm. O plasma foi sustentado por um pulso negativo com frequência de 1kHz conectado ao alvo e o gás de pulverização catódica foi o argônio, alimentado na câmara através de um medidor de vazão (MKS 1179A) a 2,98 sccm, correspondendo a uma pressão de 2 mTorr.

Na primeira série de filmes finos, o parâmetro de comprimento de pulso variou em 170 μ s, 250 μ s, 330 μ s, 410 μ s e 600 μ s. As pressões de O₂ e Ar foram mantidas em 1 mTorr e 2 mTorr respectivamente, e o tempo de deposição foi escolhido para dar quase a mesma espessura para os filmes.

Na segunda série de amostras, a duração do pulso (250 μ s), o tempo de deposição (30 minutos) e a pressão de argônio (2mTorr) foram mantidos enquanto a pressão de O₂ foi variada em 0,25 mTorr, 0,50 mTorr e 1,00 mTorr.

A Espectroscopia de Emissão Óptica (OES) foi utilizada para caracterizar as fases plasmáticas e possíveis espécies reativas. Os espectros dos plasmas foram registrados na câmara de pulverização catódica utilizando um espectrômetro Ocean Optics, com a linha de fibra óptica do detector fixada em frente à janela de visualização da câmara. Tensões negativas pulsadas de corrente contínua (DC) e alta frequência (RF) e foram aplicadas ao alvo para comparar os dois métodos. O plasma foi gerado em atmosfera de argônio (99,998% de pureza), oxigênio (99,5% de pureza) e uma mistura de gases argônio e oxigênio utilizando um alvo metálico de Nb. A estrutura cristalina dos filmes de Nb₂O₅ foi estudada por Difração de Raios X (DRX) em ângulo de incidência rasante de 1,5°, utilizando um difratômetro (Panalytical X' Pert Powder) com a radiação CuK α no comprimento de onda de 1,5405 Å em uma taxa de passo de 0,02 (°), um tempo de integração de 3 s e varredura de 20° a 60°.

Um perfilômetro Veeco Instruments (Dektak 150) foi utilizado para medir a espessura do filme. O as propriedades ópticas foram estudadas por espectroscopia UV-Vis-NIR, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750 (λ de 190 a 3300 nm) e analisadas com Puma Software [38]. A molhabilidade foi investigada pelo ângulo de contato usando o analisador de formato de gota Krüss DSA25E com água deionizada.

Resultados

A Figura 1 ilustra as medições OES realizadas usando gases oxigênio e argônio separadamente com uma fonte de alimentação de RF. O objetivo foi identificar as espécies ionizadas no alvo metálico de Nb. Os picos mais intensos, com intensidade superior a 5% acima da linha de base, foram identificados e

marcados (mostrados em material suplementar) utilizando o banco de dados do NIST [39]. Torna-se aparente que no espectro do plasma de argônio (cf. Figura 1, curva azul), as linhas de emissão Ar I são visíveis acima do limiar nas regiões de cerca de 420 nm e 700 nm a 850 nm [40]. No espectro do plasma de oxigênio, a presença de linhas de emissão de O_2^+ (na faixa de aproximadamente 500 nm a 600 nm), além daquelas pertencentes ao O I (em cerca de 778 nm), permite a identificação de dois processos distintos. Uma é a ionização molecular do O_2 e a outra é a dissociação das moléculas de O_2 em radicais O [41].

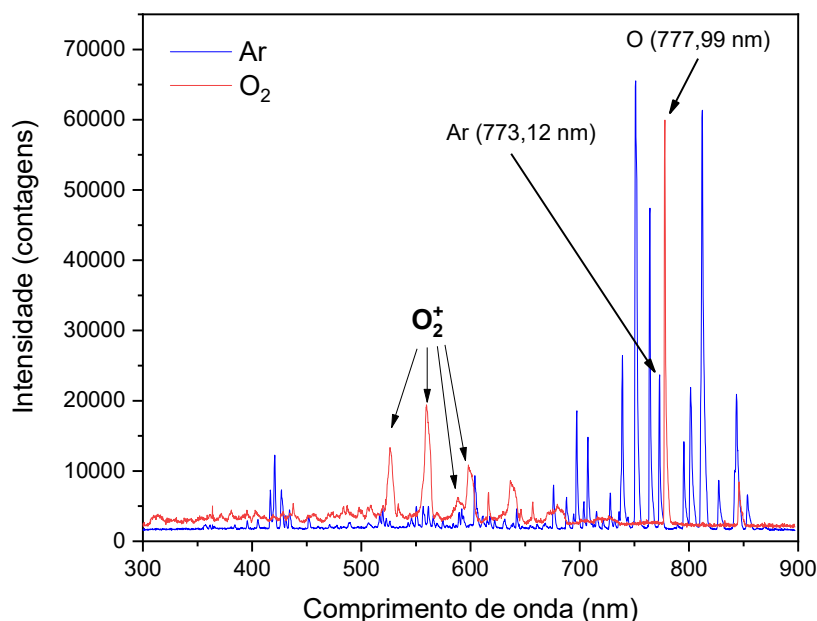


Figura 1. Medições OES usando gases argônio (curva azul) e oxigênio (curva vermelha) separadamente com uma fonte de potência de RF no alvo Nb metálico.

Uma comparação dos espectros de emissão óptica da configuração quando uma tensão de alta frequência (RF) e uma tensão DC-pulsada são aplicadas ao alvo revela as características distintivas do processo. No plasma RF, que pode ser visto na figura 1 e no material suplementar, picos claros podem ser vistos na faixa de 700 nm a 850 nm. As maiores deflexões em 751,11 nm, 764,24 nm e 812,30 nm podem ser atribuídas a espécies de argônio [42], enquanto os picos em 777,99 nm e 845,77 nm podem ser atribuídos a espécies de oxigênio. [41]. A presença de tais espécies permite a oxidação de partículas metálicas pulverizadas na fase gasosa, formando assim uma camada de óxido metálico no substrato.

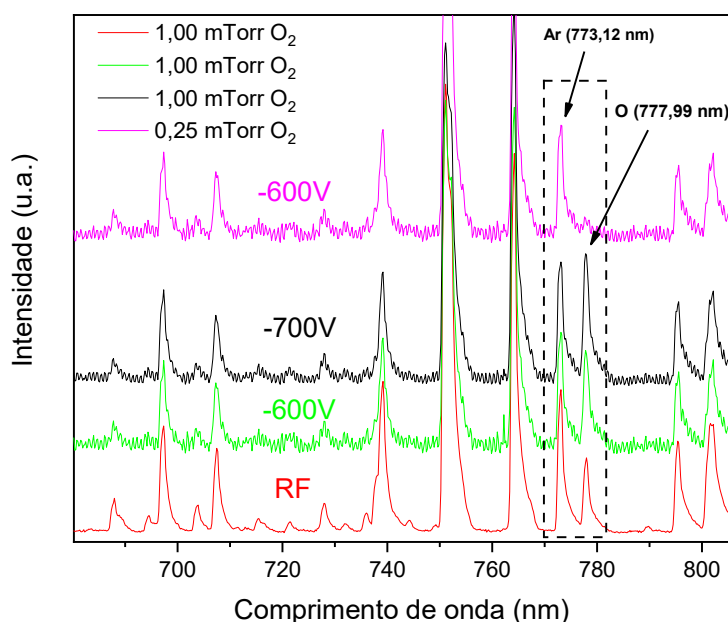


Figura 2. OES com diferentes fontes de potência de plasma (DC-pulsado e RF), diferentes tensões e diferentes pressões de O_2 .

A Figura 2 complementa o OES com diferentes fontes de excitação de plasma (DC-pulsada e RF), diferentes tensões e diferentes pressões de O_2 . Observando as curvas vermelha, verde e preta, podemos ver que a relação entre os picos de emissão de O e Ar (linha tracejada) varia entre os plasmas pulsados de RF e DC. Observa-se que a fonte pulsada DC possui maior capacidade de ionização de espécies de O com a mesma pressão do gás na câmara. Ao aumentar a tensão da fonte pulsada, a intensidade do pico O também aumenta em relação ao pico Ar (curvas preta e verde). A diminuição na pressão parcial de O obviamente leva a uma diminuição no pico de emissão de O para a mesma tensão da fonte de energia (curvas magenta e verde).

A Tabela 1 apresenta as séries de amostras variando a largura do pulso e os resultados quanto à molhabilidade e espessura. O tempo de deposição foi ajustado para manter as espessuras próximas umas das outras, considerando que o aumento do comprimento do pulso leva a um aumento na taxa de deposição. A tensão média foi mantida em torno de 600V de modo que a potência média permaneceu em aproximadamente 200W.

Tabela 1. Série de amostras variando a largura de pulso e resultados em relação à molhabilidade e espessura. A pressão do argônio e do oxigênio foi mantida em 2 mTorr e 1 mTorr, respectivamente.

Largura de pulso (us)	Tempo (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)	Ângulo de contato (°)
-----------------------	-------------	----------------	----------------------------	-----------------------

170	45	112	2,5	51,5
250	30	154	5,1	54,3
330	22	204	9,3	56,6
410	12	144	12	65,9
600	8	140	17,5	66,3

Tabela 2. Série de amostras variando pressão de O₂ e resultados de molhabilidade e espessura, juntamente com uma amostra depositada por RF para comparação. A largura do pulso e a pressão do argônio foram mantidos em 250 μ s e 1 mTorr, respectivamente.

PO₂ (mtorr)	Tempo (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)	Ângulo de Contato (°)
0,25	30	358,6	12,2	45,8
0,50	30	198,2	6,6	53,0
1,00	30	154	5,1	54,3
RF-200W	45	295	6,5	75,8

Na primeira série de experimentos, o comprimento do pulso varia em 170 μ s, 250 μ s, 330 μ s, 410 μ s e 600 μ s. As pressões de O₂ e Ar são mantidas em 1 mTorr (0,1333 Pa) e 2 mTorr (0,2267 Pa), respectivamente. Quando as taxas de deposição são plotadas graficamente em função dos parâmetros como na figura 3, visualiza-se o comportamento de crescimento mostrado nas tabelas 1 e 2. Também pode ser observado aqui que o aumento na taxa de deposição ocorre linearmente com a duração do pulso na área considerada. Isto não se aplica à sua diminuição com o aumento da pressão de O₂. Na verdade, à medida que a pressão da câmara aumenta, o caminho livre médio das espécies ionizadas tende a diminuir [43]. No entanto, o número de pontos de dados disponíveis é demasiado pequeno para fazer quaisquer afirmações, para além da resposta não linear.

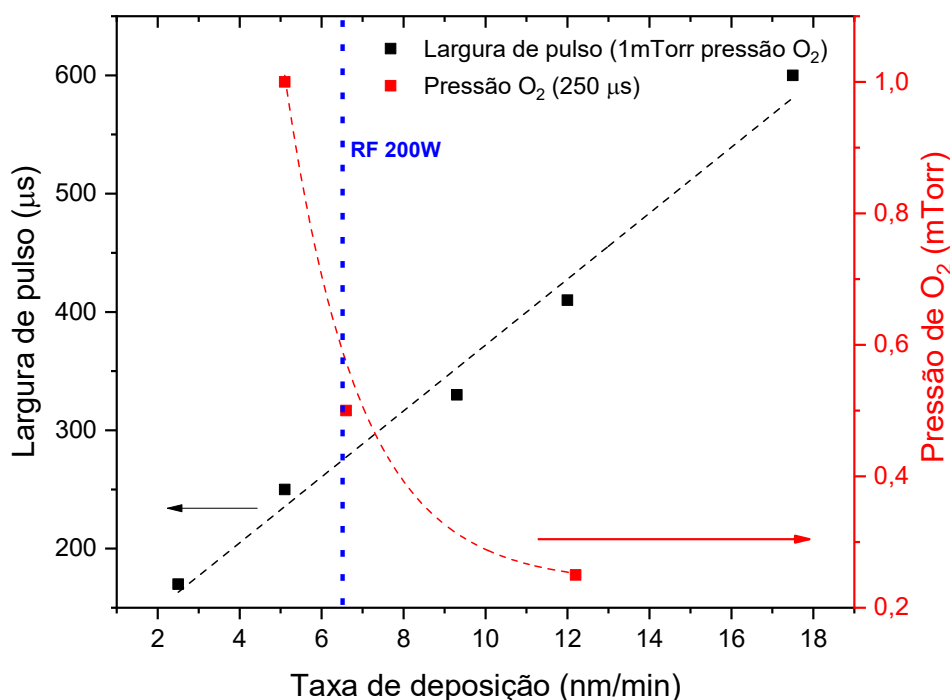


Figura 3. Taxa de deposição para ambas as séries de amostras. A linha azul tracejada indica a taxa de deposição para uma amostra com potência de RF de 200W.

Considerando uma largura de pulso de 250 μs, frequência de 1 kHz e potência de pico em torno de 200 W, temos uma potência média de 50 W. A linha tracejada azul na figura 3 mostra a taxa de deposição de uma amostra produzida nas mesmas condições usando um Fonte de alimentação RF de 200 W. Os dados relativos à amostra de RF também se encontram na tabela 2 para análise.

A Tabela 2 mostra os mesmos parâmetros e resultados de medição para a segunda série de testes, onde o comprimento do pulso foi mantido constante em 250 μs. Isto mostra que a taxa de deposição diminui à medida que a pressão de O₂ aumenta (ver figura 3), o que leva a camadas mais finas com o mesmo tempo de deposição. Isto pode ser explicado principalmente pelo fato de que com uma maior densidade de partículas de gás na câmara, o comprimento do caminho livre das lagoas de pulverização diminui. Como resultado, menos material chega ao substrato e com menos energia. Contudo, menos partículas de oxigênio na câmara também significa que menos oxigênio é incorporado na camada em crescimento. Isso tem influência na composição de fases do óxido metálico [44]. Além do Nb₂O₅ desejado, são formadas quantidades maiores de NbO₂, o que pode levar a um comprometimento nas propriedades elétricas e ópticas.

À medida que o comprimento do pulso aumenta, tanto a taxa de deposição quanto o ângulo de contato aumentam conforme mostrado nas tabelas 1 e 2. O aumento na taxa de deposição pode ser explicado pelo fato de que com

comprimentos de pulso mais longos há uma maior entrada de energia no alvo, o que é refletido na corrente de plasma.

Isso também libera mais material, que se deposita na amostra e faz com que a camada cresça mais rápido. Isto é contrabalançado pelo fato de que a maior duração do potencial negativo no alvo e o campo elétrico associado atraem os íons liberados de volta ao alvo. Consequentemente, menos íons atingem a amostra e os íons que chegam à amostra têm energias cinéticas mais baixas. [45].

Ao comparar os ângulos de contato das amostras produzidas por pulso DC com a amostra de RF, observa-se uma grande discrepância. Ângulos de contato mais baixos são mais favoráveis à boa cristalização da perovskita, revelando a vantagem do uso da fonte pulsada [46].

Os difratogramas de raios X (material suplementar) revelaram que as amostras produzidas tanto pelo comprimento do pulso quanto pela pressão de oxigênio ou fonte de alimentação, apresentavam uma estrutura amorfa, o que é consistente com a temperatura de deposição abaixo de 200°C [28].

Os espectros de transmissão e reflexão medidos para a primeira série de experimentos (comprimento do pulso) podem ser vistos na figura 4 (a). O mesmo pode ser observado para a segunda série (pressão de O₂) de experimentos figura 4(b). As linhas tracejadas mostram as perdas por absorção através do substrato de vidro. O que chama a atenção em todos os espectros de transmissão é o curso inicialmente plano, que se transforma em uma borda acentuadamente ascendente. Esta é a borda de absorção da transição do band gap. O intervalo de bandas é de cerca de 4,1 eV ou cerca de 302 nm e permanece semelhante para quase todas as amostras. Uma exceção é a amostra que foi produzida a uma pressão de oxigênio de 0,25 mTorr (0,0333 Pa). Aqui, uma mudança no gap óptico em direção a comprimentos de onda mais longos pode ser vista claramente. Portanto, o band gap é menor aqui. À medida que avança, você pode ver máximos e mínimos, que parecem estar espelhados entre os espectros de transmissão e reflexão. Estes surgem de efeitos de interferência nas camadas finas e dependem da espessura da camada e de parâmetros ópticos, como o índice de refração. Embora quase não tenha havido variação na primeira série de experimentos, exceto para a amostra de 330 µs, que era mais espessa que as demais amostras, isso pode ser visto mais claramente na segunda série de experimentos. Aqui, as amostras que foram criadas sob menor pressão de oxigênio são mais espessas e, portanto, têm máximos e mínimos mais próximos. Porém, verifica-se que não é apenas a espessura da camada que influencia.

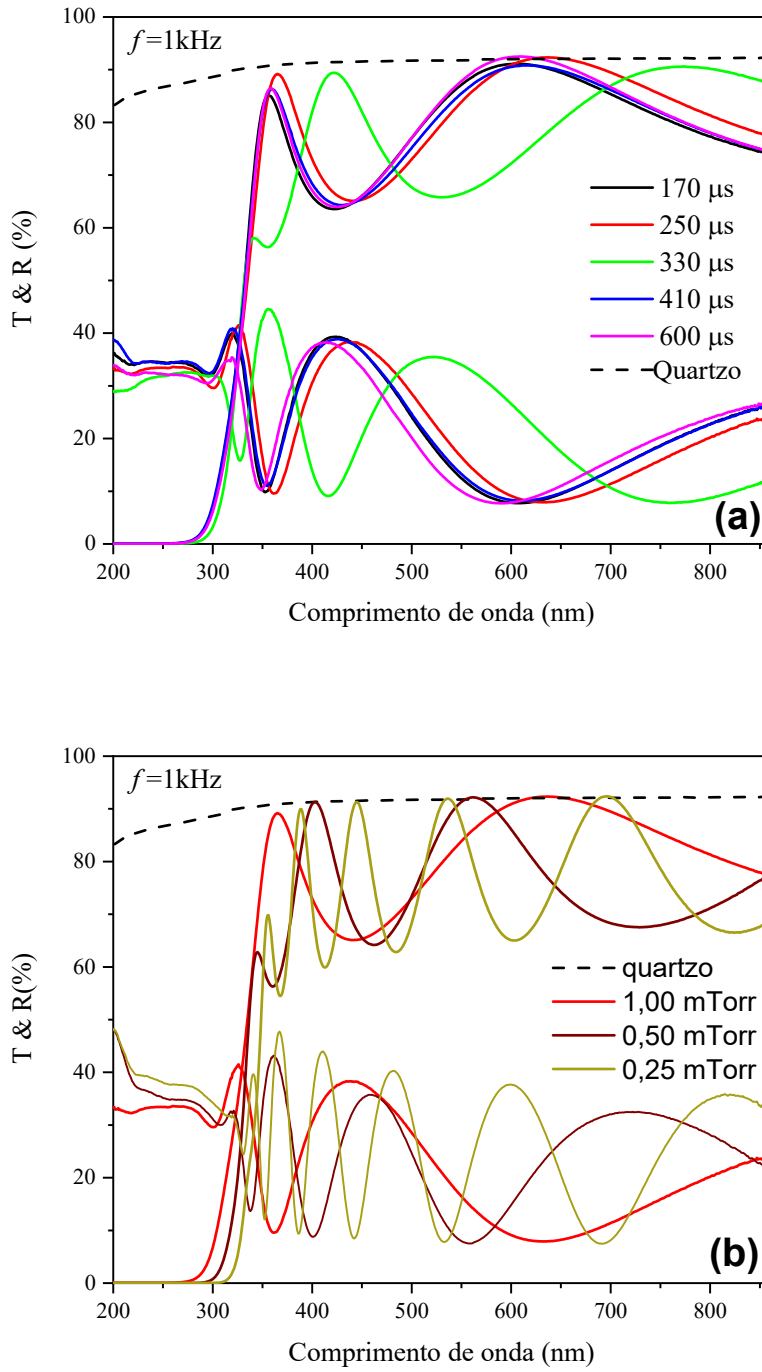


Figura 4 Espectros de transmissão e reflexão para ambas as séries de amostras, com variação em (a) comprimento de pulso e (b) pressão de O_2 .

O bang-gap óptico (material suplementar) foi determinado pelo gráfico de Tauc [42] usando um modelo de band-gap direto e extraindo o coeficiente de absorção pela equação:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{100 - R(\lambda)}{T(\lambda)}\right)}{d}$$

onde d é a espessura da amostra em cm, R e T são a refletância e a transmitância em porcentagem, respectivamente.

Tabela 3. Band-gap e índice de refração da série de amostras por variação do comprimento do pulso.

Largura de pulso (μs)	Band-gap (eV)	Índice de refração n (@ 500nm)
170	4,19	2,35
250	4,18	2,35
330	4,04	2,35
410	4,17	2,36
600	4,18	2,36

Tabela 4. Band-gap e índice de refração da série de amostras por variação da pressão de O_2 .

Pressão de O_2 (mTorr)	Band-gap (eV)	Índice de refração n (@ 500nm)
0,25	3,83	2,40
0,50	4,05	2,36
1,00	4,18	2,35
1,00 – RF 200W	3,94	2,36

O índice de refração e o coeficiente de extinção do material foram determinados a partir dos dados dos espectros de transmissão e reflexão pelo método Cisneros [38,47]. O software “PUMA” utiliza uma abordagem com múltiplas chamadas ao algoritmo de otimização [48]. Os resultados para os band gaps ópticos e índices de refração das amostras no comprimento de onda de $\lambda = 500$ nm podem ser vistos nas tabelas 3 e 4.

Portanto, foi necessária uma correção no programa “PUMA” para refletir o real comportamento do índice de refração do substrato. Para o índice de refração do substrato de quartzo foi utilizada a fórmula de Cauchy:

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

com $A=1,442$ e $B=9,8 \times 10^3$ (nm)² na faixa de 200 a 1200 nm, calculado de acordo com os espectros de refletância e transmitância do quartzo utilizado como substrato na deposição.

Os resultados da primeira série de testes não mostram nenhuma tendência clara no band gap ou no índice de refração. Em última análise, pode-se afirmar aqui que as propriedades ópticas não dependem significativamente da duração do pulso de plasma. No entanto, os resultados da segunda série de testes revelam um quadro diferente. O gap óptico também diminui à medida que a pressão do oxigênio diminui. Isto pode ser atribuído a uma composição de fase alterada. Pode-se presumir que em pressões mais baixas de oxigênio, mais NbO₂ é formado, o que seria consistente com os resultados de pesquisas

anteriores [40]. No entanto, a mudança no band gap é pequena e, portanto, ainda dentro da faixa de desvio estatístico. Porém, o aumento do índice de refração é mais significativo e pode ser explicado por uma possível mudança na composição das fases, embora a produção de um filme mais compacto também possa contribuir aqui. Em todas as amostras o coeficiente de extinção permaneceu $<0,0001$.

Conclusão

A investigação de filmes finos de Nb_2O_5 depositados em substratos de vidro usando a técnica DC-pulsada forneceu informações valiosas sobre a influência do comprimento do pulso e da pressão de oxigênio nas propriedades estruturais e ópticas dos filmes. Os resultados experimentais oferecem uma compreensão abrangente do processo de deposição e seu impacto nas características do filme. A análise OES revelou linhas de emissão distintas para plasmas de argônio e oxigênio, indicando processos de ionização e dissociação molecular.

Uma comparação dos espectros de emissão óptica ao usar tensão de alta frequência (RF) e tensão DC-pulsada revelou que esta última poderia exibir uma maior capacidade de ionização para espécies de oxigênio, resultando em picos de emissão de oxigênio aumentados em relação aos picos de argônio. Esta observação ressalta a importância da fonte de excitação do plasma em influenciar os processos de ionização durante a deposição do filme.

A primeira série de experimentos, variando o comprimento do pulso enquanto mantinham as pressões de O_2 e Ar constantes, revelou um aumento linear nas taxas de deposição com durações de pulso mais longas. Esse comportamento foi atribuído ao maior aporte de energia no alvo, resultando em maior corrente de plasma e maiores taxas de deposição. Além disso, a análise dos espectros de emissão óptica apresentou características distintas da deposição DC-pulsada, enfatizando os processos de ionização e dissociação no plasma.

A segunda série, com foco no comprimento de pulso constante e na variação da pressão de O_2 , destacou a complexidade da relação entre taxas de deposição e pressão de O_2 . A menor pressão de O_2 levou a camadas mais finas com taxas de deposição aumentadas, atribuídas a uma maior densidade de partículas de gás ionizado na câmara. No entanto, isso também resultou em composição de fase alterada, com quantidades aumentadas de NbO_2 e potenciais comprometimentos nas propriedades elétricas e ópticas.

A análise dos ângulos de contato revelou as vantagens do uso de tensão DC-pulsada sobre RF para obter ângulos de contato mais baixos, o que é favorável para a cristalização da perovskita. Difractogramas de raios-X

confirmaram a estrutura amorfa dos filmes depositados, consistente com temperaturas de deposição abaixo de 200°C.

Os espectros de transmissão e reflexão forneceram informações valiosas sobre as propriedades ópticas dos filmes, com bordas de absorção claras indicativas de transições de band gap. Embora o intervalo de banda óptica tenha permanecido relativamente consistente entre as amostras, foram observadas variações nos índices de refração, refletindo mudanças na composição da fase e na compactação do filme.

Observa-se que com a utilização da fonte DC-pulsada, consegue-se maior taxa de deposição utilizando menor energia elétrica, além de permitir maior liberdade na exploração dos parâmetros de deposição e estequiometria.

As descobertas ressaltam a intrincada interação dos parâmetros de deposição no processo DC-pulsado e seu consequente impacto nas propriedades estruturais e ópticas dos filmes finos de Nb₂O₅. Os insights do estudo sobre a otimização desses filmes fornecem uma base para adaptar suas características para aplicações específicas, desde dispositivos eletrônicos até revestimentos ópticos. Mais pesquisas poderiam explorar parâmetros adicionais e seus efeitos nas propriedades do filme para avançar na compreensão da deposição DC-pulsada para aplicações de filmes finos.

Referências

- [1] P. Roy, A. Ghosh, F. Barclay, A. Khare, and E. Cuce, "Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances," *Coatings*, vol. 12, no. 8. MDPI, Aug. 01, 2022. doi: 10.3390/coatings12081089.
- [2] 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.
- [3] R. Wang, T. Huang, J. Xue, J. Tong, K. Zhu, and Y. Yang, "Prospects for metal halide perovskite-based tandem solar cells," *Nature Photonics*, vol. 15, no. 6. Nature Research, pp. 411–425, Jun. 01, 2021. doi: 10.1038/s41566-021-00809-8.
- [4] M. I. H. Ansari, A. Qurashi, and M. K. Nazeeruddin, "Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 35. Elsevier B.V., pp. 1–24, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002.
- [5] H. Zhang, X. Ji, H. Yao, Q. Fan, B. Yu, and J. Li, "Review on efficiency improvement effort of perovskite solar cell," *Solar Energy*, vol. 233. Elsevier Ltd, pp. 421–434, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.solener.2022.01.060.
- [6] P. Roy, A. Ghosh, F. Barclay, A. Khare, and E. Cuce, "Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances," *Coatings*, vol. 12, no. 8. MDPI, Aug. 01, 2022. doi: 10.3390/coatings12081089.

- [7] 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," *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 2185–2207, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01171-x.
- [8] S. Luo and W. A. Daoud, "Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 17, pp. 8992–9010, May 2015, doi: 10.1039/c4ta04953e.
- [9] T. J. Savenije *et al.*, "Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 13, pp. 2189–2194, Jul. 2014, doi: 10.1021/jz500858a.
- [10] H. S. Rao *et al.*, "Improving the Extraction of Photogenerated Electrons with SnO₂ Nanocolloids for Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 25, no. 46, pp. 7200–7207, Dec. 2015, doi: 10.1002/adfm.201501264.
- [11] K. Mahmood, S. Sarwar, and M. T. Mehran, "Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties," *RSC Adv*, vol. 7, no. 28, pp. 17044–17062, 2017, doi: 10.1039/c7ra00002b.
- [12] W. Li *et al.*, "Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification," *Energy Environ Sci*, vol. 9, no. 2, pp. 490–498, Feb. 2016, doi: 10.1039/c5ee03522h.
- [13] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, "Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 30, pp. 16995–17000, Jul. 2014, doi: 10.1021/jp500449z.
- [14] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat Commun*, vol. 4, Dec. 2013, doi: 10.1038/ncomms3885.
- [15] K. Wojciechowski *et al.*, "C₆₀ as an efficient n-type compact layer in perovskite solar cells," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2399–2405, Jun. 2015, doi: 10.1021/acs.jpclett.5b00902.
- [16] Q. Liu *et al.*, "Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Hydrothermally Grown SnO₂ Electron Transport Layers," *Adv Funct Mater*, vol. 26, no. 33, pp. 6069–6075, Sep. 2016, doi: 10.1002/adfm.201600910.
- [17] P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, "Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5158–5166, Jun. 2011, doi: 10.1021/nn201243y.
- [18] D. Yang *et al.*, "High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05760-x.
- [19] A. J. Yun, J. Kim, T. Hwang, and B. Park, "Origins of Efficient Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Processed SnO₂ Electron Transport Layer," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 5, pp. 3554–3560, May 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00293.

- [20] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. Il Seok, "Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 47. Wiley-VCH Verlag, Nov. 01, 2019. doi: 10.1002/adfm.201900455.
- [21] J. Duan *et al.*, "Surface modification of SnO₂ blocking layers for hysteresis elimination of MAPbI₃ photovoltaics," *Appl Surf Sci*, vol. 470, pp. 613–621, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.163.
- [22] Z. Wang, J. Lou, X. Zheng, W. H. Zhang, and Y. Qin, "Solution Processed Nb₂O₅ Electrodes for High Efficient Ultraviolet Light Stable Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 7, pp. 7421–7429, Apr. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00991.
- [23] X. Ling *et al.*, "Room-Temperature Processed Nb₂O₅ as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 23181–23188, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b05113.
- [24] J. Feng *et al.*, "E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 36, pp. 1–8, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.010.
- [25] A. Kogo, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Nb₂O₅ blocking layer for high open-circuit voltage perovskite solar cells," *Chem Lett*, vol. 44, no. 6, pp. 829–830, 2015, doi: 10.1246/cl.150167.
- [26] S. L. Fernandes *et al.*, "Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells," *Mater Lett*, vol. 181, pp. 103–107, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.018.
- [27] P. Zhang *et al.*, "Enhanced performance of ZnO based perovskite solar cells by Nb₂O₅ surface passivation," *Org Electron*, vol. 62, pp. 615–620, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.06.038.
- [28] N. C. Emeka, P. E. Imoisili, and T. C. Jen, "Preparation and characterization of nbxoy thin films: A review," *Coatings*, vol. 10, no. 12. MDPI AG, pp. 1–28, 2020. doi: 10.3390/coatings10121246.
- [29] Y. Y. Chen, S. B. Hung, C. J. Wang, W. C. Wei, and J. W. Lee, "High temperature electrical properties and oxidation resistance of V-Nb-Mo-Ta-W high entropy alloy thin films," *Surf Coat Technol*, vol. 375, pp. 854–863, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.080.
- [30] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11. pp. 1661–1684, Feb. 25, 2010. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.
- [31] Y. Xu, G. Li, and Y. Xia, "Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr high-entropy alloy nitride films deposited by HiPIMS," *Appl Surf Sci*, vol. 523, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146529.
- [32] N. G. Kipkirui, T. T. Lin, R. S. Kiplangat, J. W. Lee, and S. H. Chen, "HiPIMS and RF magnetron sputtered Al_{0.5}CoCrFeNi₂Ti_{0.5} HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization," *Surf Coat Technol*, vol. 449, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128988.

- [33] J. Bohlmark *et al.*, "The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1522–1526, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.04.051.
- [34] V. Sittering, F. Ruske, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyszka, and D. J. Christie, "High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5847–5859, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.031.
- [35] M. Lattemann, U. Helmersson, and J. E. Greene, "Fully dense, non-faceted 111-textured high power impulse magnetron sputtering TiN films grown in the absence of substrate heating and bias," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 21. Elsevier B.V., pp. 5978–5980, Aug. 31, 2010. doi: 10.1016/j.tsf.2010.05.064.
- [36] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, and M. Hecq, "Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 3, pp. 1182–1186, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.07.089.
- [37] J. Alami *et al.*, "Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3434–3438, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.013.
- [38] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and M. Mart, "Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization," *Journal of Computation Physics*, vol. 151, no. 2, pp. 862–880, 1999.
- [39] "NIST: Atomic Spectra Database Lines Form." Accessed: Apr. 16, 2024. [Online]. Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [40] N. Tomozeiu, "ON THE SPUTTERING DEPOSITION PROCESS OF SILICON SUBOXIDE THIN FILMS," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 959–964, 2002.
- [41] F. Rezaei, M. Abbasi-Firouzjah, and B. Shokri, "Investigation of antibacterial and wettability behaviours of plasma-modified PMMA films for application in ophthalmology," *J Phys D Appl Phys*, vol. 47, no. 8, Feb. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/8/085401.
- [42] W. Jiang, J. Tang, Y. Wang, W. Zhao, and Y. Duan, "Characterization of argon direct-current glow discharge with a longitudinal electric field applied at ambient air," *Sci Rep*, vol. 4, 2014, doi: 10.1038/srep06323.
- [43] M. Chaves *et al.*, "Al-doping and Properties of AZO Thin Films Grown at Room Temperature: Sputtering Pressure Effect," *Materials Research*, vol. 22, no. 2, p. e20180665, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0665.
- [44] N. Hossain *et al.*, "Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 10, pp. 9822–9835, May 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01319-8.
- [45] M. Rudolph *et al.*, "Optimizing the deposition rate and ionized flux fraction by tuning the pulse length in high power impulse magnetron sputtering," *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 29, no. 5, May 2020, doi: 10.1088/1361-6595/ab8175.

- [46] S. L. Fernandes *et al.*, "The role of Nb₂O₅ deposition process on perovskite solar cells," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 14, no. 4, p. 043703, 2022, doi: 10.1063/5.0083073.
- [47] J. I. Cisneros, "Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data.," *Appl Opt*, vol. 37, no. 22, pp. 5262–5270, 1998, doi: 10.1364/AO.37.005262.
- [48] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. Mario Martínez, "Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization," 2006.

MATERIAL SUPLEMENTAR

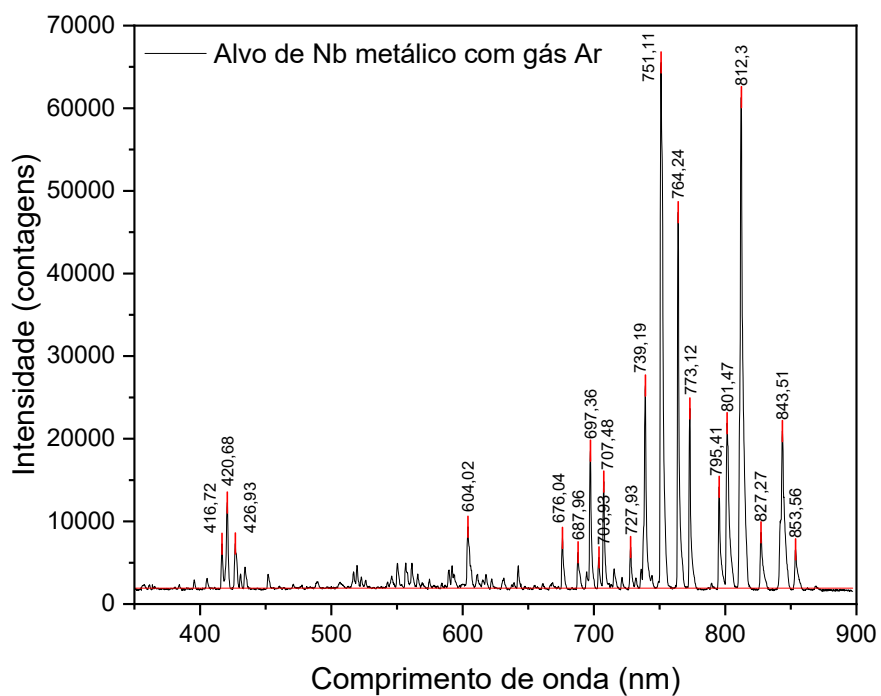


Figura MS 1. OES de gás argônio puro com fonte de potência RF e alvo metálico de Nb.

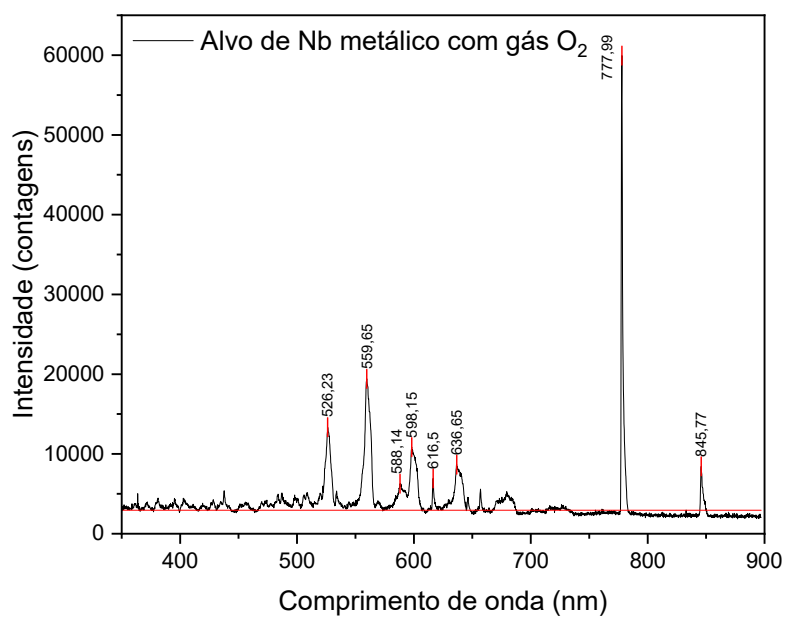


Figura MS 2. OES de gás oxigênio puro com fonte de alimentação RF e alvo metálico de Nb.

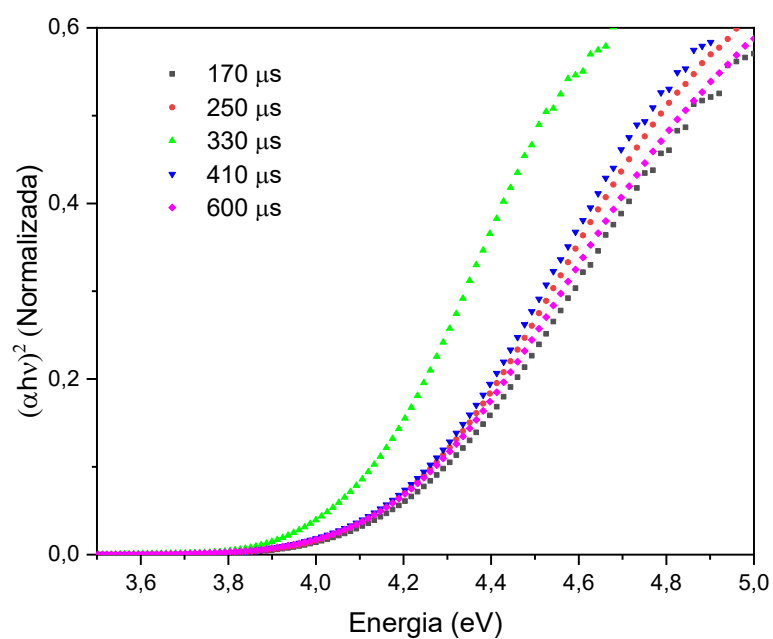


Figura MS 3. Band-gap by Tauc plot da série de amostras por variação da largura do pulso.

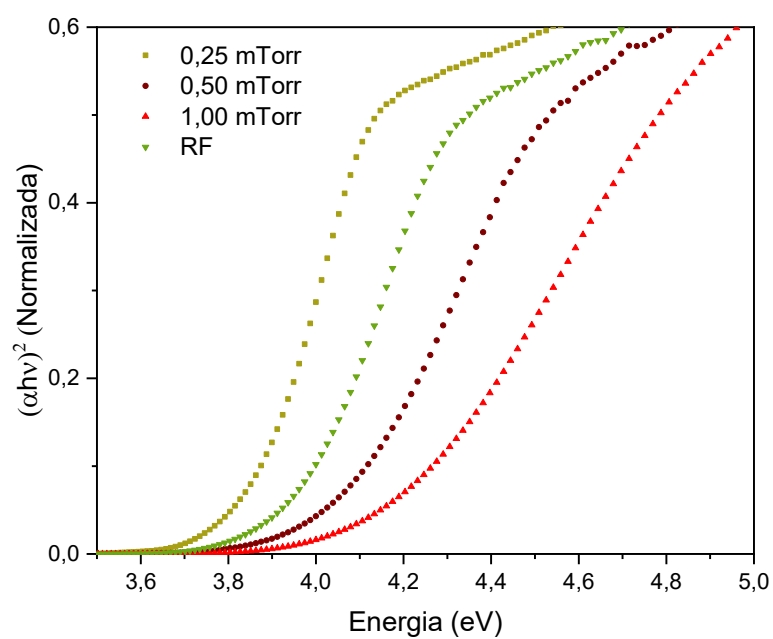


Figura MS 4. Band-gap by Tauc plot da série de amostras por variação de pressão de O_2 .

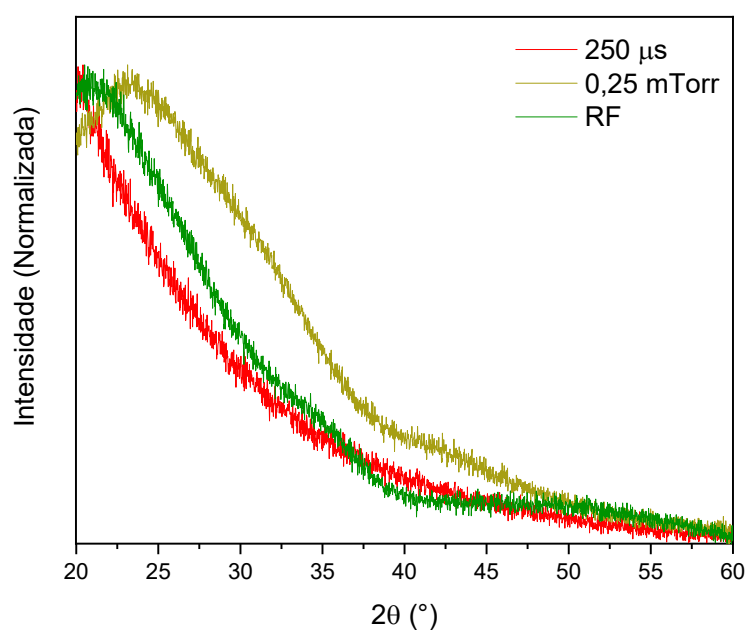


Figura MS 5. XRD de algumas amostras escolhidas para comparação.