

Felippe de Oliveira Galindo

**Camada de Transporte de Buracos Depositados por Magnetron
Sputtering**

Sorocaba
2023

Felippe de Oliveira Galindo

**Camada de Transporte de Buracos Depositados por Magnetron
Sputtering**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant.

Sorocaba
2023

G158c Galindo, Felipe de Oliveira
Camada de transporte de buracos depositados por magnetron sputtering / Felipe de Oliveira Galindo. -- Sorocaba, 2024
101 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Steven Frederick Durrant

1. Propriedades óticas. 2. Semicondutores amorfos. 3. Filmes semicondutores. 4. Filmes finos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FELIPPE DE OLIVEIRA GALINDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de novembro do ano de 2023, às 15:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FELIPPE DE OLIVEIRA GALINDO, intitulada **Camadas de Transporte de Buracos Depositados por Magnetron Sputtering**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Laboratório de Plasmas Tecnológicos / Instituto de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. ROGERIO VALENTIM GELAMO (Participação Virtual) do(a) Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas / Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo mestrando 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. STEVEN FREDERICK DURRANT



Steven
Frederick
Durrant:1376
7170850

Assinado de forma
digital por Steven
Frederick
Durrant:13767170850
Dados: 2023.12.01
15:00:28 -03'00'

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde, sabedoria e força e em todos os momentos têm me ajudado, para que pudesse escrever esse trabalho.

Agradeço a família, a minha mãe que com muita paciência sempre me deu apoio e me aconselhou em minhas escolhas, ao meu irmão Eryk que sempre me ajudou, ao meu irmão Raphael, sua esposa Núbia e ao meu sobrinho Raphael Filho que ajudaram e tiveram paciência comigo durante esse período.

Agradeço ao Professor Dr. Steven Frederick Durrant, por ter acreditado em meu potencial, me orientando e dando suporte em todas as fases da concepção dessa pesquisa.

Agradeço aos Professores Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto, pelo suporte na utilização do laboratório de plasma, ao Professor Dr. Nilson Cristino da Cruz e a Professora Dra. Elidiane Cipriano Rangel pela utilização dos equipamentos para realização da caracterização das amostras.

Agradeço ao Lucas, por ter me auxiliado no uso dos equipamentos para realizar as deposições e os equipamentos para as caracterizações das amostras. Também agradeço ao João e a Maura pela utilização dos equipamentos para realizar a caracterização das amostras.

Agradeço ao meu antigo gestor Denilson Gomes, por aceitar a flexibilização da minha jornada de trabalho e assim poder realizar minhas experiências e reuniões com meu orientador.

Agradeço também ao meu antigo Gerente Jean Carlos Firmino de Souza e ao meu atual coordenador Jorge Luis Arthuzo, que sempre aceitou meus pedidos de liberação para que pudesse realizar as análises para finalizar esse trabalho.

RESUMO

Filmes de óxido de níquel tem sido estudado para o emprego de camada de transporte de buracos em células solares em perovskita, porque esse material apresenta boa estabilidade química e pode ser encontrado em abundância na natureza. No presente estudo, os filmes foram depositados pela técnica de Magnetron Sputtering utilizando uma fonte pulsada e uma fonte de radiofrequência. Os filmes de NiO_x foram depositados sobre um filme de AZO, material atóxico e baixo custo. Foram investigadas as características de composições químicas, estruturais e óticas sob o efeito da variação da largura do pulso e potência do plasma, com ondas quadradas negativas e frequências de 1,0 e 1,37kHz para fonte pulsada e 13,7MHz para fonte de radiofrequência. Os filmes foram produzidos em uma câmara com pressões que variaram de 3,0 mTorr a 12mTorr. Para a ativação do plasma, utilizou-se um transformador de 1500 VA e 600V, junto com um variador de tensão monofásico de 1,5 kVA/220V. Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) para obter a composição química dos filmes de NiO_x junto a microscopia de varredura eletrônica (MEV) para examinar a morfologia dos filmes. Para a análise de cristalinidade dos filmes, foi empregada a técnica de difração de raios-X. As propriedades óticas dos filmes foram obtidas utilizando um espectrômetro UV-Vis-NIR (200nm a 2500nm), os filmes depositados com menores larguras de pulsos e baixas potências, alcançaram altos percentuais de transmitâncias na região do infravermelho próximo. Com os dados de transmitância e refletância foram calculadas as energias de gap ótico que variou de 2,85 a 3,58 eV, também foi investigada a energia de Urbach, e observou-se a variação de 206,3 a 901,2 meV, essas características são cruciais para escolha de matérias para construção de células fotovoltaicas.

Palavras-chave: Magnetron sputtering; AZO; óxido de níquel; propriedades óticas; energia de band gap.

ABSTRACT

Nickel oxide films have been the subject of extensive research for their potential utilization as hole transport layers in perovskite solar cells. This material is favored due to its robust chemical stability and abundant availability in the natural environment. In this investigation, the films were fabricated using the magnetron sputtering pulsed and radiofrequency sources. The NiOx films were deposited onto a substrate comprised of AZO (aluminum-doped zinc oxide), a cost-effective and non-toxic material. A comprehensive examination encompassed the evaluation of chemical composition, structural properties, and optical characteristics as a function of the pulse width and plasma power. For this purpose, square waveforms with frequencies of 1.0 and 1.37 kHz were employed for the pulsed source, and a frequency of 13.7 MHz for the radiofrequency source. Film production transpired within a chamber with pressure variations ranging from 3 to 12mTorr. Plasma activation was achieved through the utilization of a 1500 VA, 600V transformer, in conjunction with a 1.5 kVA/220V single-phase voltage inverter. Compositional analysis of the NiOx films was conducted through Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), complemented by Scanning Electron Microscopy (SEM) to explore film morphology. To assess the crystallinity of the films, X-ray Diffraction (XRD) was employed. Optical properties were measured using a UV-Vis-NIR spectrometer, spanning a range from 200 nm to 2500 nm. Notably, films deposited with reduced pulse widths and low powers exhibited elevated transmittance percentages within the near-infrared spectrum. Based on transmittance and reflectance data, optical bandgap energies were computed, spanning from 2.85 to 3.58 eV. Furthermore, the Urbach energy was scrutinized, revealing a range from 206.3 to 901.2 meV. These characteristics play a pivotal role in the material selection process for the construction of photovoltaic cells.

Keywords: Magnetron sputtering; AZO; nickel oxide; optical properties; band gap energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação de comprimento de onda, frequência para o espectro eletromagnético	16
Figura 2 – Estrutura típica de dispositivos fotovoltaicos solares, divididos em três gerações, Wafer, Filmes finos comerciais e Filmes finos emergentes.....	18
Figura 3 – Gráfico de evolução e eficiência máxima atingida por células solares	19
Figura 4 – Estrutura da perovskita tridimensional idealizada.....	20
Figura 5 – Distorções da estrutura de perovskita em relação a estrutura idealizada.....	21
Figura 6 – Materiais para ETL e seus níveis mínimos de banda de condução	24
Figura 7 – Modelo de ligação eletrônica em silício intrínseco	28
Figura 8 – Processo de Pulverização Catódica	30
Figura 9 – Processo de Magnetron Sputtering	32
Figura 10 – Reator para deposição dos Filmes	34
Figura 11 – Vista em corte do Reator (dimensões em milímetros)	35
Figura 12 – Desenho Esquemático do Sistema de Magnetron Sputtering	35
Figura 13 – Comportamento dos pulsos elétricos utilizado a partir de fonte pulsada.	36
Figura 14 – Vista em corte do reator para o tratamento com SF ₆	39
Figura 15 – Desenho Esquemático do Sistema de Sputtering.....	40
Figura 16 – Desenho esquemático do deslocamento do perfilômetro	42
Figura 17 – Desenho esquemático de (a) a coluna típica do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e (b) interações amostra-feixe dentro de um MEV.....	43
Figura 18 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA	43
Figura 19 – Difração de Raios-X sobre planos de átomos	45
Figura 20 – Esquema do feixe de raios-X incidido sobre a amostra.	46
Figura 21 – Variação de $\ln(\alpha(v))$ em função energia do fóton (eV) para cálculo da Energia de Urbach (ΔE)	49
Figura 22 – Principais componentes do Espectrômetro Lambda 750	51
Figura 23 – Definição de Ângulo de Contato	52
Figura 24 – Esquema de interação da superfície com líquido.	53

Figura 25 – Principais componentes do Goniômetro Krüss - DSA25.....	53
Figura 26 – Primeira série de filmes depositados utilizando fonte pulsada e variando a largura de pulso do plasma.	54
Figura 27 – Segunda série de filmes depositadas com a utilização de fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.	55
Figura 28 – Terceira série de filmes depositados utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma.	56
Figura 29 – Taxa de deposição dos filmes em função da variação da largura do pulso para a primeira série de filmes.....	57
Figura 30 – Taxa de deposição dos filmes utilizando fonte de radiofrequência variando a potência do plasma para a segunda série de filmes.	58
Figura 31 – Taxa de deposição da terceira série de filmes, utilizando fonte pulsada a variando a potência do plasma.	59
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes. ...	60
Figura 33 – Micrografias superfície com indicações pontuais.....	61
Figura 34 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte pulsada e variada largura de pulsos	63
Figura 35 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte de radiofrequência e variada potência do plasma.	64
Figura 36 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte pulsada e variada potência do plasma.	65
Figura 37 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso.	66
Figura 38 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência.	67
Figura 39 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma	68
Figura 40 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a largura de pulso	69
Figura 41 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.	70
Figura 42 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma	71

Figura 43 – Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e variando a largura do pulso	72
Figura 44 – Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.....	73
Figura 45 – Coeficiente de absorção em função de energia do fóton variando a potência do plasma	75
Figura 46 – Índice de refração da primeira série de filmes depositados com fonte pulsada a variada a largura de pulso.	76
Figura 47 – Índice de refração da segunda série de filmes depositados com a utilização de fonte de radiofrequência.	77
Figura 48 – Índice de refração da terceira série de filmes depositados com fonte pulsada a variada a potência do plasma.	78
Figura 49 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso.....	79
Figura 50 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte de radiofrequência e variando a tensão.	80
Figura 51 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma	81
Figura 52 – Energia de Urbach em função da largura de pulso do plasma	83
Figura 53 – Energia de Urbach em função da potência do plasma	84
Figura 54 – Energia de Urbach em função da potência do plasma	85
Figura 55 – Medição do ângulo de contato da primeira série de filmes utilizando água e depositado com fonte pulsada e variando a largura de pulso.	86
Figura 56 – Medição do ângulo de contato utilizando água da segunda série de filme utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.	87
Figura 57 – Medição do ângulo de contato da primeira série de filmes utilizando água e depositado com fonte pulsada e variando a potência do pulso.....	88
Figura 58 – Medição do ângulo de contato utilizando água após o tratamento com SF ₆	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Primeira série de filmes variando a largura de pulso, a tensão foi variada para manter a potência do plasma com menores variações nas deposições dos filmes.....	37
Tabela 2 – Segunda série de filmes, utilizando fonte de radiofrequência e variado a potência do plasma para realizar as deposições.....	38
Tabela 3 – Terceira série de filmes, utilizando fonte pulsada, pulso fixo a variando a potência do plasma para realizar as deposições.....	38
Tabela 4 – Análise composicional efetuada pelo método de mapeamento das amostras por EDS.....	60
Tabela 5 – Análise composicional das aglomerações em peso atômico.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (do inglês: American Iron and Steel Institute)
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
AZO	Óxido de Zinco dopado com Alumínio
CaTiO ₃	Titanato de cálcio
DC	Corrente contínua (do inglês: Direct Current)
ddp	Diferença de potencial
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETL	Camada de transporte de elétrons (do inglês: Electron Transport Layer)
FAU	Universidade Atlântica da Flórida (do inglês: Florida Atlantic University)
GaAs	Arseneto de Gálio
HPPMS	Magnetron Sputtering por Impulso de Alta Potência (do inglês: High Power Pulsed Magnetron Sputtering)
HTL	Camada de Transporte de Buracos (do inglês: Hole Transport Layer)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LVDT	Transformador diferencial lineal (do inglês: Linear Variable Differential Transformer)
mc-Si	Célula solar em silício policristalino
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável (do inglês: National Renewable Energy Laboratory)
PIB	Produto Interno Bruto
PSCs	Células solares em perovskita
RF	Radiofrequência
Sc-Si	Célula solar em silício cristalino
SF6	Hexafluoreto de Enxofre
SnOx	Oxido de estanho
TiO2	Dióxido de titânio
TSI	Irradiância Solar Total (do inglês, TSI – Total Solar Irradiance)
WRMS	Potência média quadrática (do inglês: Watt Root Mean Square)
XRD	Difração de Raios-X (do inglês: X-Ray Diffraction)
ZnOx	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amper
Å	Angstrom
Ar	Argônio
eV	Elétron-volt
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolts
kVA	Quilovolt-Ampere
kWh/m ²	Quilowatt hora por metro quadrado
MHz	Megahertz
mTorr	MiliTorr
s	segundos
sccm	Centímetros cúbicos por minuto (do inglês: Standard cubic centimeters per minute)
TW	Terawatts
TWh	Terawatt-hora
UA	Unidade Astronômica
V	Volt
VA	Volt-Ampere
ΔE	Variação de energia
μm	micrômetro
μN	micro newton
λ	Comprimento de onda
Ωm	Ohms-metro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Consumo energético	15
1.2	Espectro eletromagnético da luz solar	15
1.3	Efeitos fotovoltaicos	16
1.4	Células solares	18
1.5	Perovskitas	19
1.6	Células solares em perovskita	22
1.7	Camada transportadora de elétrons	22
1.8	Camada transportadora de buracos	24
1.8.1	Camadas de transporte de buracos de materiais orgânicos	24
1.8.2	Camadas de transporte de buracos de materiais poliméricos	25
1.8.3	Camadas de transporte de buracos de materiais inorgânicos	26
1.9	Semicondutores e Dopagem	26
2	METODOLOGIA	28
2.1	Preparação da amostra	28
2.1.1	Limpeza	28
2.2	Deposição de materiais à Plasma	29
2.2.1	Pulverização Catódica	29
2.2.1.1	<i>DC Sputtering</i>	31
2.2.1.2	<i>RF Sputtering</i>	31
2.2.2	Magnetron Sputtering	31
2.3	Materiais e Métodos	33
2.3.1	Reator para deposição dos filmes	33
2.3.2	Deposição do Filme de AZO	36
2.3.3	Deposição dos Filmes de NiO _x	37
2.3.4	Tratamento com Hexafluoreto de Enxofre (SF ₆)	38

2.4	Técnicas de Caracterização	41
2.4.1	Perfilometria	41
2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	42
2.4.3	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	44
2.4.4	Difração de Raios-X (XRD).....	44
2.4.5	Difração de Raios-X e Lei de Bragg.....	45
2.4.6	Propriedades Ópticas	47
2.4.6.1	<i>Gap Óptico</i>	48
2.4.6.2	<i>Índice de Refração</i>	48
2.4.6.3	<i>Energia de Urbach</i>	49
2.4.7	Espectroscopia Ultravioleta-visível-Infravermelho Próximo (UVS)	50
2.4.8	Goniometria.....	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
3.1	Espessuras dos Filmes	54
3.2	Taxa de Deposição.....	57
3.3	Morfologia e análise composicional dos filmes de NiO_x.....	60
3.4	Estrutura cristalográfica dos filmes	62
3.5	Propriedades ópticas dos filmes	66
3.5.1	Absorvância.....	69
3.5.2	Coeficiente de Absorção.....	72
3.5.3	Índice de Refração	75
3.5.4	Gap Óptico	79
3.5.5	Energia de Urbach.....	82
3.5.6	Ângulo de Contato	85
4	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 Consumo energético

A energia tem sido a grande responsável pelo desenvolvimento das nações, a humanidade apresenta um crescente consumo energético, tais necessidades são para fins de transporte, atividade agrícolas, industriais e construções (CAETANO *et al.*, 2017).

Devido à crescente demanda global pelo consumo de energia, fontes renováveis, limpas, de baixo custo, e de baixo impacto ambiental tem chamado grande atenção. A eletricidade fotovoltaica tem sido a energia que mais cresceu nos últimos dez anos (JÄGER-WALDAU, 2021). O emprego dessa tecnologia demorou quase seis décadas para alcançar a marca de 100 GW de capacidade de geração de energia solar, isso em 2012, (JÄGER-WALDAU, 2021), mas devido ao crescimento exponencial dessa capacidade, em 2022 alcançou-se 1 TW (EUROPE, 2022).

Como no Brasil, há uma alta irradiação solar, que se encontra entre 1.500 a 2.500 kWh/m², apresentando valores significativamente maiores do que em alguns países, como na Alemanha, onde a irradiação solar está entre 900 a 1.250 kWh/m², na Espanha 1.200 a 1.850 kWh/m² e na França 900 a 1.650 kWh/m², onde a tecnologia de energia fotovoltaica é bem estabelecida (SOUZA, 2016).

No ano de 2021 no Brasil, foram gerados 679,2 TWh, o que representa um aumento de 3,9% em relação a 2020, e devido à escassez hídrica, houve o incremento da geração de energia fotovoltaica para geração de energia elétrica, o que gerou um marco na história, e atingiu 16,8 TWh (EPE, 2022).

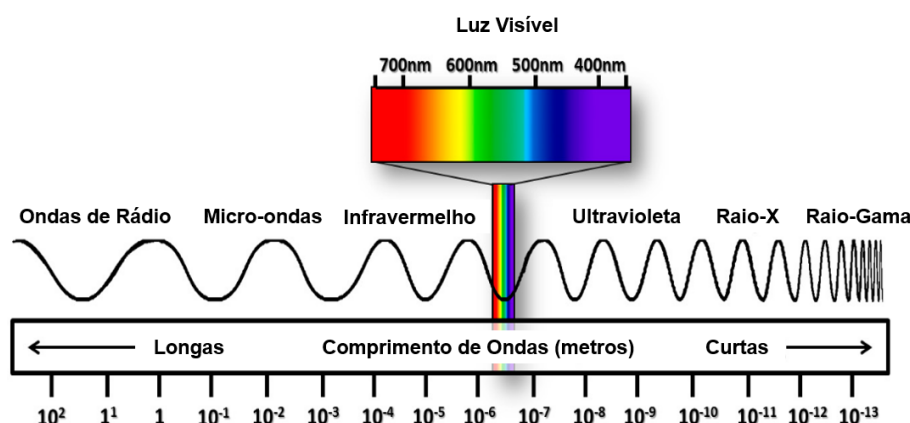
1.2 Espectro eletromagnético da luz solar

Para a realização desse estudo, se faz necessário conhecer o tipo de energia que será utilizada, ou seja, a radiação proveniente do Sol. A radiação solar é transmitida pela forma de ondas eletromagnéticas e podem ser definidas como

Irradiância Solar Total (do inglês, TSI – Total Solar Irradiance) que é dada pela potência total de energia do Sol por unidade de área a 1 UA (distância entre o Sol e Terra, também conhecida como Unidade Astronômica) (FRÖHLICH, 2007).

A radiação emitida pelo Sol abrange todo o espectro eletromagnético, que abrange de raios gama, raios ultravioletas (UV), luz visível, radiação infravermelha (IV), micro-ondas até ondas de rádio (OKUNO, 2005). O espectro eletromagnético é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Comparação de comprimento de onda, frequência para o espectro eletromagnético



Fonte: Adaptado de Florida Atlantic University ([201-?]).

1.3 Efeitos fotovoltaicos

O surgimento das células solares se iniciou em 1839, pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel, ao imergir duas placas de latão em um eletrólito líquido, e depois levá-las à exposição de luz solar observou-se o efeito fotovoltaico (POLMAN *et al.*, 2016). Em 1870, Willoughby Smith, W. G. Adams e R. E. Day reproduziram o efeito fotovoltaico em selênio (FRAAS; PARTAIN, 2010).

A partir desta descoberta, Charles Fritts em 1883, construiu uma bateria solar com folhas de selênio com eficiência em 1%, a primeira de sua categoria e a primeira

vez que se gerava energia sem a necessidade de queimar de combustíveis (POLMAN *et al.*, 2016). Chapin junto a Bell Labs, em 1954, desenvolveram a primeira célula solar a base de silício com a eficiência em 6% (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954).

O sistema de funcionamento das células solares mencionada anteriormente acontece em função da absorção da luz solar, onde promove a excitação dos elétrons passando da camada de valência para a banda de condução, criando os pares de elétrons-buracos. Ao ocorrer essa separação de cargas no interior de uma célula fotovoltaica, há a formação de campo elétrico.

As células solares são compostas por semicondutores dopados fazendo a combinação p-n, fazendo com que os elétrons negativos se transportem para lado positivo e consequentemente os buracos para o lado negativo (HEGEDUS; LUQUE, 2003).

Desde o seu desenvolvimento até a atualidade, as células solares passaram por algumas evoluções, podendo ser determinadas em três gerações: a primeira geração, são compostas por semicondutores cristalinos ou policristalinos, em silício (Si) e Arseneto de Gálio (GaAs), formadas por junções p-n, em que células solares alcançaram uma eficiência máxima teórica de 31% conforme o modelo de Shockley-Queisser (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

As células solares de silício comumente utilizadas, apresentam algumas limitações em sua eficiência de conversão de energia, exige um processo de fabricação que utiliza altas temperaturas e são muito sensíveis a defeitos, tais como pequenos danos na placa podem impedir seu funcionamento (MATSUI *et al.*, 2018).

As células solares em perovskitas estão sendo amplamente estudadas devido ao seu potencial para superar as limitações das células solares tradicionais de forma significativa (PARK, 2015). Na atualidade, células solares produzidas a partir de filmes finos tem sido um conceito muito estudado, em que estas células solares podem ser fabricadas a partir de novos materiais e suas principais características podem ser estabelecidas (LIU; JOHNSTON; SNAITH, 2013).

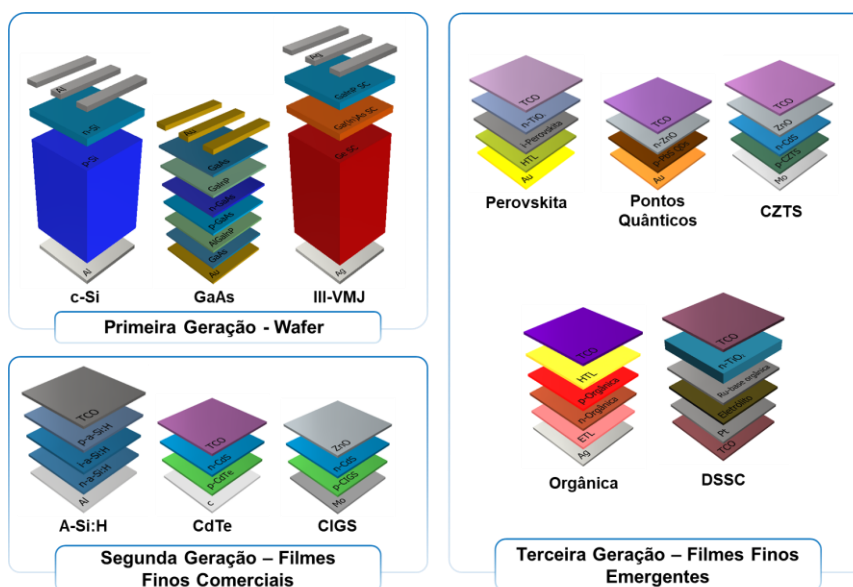
1.4 Células solares

As células solares fotovoltaicas, por sua vez podem ser produzidas de diversas formas, tanto em processo de produção como em sua composição química e configuração estrutural de camadas (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Desde a descoberta até a atualidade as células solares passaram por algumas evoluções, podendo ser consideradas células solares de primeira geração baseada em Wafer, células solares em silício cristalino (sc-Si) ou policristalinas (mc-Si), as células solares de segunda geração são produzidas a partir de filmes finos comerciais, utilizando quantidade reduzida de material que conseqüentemente leva a redução de seu custo de produção (RAPHAEL *et al.*, 2018).

A terceira geração de células solares são fabricadas a partir de filmes finos emergentes, que podem ser ajustadas as suas propriedades óticas e eletrônicas, por meio da utilização de novos materiais e métodos de fabricação, na Figura 2 são apresentadas as três gerações de células solares já produzidas (RAPHAEL *et al.*, 2018).

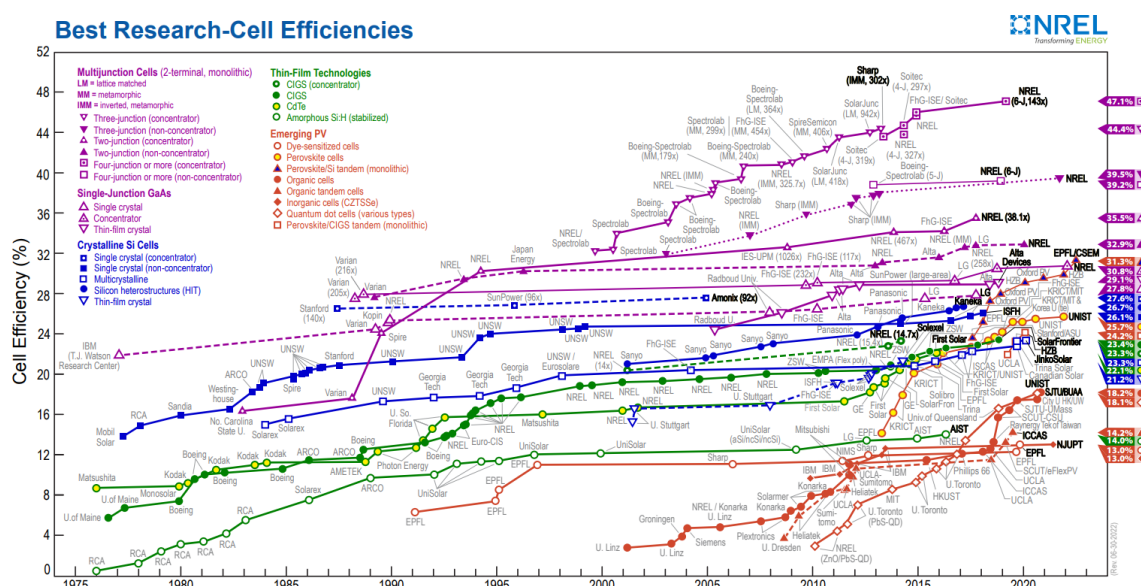
Figura 2 – Estrutura típica de dispositivos fotovoltaicos solares, divididos em três gerações, Wafer, Filmes finos comerciais e Filmes finos emergentes.



Fonte: Autoria própria.

Segundo as atualizações do Laboratório Nacional de Energia Renovável (do inglês, National Research Energy Laboratory - NREL), pode ser observada a evolução das eficiências máximas das gerações de células solares, como as células de primeira geração com sua eficiência máxima atingida de 26,6%, células solares de segunda geração apresentaram eficiência máxima de 23,4% e a de terceira geração 29,5% de eficiência máxima alcançada, que são demonstradas na Figura 3.

Figura 3 – Gráfico de evolução e eficiência máxima atingida por células solares



Fonte: United States of America ([ca. 2019]).

1.5 Perovskitas

A perovskita foi descoberta em 1851 por Gustav Rose, e foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich Perovski (1792-1856), que através de estequiometria pode-se obter sua estrutura molecular, que se trata do tipo ABX_3 (CHAKHMOURADIAN; WOODWARD, 2014).

A primeira patente a ser registrada desse tipo de arranjo só veio acontecer em 1920, onde foi aplicada uma pigmentação a base de titanato de cálcio $CaTiO_3$, que a partir desse momento passa a ter notoriedade pela indústria devido a capacidade de

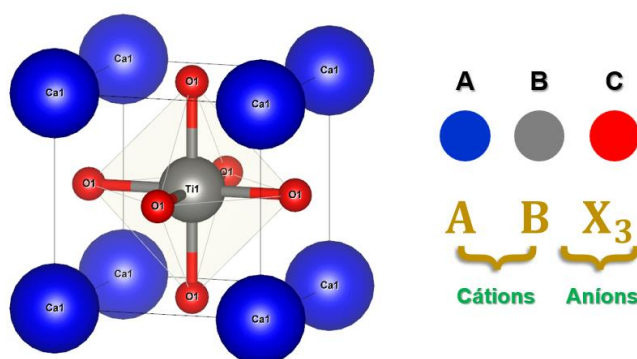
aceitar substituições e manter sua base organizacional, as quais podem ser ajustadas suas propriedades em aplicações práticas (CHAKHMOURADIAN; WOODWARD, 2014).

A perovskita pode apresentar propriedades eletro-ópticas, supercondutoras, piezoelétricas, fotoluminescentes, catalizadora, dielétricas e magneto resistivas dependendo da formação dos elementos químicos e da distribuição atômica do arranjo (JIANG *et al.*, 2006).

Sua fórmula se diferencia dentre outros materiais híbridos a base de haletos orgânicos e inorgânicos, devido ao cátion A ser orgânico e B pode ser substituído por um íon metálico bivalente, enquanto X é um ânion.

A estrutura ideal, é formada por uma estrutura cristalina cúbica, a perovskita apresenta uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6 e o cátion localizado entre os vértices da célula unitária, o cátion B comumente é encontrado menor e localizado no centro da estrutura enquanto o ânion X posicionado em cada face da célula unitária conforme apresentado na Figura 4 (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020).

Figura 4 – Estrutura da perovskita tridimensional idealizada.



Fonte: Autoria própria.

Em grande maioria, essas estruturas podem apresentar distorções, causando assimetrias, as quais estão ligadas à sua estabilidade cristalográfica e dependente de uma tolerância (t), segundo Goldschmidt, é possível medir esse desvio em relação a estrutura idealizada utilizando a razão entre os raios iônicos por um número

adimensional, onde r_A , r_B e r_X são os raios iônicos respectivamente de A, B e X, conforme demonstrado na Equação 1:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

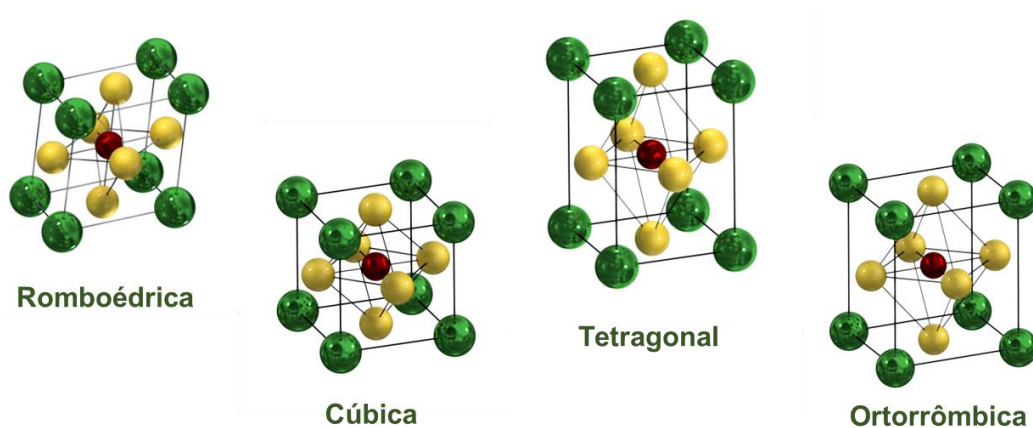
Na perovskita cúbica ideal, nas quais os átomos têm contato direto entre si, o fator de tolerância (t) pode ser calculado pelas distâncias interatômicas de A-X e B-X segundo as Equações 2 e 3:

$$(r_A + r_B) = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$(r_B + r_X) = \frac{a}{2} \quad (3)$$

Em função dessa variação de simetria podem apresentar estruturas romboédricas, cúbicas, tetragonais ou ortorrômbricas, conforme Figura 5.

Figura 5 – Distorções da estrutura de perovskita em relação a estrutura idealizada.



Fonte: Autoria própria.

1.6 Células solares em perovskita

As células solares em Perovskita (do inglês, Perovskite Solar Cells – PSCs), recentemente foram reconhecidas como uma opção renovável e viável do ponto de vista ambiental, e quando comparado com tecnologias tradicionais são capazes de suprir as demandas globais no quesito de geração de energia e mudanças climáticas (YAN; SAUNDERS, 2014).

As perovskitas possuem excelentes propriedades como a absorção de um amplo espectro (LIU *et al.*, 2015), composta por um band gap direto (ALBERO; ASIRI; GARCÍA, 2016), difusão do portador de carga com comprimento na casa de micrômetros (DE BASTIANI *et al.*, 2014).

1.7 Camada transportadora de elétrons

A camada de transporte de elétrons (do inglês, Electron Transport Layer -ETL) serve para transportar os elétrons gerados a partir da camada intrínseca de perovskita. Esse tipo de camada, pode ser encontrada em três tipos diferentes, dependendo de sua função específica.

O primeiro tipo, pode ser definido como materiais do tipo n, que tem apenas a função de transferir elétrons, por exemplo, uma camada de TiO_2 mesoporosa. No caso de células solares convencionais é aplicada uma camada de bloqueio entre a ETL e o vidro. Para esse tipo de aplicação, normalmente são empregados materiais nanoestruturados, como nanotubos, nanofios, nanobastões ou camadas mesoporosas nanocristalina (BURSCHKA *et al.*, 2013; QIN *et al.*, 2015; SALADO *et al.*, 2017).

O segundo tipo de ETL, propõe a mesma função, porém aplicada em células solares do tipo invertida. Onde normalmente há uma camada de bloqueio entre a ETL e o contato metálico. De acordo com a morfologia, essa camada é composta por um filme fino denso. Neste caso a perovskita está depositada abaixo desta camada em uma estrutura planar, para assim obter a máxima área de contato na interface nas

interfaces de camada de transporta de elétrons e perovskita (BAO *et al.*, 2014; FU *et al.*, 2015).

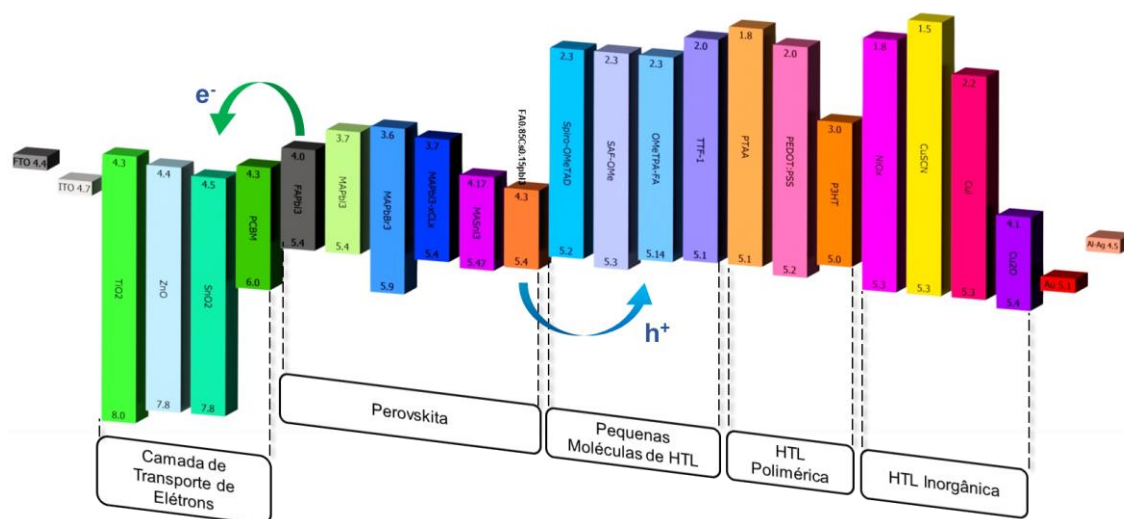
O terceiro tipo de camada de transporte de elétrons pode ter as duas funções, podendo funcionar como camada de transporte de elétrons quanto camada de bloqueio. Usualmente é um filme fino aplicado entre a camada de perovskita e o vidro. Em células solares planares, o SnO_x funciona dessa forma, porém, para isso é necessário que essa camada seja suficiente densa para maximizar a resistência a derivação e fina o bastante para reduzir a resistência em série (ZHANG *et al.*, 2017).

Para que um material seja considerado ideal para uma ETL, ele precisa ter uma banda de condução que se alinha com a borda da banda de condução de perovskita e com o tempo de transferência de elétrons mais rápido que a velocidade de recombinação com a camada de transporte de buracos e ter um contato uniforme com a camada de perovskita. Também deve ser transparente para maximizar a incidência de fótons capturados pelo filme de perovskita (MAHMOOD; SARWAR; MEHRAN, 2017).

A ETL em Al_2O_3 mesoporosa apresenta maior estabilidade e eficiência quando comparada a camada de TiO_2 , mesmo que sua borda de banda não se alinhe com borda da perovskita. Autores já propuseram mecanismos, em que os elétrons da perovskita podem transferidos em estados superficiais em Al_2O_3 , não havendo a necessidade de cruzar a ETL.

Também tem sido utilizados filmes de SnO_x e ZnO_x , pois possuem boa estabilidade e requerem baixas temperaturas para produção e podem ser aplicados tanto em dispositivos com configuração convencional ou invertida (KE *et al.*, 2015; YOU *et al.*, 2016). A Figura 6 apresenta diversos materiais utilizados como ETLs.

Figura 6 – Materiais para ETL e seus níveis mínimos de banda de condução



Fonte: Autoria própria.

1.8 Camada transportadora de buracos

A camada de transporte de buracos (do inglês, Hole Transport Layer - HTL) deve ter alta mobilidade de buracos, alinhamento próximo com a banda de valência da perovskita, boa condutividade e estabilidade. Em células solares fotovoltaicas, a camada de transporte de buracos pode ser construída por materiais orgânicos, inorgânicos ou poliméricos (YANG *et al.*, 2018).

1.8.1 Camadas de transporte de buracos de materiais orgânicos

Pequenos materiais orgânicos podem ser facilmente dissolvidos em solventes orgânicos e devido ao seu pequeno tamanho, é capaz de ter um bom contato com camada de perovskita, não importando qual seja a morfologia da camada de perovskita. Todas as suas propriedades físicas podem ser ajustadas modificando seus grupos funcionais. Além disso, tem um custo potencialmente baixo, uma vez que a maioria dos elementos desse tipo de HTL são elementos encontrados em abundância, como hidrogênio, carbono e nitrogênio (PARK, 2021).

Um dos materiais orgânicos utilizados com maior frequência para a produção da camada de transporte de buracos em células solares de perovskita é o 2,2,7,7-tetraquis (N,N-di-p- metoxifenilamina)-9,9 espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) (BALL *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2012).

1.8.2 Camadas de transporte de buracos de materiais poliméricos

Os materiais poliméricos utilizados para camada de transporte de buracos possuem alta mobilidade e condutividade. Ao comparar com os materiais orgânicos, a maior dificuldade está em selecionar um solvente orgânico capaz de dissolver materiais poliméricos sem dissolver a perovskita. Por isso muitas camadas de transporte de buracos em polímeros possuem cadeia lateral alquila, para obter melhor solubilidade com solventes utilizado convencionalmente.

Em contrapartida, devido ao seu tamanho ser maior que os materiais orgânicos, a área de contato com a camada de perovskita fica limitada, principalmente em células solares que possuem camada de perovskita mesoporosa (JEON *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015).

No entanto, as camadas de transporte de buracos em polímeros apresentam melhor estabilidade que os orgânicos, principalmente no quesito de estabilidade térmica.

A estrutura de banda pode ser ajustada não apenas alterando o grupo funcional das unidades como também alterando seu grau de polimerização. Os materiais poliméricos mais utilizados são Poli[bis(4-fenil)(2,4,6 trimetilfenil)amina] (PTAA) e Poli(3 hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT). Várias células solares com eficiência recorde mundial foram fabricadas com PTAA alcançando 22,1% de eficiência (YANG *et al.*, 2017).

1.8.3 Camadas de transporte de buracos de materiais inorgânicos

As camadas de transporte de buracos inorgânicos são normalmente semicondutores amorfos, devido a cristalização da HTL reduzir o contato com a interface com a camada de perovskita.

Alguns materiais inorgânicos necessitam de sinterização após a deposição no substrato. Como este é um processo de alta temperatura e podem degradar a perovskita, alguns materiais inorgânicos para camada de transporte de buracos só podem ser aplicados em células solares com configuração invertida.

A vantagem da utilização de materiais inorgânicos para produção de HTL é a sua maior estabilidade quando comparada aos materiais orgânicos e poliméricos, e a maioria dos materiais inorgânicos podem ser aplicados sem a necessidade de dopagem (ARORA *et al.*, 2017).

O NiO_x e Cu SCN são dois materiais inorgânicos de alto desempenho e estabilidade empregados como camada de transporte de buracos em células fotovoltaicas de perovskita. Devido a temperatura de recozimento do NiO_x (em torno de 600°C) é normalmente utilizado em células solares em configuração invertida. Ela também pode ser combinada com a camada de ZnO como camada de transporte de elétrons, e estes dispositivos mantêm sua eficiência original por 60 dias em condições ambientais claras (SONG *et al.*, 2015).

1.9 Semicondutores e Dopagem

Inicialmente os materiais semicondutores foram analisados por Alessandro Volta (1715-1827), mas só no início do século XX seus estudos foram intensificados, em função das necessidades da indústria de eletrônicos.

A capacidade de um material conduzir corrente elétrica é conhecida como condutividade elétrica dos materiais. Essa propriedade de condutividade pode ser classificada em grupos: isolantes (dielétricos), condutores, supercondutores e semicondutores (MELLO; BIASI, 1975; SWART, 2008).

Os materiais semicondutores possuem características entre materiais dielétricos e condutores. Esses materiais possuem resistividade elétrica dentro de um intervalo de 10^{-4} a $10^7 \Omega\text{m}$, que para materiais condutores esta resistividade está na ordem de $10^{-8} \Omega\text{m}$ e isolantes entre 10^{12} a $10^{20} \Omega\text{m}$.

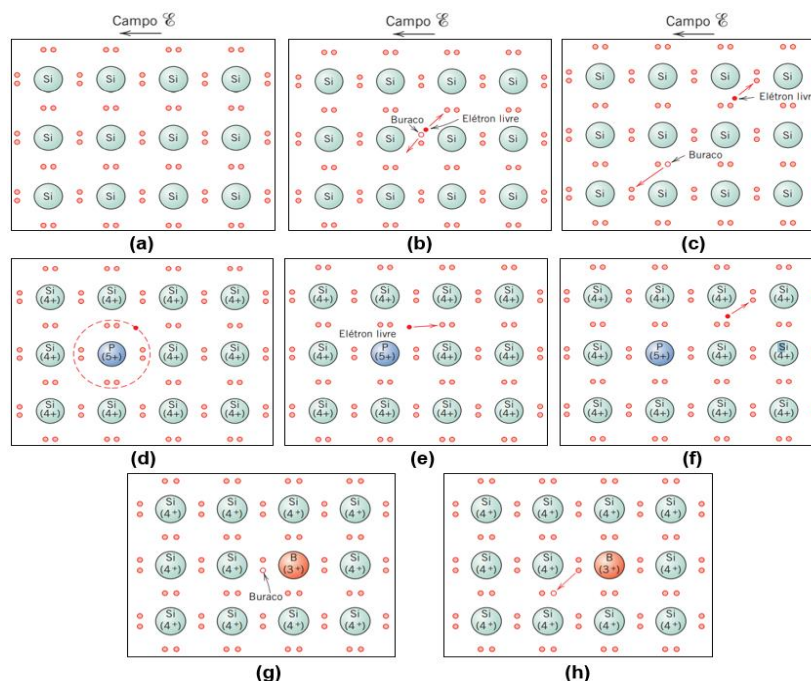
As propriedades dos semicondutores dependem de diversos fatores como: impurezas, dos defeitos de rede, dos desvios de composição química e das excitações térmicas. Nesses materiais, conforme a temperatura do cristal aumenta, seus elétrons da camada de valência ganham energia suficiente para saltar da banda de valência e assim ocupar estados menos energéticos na banda de condução, deixando vazios na banda de valência, e esses espaços são chamados de buracos, que podem servir para transporte de cargas (MELLO; BIASI, 1975; SWART, 2008).

Além da ação de energia térmica, a adição átomos de valência, menores ou maiores do que a rede do cristal semicondutor e pode ser chamado de dopagem. Esses átomos chamados de impurezas, possuem camada de valência diferente da rede cristalina (MELLO; BIASI, 1975; SWART, 2008).

Os semicondutores podem ser do tipo intrínsecos, tipo n ou p. Em semicondutores intrínsecos, o número de elétrons livres é igual ao número de buracos. Desse modo, ao aplicar um campo elétrico os dois se movem sentidos opostos, conforme apresentado na Figura 7a, 7b e 7c.

Os semicondutores do tipo n, ocorre quando impurezas doadoras são acrescentadas, mesmo que em quantidades relativamente baixas, produzem no material o excesso de elétrons. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 7d, 7e e 7f. Já os semicondutores extrínsecos do tipo p, as impurezas acrescentadas são do tipo aceitadoras e a concentração de buracos é maior que a concentração de elétrons que pode ser observado na Figura 7g e 7h (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Figura 7 – Modelo de ligação eletrônica em silício intrínseco



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2014)

Nota: As Figuras de 7a a 7c representam a mobilidade dos elétrons/buracos em resposta ao campo elétrico aplicado. Nas Figuras 7d a 7f, demonstra a mobilidade de um elétron livre em função da adição de um elemento com número de elétrons superior ao da rede cristalina. E nas Figuras 7g e 10h, ocorre a movimentação de um buraco, analogamente a semicondutores do tipo n.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação da amostra

2.1.1 Limpeza

Para realizar a preparação do substrato para a deposição do filme sobre os substratos de vidro e quartzo, a limpeza foi realizada conforme os seguintes passos:

- Foi realizada uma remoção de forma mecânica, utilizando uma esponja de espuma de poliuretano e detergente para limpeza de vidraria de laboratório da marca Deterglass e repassada em água corrente e água destilada sequentemente, a fim de remover os compostos orgânicos e outras impurezas de forma mais grosseira;
- Após este processo de remoção de impurezas, foi utilizado uma cuba de ultrassom da marca Shenzhen Codyson Electrical, modelo Cristófoli (220V), onde os substratos foram posicionados com auxílio de suportes dentro de um béquero e imersas em água destilada, por 480s;
- A seguir, os substratos passaram por um banho de acetona de 99% de pureza em agitação por 30s, com o intuito de remover possíveis componentes orgânico possam ter restado de processos anteriores;
- Para completar a limpeza, foi realizado um banho de ultrassom novamente por 480s, só que desta vez com álcool isopropílico;
- Posteriormente secados com soprador térmicos, até não apresentar nenhum tipo de vestígio de umidade a olho nu;
- E em seguida armazenados em placas de Petri forradas com papel toalha macio.

2.2 Deposição de materiais à Plasma

2.2.1 Pulverização Catódica

O método de Pulverização Catódica (do inglês Sputtering), trata-se de uma técnica de remoção de átomos de uma superfície pela colisão de íons acelerados por um diferencial de potencial (ddp). Esta técnica que é relativamente de baixo custo, é aplicada na produção de dispositivos eletrônicos e para recobrimento de superfícies (SMITH,1995).

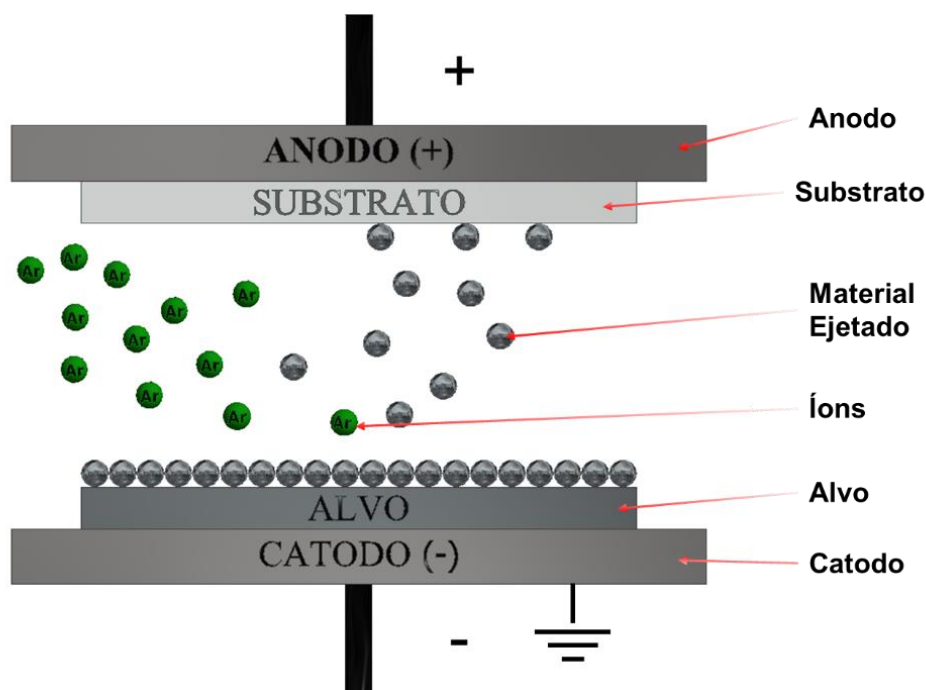
A pulverização catódica consiste em realizar a remoção de material de uma superfície pela transferência de momento linear. Para este processo, geralmente é

utilizado com um gás de trabalho, como por exemplo o argônio (Ar), pois favorece o processo de pulverização catódica devido ao seu alto peso atômico (FILHO,1991).

No processo de pulverização catódica, é inserido um gás inerte (Ar) em uma câmara à vácuo, em seguida aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos, fazendo com que os elétrons livres presentes sejam acelerados e colidam com o alvo. A ionização acontece em decorrência dessas colisões, e produzem uma descarga luminescente, (FILHO,1991). Na Figura 8 é apresentado um modelo esquemático do processo de pulverização catódica.

Em função das colisões entre os íons com um alvo, átomos do alvo são arrancados pela transferência de impacto, que se espalham em todas as direções, fazendo com seja produzido um filme fino do material do alvo em toda superfície, incluindo o substrato que foi alocado dentro do reator (CHAVES, 2018). A pulverização catódica pode ser encontrada em algumas variações, como DC Sputtering, RF Sputtering e Sputtering Reativo (CHAPMAN, 1980).

Figura 8 – Processo de Pulverização Catódica



Fonte: Autoria própria.

2.2.1.1 DC Sputtering

O DC Sputtering é a técnica mais simples e antiga de forma de excitação, onde no processo, os eletrodos são alimentados pela tensão de uma fonte de corrente contínua (SMITH,1995). A pressão da câmara pode ter uma variação de 2×10^{-2} a 2 Torr. Neste processo de DC Sputtering pode ocorrer o carregamento do alvo, o que dificulta ao acesso dos íons ao alvo e pode ser prejudicial ao processo de deposição de filmes, quando utilizado em materiais semicondutores ou isolantes, porém esse problema pode ser resolvido utilizando o RF Sputtering (LEITE, 2011).

2.2.1.2 RF Sputtering

Com o RF Sputtering, o problema de carregamento do alvo que ocorre no DC Sputtering pode ser resolvido aplicando uma tensão alternada, utilizada na faixa de rádio frequência (em torno de 13,56MHz). Devido a assimetria apresentada pelos eletrodos a descarga também se torna assimétrica e com isso o alvo retorna ao seu estado de catodo na maior parte do ciclo de tensão (LEITE, 2011).

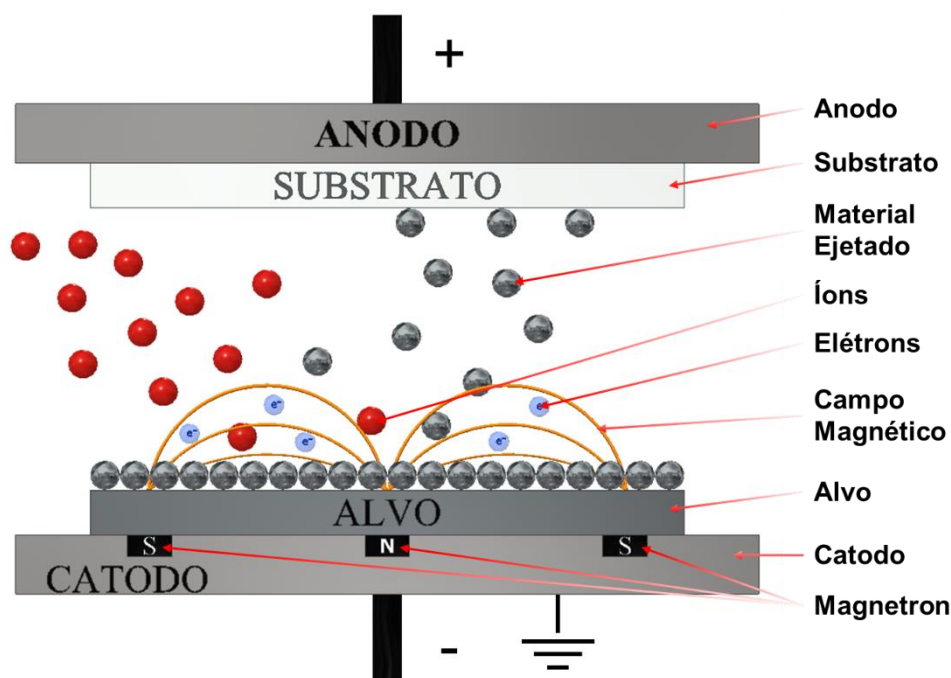
2.2.2 Magnetron Sputtering

Em 1974, Chapin desenvolveu a técnica de Magnetron Sputtering, promovendo um grande salto na tecnologia de deposição de filmes finos. O Magnetron Sputtering traz diversas vantagens, onde ela possibilita a deposição de filmes finos em materiais plásticos, garante a repetibilidade do processo e proporciona uma deposição econômica, tornando-se assim uma técnica atrativa no emprego do desenvolvimento de novas tecnologias, como na fabricação de camadas de filmes finos utilizados em células solares (BRÄUER, 2014).

Na técnica de Magnetron Sputtering, ímãs são posicionados na região do catodo para promover a formação de um campo magnético. Devido a Força de Lorenz, os elétrons ficam confinados e promovem maior densidade do plasma na região onde atua o campo magnético, consequentemente aumentado a interação do plasma com alvo, aumentando a capacidade pulverização do material do alvo, maximizando a taxa

de deposição (BRÄUER, 2014). A Figura 9 ilustra o processo de deposição por Magnetron Sputtering.

Figura 9 – Processo de Magnetron Sputtering



Fonte: Autoria própria.

A técnica de Magnetron Sputtering proporciona a capacidade de realizar deposição de filmes finos em uma ampla gama de materiais, sendo capaz de produzir filmes com boa aderência, alta transparência, baixa temperatura de deposição e capacidade de produzir filmes com a mesma densidade do alvo utilizado (FILHO, 1991).

Desde seu surgimento, essa técnica recebeu algumas modificações, como a alteração no tipo de fonte utilizada para excitar o plasma, podendo ser fontes de Corrente Contínua (DC), Radiofrequência (RF), Radiofrequência pulsada, Magnetron Sputtering por impulso de alta potência (HPPMS – High Power Pulsed Magnetron Sputtering) e Pulverização Catódica com duplo magnetron (MARTIN, 2010).

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Reator para deposição dos filmes

Para a realização das deposições dos filmes foi utilizado um reator construído em aço inoxidável AISI 304, com as dimensões de 254,5mm de diâmetro interno (utilizado tubo schedule 40 de 10") e com 196mm de altura. No interior do reator encontram-se dois eletrodos isolados da carcaça e com tubos de refrigeração, devido ao aumento de temperatura gerado pelo processo de sputtering.

Os eletrodos por sua vez estão disponibilizados como: superior com $\varnothing 100\text{mm}$, utilizado como porta substrato onde será realizada a deposição do filme e o inferior como porta alvo com $\varnothing 75\text{ mm}$. A distância entre o alvo e o porta substrato, podem ser ajustadas conforme a necessidade do processo (altura dada pela distância X entre os eletrodos). Pode ser observado nas Figuras 10 e 11 os detalhes mencionados, bem como as entradas dos gases e saída dos gases, fixação do medidor de pressão, e saída dos gases retirados por uma bomba turbo molecular, todas as dimensões estão em milímetros (mm).

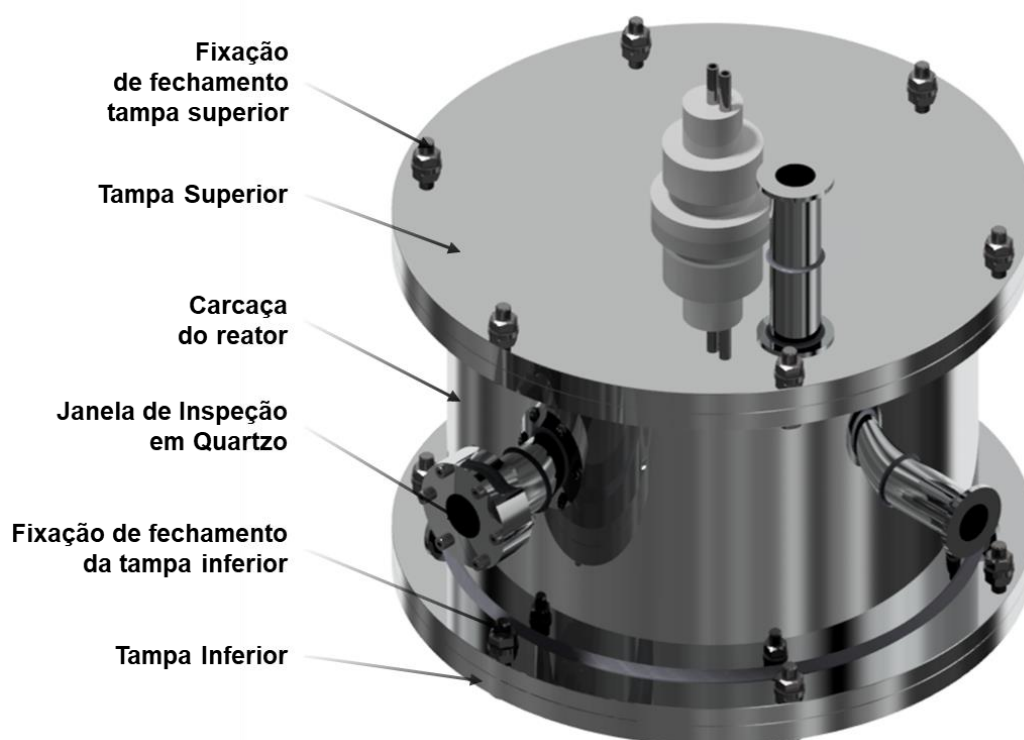
Para realizar a deposição dos filmes, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Para reduzir a pressão no interior reator, foi utilizada um estação de bombeamento, que combina uma bomba turbomolecular com uma bomba de diafragma seco e um controlador simples, para variar a velocidade de bombeamento;
- Para o monitoramento da pressão, foi utilizado sensor com membrana capacitiva, modelo Edwards Barocel 600 junto com um controlador Edwards Active Gauge;
- Para controle e monitoramento do fluxo de gases foi utilizado o fluxômetro mássico da MKS modelo 1179A;
- Para excitar o plasma, utilizou-se um transformador Minuzzi de 1500VA e 600V, junto com um variador de tensão monofásico da marca De Lorenzo de 1,5KVA/220V;

- Para controlar a potência desse sistema, foi utilizado um potenciômetro junto com um banco de capacitores de 300 μf x 250V para realizar a estabilização;
- O monitoramento da tensão e corrente ao iniciar o plasma foi realizado utilizando multímetros digitais da Minipa modelo ET-2033;
- E para monitorar o comprimento de onda e a frequência do pulso de corrente no plasma foi utilizado um osciloscópio Tectronix, modelo TDS 2024B.

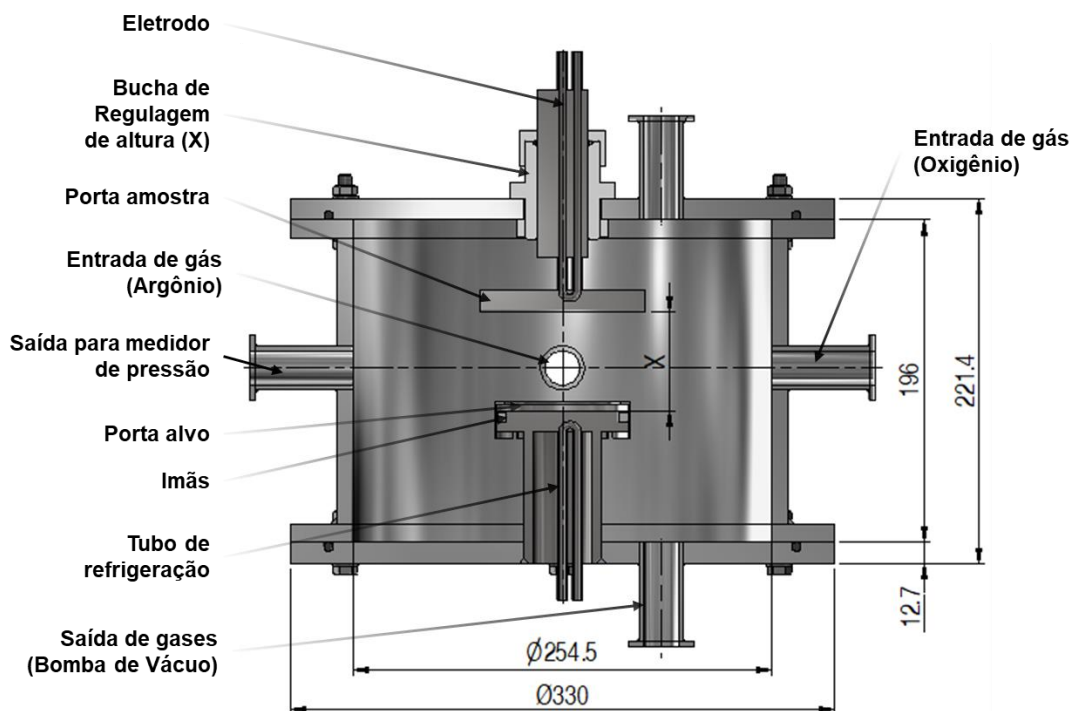
Na Figura 12, é apresentado um desenho esquemático de todo o arranjo do sistema utilizado no processo de concepção dos filmes.

Figura 10 – Reator para deposição dos Filmes



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Vista em corte do Reator (dimensões em milímetros)



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 – Desenho Esquemático do Sistema de Magnetron Sputtering



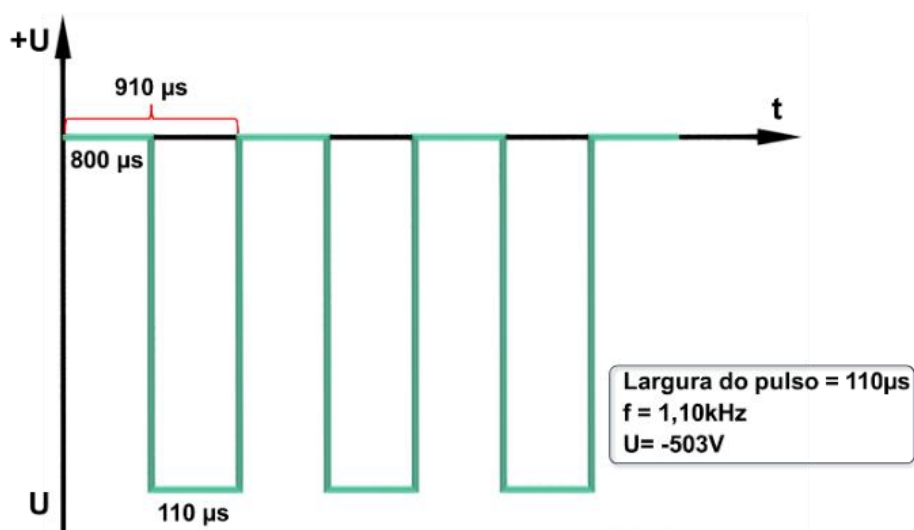
Fonte: Autoria própria.

2.3.2 Deposição do Filme de AZO

Os filmes condutivos de AZO, foram depositados empregando o método de Magnetron Sputtering e para excitação foi utilizado uma fonte de pulsada de 600V. A câmara foi evacuada até alcançar a pressão de média de 0,04 mTorr. Em todas as configurações de deposição, o porta amostra ficou em potencial flutuante.

Para as deposições dos filmes de AZO (Óxido de Zinco dopado com Alumínio com 2% wt) com 99% de pureza, a distância do alvo ao substrato de vidro foi mantida de 3,5 cm, com tempo de deposição de 20 min, foi utilizada onda do tipo quadrada com largura de pulso de 220 μ s, frequência de 1,1kHz e aplicado uma tensão de 503V negativa, a pressão total do sistema foi mantida em 3,13 $\pm$ 0,04 mTorr, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Comportamento dos pulsos elétricos utilizado a partir de fonte pulsada.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Representação de onda aplicada para excitação do plasma.

2.3.3 Deposição dos Filmes de NiO_x

Para os filmes de NiO_x, foi utilizado alvo de níquel de 3mm de espessura com 99,9% de pureza, e foram produzidas três séries para análises, sendo a primeira para conhecer a interferência da largura de pulso, que foi variada entre 50 a 250μs, a segunda série de filmes, foi produzida utilizando uma fonte de radiofrequência, com frequência de 1,37 MHz, variando a potência do plasma de 50 a 125W com intervalos de 25W e para terceira série de filmes, foi variada a tensão do plasma, partindo de 345 a 415V.

Para as deposições da primeira série de filmes, a distância entre o alvo e amostra foi de 5 cm e o tempo de deposição 12 min, com pressões de 2 mTorr de argônio (Ar) e 2 mTorr de oxigênio (O), para segunda e terceira série de filmes, a distância entre o alvo e a amostra foi mantida em 5 cm e adotado o tempo de deposição em 10 min e pressão dos gases em 5 mTorr de argônio (Ar) e 5 mTorr de oxigênio (O).

Nas Tabelas 1, 2 e 3 são apresentados os dados referentes aos parâmetros utilizados para produção dos filmes de NiO_x (Óxido de Níquel) para a primeira, segunda e terceira série de filmes respectivamente.

Tabela 1 – Primeira série de filmes variando a largura de pulso, a tensão foi variada para manter a potência do plasma com menores variações nas deposições dos filmes.

Nomenclatura das Amostras	Tensão (V)	Largura de Pulso (μs)	Frequência (kHz)
A	400	50	1,00
B	503	110	1,00
C	310	150	1,00
D	604	250	1,00

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Segunda série de filmes, utilizando fonte de radiofrequência e variado a potência do plasma para realizar as deposições.

Nomenclatura das Amostras	Tensão (V)	Potência (W)	Frequência (MHz)
E	375	50	13,70
F	375	75	13,70
G	375	100	13,70
H	375	125	13,70

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Terceira série de filmes, utilizando fonte pulsada, pulso fixo a variando a potência do plasma para realizar as deposições.

Nomenclatura das Amostras	Potência (W)	Largura de Pulso (μ s)	Frequência (kHz)
I	60	110	1,37
J	132	110	1,37
K	168	110	1,37
L	102	110	1,37

Fonte: Autoria própria.

2.3.4 Tratamento com Hexafluoreto de Enxofre (SF_6)

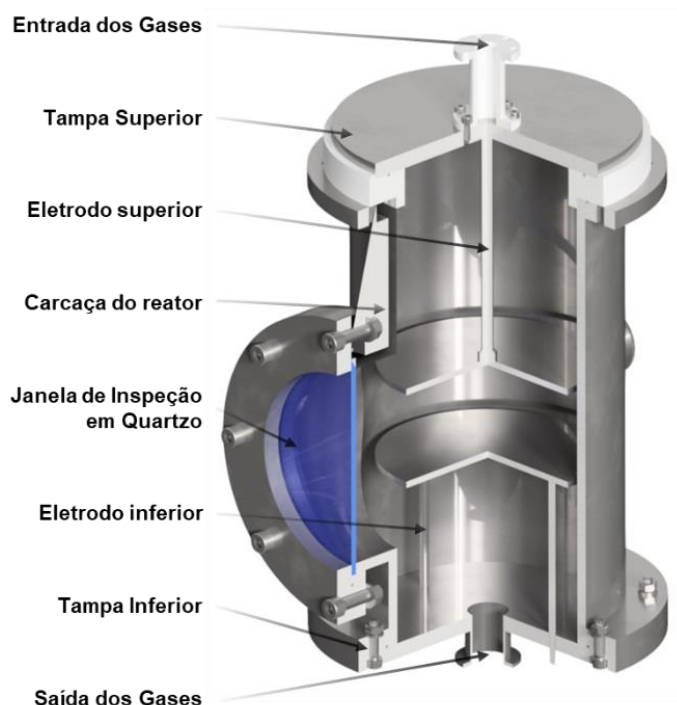
Como estes filmes serão empregados na fabricação de uma célula solar, foi tema de interesse conhecer seu grau de hidro afinidade, visto que a umidade desempenha um papel fundamental na decomposição do iodeto de chumbo de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), que pode resultar em falha prematura das células solares em perovskita (KUNDU; KELLY, 2018).

Foi realizado um tratamento em um plasma frio com hexafluoreto de enxofre (SF_6) por 10 min com potência de 70W e pressão de 6,20 mTorr, e para a excitação do plasma foi empregada uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz.

O tratamento foi realizado em um reator de plasma, pelo método de sputtering. O sistema é composto por uma câmara de vácuo em aço inoxidável e eletrodos

horizontais, planares circulares e paralelos também em aço inoxidável, apresentado na Figura 14.

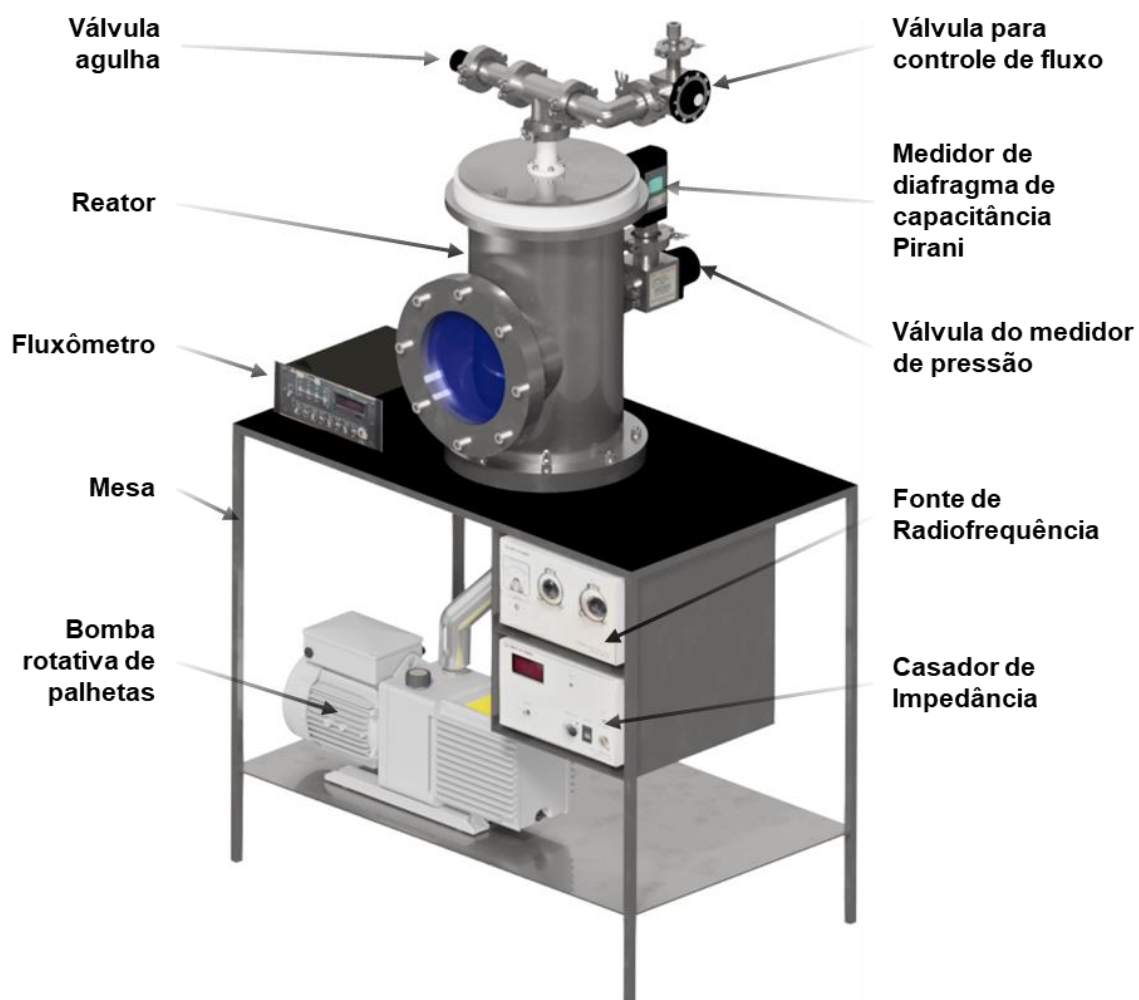
Figura 14 – Vista em corte do reator para o tratamento com SF_6



Fonte: Autoria própria.

Para excitação do plasma, foi utilizada uma fonte de radiofrequência do modelo Tokyo HY-POWER, RF – 300, o eletrodo inferior foi aterrado, e para a alimentação e controle dos gases no reator, utilizou-se um fluxômetro do modelo MKS 247. A câmara foi continuamente evacuada por uma bomba rotativa de palhetas do modelo E2M 18 Edwards e a pressão monitorada por um manômetro PCG – 750 da AGILENT, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 – Desenho Esquemático do Sistema de Sputtering



Fonte: Autoria própria.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Perfilometria

A perfilometria é um método utilizado para caracterizar filmes finos depositados sobre uma determinada superfície, que permite medir sua rugosidade, seu perfil e espessura.

O perfilômetro utiliza um apalpador que desliza sobre a superfície e detecta as diferenças de altura ao percorrer uma trajetória. Utilizando um apalpador com ponta com diâmetro aproximado de $\varnothing 10\mu\text{m}$ de diamante, fixado em uma alavanca, e é acoplado um transformador diferencial lineal (do inglês, Linear Variable Differential Transformer - LVDT).

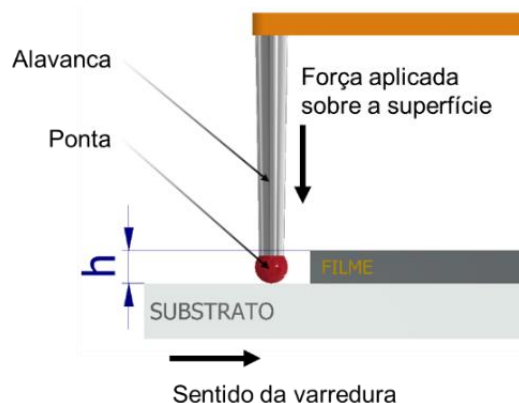
Para realizar a medição, é posicionada a ponta do apalpador em uma região sobre o substrato em que foi protegida por uma fita Kapton (5413,3M), que após a deposição filme fino foi removida. Então o apalpador realiza uma varredura de $500\mu\text{m}$ durante 12s no qual ele atinja as duas regiões, fazendo com que essa diferença de altura seja medida pelo perfilômetro, logo obtêm-se a espessura do filme depositado e rugosidade da superfície.

A Figura 16 apresenta um desenho esquemático do deslocamento da caneta do perfilômetro sobre a amostra no processo de medição de espessura do filme.

Para realizar a varredura foi utilizado um apalpador com ponta $25\mu\text{m}$ de diâmetro, percorrendo a distância de $650\mu\text{m}$ durante 12s, em cinco pontos diferentes aplicando uma força de 3mg. Conhecidas as espessuras dos filmes, foi possível calcular a taxa de deposição (T_d) dos filmes utilizando a equação 3, fazendo a correlação entre a espessura do filme (d) e o tempo de deposição (t).

$$T_d = \frac{d}{t} \quad (3)$$

Figura 16 – Desenho esquemático do deslocamento do perfilômetro



Fonte: Autoria própria.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

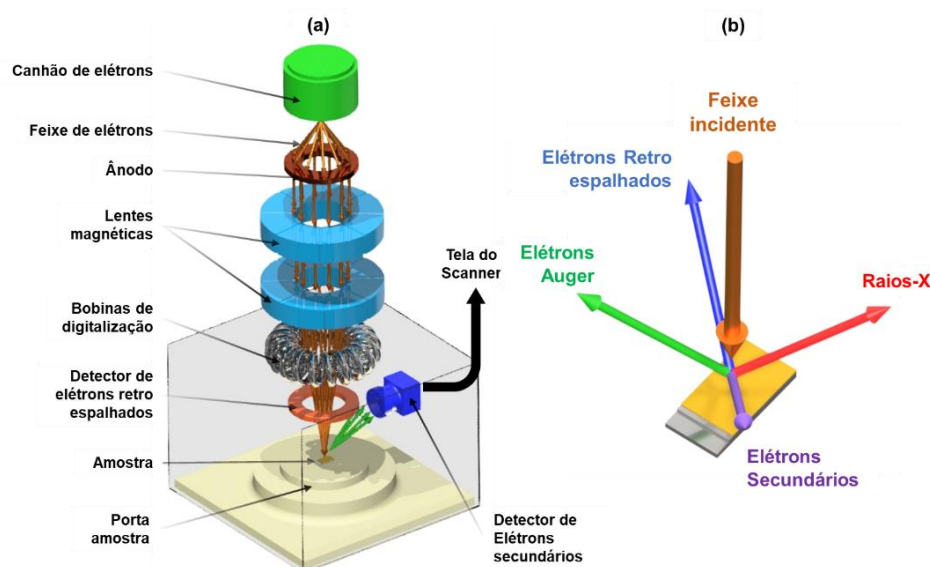
Para a análise microestrutural dos sólidos, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que utiliza elétrons para geração de micrografias. Devido a sua alta resolução, na ordem de 1 – 5 nm (em torno de 10 – 50 Å), revelando a topografia do filme (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Este equipamento, produz um feixe de elétrons pelo efeito termiônico, a partir de um filamento de tungstênio localizado em sua parte superior dentro de uma coluna de alto vácuo.

Entre o catodo e o anodo com uma diferença de potencial de 0,3 a 30KV, passando por lentes que reduzem esse feixe em seu diâmetro e consequentemente passa por bobinas eletromagnéticas em dois estágios, e por fim em uma lente objetiva responsável pelo foco que será incidido sobre a amostra, conforme ilustrado nas Figuras 17a e 17b.

O feixe de elétrons produz interações com a superfície que, dependendo das características da amostra e dos parâmetros empregados no microscópio, podem penetrar uma profundidade de até 6,0µm (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). O Microscópio utilizado para este projeto foi JEOL modelo JSM-6010LA, com resolução de 4,0nm, ampliação máxima de 300.000X e tensão de aceleração de 500 a 20kV, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 17 – Desenho esquemático de (a) a coluna típica do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e (b) interações amostra-feixe dentro de um MEV.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA



Fonte: Adaptado de Universidade Estadual Paulista (2017).

2.4.3 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

A Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (do inglês, Energy dispersive X-ray spectroscopy – EDS), é uma técnica que permite analisar a composição elementar de uma amostra. O princípio de funcionamento permite que o EDS opere na região da radiação eletromagnética de alta energia capaz de ejetar elétrons centrais (elétrons que não tem camadas mais externas) em um átomo.

A correlação direta entre a frequência de luz liberada e o número atômico do átomo é determinado pela Lei de Moseley. Ao bombardear uma amostra com Raios-X, os átomos recebem a energia e ao ocorrer o processo de relaxamento, cada elemento químico emite energia específicas, possibilitando assim reconhecer os elementos presentes na amostra assim como suas proporções.

O EDS tem seu funcionamento composto por três partes principais: um emissor, um coletor e um analisador, e são adicionalmente equipados em um microscópio eletrônico de transmissão (HODOROABA, 2020). O dispositivo utilizado é um modelo Dry SD Hyper EX-94410T1L11 acoplado junto ao JEOL modelo JSM-6010LA.

2.4.4 Difração de Raios-X (XRD)

Para caracterização dos filmes depositados sobre o substrato, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (do inglês, X-ray diffraction analysis - XRD), essa técnica permite identificar as posições atômicas e as fases cristalinas presentes no material estudado.

A difração de raios-X ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, cujos espaçamentos têm magnitude da mesma ordem do comprimento de onda do feixe incidente. Essas ondas podem sofrer interferências, que podem aumentar ou diminuir a sua intensidade, em que a interferência quando for conservativa produz máxima e a destrutiva mínima amplitude (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

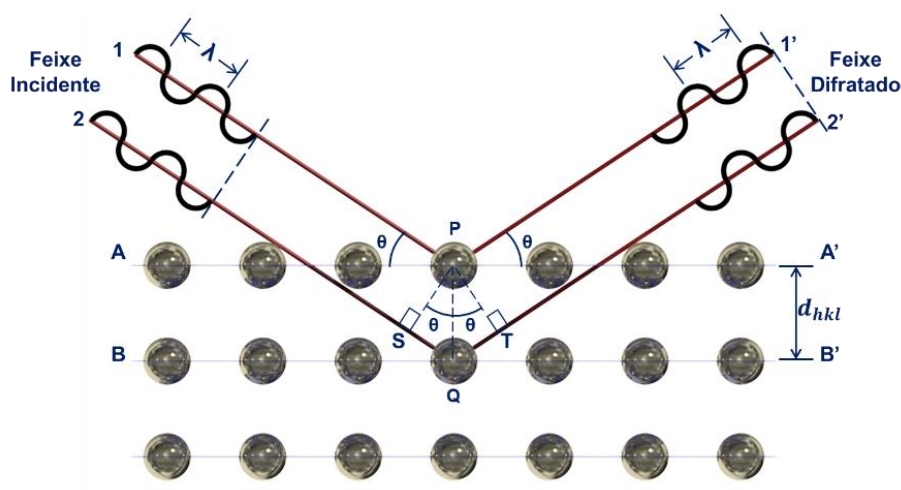
2.4.5 Difração de Raios-X e Lei de Bragg

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética de alta energia e comprimento de onda curto, da ordem de espaçamento atômico de sólidos. Ao incidir um feixe de raio-X, ele colide com o material sólido, uma parte desse feixe é espalhado em todas as direções por colisões com elétrons e íons associados aos átomos encontrados no caminho (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Para analisar as condições necessárias para que ocorra a difração de raios-X em um arranjo periódico de átomos, é considerado dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B', com índices de Miller h , k e l , separados pelas distâncias interplanares d_{hkl} , onde um feixe monocromático em fase e com comprimento de onda λ com um ângulo θ é incidido nesses dois planos. Dois raios denominados 1 e 2 interagem com os átomos P e Q apresentando uma interferência construtiva, conforme apresentado na Figura 19.

A interferência construtiva dos raios dispersos com um ângulo θ em relação aos planos e percorre um caminho entre 1-P-1' e 2-Q-2' e igual a um número inteiro n (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Figura 19 – Difração de Raios-X sobre planos de átomos



Fonte: Autoria própria.

A interferência construtiva é dependente da relação do comprimento de onda do feixe incidido sobre a amostra com a diferença do caminho percorrido pelos raios-X, e deve obter uma interferência construtiva conforme a equação 4,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

em que λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X, e n um número inteiro (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

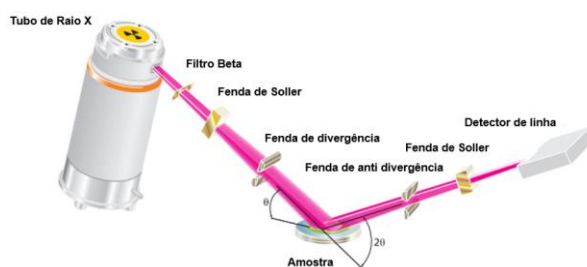
O distanciamento entre dois planos de átomos paralelo entre si, pode ser obtido pelos índices de Miller (h , k e l) e correlacionados com os parâmetros de rede. A geometria usada foi a $\theta - 2\theta$ (Bragg Brentano) restrita à região de baixos ângulos, conforme apresentado na equação 5.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

Essa técnica é utilizada para realizar a determinação características de um dado material, sendo elas: obtenção do tamanho dos cristais, conhecimento das fases dos materiais e determinação das orientações preferenciais (GONÇALVES, 2012).

O equipamento utilizado para análise cristalográfica foi um difratômetro de raios-X Panalytical X'Pert com radiação de K_α de cobre com comprimento de onda λ de 1,5405 Å, possibilitando caracterizar a orientação cristalina, estrutura e tamanho médio dos grãos, na Figura 20 é apresentado um modelo esquemático do difratômetro de raios-X presente no ICTS – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba.

Figura 20 – Esquema do feixe de raios-X incidido sobre a amostra.



Fonte: Adaptado de Gobbo ([2016]).

Nota: Fabricante Panalytical, modelo X'Pert Powder.

2.4.6 Propriedades Ópticas

Para conhecer as propriedades ópticas de um material, analisa-se a interação do material com radiações eletromagnéticas. Em caso de sólidos transparentes a luz-visível e não metálicos, a ocorrência dos fenômenos de transmitância, refletância e absorvância devem ser considerados (BORN; WOLF, 2013).

A radiação eletromagnética também pode ser considerada como uma partícula, em que a onda eletromagnética é formada por inúmeros fótons. Dessa forma, a energia pode ser quantizada, e determinada, correlacionando pela constante de Planck (h), a velocidade da luz (c) e o comprimento de onda, apresentado na equação 6 (BORN; WOLF, 2013).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

Pela equação 9, pode ser observado que a energia do fóton é proporcional a frequência da onda eletromagnética (SEARS *et al.*, 2004).

A luz, ao ser incidida sobre um meio sólido, uma fração é transmitida (I_T), outra fração é absorvida (I_A) e outra fração refletida (I_R) em função da interação da luz com a interface do material. A intensidade de luz incidida (I_0), pode ser descrita através da equação 7 (WANG *et al.*, 2001),

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (7)$$

Sendo, T a transmitância (I_T/I_0), A absorção (I_A/I_0) e R a refletância (I_R/I_0) (SEARS *et al.*, 2004).

2.4.6.1 Gap Óptico

O gap óptico é uma propriedade chave para a utilização de materiais semicondutores na conversão de luz solar em energia elétrica. Nesses materiais, quando a luz solar é absorvida, podem ocorrer vários tipos de transições eletrônicas, dependendo do tipo de banda do material semiconductor (SANGIORGI *et al.*, 2017).

A absorção óptica e a energia de gap podem ser compreendidas como a ordem e desordem estrutural de um dado material, onde essa energia pode estar associada ao número de defeitos, que quanto maior o número de defeitos menores band gap e vice-versa (OLIVEIRA, 2016).

Para estimar o band gap, foi utilizada a equação proposta por Wood e Tauc, onde ela correlaciona a energia do fóton com a absorvância do material, que é dada pela equação 8 (WOOD; TAUC, 1972),

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (8)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, n está relacionado com a transição do elétron entre as bandas, e pode assumir os valores de 1/2 para transições diretas permitidas, 2 para transições indiretas permitidas, 3/2 para transições diretas proibidas ou 3 para transições indiretas proibidas, β é uma constante de energia independente e E_g é a energia do band gap (WOOD; TAUC, 1972).

2.4.6.2 Índice de Refração

O índice de refração é uma das propriedades fundamentais para um material óptico porque está intimamente relacionado à polarização eletrônica dos íons e ao campo local dentro dos materiais. A constante óptica complexa (n) das amostras preparadas foi calculada a partir das refletâncias utilizando a equação 9, sendo

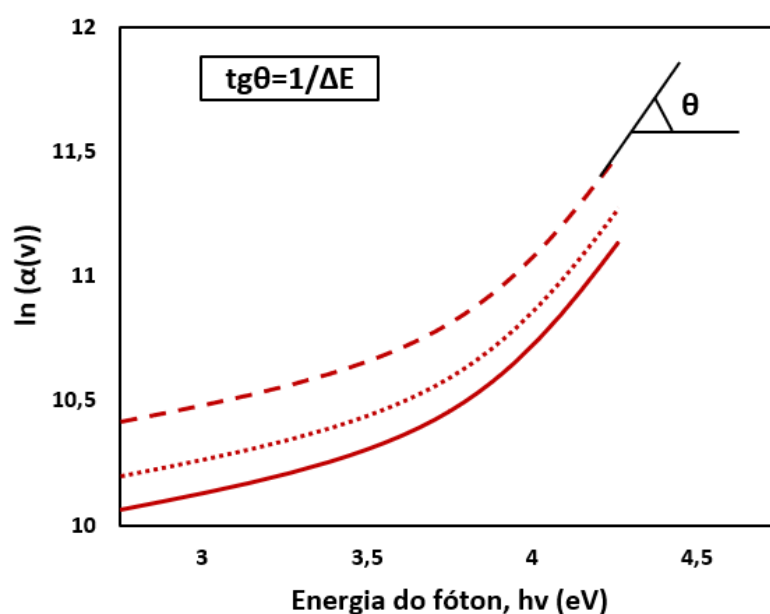
utilizado o software Origin da empresa Originlab (MAHMOUD; SHEREEN; MOU'AD, 2011).

$$n = \frac{1 + R(\lambda) + \sqrt{R(\lambda)}}{1 - R(\lambda)} \quad (9)$$

2.4.6.3 Energia de Urbach

Utilizando o método da energia de Urbach, onde é possível caracterizar a cauda da banda, e essa banda de absorção obedece a uma distribuição exponencial de energia. Porém, para filmes finos aproxima-se mais a uma estimativa, devido à baixa absorção dos filmes finos. A avaliação pode ser realizada a partir do coeficiente de absorção em uma curva logarítmica em função da energia do fóton, que é obtida na região que corresponde ao coeficiente de absorção moderada, calculando a tangente inversa do ângulo θ . A Figura 21 apresenta como é realizado esse cálculo a partir do gráfico (LOPES *et al.*, 2022).

Figura 21 – Variação de $\ln(\alpha(\nu))$ em função energia do fóton (eV) para cálculo da Energia de Urbach (ΔE)



Fonte: Autoria própria.

Para realizar o cálculo da dependência espectral na borda de absorção de um material é utilizada a equação da energia de Urbach ou caudas de banda (E_u), esse cálculo correlaciona as caudas de banda de estados localizados com os distúrbios microestruturas da rede e os defeitos do cristal, e pode ser calculada pela equação 10, onde α_0 é uma constante (NOROUZZADEH *et al.*, 2020):

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (10)$$

A equação representa que o coeficiente de absorção segue a energia de Urbach, que após plotar o gráfico, é feito uma linearização da equação 9, se tornando a equação 11:

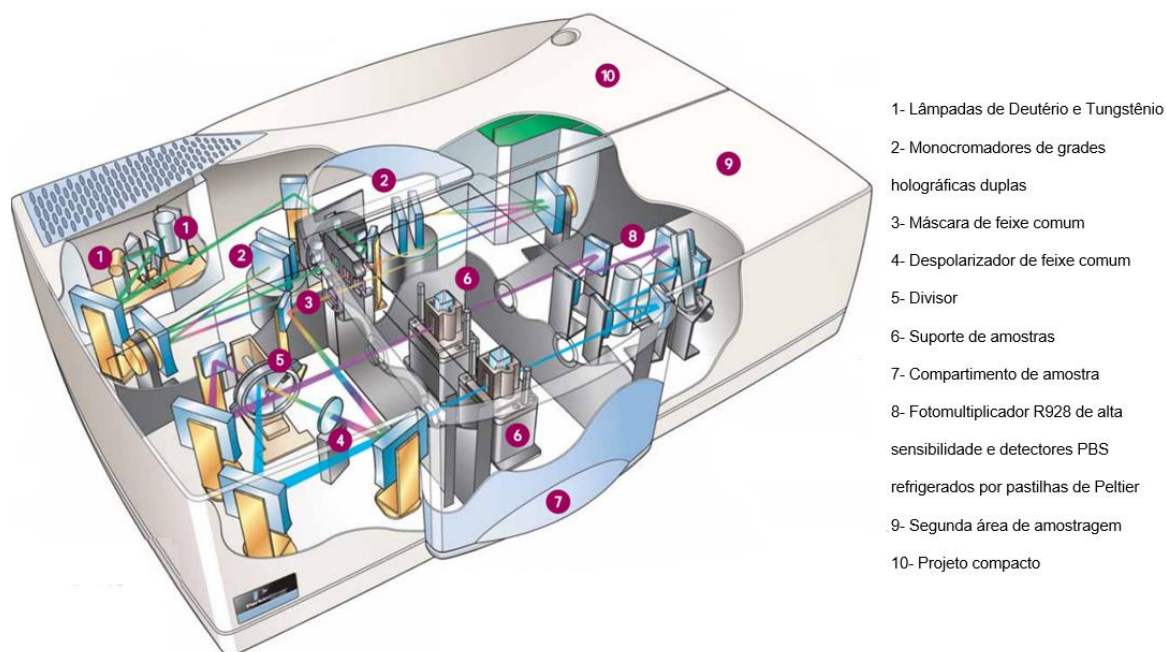
$$\ln \alpha = \ln \beta + \frac{h\nu}{E_u} \quad (11)$$

em que $\beta = 2\alpha_0/S$ que é uma constante.

2.4.7 Espectroscopia Ultravioleta-visível-Infravermelho Próximo (UVS)

Neste trabalho foram investigados os parâmetros de transmitância e refletância dos filmes produzidos utilizando a técnica de espectroscopia óptica, permitindo analisar o percentual de luz que atravessa as amostras na região do Ultravioleta Visível. As medidas foram realizadas no espectrômetro modelo Lambda 750 da Perkin Elmer, equipado com duplo feixe de luz, dois monocromadores, uma fenda variável de 0,17 a 5,00nm operando na região do ultravioleta-visível e na região do infravermelho próximo, controlado pelo software (Winlab V5). Na Figura 22 é ilustrado os principais componentes do Espectrômetro Lambda 750.

Figura 22 – Principais componentes do Espectrômetro Lambda 750



Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2007).

Para os cálculos de absorvância das três séries dos filmes depositados, foi utilizada a equação 12 e seguidamente plotados os gráficos, correlacionado o percentual de absorvância em função do comprimento de onda:

$$\alpha(v) = \frac{10^4}{d} \ln \left[\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right] \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção, d é a espessura do filme, $R(\lambda)$ é a refletância e $T(\lambda)$ é a transmitância dos filmes

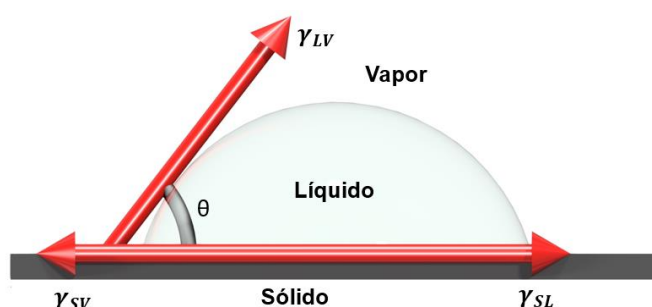
2.4.8 Goniometria

A tensão superficial é produzida pela coesão de moléculas ou átomos em superfícies sólidas ou líquidas. Essa técnica consiste na aplicação de um líquido de prova sobre a superfície ao qual se deseja conhecer as forças de interação.

Esse líquido pode ser polar ou apolar, podendo ser água ou diiodometano respectivamente. Conhecendo a forma que é assumida pela gota, pode ser determinada as forças das espécies que atuam na superfície (ELKIN *et al.*, 1999; LUGSCHEIDER; BOBZIN; MÖLLER, 1999).

É possível quantificar a interação entre gota e superfície medindo-se o ângulo de contato θ , dado pela intersecção de um plano que tangencia a gota e a superfície em que o líquido foi depositado, essa situação é ilustrada na Figura 23.

Figura 23 – Definição de Ângulo de Contato



Fonte: Autoria própria.

Maiores valores de θ indicam menores valores de molhabilidade, ou seja, quando o ângulo θ for igual zero, ocorrerá um espalhamento total do líquido e quando θ for igual a π (180°) não ocorrerá espalhamento (MARTINATTI, 2011).

O ângulo de contato do líquido L, aplicado sobre um sólido em estado de equilíbrio, sua energia superficial pode ser descrita pela equação de Young 13:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (13)$$

Onde γ_{SV} é a tensão de superfície interfacial entre o sólido e vapor, γ_{SL} corresponde a tensão superficial na interface entre o sólido e o líquido e γ_{LV} é a tensão superficial entre o líquido e o vapor e o ângulo θ é formado entre a tangente superficial da gota e superfície onde a gota foi depositada (LOUZI; CAMPOS, 2015). Na Figura

24 é apresentada a relação de interação da gota com a superfície, partindo do comportamento de maior para menor energia de superfície.

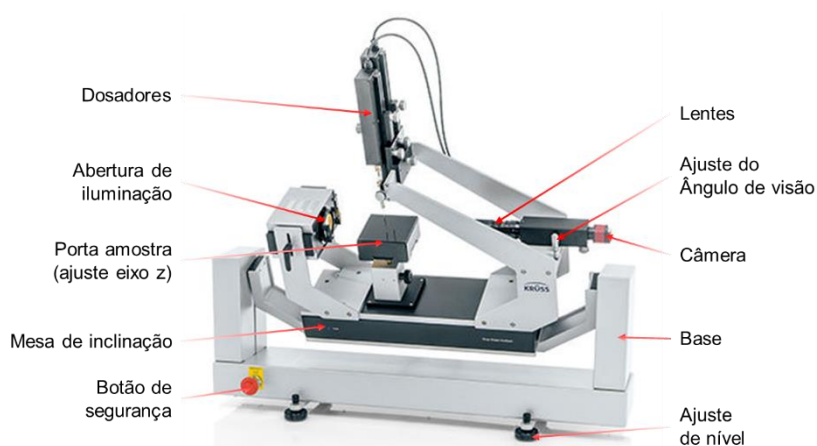
Figura 24 – Esquema de interação da superfície com líquido.



Fonte: Autoria própria.

Para a realização das medições de ângulo de contato, foi utilizado um goniômetro Krüss - DSA25, onde foram depositadas duas gotas de um líquido polar e duas gotas de um líquido não polar, sendo água e diiodometano respectivamente sobre as amostras. Na Figura 25 é apresentado os principais componentes do goniômetro utilizado para essa técnica de caracterização.

Figura 25 – Principais componentes do Goniômetro Krüss - DSA25



Fonte: Adaptado de Kruss ([201-?]).

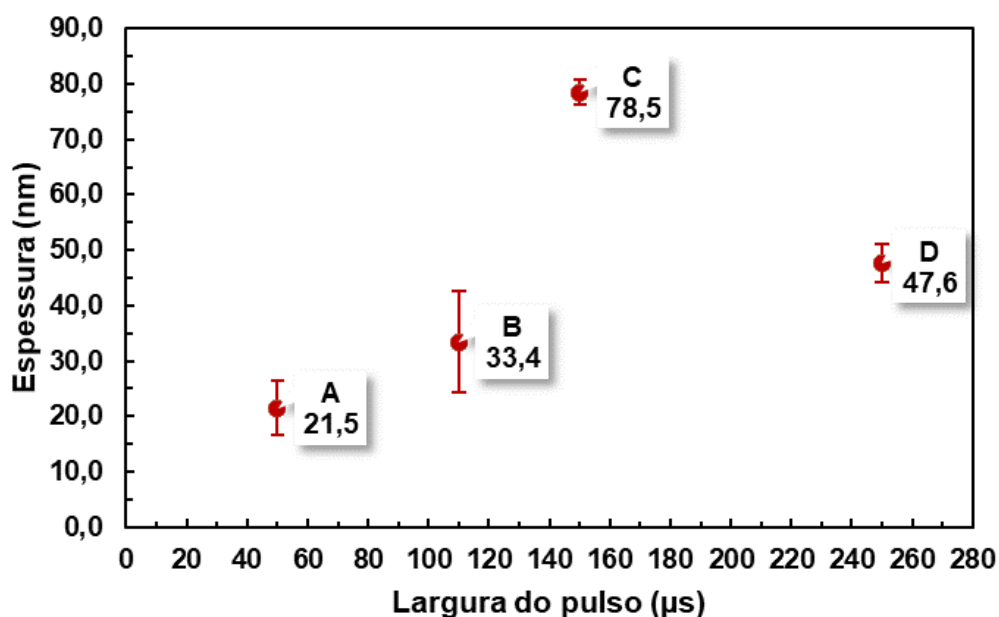
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espessuras dos Filmes

Os tempos de deposições dos filmes foram medidos com um cronometro e as espessuras foram medidas pela técnica de perfilometria. Nas Figuras 26 a 28 são apresentadas as variações de espessuras dos filmes encontradas.

Ao realizar a medição dos filmes, foi possível perceber que há uma tendência de aumento na espessuras com a aumento da largura de pulso do plasma, visto que há um aumento no intervalo entre um pulso e outro, porém o tempo de ativação do plasma também aumenta, produzindo filmes mais espessos. Uma exceção notável foi registrada no caso do filme C, depositado com pulsos de 150 μ s de largura e tensão de 310V, conforme apresentado na figura 26.

Figura 26 – Primeira série de filmes depositados utilizando fonte pulsada e variando a largura de pulso do plasma.

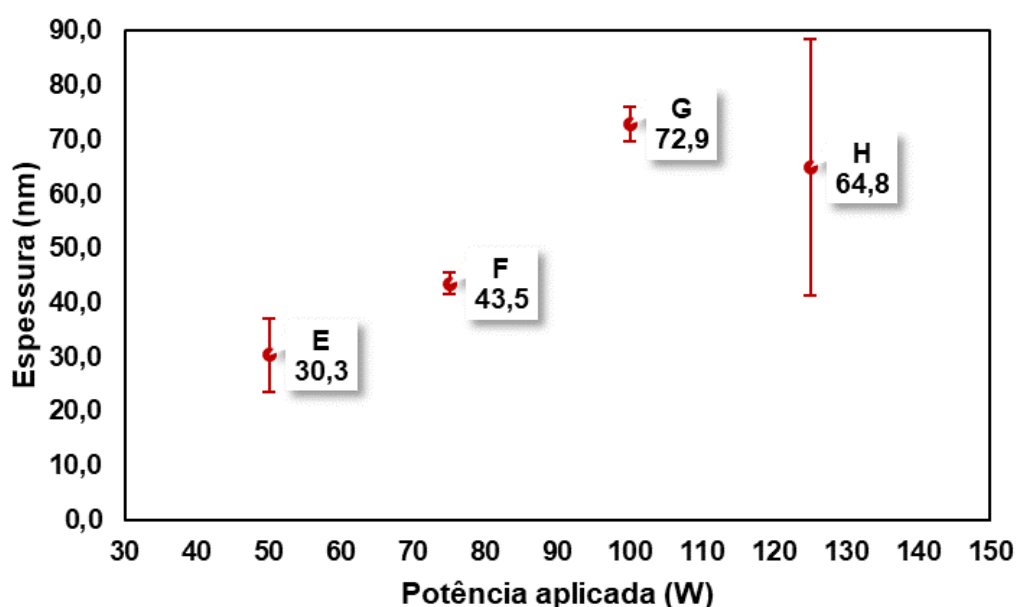


Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250 μ s respectivamente.

Na execução da segunda série de filmes, empregou-se uma fonte de radiofrequência de 13,56MHz, utilizando ondas quadradas e aplicando uma tensão negativa de 375V, com variação na potência do plasma. Isso permitiu a obtenção de informações detalhadas sobre as características dos filmes, a fim de possibilitar comparações com os filmes depositados utilizando uma fonte pulsada. A Figura 27 exhibe os resultados decorrentes desses parâmetros.

Figura 27 – Segunda série de filmes depositadas com a utilização de fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.



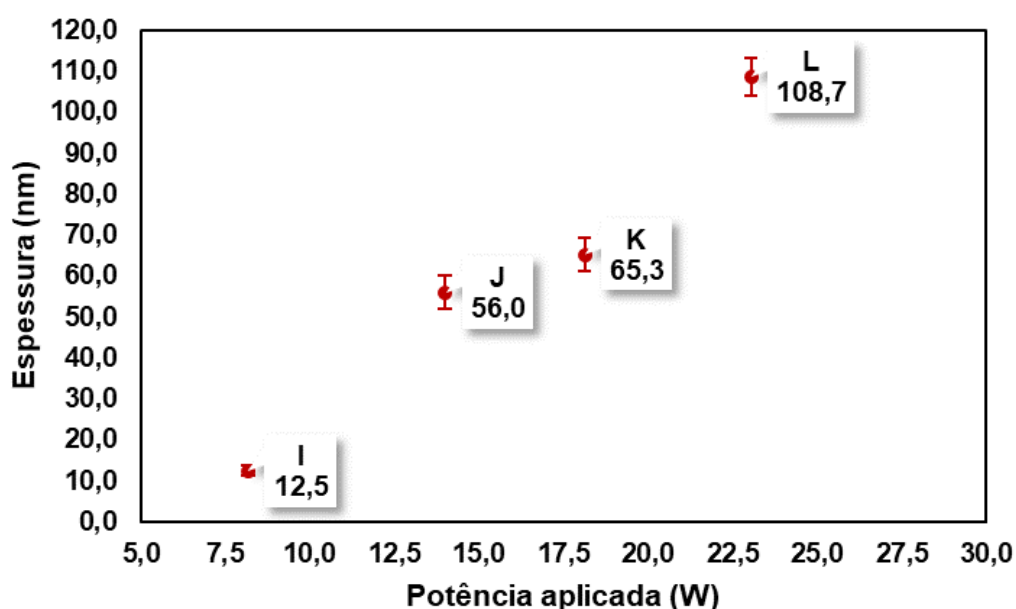
Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes E, F, G e H depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

Ao empregar a fonte de radiofrequência, notou-se uma curva de tendência ascendente, semelhante à observada na primeira série de filmes utilizando uma fonte pulsada. No entanto, os filmes obtidos apresentaram espessuras superiores devido a maior potência aplicada. Filmes depositados com potências superiores as 100W começam a apresentar irregularidades e grandes oscilações na superfície conforme indicado por (ZHUANG *et al.*, 2020), o que justifica a queda de espessura, devido aos desvios de espessuras encontradas nos filmes.

Para a terceira série de filmes, foi mantida fixa a largura de pulso e alterada a tensão do plasma. Onde os filmes apresentaram também uma linha de tendência crescente, que à medida que foi aumentada a potência do plasma, a espessura dos filmes também aumentou.

Figura 28 – Terceira série de filmes depositados utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma.



Fonte: Autoria própria

Nota: Filmes I, J, K e L depositados com a utilização de fonte pulsada, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

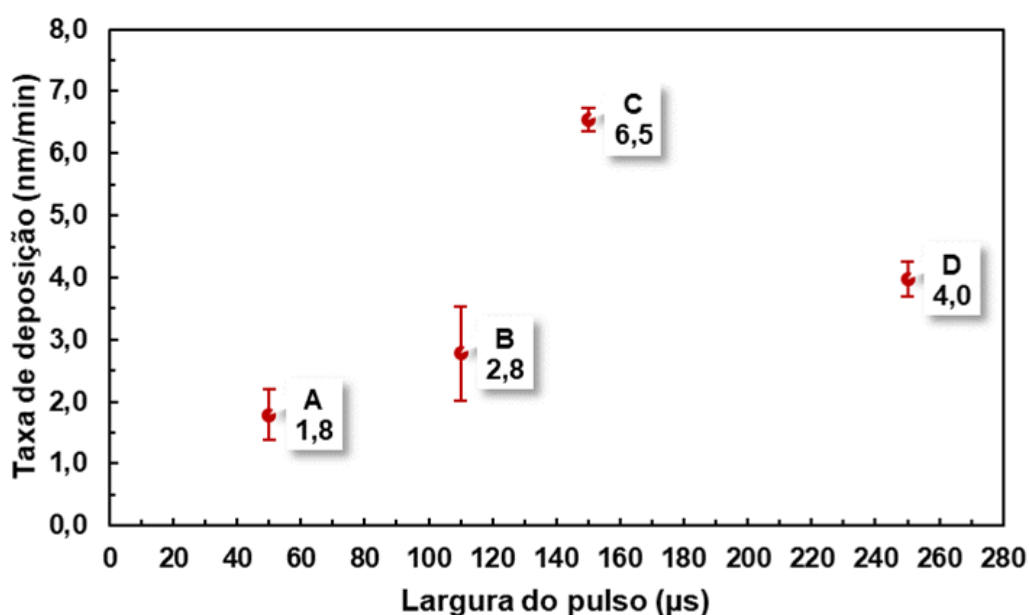
No entanto, à medida que a tensão aplicada no plasma foi elevada, observou-se uma linha de tendência, sendo possível notar que, à medida que a tensão do plasma aumentava, a espessura do filme tinha seu crescimento ampliado, conforme apresentado na figura 28.

3.2 Taxa de Deposição

Após conhecer as espessuras das três séries de filmes e tendo em conta que os tempos de deposição dos filmes também são conhecidos, com 12 minutos para a primeira série e 10 minutos para a segunda e terceira séries, esses dados foram utilizados para plotar os gráficos das taxas de deposição.

Ao utilizar a fonte pulsada e variar a largura de pulso, observou-se que a taxa de deposição apresenta uma linha de tendência, de forma semelhante ao que foi observado nos gráficos de espessuras. Conforme constatado nos gráficos de espessuras, a amostra C apresentou uma taxa de deposição superior às dos demais filmes, um fenômeno já conhecido quando analisadas as medidas de espessura dos filmes, devido à tensão aplicada no plasma. As taxas de deposição da primeira série de filmes são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Taxa de deposição dos filmes em função da variação da largura do pulso para a primeira série de filmes.



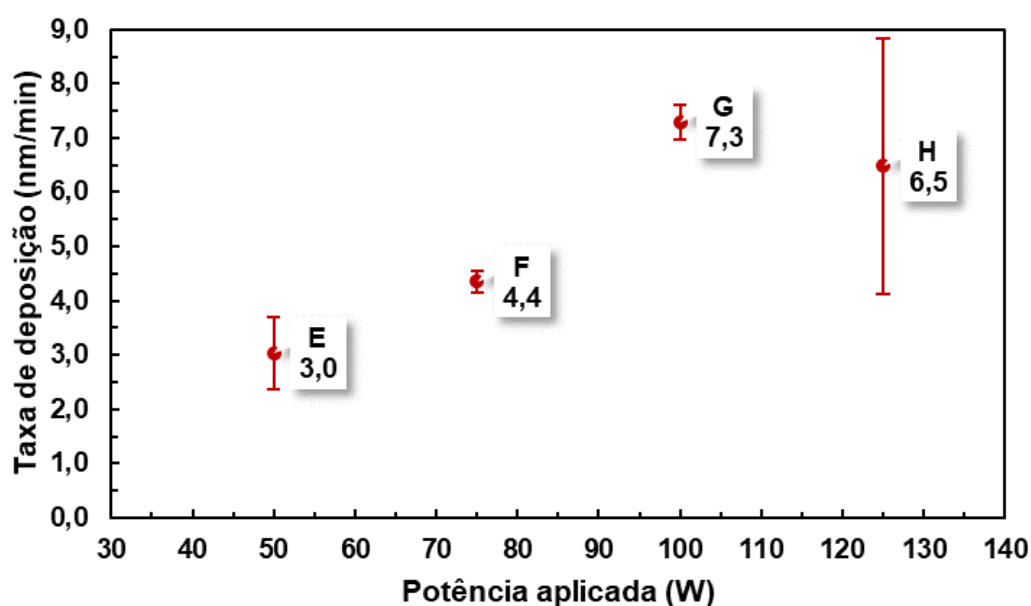
Fonte: Autoria própria.

Nota: Taxa de deposição dos filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250 μs respectivamente.

Na segunda série de filmes, empregando uma fonte de radiofrequência, um gráfico foi elaborado para analisar o comportamento da taxa de deposição. Isso ocorreu porque os parâmetros foram modificados, passando de 1kHz com a fonte pulsada para 13,56 MHz com a fonte de radiofrequência, e as potências variaram de 50 a 125W, com intervalos de 25W entre as deposições para as amostras E, F, G e H, respectivamente.

Dessa forma, foi possível observar se há similaridade ou diferença nas taxas de deposição dos filmes depositados com fonte pulsada. Na Figura 30, estão apresentados os valores referentes à segunda série de filmes.

Figura 30 – Taxa de deposição dos filmes utilizando fonte de radiofrequência variando a potência do plasma para a segunda série de filmes.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Taxa de deposição dos filmes E, F, G, e H depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

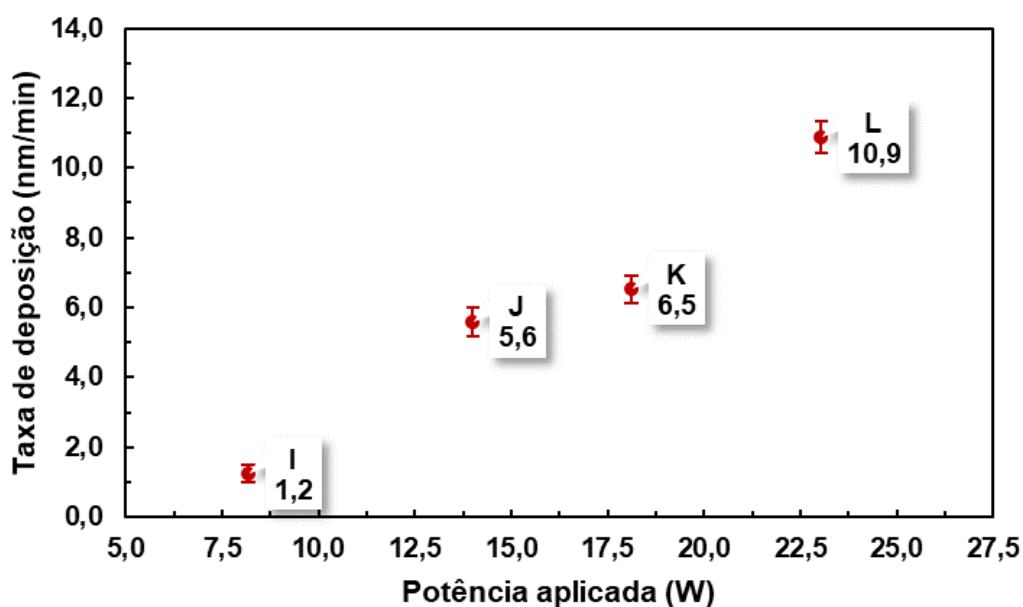
Ao comparar as duas condições de deposição, notou-se que a taxa de deposição segue uma linha de tendência semelhante, mas com taxas de deposição mais

elevadas quando se utiliza a fonte de radiofrequência. Isso ocorre devido à utilização de potências e frequências mais elevadas em comparação com as aplicadas na deposição com fonte pulsada.

Após analisar o comportamento dos filmes nas duas condições de deposição, utilizando fonte pulsada e radiofrequência, optou-se novamente pela fonte pulsada, mantendo a largura de pulso em 100 μ s, enquanto foi variada a potência do plasma de 8,2 a 23W.

Com essa nova configuração, um gráfico foi gerado, apresentando essas novas condições e revelando uma linha de tendência crescente. À medida que a potência do plasma aumenta, a taxa de deposição também é elevada, estabelecendo uma correlação direta entre a taxa de deposição e a potência do plasma. A figura 31 exibe as deposições e a tendência da taxa de deposição dos filmes.

Figura 31 – Taxa de deposição da terceira série de filmes, utilizando fonte pulsada a variando a potência do plasma.



Fonte: Autoria própria.

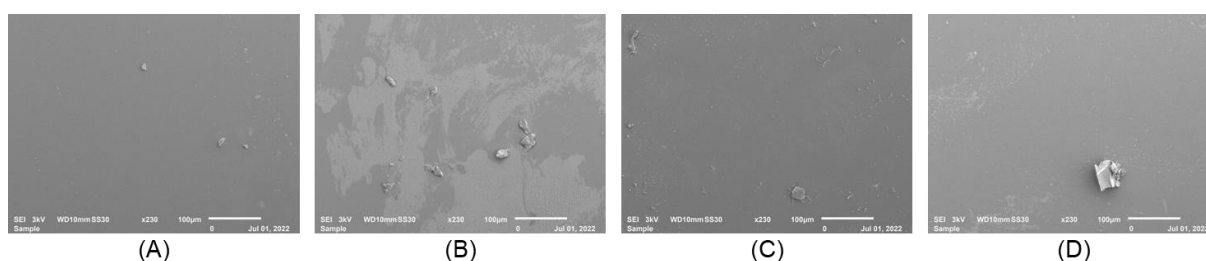
Nota: Taxa de deposição dos filmes I, J, K, e L depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

3.3 Morfologia e análise composicional dos filmes de NiO_x

Utilizando a técnica de MEV, foram obtidas micrografias dos diferentes filmes obtidos em função das variações dos pulsos. Onde foi possível observar a uniformidade dos filmes e são apresentadas na Figura 32.

Também foi detectado que em alguns pontos, houve ligeiras aglomerações que são devido à interação magnética induzida e a aderência polimérica entre as partículas (ALI *et al.*, 2022). Na tabela 4 são apresentadas as proporções em at.% pela análise do tipo mapeamento, e observado as diferentes proporções de Ni e O para os diferentes larguras de pulsos do plasma. O feixe de elétrons foi incido perpendicularmente sobre o filmes.

Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Micrografias dos filmes de NiO_x depositados sobre filmes de AZO, para pulsos de 50, 110, 150 e 250μs para A, B, C e D respectivamente.

Tabela 4 – Análise composicional efetuada pelo método de mapeamento das amostras por EDS.

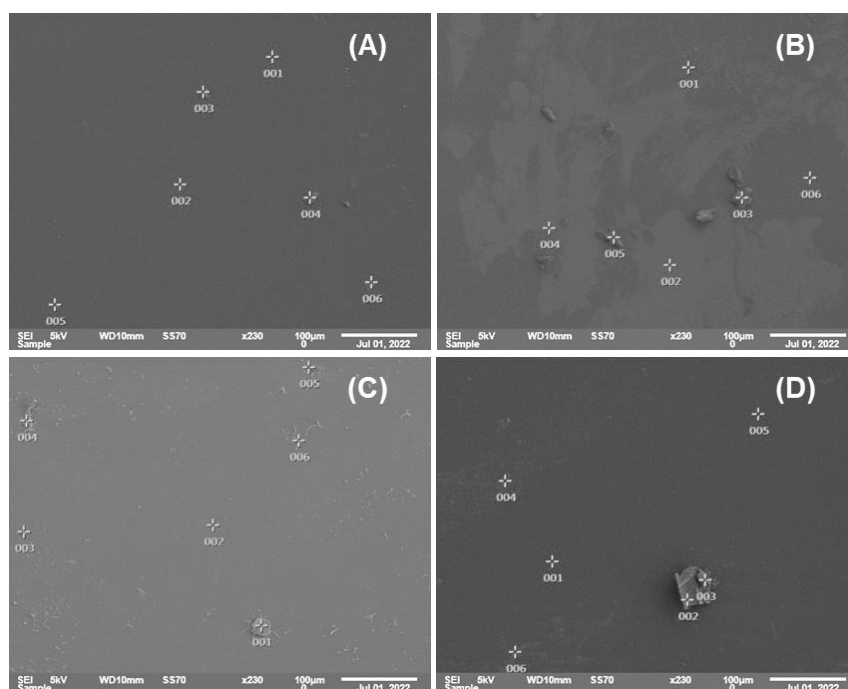
A		B		C		D	
O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)
63,70	36,30	61,35	38,65	41,75	58,25	60,26	39,74

Fonte: Autoria própria.

Para a realização das análises do tipo mapa, foi incidido um feixe de elétrons perpendicularmente aos filmes e medidos somente os elementos de interesse para esse estudo como Ni e O. Os filmes apresentaram composições semelhantes e uma taxa de crescimento percentual que pode ser observado na tabela 4, exceto pela amostra C, que apresentou o percentual de Ni mais elevado que os demais, por ser o plasma com menor tensão aplicada, obteve-se um maior livre caminho médio, a ejeção de mais átomos de Ni do alvo foi mais elevada, obtendo um filme com menor taxa de oxidação que as demais amostras.

O mapeamento de composição química em at.%, foi realizado via EDS, e foi possível investigar as composições químicas pontuais, conforme são apresentadas na Figura 33 e na tabela 5 os percentuais de composições químicas presentes em cada ponto em percentual de peso atômico.

Figura 33 – Micrografias superfície com indicações pontuais



Fonte: Autoria própria.

Nota: Micrografias de análises pontuais dos filmes de NiO_x depositados sobre filmes de AZO, para pulsos de 50, 110, 150 e 250µs para A, B, C e D respectivamente.

Tabela 5 – Análise composicional das aglomerações em peso atômico.

Pontos	A		B		C		D	
	O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)	O (%)	Ni (%)
Ponto 1	29,44	70,56	28,97	71,03	14,03	85,97	27,65	72,35
Ponto 2	29,93	70,07	29,02	70,98	14,71	85,29	98,79	1,21
Ponto 3	32,25	67,75	34,05	65,95	15,70	84,30	95,66	4,34
Ponto 4	30,48	69,52	31,52	68,48	14,65	85,35	27,22	72,28
Ponto 5	29,79	70,21	34,35	65,65	96,21	3,79	27,42	72,58
Ponto 6	29,90	70,10	28,55	71,45	15,19	84,81	28,04	71,96

Fonte: Autoria própria.

Para a análise de MEV, foi seguido o mesmo método utilizado anteriormente, realizada uma busca somente os elementos de interesse, como o Ni e O, todos os pontos apresentaram condições similares, como pequenos aglomerados de Ni formados, condições comumente encontradas em deposições realizadas por sputtering, onde em alguns pontos foi possível observar que houve grande concentração de oxigênio, como no ponto 5 da amostra C e ponto 2 da amostra D, indicando a presença de defeitos superficiais dos filmes (MACDOUGALL; COHEN, 1977).

3.4 Estrutura cristalográfica dos filmes

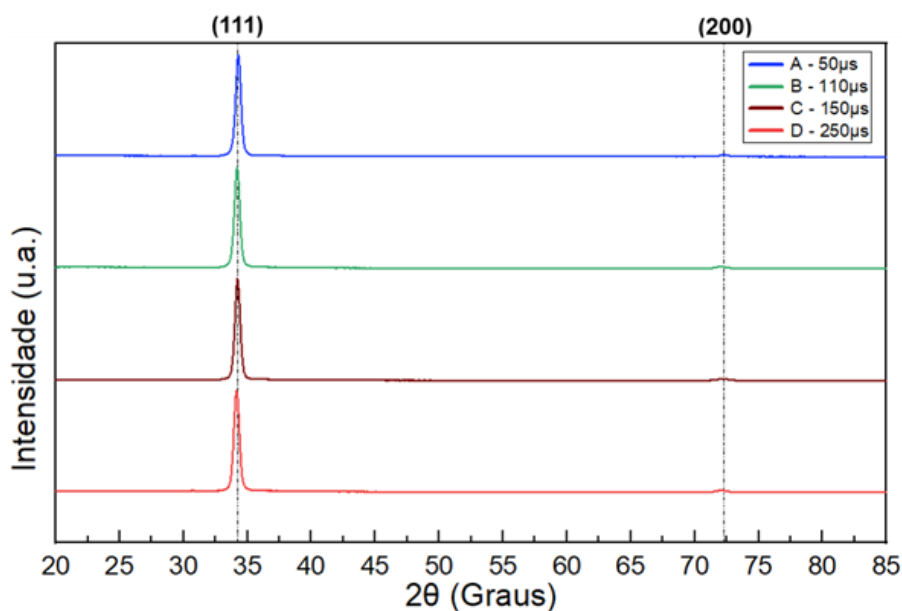
A estrutura cristalográfica e as deformações dos filmes finos de NiO_x foram investigadas utilizando um difratômetro de raio-X, onde a radiação aplicada sobre o filme em ângulo rasante. As Figuras 34 a 36 apresentam os espectros de difração de raios-X dos filmes de NiO_x .

Na primeira série de filmes, a natureza da estrutura é policristalina, os picos de espectro resultante observados estão de acordo com o JCPDS (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó, do inglês: Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dados nº 03-065-2901 (SALUNKHE; AV; KEKUDA, 2021).

A primeira série de filmes, os espectros obtidos exibiram dois picos de reflexão de Bragg, sendo (111) e (200), localizados em $34,20^\circ$ e $72,28^\circ$. E observou-se que

não houve picos adicionais, correspondentes as fases secundárias presentes no espectro, apresentados na Figura 34 (POTLOG *et al.*, 2019).

Figura 34 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte pulsada e variada largura de pulsos



Fonte: Autoria própria.

Nota: Análise cristalográfica dos filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250 μ s respectivamente.

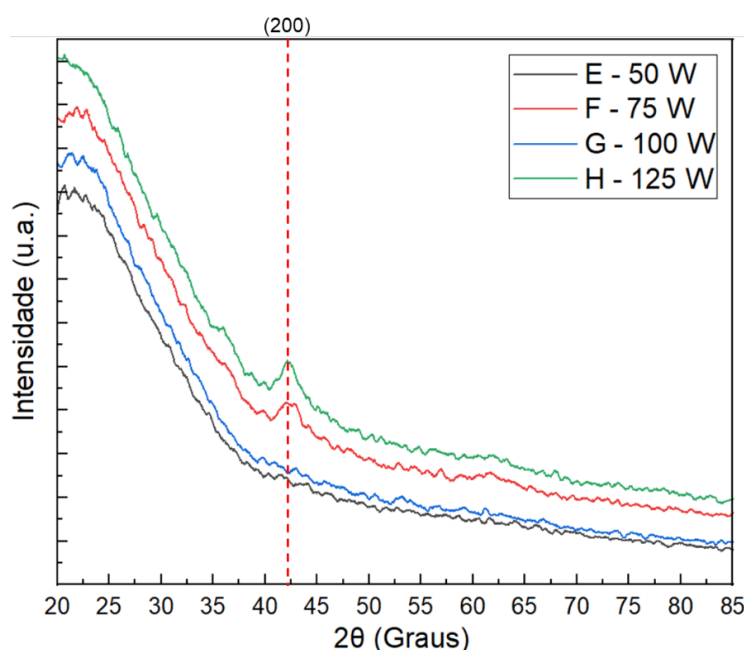
Durante o processo de cristalização, os átomos tendem a cristalizar no plano de granulação fechada, que possui menor energia superficial. Por exemplo, a densidade atômica do plano (200) é menor que a do plano (111) em uma estrutura cúbica de face centrada, então a energia superficial do plano (111) é menor que a do plano (200). Isto pode ser usado para explicar que a textura de orientação preferida dos grãos está no plano (111) e é maior que o do plano (200) (FENG *et al.*, 2019), como pôde ser observado na Figura 34.

Esse comportamento foi observado em filmes depositados por evaporação térmica, porém o mesmo comportamento foi observado pelo método de Magnetron Sputtering, utilizado para produzir os filmes desse estudo. E finalmente, se um plano

específico (111) é a face de crescimento mais fácil em cristais, os átomos novos estão sendo depositados neste plano, resultando em um revestimento que exibe uma orientação preferencial.

Na segunda série de filme, foi utilizada uma fonte de radiofrequência, a tensão mantida fixa em 375V e variada a potência do plasma de 50 a 125W. Os filmes obtidos apresentaram estrutura amorfas, exceto a amostra H, depositada com 125W. Esse comportamento pode ser observado na Figura 35.

Figura 35 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte de radiofrequência e variada potência do plasma.



Fonte: Autoria própria.

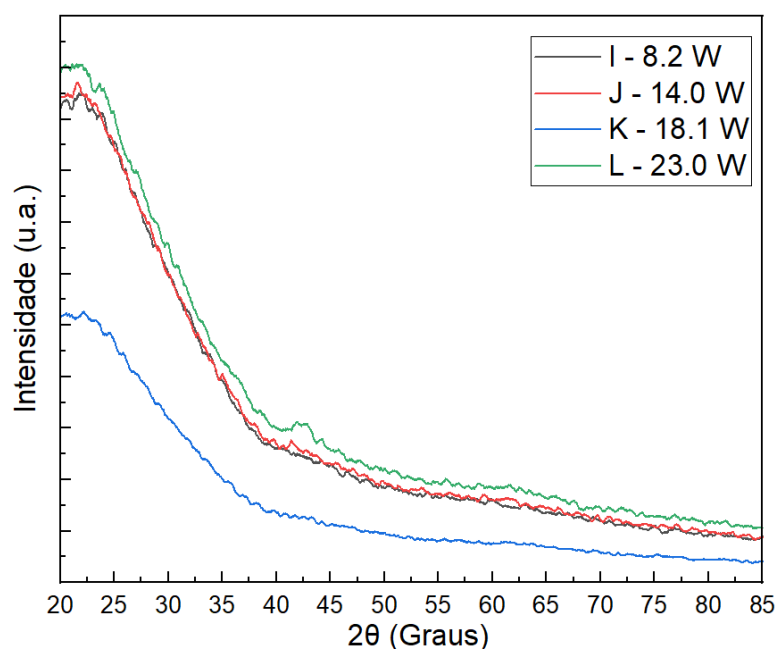
Nota: Análise cristalográfica dos filmes E, F, G, e H depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

Filmes finos depositados com potências de 50 a 100W, apresentaram estruturas amorfas, somente com 125W, foi visualizado um pico de baixa intensidade em 2θ localizado em $42,5^\circ$, que corresponde ao plano (200) e pertence ao grupo espacial de Fm3m filmes finos de NiO como podem ser indexados para a fase cúbica de óxido de níquel (ICSD 01-089-7130).

A baixa intensidade dos picos é um indicativo de baixa densidade do plasma, que, devido à falta de energia suficiente adquirida pelos átomos de níquel, não terão energia suficiente para serem ejetados do alvo, portanto não terão energia suficiente para ficarem depositados ao chegarem ao substrato de vidro (ELMASSI *et al.*, 2023).

A terceira de série de filmes foi depositada utilizando fonte pulsada, o pulso do plasma foi mantido fixo em 100 μ s e variada a potência do plasma de 8,2 a 23W, a tensão do plasma foi variada de 341 a 415V. As estruturas amorfas dos filmes são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Espectros de Difração de raios-X utilizando fonte pulsada e variada potência do plasma.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Análise cristalográfica dos filmes I, J, K, e L depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

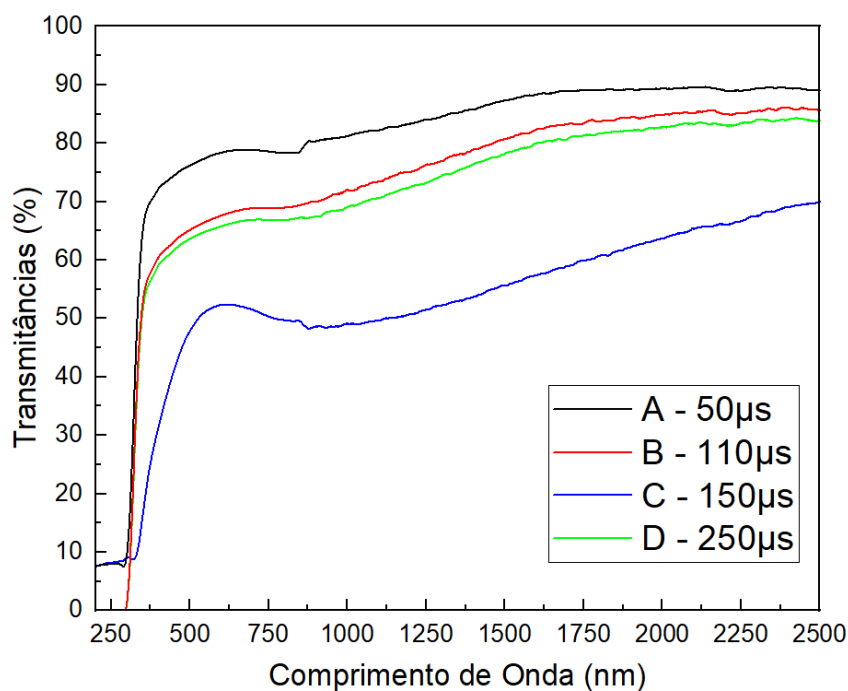
Foi observado que os filmes não apresentaram uma estrutura cristalina, se comparado a primeira série de filmes, as tensões foram mais elevadas, criando assim um plasma mais energético e produzindo filmes com estruturas menos compactas (HASSAN, 2014; HOTOVÝ *et al.*, 2000), porém as baixas potências do plasma justificam a formação de estruturas amorfas.

3.5 Propriedades ópticas dos filmes

Nas Figuras 37 a 39, são apresentados os espectros de transmitâncias das três séries de filmes de NiO_x , e foram investigados nos intervalos de comprimentos de ondas de 200 a 2500nm. Para as análises de transmitâncias, os filmes foram depositados sobre quartzo para minimizar a interferência nos resultados.

Na primeira série, foi possível observar que o filmes depositados com menores larguras de pulso, obtiveram os maiores níveis de transmitâncias, sendo as amostras A e B com pulsos de 50 e 110 μs respectivamente, esses valores são alcançados devido as baixas espessuras dos filmes, conforme apresentado na Figura 37 (ANYAEGBUNAM; AUGUSTINE, 2018).

Figura 37 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso.



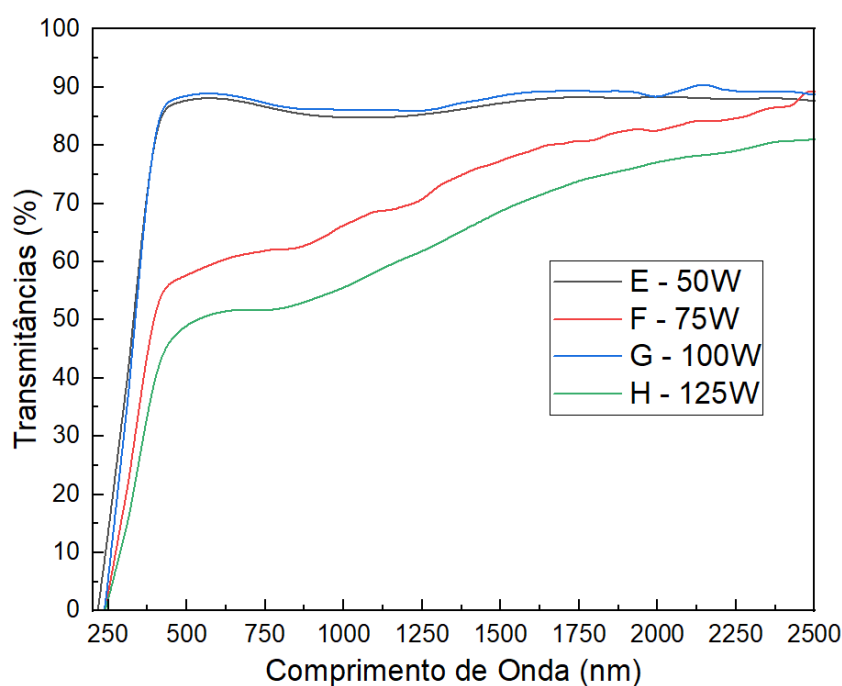
Fonte: Autoria própria.

Nota: Transmitâncias dos filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250 μs respectivamente.

Nesta série de filmes, foi possível perceber que quanto menor a espessura do filme, maiores valores de transmitâncias são alcançados. Filmes depositados por outras técnicas, sendo por deposição eletroquímica, obteve-se o mesmo comportamento, apresentando baixas transmitância na região do ultravioleta, altas transmitâncias na região visível e convergindo na direção do infravermelho próximo (IJEH *et al.*, 2019).

Na figura 38, são apresentados os resultados de transmitâncias da segunda série de filmes, depositados com a utilização da fonte de radiofrequência. Foram mantidas fixas a frequência e a tensão do plasma e variada a potência nas deposições.

Figura 38 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência.



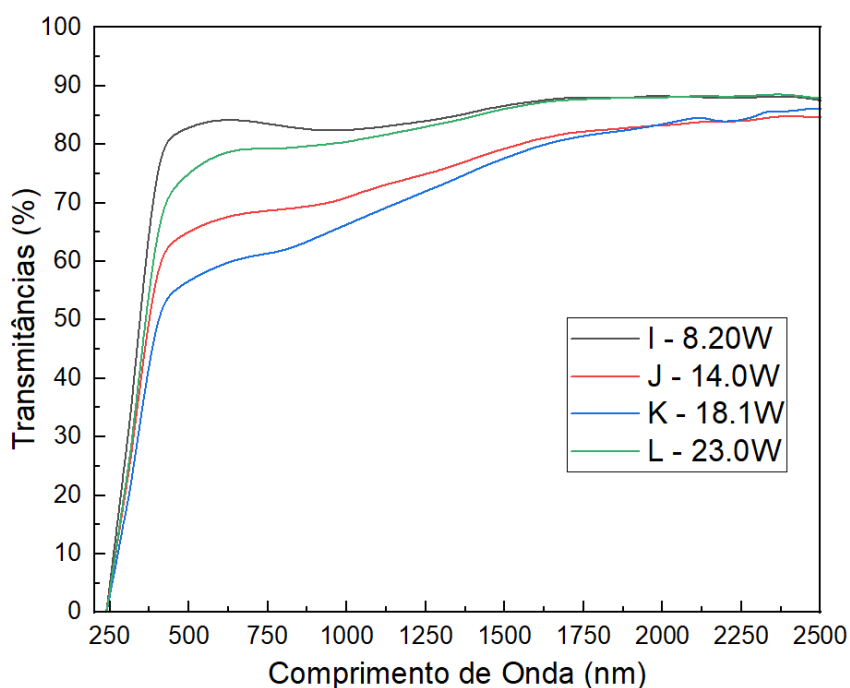
Fonte: Autoria própria.

Nota: Transmitâncias dos filmes E, F, G, e H depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

Após a investigação dos comportamentos dos filmes depositados com o uso de duas opções diferentes de fonte, foi constatado que, ao empregar a fonte de radiofrequência, os filmes depositados com maiores potências, apresentaram uma leve diminuição na transparência, entretanto, apresentaram maior uniformidade na região do infravermelho.

Dessa forma, foi produzida uma terceira série de filmes utilizando a fonte pulsada, e como já é conhecido o comportamento do filme, adotou-se a largura de pulso de 100 μ s, frequência 1,37 kHz e onda quadrada, variando a potência no plasma. Na Figura 39 é apresentado o comportamento dos filmes obtidos com essa configuração.

Figura 39 – Transmitância dos filmes pelo comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma



Fonte: Autoria própria.

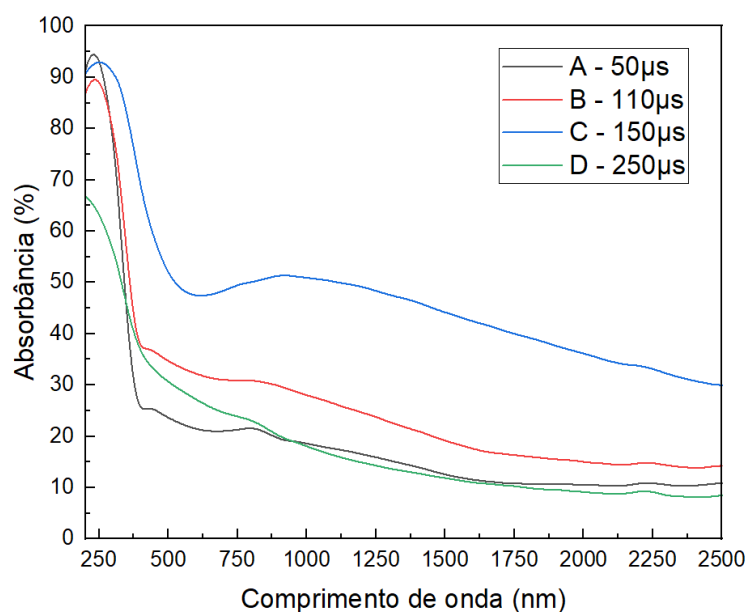
Nota: Transmitâncias dos filmes I, J, K, e L depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

Os filmes de NiO_x apresentaram boas transmitâncias, chegando a exibir o máximo na região do infravermelho próximo. Em todos os filmes, a borda de absorção se deslocou para o comprimento de onda maior, o que indica uma diminuição do band gap. A propriedade de alta transmitância dos filmes estudados indicam que filmes com esses comportamentos são adequados como revestimentos ópticos (ANYAEGBUNAM; AUGUSTINE, 2018).

3.5.1 Absorvância

Nos filmes da primeira série, onde foi variada a largura do pulso, os filmes apresentaram uma característica em comum, sendo ela uma queda brusca da absorvância à medida que o comprimento de onda aumenta, exceto pela amostra C, que devido a sua maior espessura, apresentou maior interação com a luz no interior das amostras, conforme apresentado na Figura 40 (HASSAN, 2014).

Figura 40 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a largura de pulso



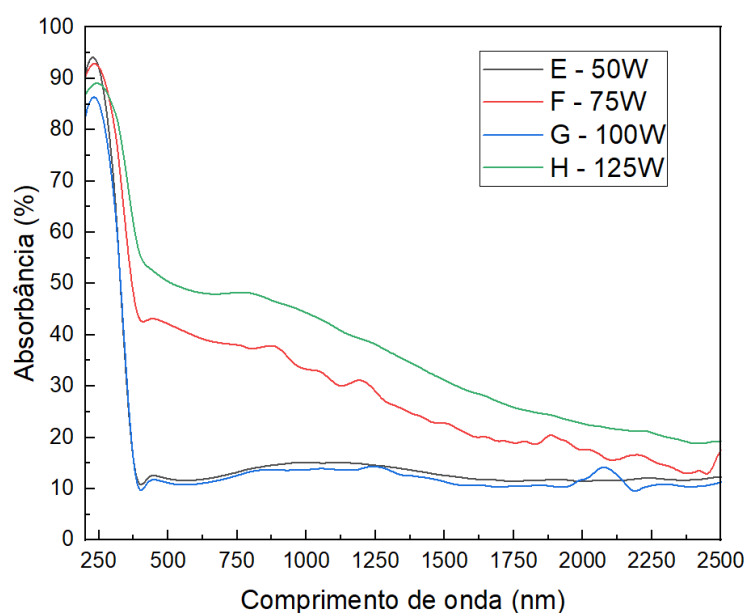
Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250µs respectivamente.

Um material com um coeficiente de absorção baixo absorverá mal a luz e parecerá transparente para comprimentos de onda dentro dessa gama se for suficientemente fino. Um aumento na região UV deve-se à interação de um fóton com uma energia equivalente ou superior à energia do intervalo de bandas com os elétrons no mesmo limite da banda de valência e, por conseguinte, excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução (USHA *et al.*, 2023). Os valores mais baixos na região do infravermelho próximo devem-se a uma menor absorção ou a uma elevada transparência dos filmes.

Nas análises da segunda série de filmes, foi possível observar um comportamento muito semelhante entre as amostras, assim como na primeira série, todas apresentaram uma queda brusca em sua absorvâncias, nos comprimentos de onda, entre 200 e 360nm, conforme apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.



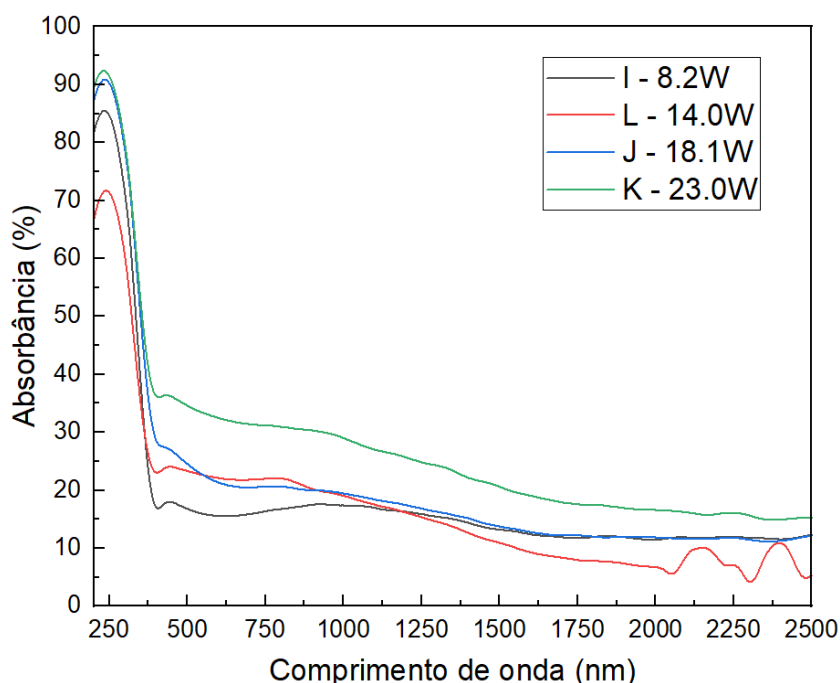
Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes E, F, G, e H depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

Nessa série, depositada com a utilização de fonte de radiofrequência, podemos observar que existe um certo padrão quanto a absorvância dos filmes, porém dependente das espessuras dos filmes. Autores que também utilizaram o método de magnetron sputtering e fonte de radiofrequência para excitação do plasma, observaram os mesmo tipo de comportamento, onde os filmes apresentam queda de absorvância nos comprimentos de onda 375nm e certa tendência de diminuição convergindo na região do infravermelho próximo (USHA *et al.*, 2023).

Nesta análise da terceira série de filmes, manteve-se a utilização da fonte pulsada, mas com a largura de pulso fixada em 100 μ s e uma variação na potência do plasma entre 8,2 e 23W. Os comportamentos observados mostraram-se semelhantes aos das deposições anteriores, apresentado na figura 42.

Figura 42 – Absorvância em função do comprimento de onda utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma



Fonte: Autoria própria.

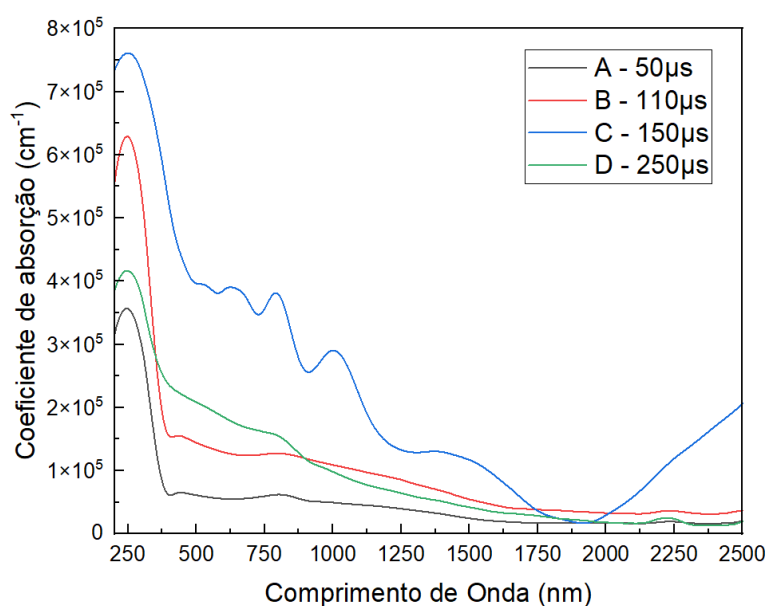
Nota: Filmes I, J, K, e L depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

Ao analisar a terceira série de filmes, é possível observar, que todos os filmes apresentam comportamento semelhantes, mesmo com a variação de espessura dos filmes, logo é observado que filmes com menores espessuras tendem a ter menos interações com os fótons a partir de um dado comprimento de onda, que devido a menor energia dos fótons de luz em maiores comprimentos de onda, não há interação dos fótons com a estrutura dos filmes, conforme apresentado na Figura 42.

3.5.2 Coeficiente de Absorção

Com os resultados obtidos pela técnica de UV-VIS, foram obtidos os valores de transmitâncias, e a partir desses dados foram calculados os coeficientes de absorção dos filmes. A primeira série, depositada utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso entre 50 e 250 μ s, foi possível observar uma queda abrupta do coeficiente de absorção, em comprimentos de onda em torno 275nm, conforme apresentado na Figura 43.

Figura 43 – Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e variando a largura do pulso



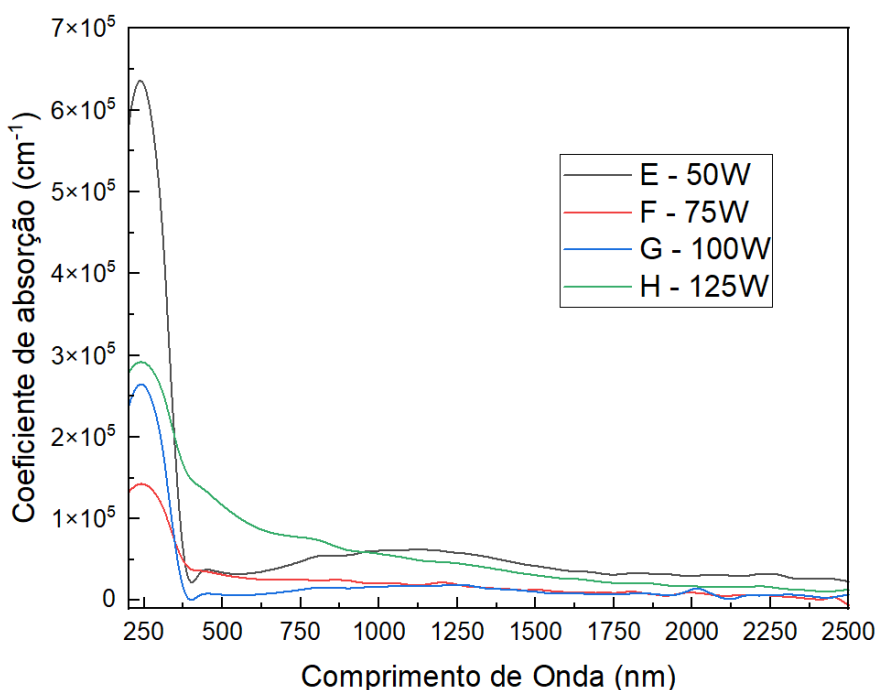
Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes A, B, C, e D depositados com a utilização de fonte pulsada, com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250 μ s respectivamente.

A partir de 275nm os filmes apresentaram comportamentos similares, exceto pela amostra C, que apresentou uma queda no coeficiente de absorção mais atenuada, se mantendo superior e em maiores comprimentos de ondas, quando comparada com as demais amostras, esse comportamento ocorre por se tratar de um filme mais espesso, produzindo mais interações da luz no interior do filme, que pode ser observado na Figura 43.

A segunda de série de filmes depositados utilizando a fonte de radiofrequência, foi variada a potência do plasma. Com essa alteração, foi possível observar a interferência no coeficiente de absorção, apresentado na Figura 44.

Figura 44 – Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.



Fonte: Autoria própria.

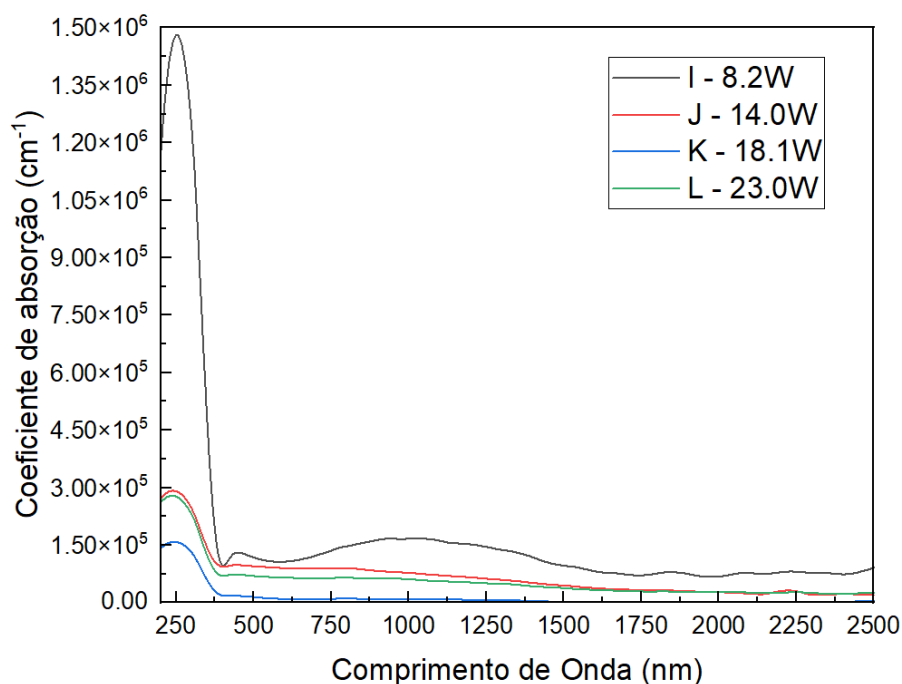
Nota: Filmes E, F, G, e H com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

O filme E, depositado com 50W, apresentou o comportamento similar a a amostras da série anterior, apresentando uma queda brusca entre os comprimentos de onda de 200 a 360nm, podendo ser observado na figura 40. Os filmes F, G e H, também apresentaram a mesma queda, todavia, em menores intensidades quando comparado com o filme E, o que indica a forte possibilidade de transições electrónicas diretas (HASSAN, 2014).

Já o filme H, apresentou um coeficiente de absorção mais uniforme, não apresentando uma queda abrupta como os demais filmes, porém ,de mesmo modo, com o aumento do comprimento de onda, após 800nm, também teve seu coeficiente de absorção atenuado, similarmente as demais amostras, conforme apresentado na Figura 44. O óxido de níquel é um semicondutor de absorção na região do UV e baixa absorção na região da luz visível (HASSAN, 2014).

A terceira série de filmes, depositadas com a utilização de fonte pulsada, largura de pulso fixa em 110 μ s, e variando a potência entre 8,2 e 23W, o filme I apresentou um comportamento similar aos filmes da primeira série, quanto aos filmes J, K e L, as característica mostraram-se similares a segunda série, apresentando menores coeficientes de absorção, pois suas espessuras também apresentaram similaridades, esse comportamento é apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Coeficiente de absorção em função de energia do fóton variando a potência do plasma



Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes I, J, K, e L com a utilização de fonte de radiofrequência, com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W respectivamente.

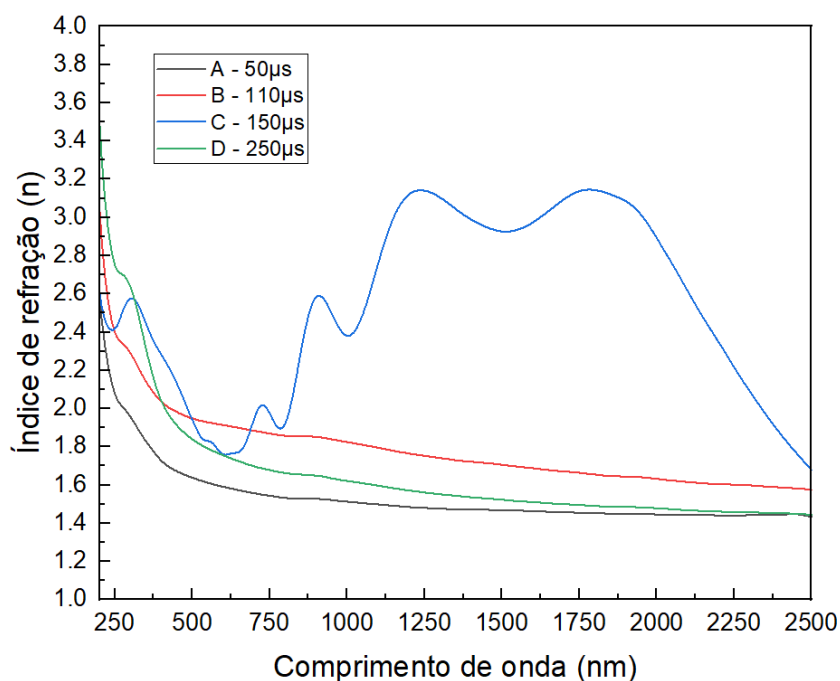
Os coeficientes de absorção nas bordas de banda são diferentes, devido a mudança da formação de NiOx, sendo assim, foi possível observar que alterar as condições de deposição, como largura do pulso e potência do plasma, impactam diretamente na estrutura dos filmes produzidos (AKL; MAHMOUD, 2018).

3.5.3 Índice de Refração

O comportamento do índice de refração (n) apresentou valores maiores em baixos comprimentos de onda, onde ocorre uma forte absorção. Nas análises, as variações espectrais dos índices de refração se apresentaram maiores nas regiões de maiores energias do fóton (AKL; MAHMOUD, 2018).

Ao realizar as análises da primeira série de filmes, pode ser observado que quanto menor a largura de pulso, mais baixo foi o índice de refração do filme depositado, na Figura 46 são apresentadas essas curvas.

Figura 46 – Índice de refração da primeira série de filmes depositados com fonte pulsada a variada a largura de pulso.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Primeira série de filmes depositados utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso do plasma de 50, 110, 150 e 250µs para as amostras de A, B, C e D.

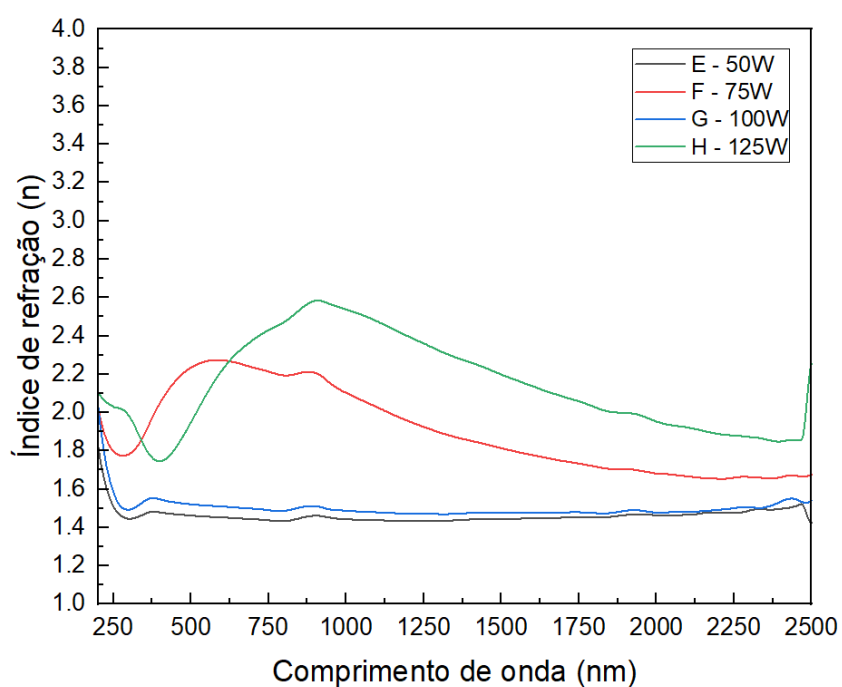
A exceção dessa série de filmes, foi a amostra C, que devido a sua espessura mais elevada que as demais amostras, apresentou maior interação com a luz em maiores comprimentos de onda, entre 1000 e 2000nm, indicando que à medida que o filme se torna mais espesso, mais interações dos fótons ocorre no interior do filme.

Os parâmetros de índice de refração também foram analisados para a segunda série de amostras, para assim conhecer os efeitos da alteração do tipo de fonte

utilizada para excitação do plasma, e desse forma conhecer as diferenças ou similaridades do índice de refração.

Na figura 47 são apresentadas as curvas de índices de refração dos filmes depositados com a utilização de fonte de radiofrequência e os impactos da alteração de potência do plasma nos filmes depositados.

Figura 47 – Índice de refração da segunda série de filmes depositados com a utilização de fonte de radiofrequência.



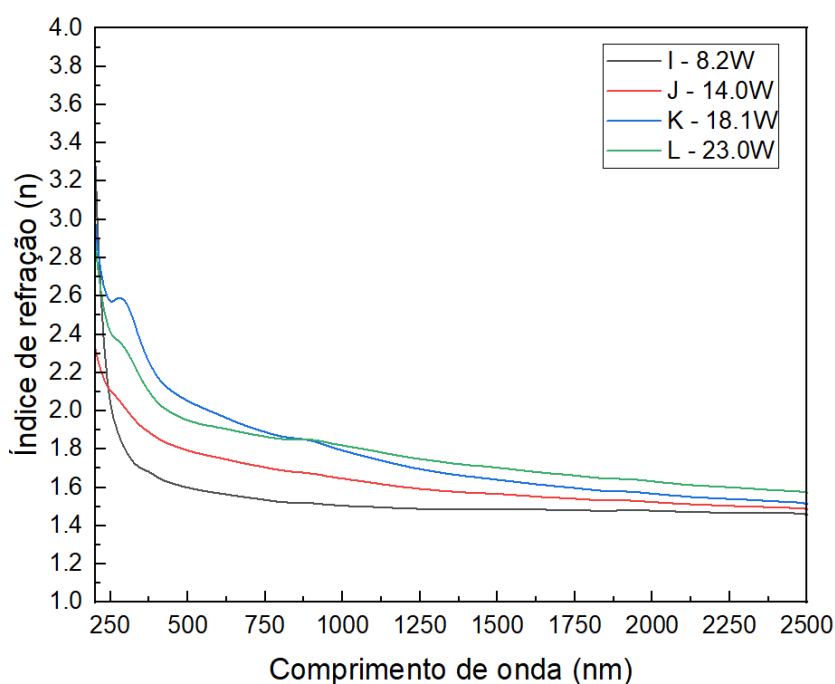
Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes depositados utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência em 50, 75, 100 e 125W para as amostras E, F, G e H respectivamente.

Os filmes depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, apresentaram condições similares, mas é possível observar na Figura 47, que evidentemente ocorre uma queda súbita na região UV, o qual se deve à absorção das películas através do bandgap das amostras. As amostras F e H os valores de n diminuí na região UV e tem um aumento na região VIS e NIR, o que ocorre devido à variação da densidade dos filmes depositados.

Conhecendo os comportamentos dos índices de refração, com o emprego de dois tipos de fontes, pulsada e radiofrequência, foi realizado a mesma análise para a terceira de série de amostras, onde foram mantidos fixas as larguras de pulso a variada a potência do plasma. na Figura 48, são apresentadas as curvas característica dessa série.

Figura 48 – Índice de refração da terceira série de filmes depositados com fonte pulsada a variada a potência do plasma.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Filmes depositados com o emprego de fonte pulsada, variando a potência do plasma em 8,2, 14, 18,1 e 23W para as amostras I, J, K e L respectivamente.

Para a última série de amostras, foi detectado que o índice de refração real tem um decréscimo à medida que aumenta o comprimento de onda, indicando um comportamento normal de dispersão em filmes de NiO_x (EL-NAHASS; EMAM-ISMAIL; EL-HAGARY, 2015).

Este gráfico demonstra que os índices de refração dos filmes eram mais baixos em menores potências de plasma. Apresenta também que esses valores dependem

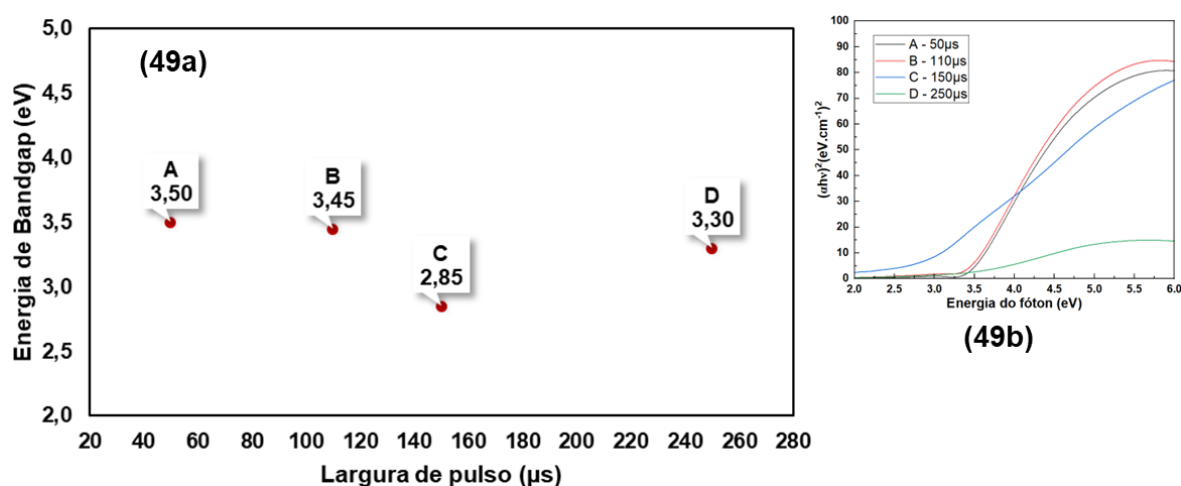
do comprimento de onda; nos comprimentos de onda mais baixos, os valores são mais elevados e diminuem gradualmente até 500 nm antes de se tornarem quase lineares na faixa de 500 nm a 2500 nm (BEGUM; CHOWDHURY; ISLAM, 2022).

3.5.4 Gap Óptico

O gap de energia direto foi determinado pelo método de Tauc, onde é determinado plotando um gráfico entre $(\alpha h\nu)^2$ pela energia do fóton ($h\nu$), e assim fazendo a extrapolação com uma reta tangente a curva $(\alpha h\nu)^2$ tocando a abscissa, que corresponde ao eixo da energia do fóton.

Dessa forma é possível obter valores diretos de band gap para diferentes filmes que foram depositados variando o pulso do plasma (ANYAEGBUNAM; AUGUSTINE, 2018). Nas Figuras 49 a 51 são ilustradas as extrapolações das curvas, dessa forma foi possível obter as energias de gap ótico de cada amostra.

Figura 49 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte pulsada e variando a largura do pulso.



Fonte: Autoria própria.

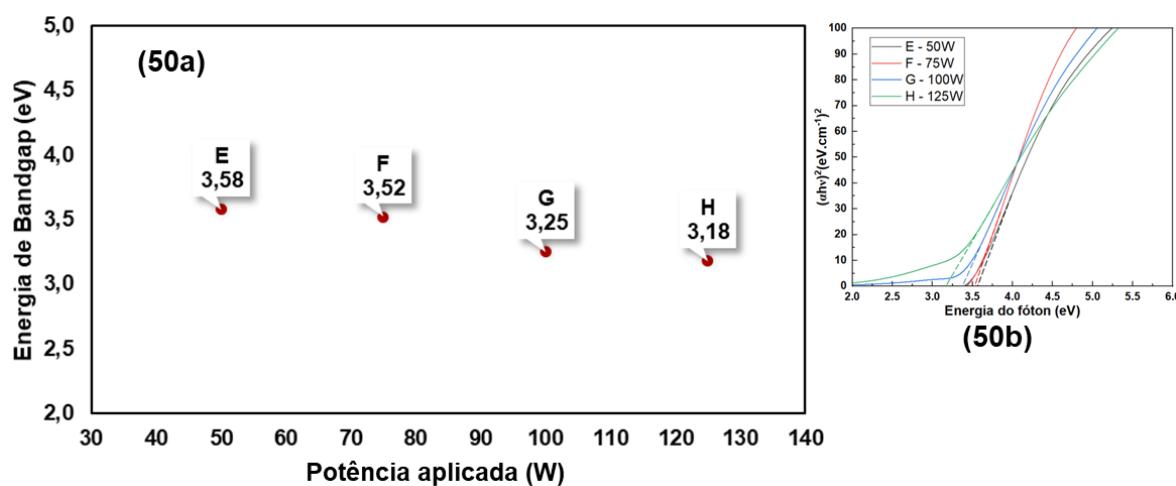
Legenda: Figura 49a – Band gaps encontrados nos filmes depositados com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250μs para as amostras A, B, C, e D, respectivamente.

Figura 49b – Curvas de band gaps encontrados.

Na primeira série de filmes, foi observado um decréscimo de gap ótico em função da duração do pulso do plasma, como pode ser observado na Figura 49a e 49b, os band gaps apresentam uma linha de tendência, e pode ser observado que quanto maior a largura do pulso menor o band gaps encontrado nos filmes. Esse comportamento está relacionado ao tipo de formação de estrutura dos filmes de NiO_x (SALUNKHE; AV; KEKUDA, 2021).

Conhecendo o comportamento do band gap com a utilização de fonte pulsada, foi realizada uma nova série de filmes, alterando o tipo de fonte para excitação do plasma, de fonte pulsada para radiofrequência e dessa forma analisar o comportamento dos filmes, com a alteração da potência do plasma, conforme figura 50a e 50b.

Figura 50 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte de radiofrequência e variando a tensão.



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Figura 50a – Band gaps encontrados nos filmes depositados com potências de 50, 75, 100 e 125W para as amostras E, F, G e H respectivamente.

Figura 50b – Curvas de band gaps encontrados.

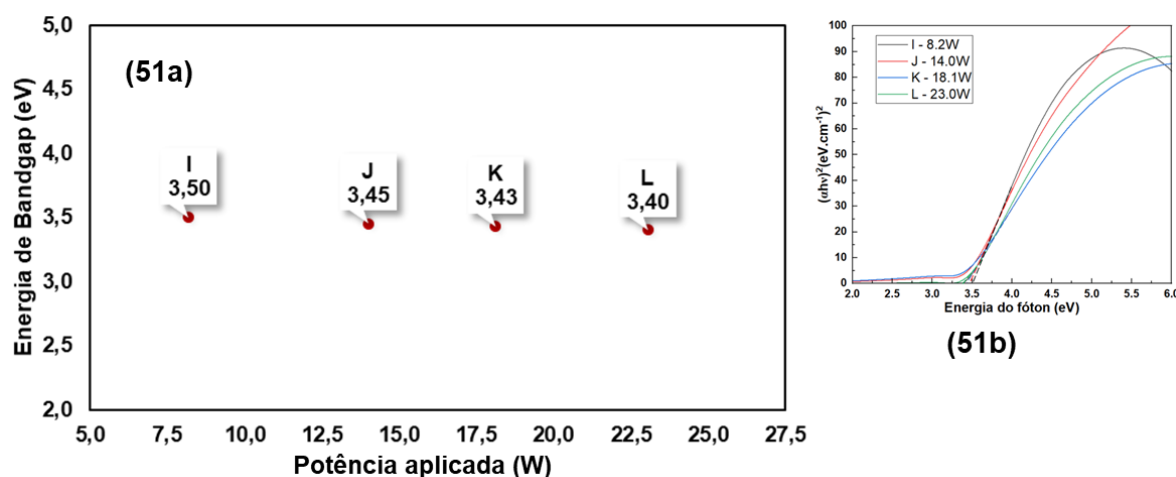
A segunda série de filmes depositados, com a utilização de fonte de radiofrequência e variada a potência do plasma, os filmes apresentaram band gaps

que variaram de 3,18 a 3,58 eV, foi possível detectar um padrão em função da variação da potência do plasma, quanto maior a potência do plasma menor o band gap encontrado, e apresentou valores comumente encontrados em filmes de NiO_x utilizados como camadas de contato em células solares (XIAO *et al.*, 2017). Na Figura 50a são apresentados os gráficos de band gap e na Figura 50b as curvas de Gap de Tauc das amostras.

Foi possível observar que os filmes, tanto com a utilização de fonte pulsada como de radiofrequência, certa similaridade de band gaps, porém com fonte radiofrequência uma linearidade de decréscimo de band gap em função do aumento da potência do plasma, algo não obtido com a alteração da largura do pulso do plasma.

Dessa forma, foi produzida uma terceira série de filmes, utilizando fonte pulsada, fixado a largura de pulso em, mantendo fixa a largura do pulso em $100\mu\text{s}$ e variada a potência do plasma, apresentados nas figuras 51a e 51b.

Figura 51 – Gap de Tauc para obtenção do gap ótico utilizando fonte pulsada e variando a potência do plasma



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Figura 51a – Band gaps encontrados nos filmes depositados com potências de 8,2, 14, 18,1 e 23W para as amostras I, J, K e L respectivamente.

Figura 51b – Curvas de band gaps encontrados.

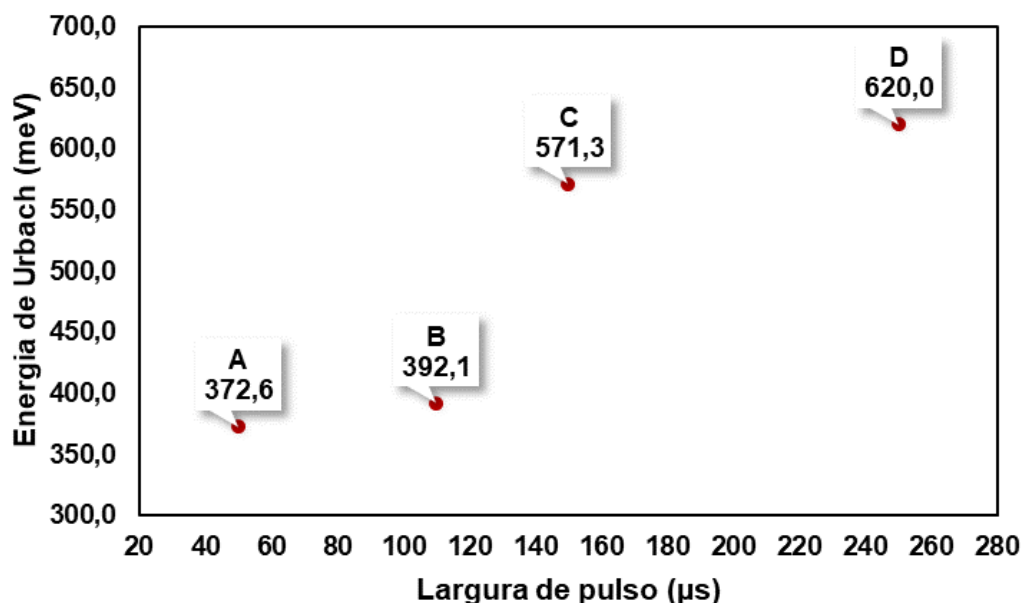
Sendo assim, foi possível detectar um padrão de comportamento dos filmes, em que à medida que foi aumentada a potência do plasma, foi observado a diminuição do band gap, com as potências variando de 8,2 a 23W e o band gap de 3,50 a 3,40 eV, respectivamente, conforme apresentado na Figura 51a (XIAO *et al.*, 2017). Na Figura 50a são apresentados os gráficos de band gap e na Figura 51b as curvas de Gap de Tauc das amostras. Outros autores, como Hasan da Divisão de Ciência e Engenharia de Materiais de Maryland, encontrou bandgaps similares, que variaram de 3,24 eV a 3,74 eV para NiO_x, respectivamente, utilizando a técnica de pulverização catódica de baixa temperatura (HASAN *et al.*, 2015).

3.5.5 Energia de Urbach

Foi plotado um gráfico de $\ln\alpha$ pela energia do fóton ($h\nu$), que são apresentados nas Figuras 52 a 54. Onde a estimativa da energia de Urbach pode ser determinada pelo cálculo do inverso da inclinação de uma reta ajustada linearmente, em função dos band gaps obtidos pelo método de Tauc para os filmes produzidos (LOPES *et al.*, 2022).

Foi plotado um gráfico apresentado a energia de Urbach para a primeira série de filmes, onde é possível observar que existe correlação entre a variação da largura do pulso com o aumento de energia, logo à medida que aumenta a largura do pulso a energia de Urbach aumenta também, mas não seguem uma proporcionalidade entre os dois parâmetros devido à alteração nas características dos filmes, como composição química, níveis de transmitância e outras propriedades inerentes dos filmes, conforme apresentado na Figura 52.

Figura 52 – Energia de Urbach em função da largura de pulso do plasma



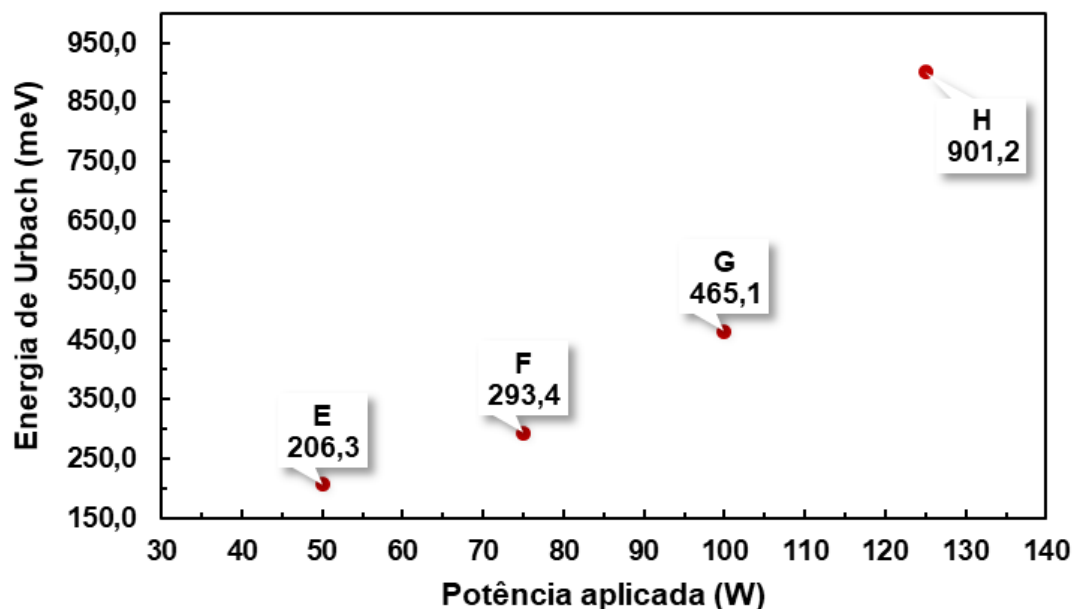
Fonte: Autoria própria.

Nota: Energia de Urbach encontradas nos filmes depositados com larguras de pulsos em 50, 110, 150 e 250μs para as amostras A, B, C, e D, respectivamente.

Os resultados apresentados na Figura 52, depositados com a utilização de fonte pulsada e variada a largura de pulso, demonstraram que os valores de energia de Urbach para as amostras são baixos quando comparados com as energias de band gap, indicando que a região onde estão localizados é uma região estreita em relação a largura do band gap obtido (EL-NAHASS; EMAM-ISMAIL; EL-HAGARY, 2015).

Para a segunda série de filmes, os filmes forma depositados utilizando a fonte de radiofrequência e variada a potência do plasma, as alterações da energia de Urbach, apresentaram maior variação quando comparada com a primeira série de filmes. Porém se mantém em uma região estreita em relação a largura do band gap, conforme apresentado na Figura 53 (EL-NAHASS; EMAM-ISMAIL; EL-HAGARY, 2015).

Figura 53 – Energia de Urbach em função da potência do plasma



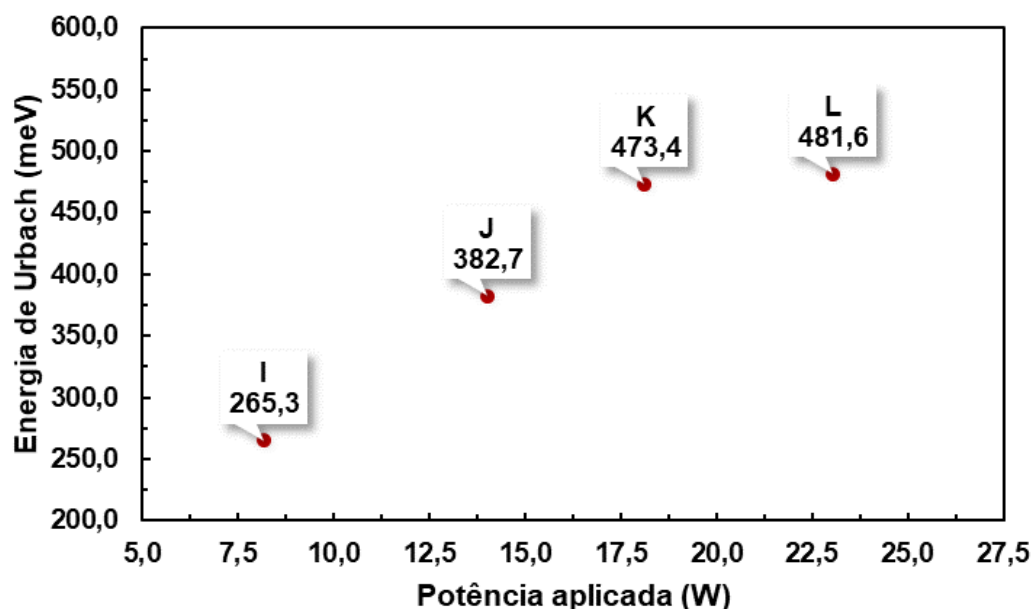
Fonte: Autoria própria.

Nota: Energia de Urbach encontradas nos filmes depositados variando a potência do plasma em 50, 75, 100 e 125W para as amostras E, F, G, e H, respectivamente.

A segunda série de filmes, também apresentou um comportamento similar a primeira série de filmes, portanto, ao utilizar potências mais baixas, a energia de Urbach também foi baixa, e à medida que a potência foi elevada, ou o grau de desordem da energia de cauda dos filmes também aumentou, porém desta vez, seguindo uma proporcionalidade entre os dois parâmetros utilizados.

Para a terceira série de filmes, depositados utilizando a fonte de pulsada, mantendo fixa a largura de pulso do plasma e variando a potência, foi possível observar que a energia de Urbach (ou o grau de desordem da energia de cauda dos filmes) se apresentou em uma largura ainda mais estreita que a primeira e segunda série de filmes, o que demonstra que os filmes apresentam uma região ainda mais estreita e menores distúrbios estruturais das amostras (EL-NAHASS; EMAM-ISMAIL; EL-HAGARY, 2015).

Figura 54 – Energia de Urbach em função da potência do plasma



Fonte: Autoria própria.

Nota: Energia de Urbach encontradas nos filmes depositados variando a potência do plasma em 8,2, 14, 18,1 e 23W para as amostras I, J, K, e L, respectivamente.

Ao realizar as análises das três séries de filmes, foi observado que existe uma correlação entre a potência do plasma e a energia de Urbach, porém fontes pulsadas não segue uma proporcionalidade, conforme observado fonte de radiofrequência para produção dos filmes. Esse comportamento também pode ser observado por outros autores que utilizaram a mesma técnica para produção de filmes de NiO_x (TOUATI *et al.*, 2023).

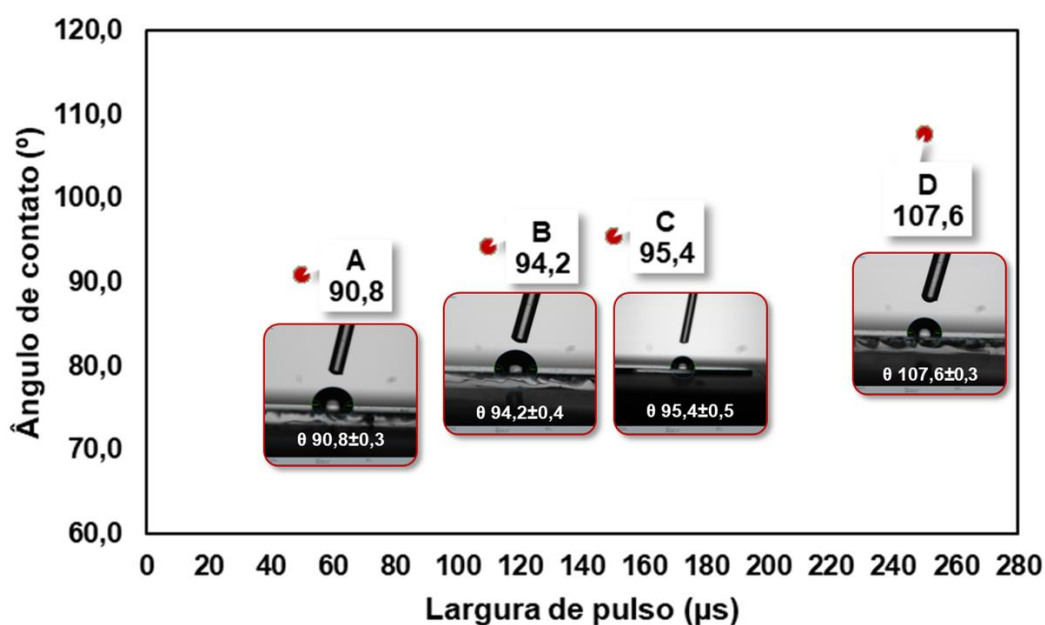
3.5.6 Ângulo de Contato

Existem duas classificações de materiais com base no teste de molhabilidade, ou seja, hidrofóbico e hidrofílico. Se o ângulo de contato da água na superfície for maior que 90° , o filme/superfície/revestimento é considerado hidrofóbico, enquanto para superfícies hidrofílicas menor que 90° (SRIVASTAVA *et al.*, 2023). Ao realizar a

medição do ângulo de contato das amostras, foi possível detectar que amostras se mostraram hidrofóbicas.

Na Figura 55 são apresentados os resultados da primeira série de filmes, com as análises de ângulo de contato, pôde ser observado que os filmes depositados com maiores larguras de pulsos, apresentaram filmes menos hidrofílicos (NAVALE *et al.*, 2015).

Figura 55 – Medição do ângulo de contato da primeira série de filmes utilizando água e depositado com fonte pulsada e variando a largura de pulso.



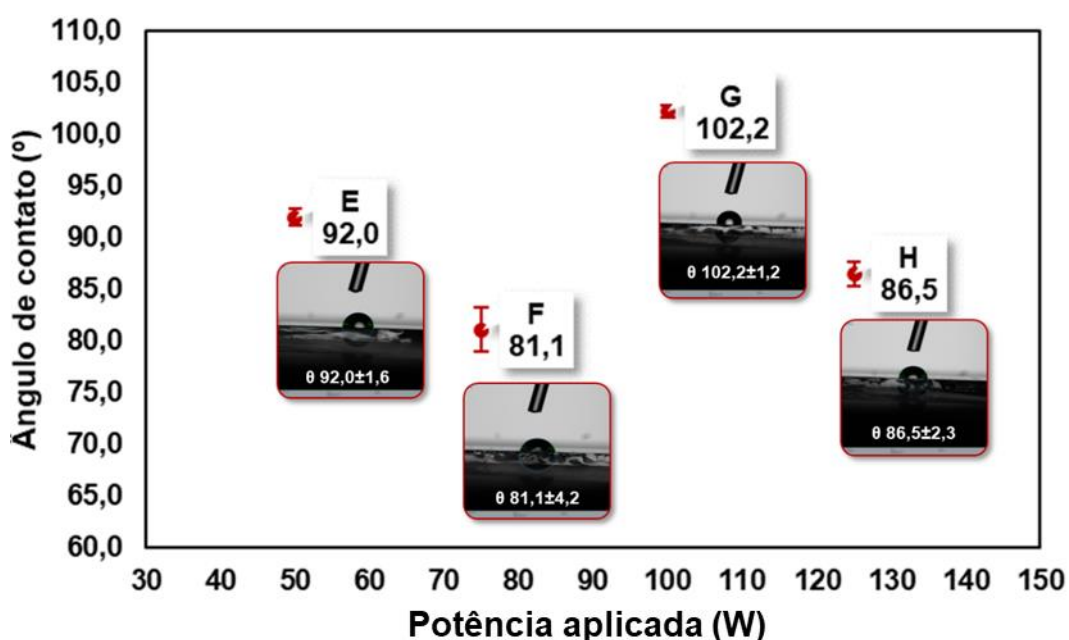
Fonte: Autoria própria.

Nota: Largura de pulsos de 50, 110, 150 e 250μs para as amostras A, B, C e D respectivamente.

Ao analisar a primeira série de filmes, é observado que existe uma tendência de aumento de hidrofobicidade dos filmes à medida que a largura do pulso do plasma é elevada, e no caso da amostra D, chegando a apresentar ângulo de contato de 107,6°. No entanto, os filmes não apresentam uma correlação proporcional quanto ao aumento da largura de pulso o aumento do ângulo de contato, conforme apresentado na Figura 55.

Na segunda série, o comportamento dos filmes não seguiu um padrão quando comparado com a primeira série, com as amostras E e G hidrofóbicas e as amostras F e H hidrofílicas, conforme apresentado na Figura 56 (NAVALE *et al.*, 2015).

Figura 56 – Medição do ângulo de contato utilizando água da segunda série de filme utilizando fonte de radiofrequência e variando a potência do plasma.



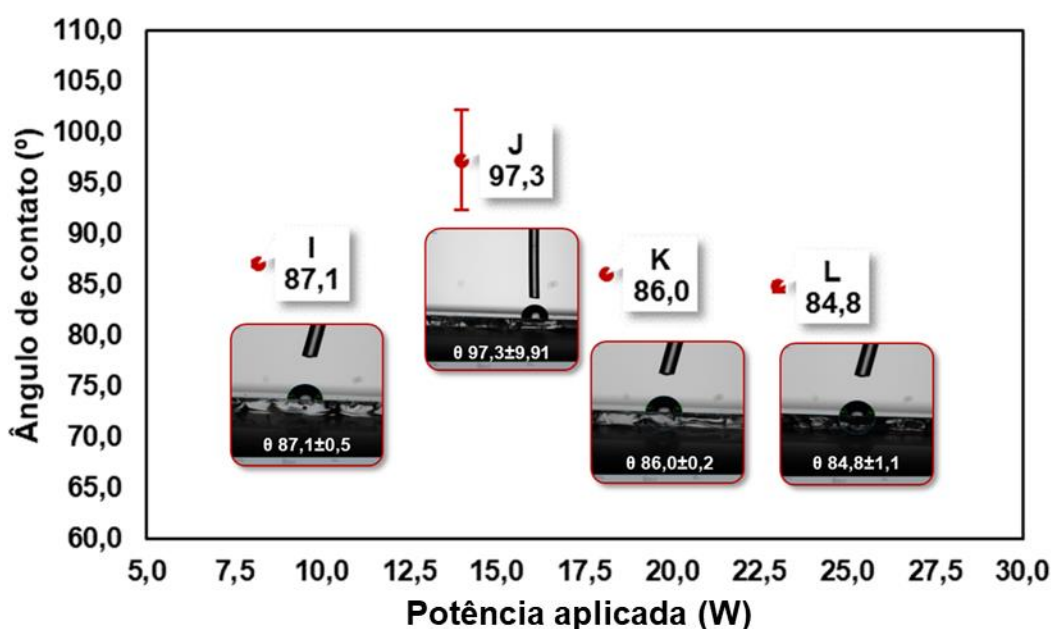
Fonte: Autoria própria.

Nota: Ângulo de contato dos filmes E, F, G e H depositados com potências de 50, 75, 100 e 125W respectivamente.

Conhecendo que a hidrofobicidade da superfície depende principalmente da microestrutura e da química da superfície (ZHU *et al.*, 2021). Na segunda série de filmes, duas amostras apresentaram maior molhabilidade, essa característica pode ser devida a menor quantidade de oxigênio presente na superfície do filme pode fornecer mais locais para ligação com a água interfacial, reduzindo assim a hidrofobicidade dos filmes, como pode ser observado nas amostras F e H apresentados na Figura 56.

Considerando a terceira série, onde novamente as deposições foram realizadas com a fonte pulsada, mantida a largura de pulsos fixa em 100 μ s e variada a potência, na Figura 57 são apresentados o resultados.

Figura 57 – Medição do ângulo de contato da primeira série de filmes utilizando água e depositado com fonte pulsada e variando a potência do pulso.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Ângulo de contato dos filmes H, I, J e K depositados com potências de 60, 132, 168 e 102W respectivamente.

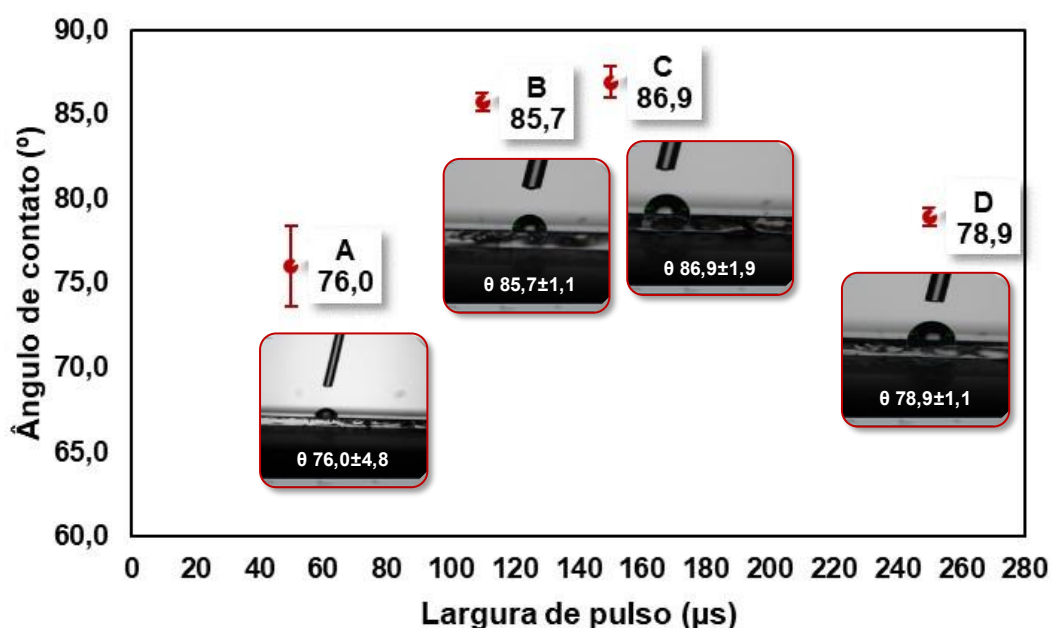
Os filmes ainda permanecem hidrofílicos, exceto a amostra J, os filmes I, K e L apresentaram comportamento característico de filmes com menores proporções de oxigênio presente na superfície, devido a força coesiva entre a gota de água e o óxido do NiO_x para filmes com menores proporções de oxigênio, conforme apresentado na Figura 57 (NAVALE *et al.*, 2015).

Como metade das amostras apresentaram um comportamento hidrofílico, foi realizado um tratamento com hexafluoreto de enxofre (SF₆), visto que esse tratamento

em polímeros, promove o aumento do ângulo de contato os tornando menos hidrofílicos (AMORIM, 2018).

Após a realização do tratamento com SF_6 , foi possível observar um efeito, onde as amostras se tornaram ainda mais hidrofílicas conforme pode ser observado na Figura 58, ocorrendo o oposto do esperado, porque quando utilizado esse tratamento em amostras poliméricas foi possível observar o aumento do ângulo de contato (AMORIM, 2018).

Figura 58 – Medição do ângulo de contato utilizando água após o tratamento com SF_6 .



Fonte: Autoria própria.

Nota: Ângulos de contato dos filmes de NiO_x após o tratamento com SF_6 com pulsos de 50, 60, 110, 150 e 250 μs para A, B, C e D respectivamente.

A modificação do filme de NiO_x através do tratamento com SF_6 resultou em uma alteração em seu comportamento, tornando-os hidrofílico. Essa mudança pode ser vantajosa para a deposição do filme de perovskita, uma vez que a maior hidrofilicidade do filme proporciona propriedades interfaciais aprimoradas com o solvente utilizado na camada de perovskita, conforme apresentado na figura 58 (KOUSHIK *et al.*, 2019).

Atualmente para a deposição do filme de perovskita, a utilização do dimetilsulfóxido (DMSO), que além de ser um solvente de baixa toxicidade (ALMEIDA, 2022), demonstra melhorar consideravelmente a qualidade do filme, permitindo a formação de filmes com boas coberturas superficiais (NOEL *et al.*, 2017). E em casos que seja necessário evitar que haja oxidação dos filmes, o encapsulamento na interface das camadas de perovskita e da camada de transporte de buracos com sal de amônia pode ser utilizado como uma solução (LI *et al.*, 2021).

4 CONCLUSÕES

Os filmes finos de óxido de níquel depositados sobre óxido de zinco dopado com alumínio, foram obtidos satisfatoriamente pela técnica de magnetron sputtering utilizando uma fonte pulsada e uma fonte de radiofrequência.

Foi possível analisar os efeitos produzidos nos filmes finos com a variação da largura do pulso de plasma, potência do plasma, alteração no tipo de fonte utilizada para deposição dos filmes, onde foram investigadas as mudanças das características dos filmes como as propriedades composicionais, estruturais, morfológicas e óticas. Foi possível observar que, ao alterar de fonte pulsada para radiofrequência, os filmes tiveram a tendência de se tornarem amorfos e com textura de orientação cristalográfica diferente.

Com as análises composicionais, observou-se que os filmes depositados com baixas larguras de pulsos, apresentaram em suas composições maiores oxidações do quando utilizado pulsos com maiores larguras.

Pelo método de difração de raios-X, foi possível observar que as estruturas da primeira série de filmes, apresentaram estruturas cristalinas e de forma muito semelhantes, enquanto a segunda e terceira de filmes depositados com a utilização de fonte de radiofrequência, fonte pulsada e variada a potência do plasma, os filmes apresentaram estruturas amorfas, onde não foi possível detectar seu tipo de estrutura, uma vez que foi utilizado os parâmetros pré-estabelecidos para todos os demais filmes, exceto a amostra H, que apresentou estrutura cristalina.

Nas análises das características óticas, observou-se que os filmes apresentaram boas transparências. Onde os filmes depositados com duração de pulso e potências mais baixas, alcançaram boas transparências, visto que essas propriedades os tornam muito atrativos para aplicações em células solares.

Os índices de refração das três séries de filmes depositados, com menores larguras de pulso e potências mais baixas, apresentam características de materiais semicondutores comumente empregados em células solares.

O gap ótico de Tauc variou de 2,85 a 3,58 eV, característica comumente encontrada em materiais semicondutores, especificamente para filmes de óxido de níquel depositados por outras técnicas além de magnetron sputtering.

Gaps ópticos menores são associados com maiores energias de Urbach. Ao analisar as energias das inclinações da borda de absorção nos filmes depositados com potências e larguras de pulso menores, observou-se que possuem energias de cauda de banda menores. Essas características os tornam ideais para aplicação em células solares, pois apresentam as propriedades óticas necessárias para esse fim.

Com os resultados obtido pela técnica de goniometria, foi possível observar que as três séries de filmes se apresentaram hidrofílicos, característica que pode ser benéfica para a aplicação da próxima camada, como o solvente DMSO que é utilizado para a aplicação da camada de perovskita e que interage melhor com superfícies hidrofílicas.

Também foi realizada um tratamento com SF_6 , para alterar a molhabilidade dos filmes, porém, após o tratamento, os filmes se tornaram ainda mais hidrofílicos, porém essa condição pode ser benéfica, porque o solvente utilizado como precursor para a deposição de perovskita tem um bom comportamento em superfícies hidrofílicas.

Caso haja necessidade de tornar o filme resistente a absorção de água ambiente, pode ser aplicada a técnica de encapsulamento, utilizando um filme hidrofóbico como de sal de amônia na interface dos filmes de perovskita e de ZnO.

REFERÊNCIAS

- AKL, A. A.; MAHMOUD, S. A. Effect of growth temperatures on the surface morphology, optical analysis, dielectric constants, electric susceptibility, Urbach and bandgap energy of sprayed NiO thin films. *Optik*, v. 172, p. 783–793, 2018.
- ALBERO, J.; ASIRI, A. M.; GARCÍA, H. Influence of the composition of hybrid perovskites on their performance in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 12, p. 4353–4364, 2016.
- ALI, T. et al. Green nickel/nickel oxide nanoparticles for prospective antibacterial and environmental remediation applications. *Ceramics International*, v. 48, n. 6, p. 8331–8340, 2022.
- ALMEIDA, M. L. A. Preparo e caracterização de filmes compósitos PVDF/TiO₂/OG com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas. 2022.
- AMORIM, M. K. M. Tratamentos a plasma para a modificação de polímeros convencionais e polímeros depositados a plasma. 2018.
- ANYAEGBUNAM, F. N. C.; AUGUSTINE, C. A study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary thin films. *Dig J Nanometer Biostruct*, v. 3, n. 3, p. 847–856, 2018.
- ARORA, N. et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, v. 358, n. 6364, p. 768–771, 2017.
- BALL, J. M. et al. Low-temperature processed meso-super structured to thin-film perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*, v. 6, n. 6, p. 1739–1743, 2013.
- BAO, Q.; LIU, X.; BRAUN, S.; FAHLMAN, M. Oxygen- and Water-Based Degradation in [6,6]-Phenyl-C 61 -Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Films. *Adv. Energy Mater*, [S. l.], v. 4, p. 1-7. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201301272>. Acesso em: 04 mar. 2021

- BEGUM, M. E.; CHOWDHURY, M. N. A.; ISLAM, M. B. Structural, morphological, and optical characterizations of spray pyrolyzed nickel oxide thin films. *Results in Materials*, v. 14, p. 100265, 2022.
- BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. [s.l.] Elsevier, 2013.
- BRÄUER, G. 4.03 - Magnetron Sputtering. Em: HASHMI, S. et al. (Eds.). *Comprehensive Materials Processing*. Oxford: Elsevier, 2014. p. 57–73.
- BURSCHKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, v. 499, n. 7458, p. 316–319, 2013.
- CAETANO, N. S. et al. *New Trends in Energy Production and Utilization*. Energy Procedia. Anais...Elsevier Ltd, 1 fev. 2017.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science, and engineering: an introduction*. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals* Springer, 2014.
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.
- CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. CHAPMAN, 1980, [s.d.].
- DE BASTIANI, M. et al. Role of the crystallization substrate on the photoluminescence properties of organo-lead mixed halides perovskites. *Appl Materials*, v. 2, n. 8, p. 081509, 2014.
- ELEUTERIO FILHO, Sebastião. *Magnetron Sputtering planar construção e aplicação*. 1991. [s.d.].
- ELEUTERIO FILHO, Sebastião. *Magnetron Sputtering planar construção e aplicação*. 1991.pdf. FILHO, 1991: [s.n.].
- ELKIN, B. et al. Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 116, p. 836–840, 1999.

ELMASSI, S. et al. Effect of RF power on structural, optical and electrical properties of sputtered nickel oxide. *Physica B: Condensed Matter*, v. 659, p. 414853, 2023.

EL-NAHASS, M. M.; EMAM-ISMAIL, M.; EL-HAGARY, M. Structural, optical and dispersion energy parameters of nickel oxide nanocrystalline thin films prepared by electron beam deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 646, p. 937–945, 2015.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). BEN - Balanço Energético Nacional: Síntese 2022. EPE, [s.d.]. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-675/topico-631/BEN_S%C3%ADntese_2022_PT.pdf. Acesso em: 18 nov. 2022

ESTADUAL, U. et al. LEITE, Douglas Marcel Gonçalves. Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ IND. 1- $\text{x}'\text{MN}$ IND. XN' preparados por sputtering reativo. 2007. 2007.

EUROPE, S. Global Market Outlook For Solar Power/2022 - 2026. Solar Power Europe: Brussels, Belgium, p. 1–116, maio 2022.

FLORIDA ATLANTIC UNIVERSITY. Center for Environmental Studies. Electromagnetic Radiation. [S. l.]: Climate Science Investigations, [201-?]. Disponível em: <https://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiationsun.php>. Acesso em: 23 mar. 2021.

FENG, L. et al. Direct correlations among the grain size, texture, and indentation behavior of nanocrystalline nickel coatings. *Metals*, v. 9, n. 2, p. 188, 2019.

FRAAS, L. M.; PARTAIN, L. D. Solar cells and their applications. [s.l.] Wiley Hoboken, NJ, 2010. v. 217

FRÖHLICH, C. Solar Irradiance Variability Since 1978. Em: CALISESI, Y. et al. (Eds.). *Solar Variability and Planetary Climates*. New York, NY: Springer New York, 2007. p. 53–65.

FU, F. et al. Low-temperature-processed efficient semi-transparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications. *Nature communications*, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2015.

- GOBBO, L. Difração de raios X na fabricação de cimento Portland. [S. l.]: Panalytical, [2016]. Disponível em: <https://abcp.org.br/difracao-de-raios-x-na-fabricacao-de-cimento-portland/>. Acesso em: 04 jun. 2021.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. Special topics in electron beam x-ray microanalysis. Em: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. [s.l.] Springer, 2003. p. 453–536.
- GONÇALVES, T. M. Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID). 2012.
- HASAN, M. R. et al. Self-powered p-NiO/n-ZnO heterojunction ultraviolet photodetectors fabricated on plastic substrates. APL materials, v. 3, n. 10, 2015.
- HASSAN, A. J. Study of optical and electrical properties of nickel oxide (NiO) thin films deposited by using a spray pyrolysis technique. Journal of Modern Physics, v. 5, n. 18, p. 2184, 2014.
- HEGEDUS, S. S.; LUQUE, A. Status, trends, challenges and the bright future of solar electricity from photovoltaics. Handbook of photovoltaic science and engineering, p. 1–43, 2003.
- HODOROABA, V.-D. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Em: Characterization of Nanoparticles. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 397–417.
- HOTOVÝ, I. et al. Preparation and characterization of NiO thin films for gas sensor applications. Vacuum, v. 58, n. 2–3, p. 300–307, 2000.
- IJEH, R. O. et al. Magnetic and optical properties of electrodeposited nanospherical copper doped nickel oxide thin films. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 113, p. 233–239, 2019.
- JÄGER-WALDAU, A. Snapshot of photovoltaics – March 2021. EPJ Photovolt., v. 12, 2021.
- JEON, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. Nature Materials, v. 13, n. 9, p. 897–903, 2014.
- JIANG, L. Q. et al. Prediction of lattice constant in cubic perovskites. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 67, n. 7, p. 1531–1536, 2006.

KE, W. et al. Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 21, p. 6730–6733, 2015.

KOUSHIK, D. et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of nickel oxide as hole transport layer for hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 7, n. 40, p. 12532–12543, 2019.

KRÜSS. Drop Shaper Analyzer: DSA25. [S. l.]: Kruss, [201-?]. Disponível em: <https://www.medicaexpo.com/pt/prod/kruess-gmbh/product-123719-921775.html>. Acesso em: 20 set. 2021.

KUNDU, S.; KELLY, T. L. Improving the moisture stability of perovskite solar cells by using PMMA/P3HT based hole-transport layers. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 2, n. 1, p. 81–89, 2018.

LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, v. 338, n. 6107, p. 643–647, 2012.

LI, C. et al. Mitigation of vacancy with ammonium salt-trapped ZIF-8 capsules for stable perovskite solar cells through simultaneous compensation and loss inhibition. *Nanoscale Advances*, v. 3, n. 12, p. 3554–3562, 2021.

LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, v. 501, n. 7467, p. 395–398, 2013.

LIU, Y. et al. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced Materials*, v. 27, n. 35, p. 5176–5183, 1 set. 2015.

LOPES, J. F. S. C. et al. Structural and optical properties o plasma-deposited aC: H: Si: O: N films. *Polímeros*, v. 31, 2022.

LOUZI, V. C.; CAMPOS, J. S. C. CÁLCULO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE PARA POLIPROPILENO E POLIFLUORETO DE VINILIDENO TRATADOS POR DESCARGA CORONA. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 13612–13619, 2015.

LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K.; MÖLLER, M. The effect of PVD layer constitution on surface free energy. *Thin Solid Films*, v. 355, p. 367–373, 1999.

MACDOUGALL, B.; COHEN, M. Breakdown of oxide films on nickel. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 124, n. 8, p. 1185, 1977.

MAHMOOD, K.; SARWAR, S.; MEHRAN, M. T. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *Rsc Advances*, v. 7, n. 28, p. 17044–17062, 2017.

MAHMOUD, S. A.; SHEREEN, A.; MOU'AD, A. T. Structural and optical dispersion characterisation of sprayed nickel oxide thin films. *Journal of Modern Physics*, v. 2011, 2011.

MARTIN, P. M. Deposition technologies: an overview. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, v. 3, 2010.

MARTINATTI, J. F. Efeito protetivo produzido pela aplicação de um filme de carbono amorfo na superfície de um ferramental para conformação. 2011.

MATSUI, T. et al. Progress and limitations of thin-film silicon solar cells. *Solar Energy*, v. 170, p. 486–498, 1 ago. 2018.

MAYRINCK, C. DE; FONSECA, A. F. V. DA; SCHIAVON, M. A. NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS COLOIDAIS: HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. *Química Nova*, v. 43, p. 1264–1276, 2020.

MELLO, H. A.; BIASI, R. S. Introdução a física dos semicondutores. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 1975.

NAVALE, S. T. et al. Electrochemical supercapacitor development based on electrodeposited nickel oxide film. *RSC advances*, v. 5, n. 64, p. 51961–51965, 2015.

NOEL, N. K. et al. A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 1, p. 145–152, 2017.

NOROUZZADEH, P. et al. Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: a Urbach energy and Kramers-Kronig study. *Optik*, v. 204, p. 164227, 2020.

OKUNO, E. Radiação ultravioleta: características e efeitos. [s.l.] Editora Livraria da Física, 2005.

OLIVEIRA, C. A. DE. Propriedades fotocatalíticas do TiO₂, β -Ag₂MoO₄ e da heteroestrutura TiO₂/Ag₂MoO₄: síntese e caracterização. 2016.

PARK, H. H. Efficient and stable perovskite solar cells based on inorganic hole transport materials. *Nanomaterials*, v. 12, n. 1, p. 112, 2021.

PARK, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Materials Today Elsevier B.V.*, 1 mar. 2015.

PERKINELMER. The new LAMBDA™ 750 UV/Vis/NIR spectrophotometer from PerkinElmer. Shelton, CT: PerkinElmer, 2007. Disponível em: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/bro_lambda-750-uv-brochure.pdf. Acesso em: 20 fev. 2021.

POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, v. 352, n. 6283, p. aad4424, 2016.

POTLOG, T. et al. Influence of RF sputtering power and thickness on structural and optical properties of NiO thin films. *Materials Research Express*, v. 6, n. 9, p. 096440, 2019.

QIN, P. et al. Stable and efficient perovskite solar cells based on titania nanotube arrays. *Small*, v. 11, n. 41, p. 5533–5539, 2015.

RAPHAEL, E. et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, p. 61–74, 2018.

SALADO, M. et al. 1-dimensional TiO₂ nano-forests as photoanodes for efficient and stable perovskite solar cells fabrication. *Nano Energy*, v. 35, p. 215–222, 2017.

SALUNKHE, P.; AV, M. A.; KEKUDA, D. Structural, spectroscopic and electrical properties of dc magnetron sputtered NiO thin films and an insight into different defect states. *Applied Physics A*, v. 127, n. 5, p. 1–12, 2021.

SANGIORGI, N. et al. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, v. 64, p. 18–25, 2017.

SEARS, W. et al. Física IV–ÓTICA E FÍSICA MODERNA. Trad. Cláudia Martins, v. 12, 2004.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.

SMITH, D. L.; HOFFMAN, D. W. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*.

SMITH, 1995: [s.n.]. v. 49

SONG, T. BIN et al. Perovskite solar cells: Film formation and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 17, p. 9032–9050, 2015.

SOUZA, L. F. L. Projeto e caracterização de uma máquina elétrica linear de fluxo transversal para aplicação em um sistema de geração de eletricidade. 2016.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Centro de Engenharia Elétrica e Informática, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/6439>. Acesso em: 20 jan. 2021.

SRIVASTAVA, S. et al. Investigating the properties of nickel oxide thin films prepared via DC reactive magnetron sputtering for potential application in gas sensing.

Materials Today: Proceedings, 2023.

SWART, J. W. *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. Editora da UNICAMP, Campinas, 2008.

TOUATI, M. et al. Low resistivity and transparent Co-doped NiO thin films synthesized by the sol-gel method: Structural, morphology and photoluminescence studied for optoelectronic applications. *Optical Materials*, v. 143, p. 114235, 2023.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba. Equipamentos. Sorocaba: UNESP, 2017. Disponível em:

<https://www.sorocaba.unesp.br/#!/pesquisa/multiusuario/equipamentos/>. Acesso em: 15 jul. 2021.

UNITED STATES OF AMERICA. Department of Energy. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. [S. l.]: NREL, [ca. 2019]. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso em: 18 ago. 2021.

USHA, K. S. et al. Effect of substrate temperatures on structural, optical and dispersion energy parameters of RF sputtered nickel oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 294, p. 127007, 2023.

- WANG, X. et al. Determination of oscillator strength of C–F vibrations in fluorinated amorphous-carbon films by infrared spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 20, p. 3079–3081, 2001.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- XIAO, D. et al. CdTe thin film solar cell with NiO as a back contact buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 169, p. 61–67, 2017.
- YAN, J.; SAUNDERS, B. R. Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *RSC Advances* Royal Society of Chemistry, 2014.
- YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, 2015.
- YANG, W. S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, v. 356, n. 6345, p. 1376–1379, 2017.
- YANG, X. et al. Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 650–672, 2018.
- YOU, J. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature nanotechnology*, v. 11, n. 1, p. 75–81, 2016.
- ZHANG, D. et al. Reduction of intrinsic defects in hybrid perovskite films via precursor purification. *Chemical Communications*, v. 53, n. 76, p. 10548–10551, 2017.
- ZHU, D. et al. Preparation of transparent and hydrophobic cerium oxide films with stable mechanical properties by magnetron sputtering. *Vacuum*, v. 184, p. 109888, 2021.
- ZHUANG, S. et al. Fabrication and optimization of hole transport layer NiO for all inorganic perovskite light emitting diodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 109, p. 104924, 2020.