

INFLUÊNCIA DO NÍÓBIO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES EM ÓXIDOS TRANSPARENTES E CONDUTORES.

Renan de Lana Gomes (IC) e Prof. Dr. Marcos Massi (Orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

A pesquisa de filmes finos de dióxido de titânio dopados com nióbio empregando-se a técnica de Pulverização Catódica Pulsada de Alta Potência (HiPIMS) tem emergido nos últimos anos devido às suas potenciais aplicações óticas. Neste trabalho é apresentada uma revisão da literatura sobre os assuntos relacionados tanto a esses tipos de filmes quanto a técnica Pulverização Catódica Pulsada de Alta Potência. Desde os materiais utilizados, no caso titânio (um material que é amplamente distribuído no Universo é presente na Terra e pode ser detectado também em meteoritos, na Lua, no Sol e em outras estrelas), nióbio (descoberto em 1801 pelo químico europeu Charles Hatchett na qual relatou um material similar ao tântalo e o denominou colúmbio, porém foi oficialmente reconhecido como um elemento químico só em 1949. O termo colúmbio ainda é muito utilizado na metalurgia estadunidense) e dióxido de titânio, passando por suas aplicações, fases do dióxido de titânio, nióbio e a importância nacional. Além disso passando por filmes finos; nióbio e sua compatibilidade química com titânio; definição e história do plasma; pulverização e vantagens da pulverização catódica pulsada em comparação com as demais. Magnetron sputtering, que é um dos métodos de se chegar ao dióxido de titânio dopado com nióbio que também é encontrado na literatura, partindo da técnica ao controle das condições termodinâmicas; chegando a caracterização dos filmes (Medidas de resistividade; Ensaio UV-Vis e - Difração de raios-X).

Palavras-chave: dióxido de titânio; sputtering; nióbio.

ABSTRACT

INFLUENCE OF NIOBUM ON THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE FOR TRANSPARENT AND CONDUCTOR OXIDE APPLICATIONS.

The search for thin films of titanium dioxide doped with niobium using the High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) technique has emerged in recent years due to its potential in optical applications. This work presents a literature review on issues related to both these types of films and the High Power Impulse Magnetron Sputtering technique. From the materials used, in this case titanium (a material that is widely distributed in the Universe in which is present on Earth and can also be detected in meteorites, the Moon, the Sun and other stars), niobium (discovered in 1801 by the European chemist Charles Hatchett who reported

a material similar to tantalum and named it columbium, but it was officially recognized as a chemical element only in 1949. The name columbium is still widely used in American metallurgy) and titanium dioxide, going through its applications, phases of titanium dioxide, niobium and national importance. Furthermore passing through thin films; niobium and its chemical compatibility with titanium; definition and history of plasma; sputtering and advantages of pulsed cathodic sputtering compared to others. Magnetron sputtering, which is one of the methods to arrive at niobium-doped titanium dioxide that is also found in the literature, starting from the technique to the control of thermodynamic conditions; reaching the characterization of the films (Resistivity measurements; UV-Vis test and - X-ray diffraction).

Keywords: titanium dioxide; sputtering; niobium.

Keywords: titanium dioxide; sputtering; niobium.

INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia está diretamente ligado ao estudo, a pesquisa e ao aperfeiçoamento da Engenharia de Materiais e Nanotecnologia. E dentre os diferentes ramos da engenharia de materiais, a modificação das propriedades de superfícies tem ganhado destaque na comunidade científica por agregar valor a produtos, conferindo propriedades distintas na superfície e no interior do material.

Neste sentido, o tratamento de superfícies com filmes de dióxido de titânio (TiO_2) é objeto de várias pesquisas em aplicações diversas como por exemplo em células fotovoltaicas, superfícies fotocatalíticas, autolimpantes, bactericidas, materiais transparentes e condutores de eletricidade (TCO), em fibras ópticas e em sensores, purificadores de água e ar e superfícies super-hidrofílicas.

Muitos estudos sobre o TiO_2 focam o uso de dopantes para modificar a estrutura eletrônica e a atividade fotocatalítica, e um potencial dopante para modificar a atividade catalíticas e fotocatalíticas é o nióbio (Nb). Também se encontram pesquisas utilizando o Nb para dopar TiO_2 em processos de redução catalítica, sensores, degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

Nesta revisão sobre filmes finos de dióxido de titânio dopados com nióbio pela técnica de Pulverização Catódica Pulsada de Alta Potência (HiPIMS), apresenta-se a influência de dopagem sobre as propriedades ópticas e elétricas dos filmes.

DESENVOLVIMENTO DO ARGUMENTO

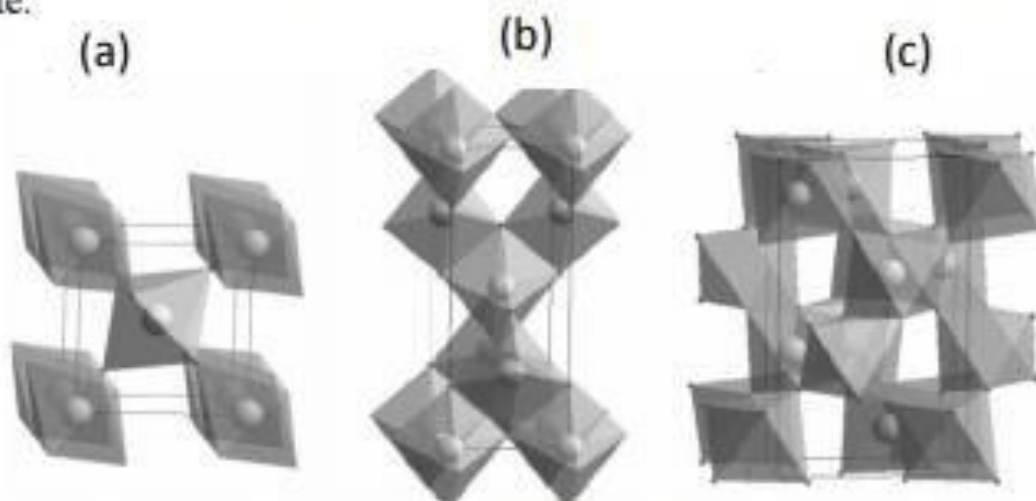
Filmes finos consistem em uma estrutura fina no estado sólido cuja espessura que varia na faixa de nanômetros à alguns micrometros (VARGAS, ANDRÉ LUÍS MARTIN, 2007), e possuem amplo espectro de aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas, sendo utilizados para alterar as propriedades de face/superfície dos materiais onde são depositados, sejam elas óticas, elétricas, mecânicas ou químicas (Smith, 1995).

Os filmes cristalinos de dióxido de titânio, objeto deste estudo, podem ser encontrados em três principais estruturas: rutilo, anatase e brookite. Há outras fases meramente coadjuvantes, como por exemplo, a fase cotunnite obtida devido as altas tensões. É um dos materiais mais duros/rígidos já conhecidos pelos homens (DIEBOLD, 2003), no entanto só as fases anatase e a rutilo têm uma função importante nas aplicações tecnológicas do TiO_2 (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006), (SORREL e HANAOR 2011). Em ambas as estruturas, pode-se representar a célula unitária como uma configuração octaédrica onde um átomo de titânio é cercado por seis átomos de oxigênio. Termodinamicamente, a fase rutilo é

a considerada mais estável em temperatura ambiente (DIEBOLD, 2003), (JOEL STRYHALSKI,2015).

A fase anatase do dióxido de titânio é uma estrutura de transição indireta com a largura da banda proibida em 3,2 eV (valor experimental). A fase rutilo é uma estrutura de transição direta com a largura da banda proibida em 3,0 eV. Esta fase possui elevada constante dielétrica, tornando-a propícia para aplicação como dielétrico de porta em dispositivos microeletrônicos. Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo possuem transparência similar ao vidro comum. Porém, as resistividades de ambas são consideradas elevadas para aplicação como TCO ($>10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ para temperatura ambiente). Uma das maneiras de reduzir a resistividade deste semiconductor, sem alterar a transmitância, é através da injeção de elétrons na banda de condução de forma controlada. Assim, a elevada transparência no espectro visível é assegurada e os elétrons livres na banda de condução diminuem a resistividade elétrica do material.

Figura 1: Estruturas dos polimorfos do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookite.



Fonte (BELTRÁN, GRACIA e ANDRÉS 2006).

Já o nióbio tem algumas aplicações e comercialização se devem principalmente às suas características próprias, pois é o metal refratário de menor densidade ($d = 8,57 \text{ g cm}^{-3}$). Sua utilização está associada como elemento em ligas, especialmente aquelas envolvendo aços de alta resistência que são amplamente utilizados na indústria automobilística e naval (Raquel Maria Ferreira de Sousa, Luciano Eduardo Fernandes e Wendell Guerra, 2012).

Quando o nióbio é incorporado na estrutura do filme de TiO_2 , ele pode substituir um átomo de titânio, alterando a distribuição eletrônica, causando tensionamento e alterações na estrutura cristalina, o que pode alterar a condutividade e a transmitância. Porém, a redução da resistividade não depende apenas da dopagem, depende também da densidade de lacunas de oxigênio na estrutura do filme.

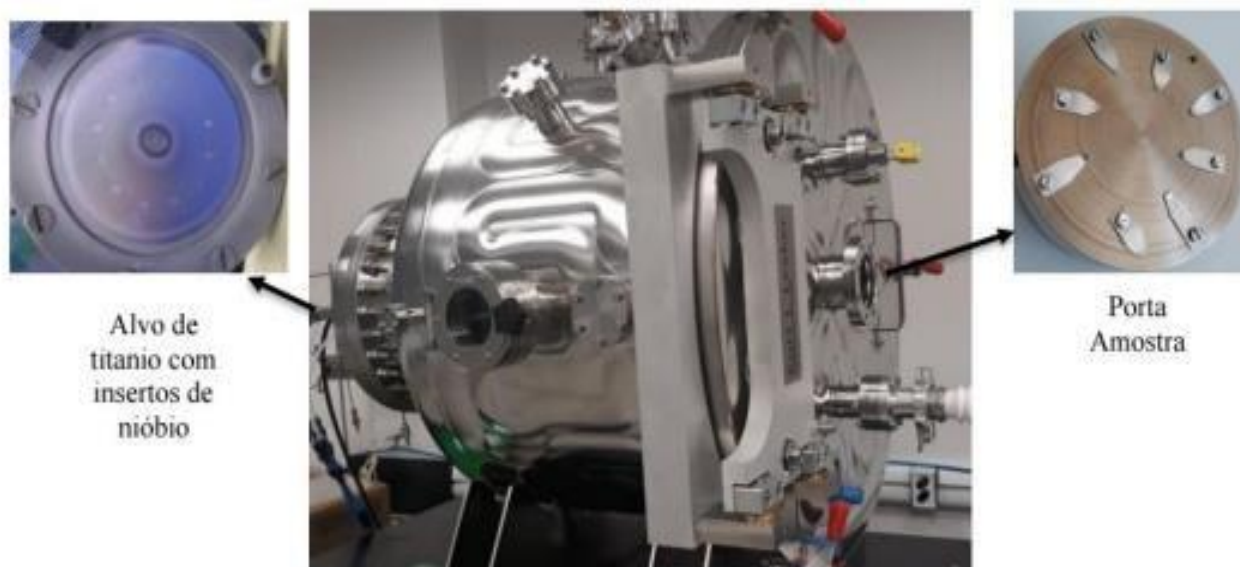
Assim, para que haja um efetivo aumento da condutividade é necessário que a dopagem seja realizada de forma controlada, e preferencialmente na fase estequiométrica anatase do TiO_2 , além do mais a alta concentração de dopantes tem desvantagens devido ao excesso de elétrons na banda de condução que possibilita aumento na recombinação dos portadores de carga e a redução da transmitância.

Além disso, o nióbio é compatível quimicamente com o Ti e pode alterar a performance dos óxidos de titânio, pois possui eletronegatividade de Pauling e raio atômico similar ao do titânio, assim ele tem facilidade de entrar como átomo substitucional na rede cristalina do dióxido de titânio TiO_2 promovendo o tensionamento da rede cristalina. Além do mais o nióbio possui cinco elétrons na valência (Nb^{5+}) enquanto o titânio possui quatro elétrons (Ti^{4+}). Quando o átomo de Nióbio substitui um átomo de Titânio, quatro elétrons da valência do Nióbio são compartilhados com os dois átomos vizinhos de oxigênio e o quinto elétron é injetado na banda de condução do dióxido de titânio (ATASHBAR, 1998).

Uma das maneiras de se chegar o dióxido de titânio dopado com nióbio (Nb:TiO_2) é usando magnetron sputtering que consiste basicamente na pulverização de um material sólido (alvo) através da colisão de íons neste alvo. Os átomos ejetados podem ser aproveitados como técnica de recobrimento posicionando um material que se deseja recobrir (denominado substrato) em uma região onde o fluxo de partículas ejetadas seja alta, de modo a se condensar sobre o substrato formando um filme ou recobrimento.

O magnetron sputtering é uma técnica amplamente usada devido as possibilidades de variação das propriedades dos filmes, pois há um controle das condições termodinâmicas e energéticas de deposição e isso pode ser visto em variadas pesquisas (NIKOLAY, LARINA, SHEVALEEVSKIY, & AHN, 2011) e (DIEBOLD, 2003).

Figura 2 – Sistema de deposição de filmes finos por sputtering.



A Figura 2 mostra um sistema de deposição de filmes finos por sputtering. (Maso, Stephanie Pierucci de Souza, 2021), bem como o alvo de titânio com insertos de nióbio.

A deposição de filmes por pulverização catódica em plasma confinado magneticamente (magnetron sputtering) se destaca pela possibilidade de variar as propriedades dos filmes através do controle das condições energéticas de deposição (como a energia transferida durante o pulso da fonte), o que é objeto de várias pesquisas. Recentemente a tecnologia de recobrimentos por pulverização catódica deu um salto com o advento da técnica de pulverização catódica pulsada de alta potência (high power impulse magnetron sputtering) HiPIMS.

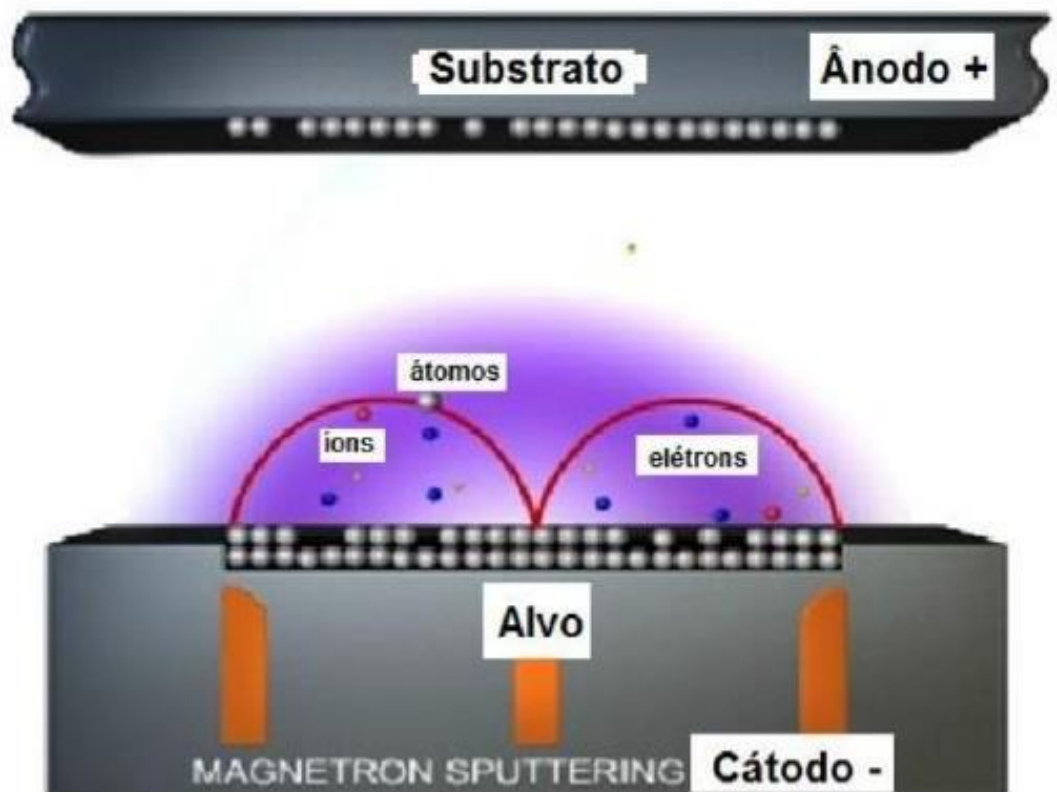


Figura 3: Representação esquemática do desenvolvimento de pulverização catódica

Descargas típicas em fontes HiPIMS para plasmas operam com pulsos unipolares que variam de 0 a até 1 kV e entre 5 e 5000 μ s e frequências de até 10 kHz com duty cycle (razão entre tempo do pulso e período total) entre 0,5 e 5%. Como consequência, a quantidade de íons do material arrancado que bombardeia o filme aumenta drasticamente, aumentando a energia fornecida para o filme.

Há também a deposição de filmes finos feita através da Deposição Física na Fase Vapor (PVD), onde as partículas que são depositadas com a finalidade organizar o filme, são geradas através da fase vapor do material de estudo, valendo-se de processos físicos, geralmente, assistidos por plasma. Nestes processos, a deposição é direcional, na qual a deposição resulta em filmes com espessuras que se modificam ao longo do substrato (GREENE, 2017).

Sputtering é uma técnica de deposição física de materiais que para tal é importante a utilização de um gás ionizado que nada mais é do que um plasma termo que foi utilizado a priori por Irving Langmuir em seu trabalho de 1928 em que estudou oscilações em gases ionizados (LANGMUIR, 1928). um estado físico da matéria similar ao gás, no qual uma das partículas foi ionizada. Através da utilização do sputtering acontece um evento físico que envolve a aceleração de íons e o bombardeamento desse que tem um alvo ou um cátodo. (ROLIM, Ana Luiza Souza). A deposição física por sputtering apresenta vantagens quando

comparada ao processo de evaporação, pois permite um maior diâmetro, ou seja, uma maior área de deposição uniforme; não produz raios- X; consegue-se a deposição de várias camadas devido a utilização de múltiplos alvos e permite um manuseio das propriedades dos filmes com cobertura de grau e estrutura de grão. (Peter J. Tatsch).

Além do uso da HiPIMS, há outras técnicas de deposição, as mais manuseadas são: Chemical Vapor Deposition (CVD) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Direct Current Magnetron Sputtering (DCMS) e Radio Frequency Magnetron Sputtering (RFMS) (LEAL et al., 2014, WANG et al., 2001, YOUNG et al., 1991, LIANG et al., 2004).

Em particular, a obtenção de filmes mais densos obtidos por HiPIMS já foi demonstrado, o que leva a um aumento da cristalinidade, gerando menos defeitos e lacunas no crescimento do filme por meio desta técnica o que pode alterar os resultados das propriedades ópticas e elétricas deste revestimento.

Com a tecnologia avançando cada vez mais a tecnologia, a HiPIMS apareceu, um método de pulverização catódica de alta potência (impulso do magnetron), chegou, a literatura provou mudanças na estrutura e densidade dos filmes dando a estas estruturas novas características (GUDMUNDSSON, 2011); (GUIMARÃES, Monica Costa Rodrigues, 2017).

Com advento dessa nova tecnologia foi possível ultrapassar 50% do grau de ionização em alvos de titânio, por outro lado o método convencional chega em aproximadamente 1%, com isso pode se chegar a um patamar jamais pensado pelos antigos (GUDMUNDSSON, 2010), (ANDERS, 2010).

O dióxido de titânio vem sendo estudado, seja suas aplicações em diversas áreas entre elas o tratamento de superfícies com filmes de dióxido de titânio seja em células fotovoltaicas (OREGAN & GRATZEL, 1991), células solares sensibilizadas por corante (STEGEMANN, Cristiane, 2017), superfícies fotocatalíticas (SILVESTRI, Siara, 2015); (MANESS, et al., 1999) e em sensores (MOON, PARK, LEE, TAEHYOUNG, & KIM, 2010).

No que tange a células solares é de extrema importância dar ênfase ao uso de energias renováveis, no caso específico da energia solar, visto que o mundo carece cada vez mais dessas energias, o Brasil não fica atrás, segundo dados da AANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) a produção de energia solar nas cidades só aumenta.

Período	Nº de cidades	Potência instalada
12 de fev / 2016	613	17,41 MW
12 de fev / 2017	1.334	70,61 MW
12 de fev / 2018	2.153	200,42 MW
12 de fev / 2019	3.465	688,79 MW
12 de fev / 2020	4.758	2.436,84 MW
12 de fev / 2021	5.220	4.809,54 MW

Fonte: ANEEL

Figura 4 – Com dados da Agência Nacional de Energia elétrica, mostra a potência e o número de cidades que tem produção de energia solar.

Com as aplicações e as pesquisas é possível observar que o dióxido de titânio é um material multifuncional que sua vasta utilização é devido ao fato de ser um material de baixo custo e de baixa toxicidade. O titânio pode ser eletronegativo formando Ti^{4+} e Ti^{3+} que acarreta em uma densidade de estados eletrônicos, dessa forma esse estados operantes são responsáveis pela atividade catalítica da superfície de tal semiconductor, provando dessa maneira o uso deste material para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos.

Logo o dióxido de titânio é muito utilizado e um dos elementos para a dopagem desse é o Nióbio, pois é compatível quimicamente. O nióbio tem várias funções e aplicações desde ligas de aço, baterias até o uso em películas de vidro (Bruziquesia, Carlos G. O.; Balenaa, Jose Gabriel; Pereira Márcio César; Silvac, Adilson C.; Oliveira, Luiz C. A., 2019) e o nióbio é um elemento tático para a pesquisa nacional, visto que 98% do nióbio consumido no mundo atualmente é produzido no Brasil (BRASIL, 2013), por isso é mister que se invista em pesquisa relacionada a esse material específico.

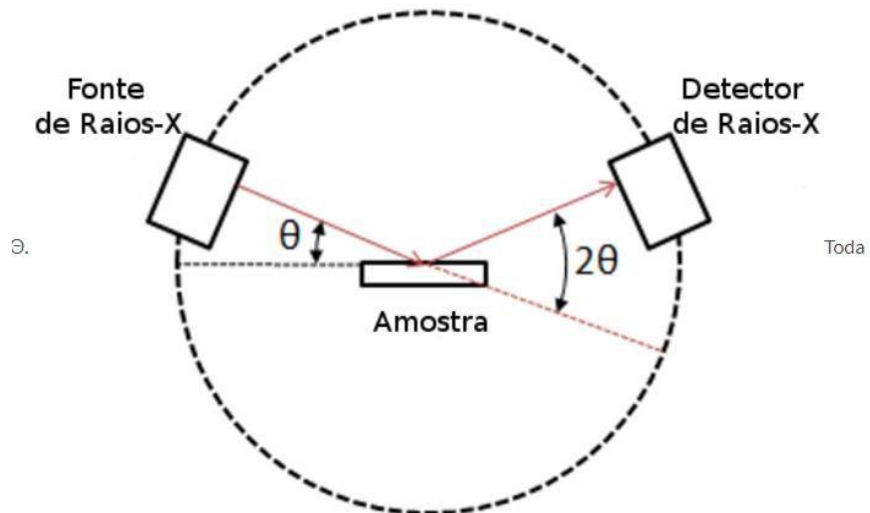
A caracterização dos filmes pode ser dividida em:

- Difração de raios-X

A técnica identifica as fases e a orientação preferencial de crescimento dos filmes. A identificação é feita por comparação do espectro de difração de raios-X da amostra com padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Os espectros serão obtidos utilizando um difratômetro da marca Rigadu MiniFlex II, com alvo de cobre o qual tem uma

emissão predominante no comprimento de onda com ângulos entre de 15 e 65°, que é a região onde normalmente aparecem os principais planos das principais fases do Ti.

Figura 5 - Difratorômetro de Raios-X



(<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>)

Figura 6 - Difratorômetro de raios X JF-5



(<https://www.directindustry.com/pt/prod/liaodong-radioactive-instrument/product-195082-1959066.html>)

- Ensaio UV-Vis

Um espectrofotômetro UV-Vis para serem feitas medidas do espectro de transmitância e refletância com comprimento de onda entre 250 e 2500 nm que permitirá avaliar o comportamento do recobrimento no ultravioleta, na região do visível e também no infravermelho. De posse dessas informações pode-se inferir quanto o filme interfere na transparência do conjunto.

- Medidas de resistividade

A medida de efeito Hall é uma técnica confiável e direta para avaliação das propriedades elétricas de materiais semicondutores (HALL, 1879), os resultados obtidos são a resistividade, concentração dos portadores de carga, e mobilidade dos portadores de carga filme depositado sobre vidro.

Ela pode ser obtida com a técnica de quatro pontas por efeito Hall, na configuração de Van der Pauw em que a resistividade e a tensão Hall são medidas usando um nanovoltímetro quando o corpo de prova é submetido ao campo magnético de um Tesla (1 T), gerado por um eletroímã. A fonte de corrente, marca Keithley modelo 2410 tem sensibilidade de 1A e regulagem até 1 A.

CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Com a realização deste trabalho pode-se verificar que o dióxido de titânio é óxido semicondutor transparente, que apresenta variadas aplicações estratégicas que abrangem desde superfícies fotocatalíticas, autolimpantes, bactericidas, materiais transparentes e condutores de eletricidade (TCO), até fibras ópticas e sensores. Assim, o dióxido de titânio pode ser uma boa alternativa para aplicações voltadas aos dispositivos fotovoltaicos, ou seja, no uso de fontes renováveis de energia, cada vez mais significativas ao equilíbrio ecológico do planeta.

Em relação à técnica HiPIMS, verificou-se sua aplicabilidade para produção de filmes com menor quantidade de defeitos/lacunas e com a capacidade de gerar plasmas muito densos e níveis de ionizações acima dos gerados por fontes de corrente contínua e vem despertando interesse na utilização para deposição de filmes. Além disso, A HiPiMS possibilita crescimento de revestimentos com baixa rugosidade.

REFERÊNCIAS

ANDERS, A. (2010). High power impulse magnetron sputtering and related discharges: scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition. *Surface and Coating Technology*, pp. 2864-2868.

ATASHBAR, M., SUN, H., GONG, B., WLODARSKI, W., & LAMB, R. (1998). XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 326 (1998) 238-244.

BRASIL. (2013). Serviço Geológico do Brasil. Acesso em 01 de Agosto de 2015, disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2616&sid=129>

C. JANOWITZ, V. S. (2013). Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃. *Newjournal of Physics*, 13 (2011) 085014.

CASARIN, M., MACCATO, C., & VITTADINI, A. (1999). Electronic structure of Nb impurities in and on TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 1, 3793-3799.

CUI, H., DWIGHT, K., SOLED, S., & WOLD, A. (1995). Surface Acidity and Photocatalytic activity of Nb₂O₅/TiO₂ photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 118 (1995) 187-191.

DANION, A., DISDIER, J., GUILLARD, C., ABDELMALEK, F., & JAFFREZIC-RENAULT. (2004). Characterization and study of a single TiO₂ coated optical fiber reactor. *Applied Catal. B Environment*, pp. 52: 213-223.

DIEBOLD, U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48-(2003) 53-229.

EVANS, P., & SHEEL, D. (2007). Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, pp. Pages 9319-9324.

FUJISHIMA, A., RAO, T., & TRYK, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.

GUDMUNDSSON, J. (2010). The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized

physical vapor deposition tool. *Vacuum*, pp. 84(2010)1360–1364.

KERSTEN, H., ROHDE, D., STEFFEN, H., DEUTSCH, H., & HIPPLER, R. (2001). On the determination of energy fluxes at plasma-surfaces processes. *Applied Physics*, 72 531-40.

LIANG, B., LI, J., YANG, B., & YU, Y. (2012). Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*, 831524, 2012.

MANESS, P., SMOLINSKI, S., BLAKE, D., ZHENG, H., WOLFRUM, E., & JACOBY, W. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 1999 Set; 65(9): 4094–4098.

MATTSSON, A., LEIDEBORG, M., LARSSON, K., & WESTIN, G. O. (2006). Adsorption and solar light decomposition of acetone on Anatase TiO₂ and Niobium doped TiO₂ thin films. *J. Phys. Chem B*, pp. 110, 1210-1220.

MINAMI, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor. Science and Technology*, 20 (2005) S35-S44.

MOON, J., PARK, J., LEE, S., TAEHYOUNG, Z., & KIM, D. (2010). Pb doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 149 (2010) 301–305.

NIKOLAY, T., LARINA, L., SHEVALEEVSKIY, O., & AHN, B. (2011). Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 1480.

OREGAN, B., & GRATZEL, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, pp. 353, 737 - 740.

SAMUELSSON, M., LUNDIN, D., JENSEN, J., RAADU, M., GUDMUNDSSON, J., & HELMERSSON, U. (2010). On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*(591-596).

SARAKINOS, K., ALAMI, J., & KONSTANTINIDIS, S. (2010). High power pulsed magnetron

sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 1661-1684.

SHEPPARD, L., ATANACIO, A., BAK, T., NOWOTNY, J., NOWOTNY, M., & PRINCE, K. (2009). Niobium diffusion in niobium-doped titanium dioxide. *J Solid State electrochem*, pp. 13:1115-1121.

SORREL, C., & HANAOR, A. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, pp. DOI 10.107/S10853-010-5113-0.

SPROUL, W., CHRISTIE, D., & CARTER, D. (2005). Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, pp. 491, p 1-17, 2005.

VAN DER PAUW, L. (1958). A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape.

WANG, R., SAKAI, N., FUJISHIMA, A., WATANABE, T., & HASHIMOTO, K. (1999). Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 103122188-2194.

YU, J., YU, H., AO, C., LEE, S., & YU, C. H. (2006). Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, pp. Pages 273-280.

ZAJAC-TRENCZEK, A., RADECKA, M., ZAKRZEWSKA, K., BRUDNIK, A., & KUSIOR, E. (2009). Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen. *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 93- 103.

ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., & REKAS, M. (1997). Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 310 (1997) 161-166.

LEAL et al., 2014, WANG et al., 2001, YOUNG et al., 1991, LIANG et al., 2004. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS).

LIANG, E.J. et al. Raman analysis of Si–C–N films grown by reactive magnetron sputtering.

Thin Solid Films, [s.l.], v. 469-470, p.410-415, dez. 2004.

LEAL, G. et al. Characterization of SiC thin films deposited by HiPIMS. Materials Research, [s.l.], v. 17, n. 2, p.472-476, abr. 2014.

TZENG, C.C.; KUO, Y.Y.; HUANG, T.F.; LIN, D.L.; YU, Y.J. Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal. Nova Iorque: J. Hazard Mater, 1998.

Andreucci, Rafael Pompeu Torezan (2021), estudo dos custos de logística reversa na redução de rejeitos hospitalares radioativos por meio de reatores de plasma.

Guimarães, Monica Costa Rodrigues, (2017), deposição e caracterização de filmes finos de CrN depositados por diferentes processos de magnetron sputtering.

Rolim, Ana Luiza de Souza, (1996), propriedades supercondutoras de filmes finos de Nb depositados por magnetron sputtering.

Stegemann, Cristiane, (2017), deposição de filmes de n-tio₂ por hipims para aplicação em

células	solares	sensibilizadas	por	corante.
---------	---------	----------------	-----	----------

[Silvestri, Siara](#), (2015), obtenção de placas fotocatalíticas de tio₂ a partir de estruturas biomórficas.

Bruziquesi Jose, Carlos G. O.; Pereira, Gabriel Balenamário César; Silva, Adilson C; Oliveira, Luiz C. A. Oliveira, (2019) niobium: a strategic chemical element for Brazil.

Vargas, André Luís Marin, (2007), deposição e caracterização de revestimentos de ni-ti e ni-ti/nb para aplicações biomédicas.

Tatsch, Peter J., deposição de filmes finos.

Sousa, Raquel Maria Ferreira; Fernandes, Luciano Eduardo; Guerra Wendell, (2013), nióbio. Pena, Aline de Lima, (2015), Dióxido de titânio para aplicação em células solares.

Rebouta L, Capela P, Andritschky M, Matilainen A, Santilli P, Pischow K, et al. Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/ SiO₂ optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications. Solar Energy Materials & Solar Cells. (2012)

Fox M. Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001)

Van Der Pauw L. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips Technical Review. (1958)

Lee HY, Robertson J. Doping and compensation in Nb-doped anatase and rutile TiO₂. Journal of Applied Physics. (2013).

LEAL et al., 2014, WANG et al., 2001, YOUNG et al., 1991, LIANG et al., 2004. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS).

Wang X, Bai S, Li F, Li D, Zhang J, Tian M, et al. Effect of plasma nitriding and titanium nitride coating on the corrosion resistance of titanium. J Prosthet Dent. 2016;

Pérez P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C. Surf Coatings Technol. 2005 Feb;191(2–3):293–302.

Ohring M. Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure. Academic Press; 2002. 794 p.
Lee DB, Abro WA, Lee KS, Abro MA, Pohrellyuk I, Yaskiv O. Gas Nitriding and Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy. Defect Diffus Forum. 2018 Jan;382:155–9.

Ma S, Xu K, Jie W. Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed d.c. plasma-duplex process. Surf Coatings Technol. 2004 Jul;185(2–3):205–9.

Galliano F, Galvanetto E, Mischler S, Landolt D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. Surf Coatings Technol. 2001 Aug;145(1–3):121–31.

Sha W, Haji Mat Don MA, Mohamed A, Wu X, Siliang B, Zhecheva A. X-ray diffraction, optical microscopy, and microhardness studies of gas nitrided titanium alloys and titanium aluminide. Mater Charact. 2008 Mar;59(3):229–40.

Zhecheva A, Malinov S, Sha W. Titanium alloys after surface gas nitriding. Surf Coatings Technol. 2006 Dec;201(6):2467–74.

Yilbas BS, Shuja SZ, Hashmi MSJ. A numerical solution for laser heating of titanium and nitrogen diffusion in solid. J Mater Process Technol. 2003 May;136(1–3):12–23.

Duraiselvam M, Valarmathi A, Shariff SM, Padmanabham G. Laser surface nitrided Ti-6Al-4V for light weight automobile disk brake rotor application. Wear. 2014;309(1–2):269–74.

Czerwiec T, Michel H, Bergmann E. Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results. Surf Coatings Technol. 1998 Oct;108–109:182– 90.

Mishra S., Nayak B., Mohanty B., Mills B. Surface nitriding of titanium in arc plasma. J Mater Process Technol. 2003 Jan;132(1–3):143–8.

El-Hossary FM, Negm NZ, Khalil SM, Raaif M. Effect of continuous and cyclic Rf plasma processing time on titanium surface. Appl Surf Sci. 2005 Jan;239(2):142–53.

Carvalho, E. F. A.; Calvete, M. J. F.*, Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso, (2010).

http://www.aneel.gov.br/home?p_p_id=3&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_3_advancedSearch=false&_3_groupId=0&_3_keywords=gera%C3%A7%C3%A3o+distribu%C3%ADda&_3_delta=20&_3_resetCur=false&_3_cur=1&_3_struts_action=%2Fsearch%2Fsearch&_3_assetTagNames=fotovoltaica&_3_andOperator=true