

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

NICKOLLE DOS SANTOS ISTSCHUK

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILMES DE Nb₂O₅ COM
TEMPOS VARIÁVEIS DE DEPOSIÇÃO VIA *PLASMA MAGNETRON*
SPUTTERING

PONTA GROSSA

2024

NICKOLLE DOS SANTOS ISTSCHUK

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILMES DE Nb₂O₅ COM
TEMPOS VARIÁVEIS DE DEPOSIÇÃO VIA *PLASMA MAGNETRON*
*SPUTTERING***

Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais para a obtenção do título de Doutora na Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Coorientador: Dr. Maurício Marlon Mazur

PONTA GROSSA

2024

I87

Istschuk, Nickolle dos Santos

Preparação e caracterização de nanofilmes de Nb_2O_5 com tempos variáveis de deposição via *plasma magnetron sputtering* / Nickolle dos Santos Istschuk. Ponta Grossa, 2024.

94 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro.

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Marlon Mazur.

1. Filmes finos. 2. Óxido de nióbio. 3. Nb_2O_5 . 4. Magnetron sputtering. 5. Termistor ntc. I. Pianaro, Sidnei Antonio. II. Mazur, Maurício Marlon. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILMES DE Nb₂O₅ COM
TEMPOS VARIÁVEIS DE DEPOSIÇÃO VIA *PLASMA MAGNETRON*
*SPUTTERING***

Tese apresentada para obtenção do título de doutora em Engenharia e Ciência de
Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 20 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **SIDNEI ANTONIO PIANARO**
Data: 10/06/2025 12:27:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **MAURICIO MARLON MAZUR**
Data: 11/06/2025 11:58:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Maurício Marlon Mazur
Coorientador
Doutor em Engenharia e Ciência dos
Materiais
Universidade Tecnológica Federal do

Documento assinado digitalmente
 **ADILSON LUIZ CHINELATTO**
Data: 10/06/2025 15:32:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Doutor em Ciência e Engenharia dos
Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **LEONARDO PACHECO WENDLER**
Data: 11/06/2025 11:16:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Pacheco Wendler
Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais
Universidade Federal de São Paulo

Documento assinado digitalmente
 **IVALDO TONIOLO KUBASKI**
Data: 10/06/2025 15:27:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Doutor em Engenharia e Metalúrgica e
de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **VIVIANE TELEGINSKI MAZUR**
Data: 11/06/2025 11:51:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Viviane Teleginski Mazur
Doutora em Ciências e Tecnologias
Espaciais
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná – Guarapuava

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por mais uma etapa vencida, por ter me dado força, coragem e sabedoria para superar cada desafio.

Aos meus queridos pais, Emerson Ricardo dos Santos e Claudia Lorena do Nascimento dos Santos, expresso minha profunda gratidão por estarem presentes em todos os momentos, compartilhando as dificuldades, medos e alegrias, apoiando-me e incentivando-me ao longo de todos estes anos.

Ao meu esposo, Ricardo Istschuk dos Santos, pelo constante incentivo, companheirismo e paciência ao longo de toda esta jornada. Sua presença foi fundamental para que eu pudesse alcançar este objetivo.

Um agradecimento especial à minha família, pelo apoio e companheirismo, que sempre foram fonte de motivação e conforto. Em especial, agradeço à minha avó Dulurdes do Nascimento, cujas orações e apoio incondicional me fortaleceram em muitos momentos.

Ao meu professor orientador, Doutor Sidnei Antonio Pianaro, sou grata pela orientação, paciência e pela oportunidade de participar deste projeto, que tanto contribuiu para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao meu coorientador, Maurício Marlon Mazur, agradeço a valiosa colaboração e suporte ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, agradeço a disponibilização dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho, assim como ao C-LABMU e aos técnicos responsáveis, que tornaram possível a execução das análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), meu agradecimento pela concessão da bolsa de estudos durante o curso de doutorado, sem a qual este trabalho não teria sido possível.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) que contribuiu com o fornecimento do alvo de nióbio metálico.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada contribuição foi essencial para que este momento fosse alcançado.

RESUMO

Esta tese investigou as propriedades de filmes finos de óxido de nióbio (Nb_2O_5) produzidos com tempos variáveis de deposição utilizando a técnica de plasma *magnetron sputtering* (PMS). O Brasil possui cerca de 98% das reservas globais de pirocloro, principal minério de nióbio, consolidando-se como o maior detentor desse recurso. Diante dessa abundância, a exploração de novas aplicações para seus óxidos tem se tornado cada vez mais relevante, especialmente em áreas como dispositivos eletrônicos e sensores térmicos. Nanofilmes metálicos de nióbio foram depositados sobre substratos de titânio metálico obtidos via plasma sobre lâminas de vidro. Os filmes de Nb depositados foram posteriormente oxidados à temperatura de 450 °C por 120 minutos em atmosfera ambiente. Os filmes de Nb_2O_5 obtidos foram caracterizados por apresentar natureza monoclinica de baixa cristalinidade. Maiores tempos de deposição conduziram um aumento nos tamanhos dos aglomerados, comportamento compatível com o modelo de zonas morfológicas de Thornton. A espessura dos filmes alcançou valores máximos de 100 nm, para os filmes com maiores tempos de deposição de nióbio. A investigação das propriedades ópticas revelou alta transparência dos filmes, com transmitância média entre 60% e 95% na faixa de comprimento de onda de 500 a 800 nm. Verificou-se que os ângulos de contato aumentaram com maiores tempos de deposição de nióbio. Do ponto de vista elétrico, os filmes apresentaram comportamento característico de semicondutores tipo n, com resistividade elétrica diminuindo exponencialmente com o aumento da temperatura. Os filmes $\text{Ti}_5\text{Nb}_{0,5}$ e Ti_5Nb_1 , com valores de energia de ativação de 0,12 eV, apresentaram propriedades compatíveis com materiais NTC (Coeficiente de temperatura negativo). Esses filmes exibiram coeficientes α de $\sim 1,6$ %/K e parâmetro β próximo a 1392 K, tornando-os adequados para sensores térmicos, em aplicações de baixas temperaturas, e bolômetros. Filmes de Nb_2O_5 de baixa cristalinidade, obtidos com tempos relativamente rápidos de deposição, demonstraram um potencial tecnológico promissor para a fabricação de dispositivos avançados, como sensores térmicos eficientes do tipo NTC, materiais hidrofóbicos e com propriedades de transparência óptica.

Palavras-chave: Filmes finos. Óxido de nióbio. Nb_2O_5 . *Magnetron sputtering*. Termistor NTC. Bolômetro.

ABSTRACT

This thesis investigated the properties of niobium oxide (Nb_2O_5) thin films produced with variable deposition times using the plasma magnetron sputtering (PMS) technique. Brazil holds approximately 98% of the world's pyrochlore reserves, the primary niobium ore, establishing itself as the largest holder of this resource. Given this abundance, exploring new applications for its oxides has become increasingly relevant, particularly in areas such as electronic devices and thermal sensors. Niobium nanometallic films were deposited onto titanium metallic substrates obtained via plasma processing on glass slides. The Nb films were subsequently oxidized at 450 °C for 120 minutes under ambient atmosphere. The resulting Nb_2O_5 films exhibited a low-crystallinity monoclinic nature. Longer deposition times led to an increase in agglomerate sizes, consistent with Thornton's morphological zone model. The film thickness reached a maximum of 100 nm for samples with longer niobium deposition times. The investigation of optical properties revealed high film transparency, with an average transmittance ranging from 60% to 95% in the 500–800 nm wavelength range. Contact angle measurements showed an increase with longer niobium deposition times. From an electrical perspective, the films exhibited typical n-type semiconductor behavior, with electrical resistivity decreasing exponentially with increasing temperature. The $\text{Ti}_5\text{Nb}_{0.5}$ and Ti_5Nb_1 films, with activation energy values of 0.12 eV, demonstrated properties consistent with negative temperature coefficient (NTC) materials. These films exhibited α coefficients of approximately 1.6 %/K and a β parameter close to 1392 K, making them suitable for thermal sensor applications at low temperatures and bolometers. Low-crystallinity Nb_2O_5 films obtained with relatively short deposition times demonstrated promising technological potential for the fabrication of advanced devices, such as efficient NTC-type thermal sensors, hydrophobic materials, and optically transparent components.

Key-words: Thin films. Niobium oxide. Nb_2O_5 . Magnetron sputtering. NTC thermistor. Bolometer.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama de equilíbrio do sistema nióbio-oxigênio, destacando as diferentes fases formadas em função da composição química e da temperatura, evidenciando as transições de fase.16
- Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas das fases do óxido de nióbio. As esferas vermelhas correspondem aos átomos de nióbio, enquanto as esferas azuis representam os átomos de oxigênio. (a) Estrutura cristalina da fase TT-Nb₂O₅ e (b) Estrutura cristalina da fase T-Nb₂O₅.17
- Figura 3 - Diagrama ilustrativo dos processos de modificação superficial empregados para a produção e obtenção de filmes finos.19
- Figura 4 - Diagrama esquemático de um sistema de placas paralelas operando com corrente contínua, ilustrando a distribuição das luminosidades do plasma em diferentes regiões.20
- Figura 5 - Diagrama esquemático ilustrando o princípio do processo de magnetron sputtering. O esquema destaca a geração de plasma, a configuração do campo magnético criado por ímãs posicionados atrás do alvo, o confinamento de elétrons próximo ao cátodo e a ejeção do alvo em direção ao substrato para a deposição de filmes finos.25
- Figura 6 - Representação esquemática das etapas do crescimento de filmes finos. (a) Chegada de átomos no substrato; (b) União de átomos adsorvidos; (c) Formação de núcleos ou ilhas de átomos; (d) Crescimento das ilhas pela incorporação de átomos adicionais; (e) Coalescência das ilhas com junção das estruturas formadas; (f) Formação de um filme contínuo.27
- Figura 7 - Representação esquemática da microestrutura de filmes finos em função da variação da temperatura do substrato e da pressão do gás durante o processo de deposição.28
- Figura 8 - Representação esquemática da dependência da resistência elétrica com a temperatura em termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC).31
- Figura 9 - Gota em contato com a superfície35
- Figura 10 - Fluxograma representativo dos procedimentos experimentais para a deposição dos filmes finos.37

Figura 11 - Representação esquemática do sistema de plasma pulsado magnetron sputtering, destacando os principais componentes: alvo, a câmara de vácuo, a fonte de energia e as bombas de vácuo responsáveis pela manutenção da baixa pressão na câmara.	39
Figura 12 - Representação esquemática do sistema de medição de resistividade elétrica utilizando o método de quatro pontas. (a) Operando em uma faixa de temperatura de 30 °C a 100 °C; (b) Operando em uma faixa de temperatura de -100 °C a 30 °C.....	45
Figura 13 - Difratoograma de raios X (DRX) do substrato depositado com titânio metálico após tratamento térmico.	47
Figura 14 - Difratoogramas de raios X (DRX) dos filmes depositados com titânio e nióbio metálicos após o tratamento térmico. (a) Ti5Nb0,5; (b) Ti5Nb1; (c) Ti5Nb2,5; (d) Ti5Nb5; (e) Ti5Nb7,5; (f) Ti5Nb10.	48
Figura 15 - Espectros Raman das amostras de filmes finos. Os resultados incluem o espectro do filme de titânio metálico após o tratamento térmico e os espectros das amostras depositadas com titânio metálico e nióbio metálicos, submetidas ao tratamento térmico, com variação do tempo de deposição de nióbio.	50
Figura 16 - Gráfico representando os ângulos de contato medidos no substrato e nos filmes depositados.....	52
Figura 17 - Curvas de absorbância óptica das amostras analisadas. O gráfico apresenta resultados para a lâmina de microscopia, o filme de titânio metálico submetido a tratamento térmico e os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos após tratamento térmico.	53
Figura 18 - Curvas de transmitância óptica das amostras analisadas. O gráfico apresenta resultados para a lâmina de microscopia, o filme de titânio metálico submetido a tratamento térmico e os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos após tratamento térmico.	54
Figura 19 - Curvas de reflectância difusa das amostras analisadas, acompanhadas do bandgap óptico calculado. (a) Ti5, (b) Ti5Nb0,5, (c) Ti5Nb1, (d) Ti5Nb2,5, (e) Ti5Nb5, (f) Ti5Nb7,5 e (g) Ti5Nb10.....	56
Figura 20 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), destacando as características microestruturais dos filmes	

finos de óxido de titânio depositados com 5 minutos de deposição e submetidos a tratamento térmico.	57
Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), destacando as características microestruturais dos filmes finos. (a) Ti5Nb0,5; (b) Ti5Nb1; (c) Ti5Nb2,5; (d) Ti5Nb5; (e) Ti5Nb7,5; e (f) Ti5Nb10.	58
Figura 22 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), medindo a espessura dos filmes depositados. (a) Ti5Nb5; (b) Ti5Nb10.	60
Figura 23 - Imagem de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do filme Ti5Nb5.....	61
Figura 24 - Comparação das curvas de IxV para os filmes depositados, avaliados na temperatura de 50 °C.	62
Figura 25 - Curva corrente – tensão dos filmes em diferentes temperaturas. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5; (c) Ti5Nb1; (d) Ti5Nb5 e (e) Ti5Nb10.	64
Figura 26 - Curva corrente - Tensão do filme Ti5Nb0,5, nas temperaturas de 10°C e 20°C para ilustrar o salto na resistividade neste pequeno intervalo de temperatura.	66
Figura 27 - Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5 e (c) Ti5Nb1.	68
Figura 28 - Comportamento NTC dos filmes depositados. (a) Ti5Nb0,5 e (b) Ti5Nb1.	70
Figura 29 - Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5Nb5; (b) Ti5Nb10.	72
Figura 30 - Resistividade em função da temperatura do filme Ti5Nb5.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compilado dos tempos de deposição de filmes finos de óxido de nióbio reportados na literatura.	30
Tabela 2 - Parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes de titânio e nióbio metálico por meio da técnica de plasma pulsado magnetron sputtering.....	39
Tabela 3 - Denominação das amostras tratadas termicamente de acordo com as condições de deposição dos filmes de titânio e nióbio.	41
Tabela 4 - Resultados dos ângulos de contato medidos para a lâmina de microscopia e os filmes depositados com titânio e nióbio metálicos, após o tratamento térmico. A tabela apresenta os valores médios dos ângulos de contato, acompanhados de seus respectivos desvios padrão.	51
Tabela 5 - Valores do bandgap óptico das amostras analisadas. A tabela apresenta os resultados para o filme de titânio depositado e tratado termicamente, assim como para os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos submetidos a tratamento térmico, variando os tempos de deposição de nióbio.....	57
Tabela 6 - Resistividade elétrica dos filmes Ti5, Ti5Nb0,5; Ti5Nb1; Ti5Nb5 e Ti5Nb10, calculados em 50 °C.....	63
Tabela 7 - Resistividade elétrica dos filmes em função da temperatura.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B - Nb ₂ O ₅	Fase monoclinica
CA	Corrente alternada
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CC	Corrente contínua
CVD	Deposição química de vapor
DRX	Difração de raios X
Ea	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
FEG	Microscopia eletrônica de varredura
F(R)	Função de Kubelka-Munk
H - Nb ₂ O ₅	Fase monoclinica
IR	Região de ionização
M - Nb ₂ O ₅	Fase tetragonal
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
NTC	Coefficiente de temperatura negativo
PMS	<i>Plasma magnetron sputtering</i>
PVD	Deposição física de vapor
RF	Potência de radiofrequência
RTDs	Detecores de temperatura de resistência
T - Nb ₂ O ₅	Fase ortorrômbica
TCR; α	Parâmetro que define a sensibilidade térmica do material
TT - Nb ₂ O ₅	Fase monoclinica ou pseudo-hexagonal
β	Constante de material do termistor
ρ	Resistividade do material
ρ_{∞}	Resistividade a temperatura infinita
θ	Ângulo de contato
γ_{sv}	Tensão superficial sólido/gás
γ_{sl}	Tensão superficial sólido/líquido
γ_{lv}	Tensão superficial líquido/gás

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICO	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 ÓXIDO DE NIÓBIO	16
3.2 FILMES FINOS	18
3.2.1 Técnicas de deposição de filmes finos	18
3.2.1.1 Conceitos Fundamentais de Plasma	19
3.2.1.2 <i>Sputtering</i>	22
3.2.1.2.1 <i>Magnetron sputtering</i>	24
3.2.2 Estrutura do filme depositado	26
3.2.3 Filmes finos de óxido de nióbio	29
3.3 SENSORES DE TEMPERATURA BASEADOS EM PROPRIEDADES RESISTIVAS	31
3.4 ÂNGULO DE MOLHAMENTO	35
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1 MATERIAIS	37
4.2 SISTEMA DE PLASMA <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	38
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
4.3.1 Deposição de titânio metálico	40
4.3.2 Deposição de nióbio metálico	40
4.3.3 Tratamento térmico	41
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	42
4.4.1 Difração de raios X (DRX)	42
4.4.2 Espectroscopia Raman	42
4.4.3 Ângulo de contato	42
4.4.4 Microscopia eletrônica – FEG/EDS	43
4.4.5 Espectroscopia eletrônica na região UV-Visível	43
4.4.6 Caracterização da resistividade – Ensaio quatro pontas	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Difração de raios X	47

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN -----	49
5.3 ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO -----	51
5.4 ESPECTROSCOPIA DO UV-VIS-----	53
5.5 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA – FEG -----	57
5.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA -----	61
6 CONCLUSÕES -----	76
REFERÊNCIAS -----	78

1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se como o maior detentor de reservas de nióbio no mundo, possuindo cerca de 98% das reservas de pirocloro, o principal minério de nióbio. Essas reservas estão concentradas em localidades como Araxá e Tapira, em Minas Gerais, Catalão e Ouvidor, em Goiás, além de São Gabriel da Cachoeira, no Amazonas [1]. Essa abundância coloca o Brasil em uma posição estratégica no mercado internacional, ao mesmo tempo que evidencia a necessidade de investir em pesquisa e desenvolvimento científico e tecnológico para agregar valor a este recurso.

Entre as diversas formas de aproveitamento do nióbio, seus óxidos destacam-se por suas propriedades únicas e versatilidade em aplicações tecnológicas [2-7]. Dentre essas, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é a forma mais termodinamicamente estável [4,5,8]. O Nb_2O_5 é um semicondutor do tipo “n” com *bandgap* largo (3,1 a 4,0 eV) [5,9-11] e apresenta propriedades como resistência à corrosão, boa estabilidade química e térmica, além da biocompatibilidade [3,12-16].

A crescente demanda por materiais avançados para dispositivos eletrônicos e sensores térmicos reforça a necessidade de técnicas de deposição de filmes com propriedades controladas e de reprodutibilidade. Dentre essas, os processos que utilizam plasma destacam-se por sua eficiência na deposição de óxidos de nióbio. Os filmes finos de óxido de nióbio apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas, uma vez que suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas em função das condições de deposição [17-19]. Dentre as diversas técnicas de deposição, a técnica de *plasma magnetron sputtering* tem sido amplamente utilizada para a produção desses filmes [14,17,20-24].

A versatilidade dos filmes finos de óxido de nióbio e suas propriedades semicondutoras ampliam suas possibilidades de aplicações em dispositivos eletrônicos e sensores, bem como o uso em sensores térmicos, fundamentais para o monitoramento e controle de temperatura em contextos industriais, médicos e domésticos. Para atender a essas necessidades, os principais tipos de sensores incluem termopares, detectores de temperatura de resistência (RTDs), sensores de circuito integrado (IC) e termistores [25].

Entre esses dispositivos, os termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC) são particularmente relevantes devido à sua alta sensibilidade e à característica de redução exponencial da resistência elétrica com o aumento da

temperatura [26-28]. Por essas propriedades, os termistores cerâmicos NTC ocupam uma posição de destaque no mercado, oferecendo precisão e custo competitivo [25]. Além disso, os bolômetros, dispositivos que detectam variações de temperatura causadas pela absorção de radiação eletromagnética, convertendo-as em alterações de resistência elétrica, também desempenham um papel importante entre os sensores térmicos [29-34].

Materiais semicondutores como o Nb_2O_5 apresentam propriedades interessantes quando explorados em escala nanométrica, onde o controle sobre características como tamanho e morfologia das nanoestruturas permitem ajustar propriedades eletrônicas, térmicas e estruturais [35].

Neste estudo, o nióbio utilizado na produção dos filmes finos foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), uma das principais empresas brasileiras responsáveis pela exploração e processamento desse recurso no país.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver filmes finos de óxido de nióbio por meio da técnica de *plasma magnetron sputtering*, com tempos reduzidos de deposição, com o intuito de investigar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas desses filmes.

2.2 ESPECÍFICO

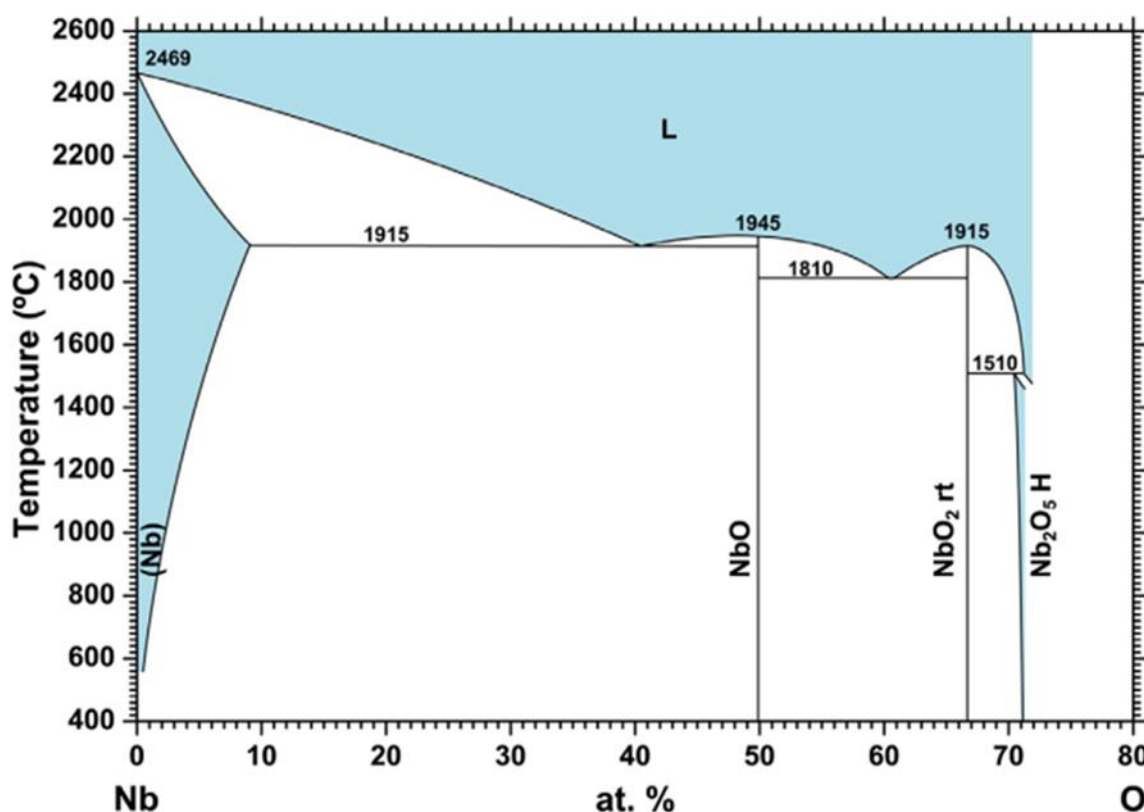
- a) Depositar filmes finos de óxido de nióbio utilizando a técnica de *magnetron sputtering*, variando o tempo de deposição de nióbio;
- b) Investigar a estrutura cristalina e a morfologia superficial, utilizando técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (FEG);
- c) Avaliar a absorvância, a transmitância e o *bandgap* óptico por meio de espectroscopia UV-Vis, correlacionando os resultados com a estrutura e tempo de deposição;
- d) Investigar a molhabilidade das superfícies por meio de medidas de ângulo de contato, correlacionando-a com a estrutura, morfologia e condições de deposição;
- e) Analisar as propriedades elétricas, avaliando a resistividade em função da temperatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÓXIDO DE NIÓBIO

Devido à alta reatividade com o oxigênio, o nióbio é amplamente encontrado na forma de óxido [3,36]. O diagrama de equilíbrio binário entre nióbio e oxigênio é representado na Figura 1, destacando as diferentes fases que podem ocorrer em função da composição e temperatura [36].

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio do sistema nióbio-oxigênio, destacando as diferentes fases formadas em função da composição química e da temperatura, evidenciando as transições de fase.



Fonte: Adaptado de NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical Properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37. 2016 [37].

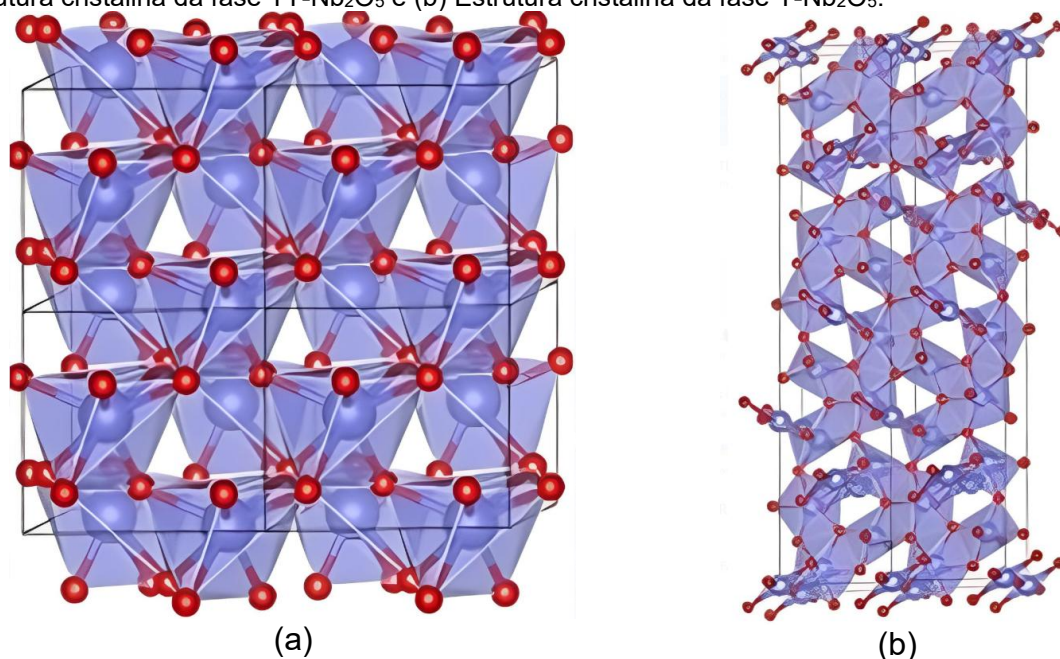
O diagrama binário nióbio-oxigênio apresenta três óxidos estáveis: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ [13,36,38]. Esses óxidos correspondem a diferentes estados de oxidação do nióbio, sendo +2 para o monóxido de nióbio (NbO), +4 para o dióxido de nióbio (NbO₂) e +5 para o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) [3,5,8]. Dentre eles, o Nb₂O₅ destaca-se por ser a forma mais abundante e termodinamicamente estável [4,5,8].

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um semicondutor do tipo “n”, que exibe um *bandgap* largo, variando de 3,1 a 4,0 eV [5,9-11]. É um sólido branco, estável ao ar e

insolúvel em água [9,10], conferindo-lhe propriedades fotoelétricas e fotocatalíticas, além de alta permissividade, índice de refração elevado (aproximadamente 2,55 em um comprimento de onda de 400 nm), transparência na região UV-Vis, resistência à corrosão em ambientes ácidos e básicos, boa estabilidade química e térmica, e biocompatibilidade [3,12-16].

As fases do nióbio geralmente são determinadas pela disposição dos grupos octaédricos de NbO_6 , que formam diferentes arranjos [5,8,39,40]. O Nb_2O_5 apresenta alta complexidade estrutural devido ao seu polimorfismo característico, exibindo várias fases cristalinas. Entre as mais comuns, destacam-se as fases H (monoclínica), B (monoclínica) [41], M (tetragonal) [42], T (ortorrômbica) [43] e TT (monoclínica ou pseudo-hexagonal) [44-46]. A formação dessas fases depende das técnicas de preparação e condições de processamento [5,8,12,13,40]. A Figura 2 abaixo demonstra um esquemático das estruturas cristalinas TT e T do pentóxido de nióbio.

Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas das fases do óxido de nióbio. As esferas vermelhas correspondem aos átomos de nióbio, enquanto as esferas azuis representam os átomos de oxigênio. (a) Estrutura cristalina da fase TT- Nb_2O_5 e (b) Estrutura cristalina da fase T- Nb_2O_5 .



Fonte: Adaptado de YI, T.F.; SARI, H.M.K.; LI, X.; WANG, F.; ZHU, Y.R.; HU, J.; ZHANG, J.; LI, X. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 85. 2021 [47].

De acordo com a literatura, a estabilidade das fases cristalinas do Nb_2O_5 varia significativamente com a temperatura. A fase TT- Nb_2O_5 é estabilizada em temperaturas na faixa de 300 a 550 °C, enquanto a fase T- Nb_2O_5 predomina entre

650 e 800 °C. Já a fase H-Nb₂O₅ torna-se estável em temperaturas superiores a 1000 °C [5,48,49].

A polimorfia do Nb₂O₅ influencia diretamente suas propriedades físicas. Essa variabilidade estrutural confere ao Nb₂O₅ uma versatilidade significativa em diversas aplicações, como em sensores de gás [50,51] dispositivos eletrocromicos [7,52-55], catalisadores [56,57], dispositivos eletrônicos [58], dispositivos ópticos [12,59] e em aplicações biomédicas [60].

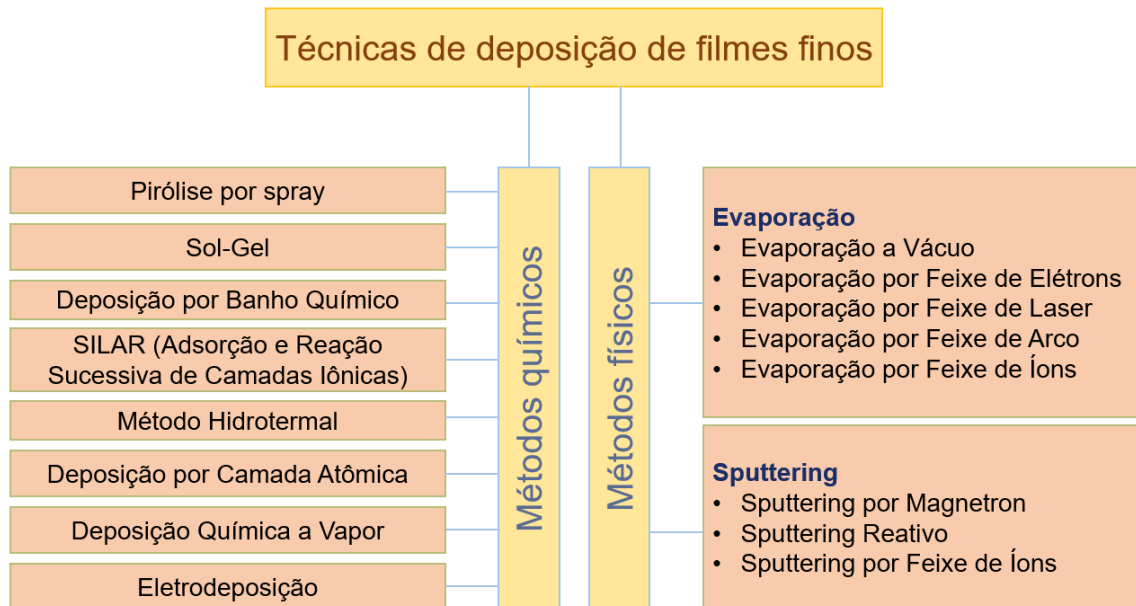
3.2 FILMES FINOS

3.2.1 Técnicas de deposição de filmes finos

Os filmes finos são materiais com espessura reduzida, que pode variar de nanômetros até micrômetros, caracterizados por uma elevada razão entre área superficial e volume. Essa configuração confere a esses materiais propriedades únicas, permitindo aprimoramentos significativos nas superfícies revestidas, entre eles destacam-se o aumento da dureza superficial, resistência à abrasão, ao desgaste mecânico, à corrosão, além de maior estabilidade térmica e química. Essas características tornam os filmes finos amplamente aplicáveis em diversas áreas [17-19].

A deposição de filmes finos é um processo versátil e amplamente utilizado para a modificação de superfícies, permitindo a produção de materiais com propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e químicas controladas [61]. Este processo pode ser realizado por meio de diversas técnicas, que se destacam por sua versatilidade e ampla aplicação [5,61-63]. Essas técnicas são geralmente classificadas em duas grandes categorias: métodos físicos e métodos químicos. Dentre as principais técnicas, destacam-se o processamento por sol-gel [54,58,64-67], *sputtering* [2,3,6,8,14-17,20-22,39,67-94], deposição química de vapor (CVD) [95,96], evaporação [97], entre outras. A classificação dessas técnicas é apresentada na Figura 3 abaixo, e a escolha do método mais adequado depende dos requisitos específicos de cada aplicação pretendida [23]:

Figura 3 - Diagrama ilustrativo dos processos de modificação superficial empregados para a produção e obtenção de filmes finos.



Fonte: Adaptado de PEDANEKAR, T.S.; SHAIKH, S.K.; RAJPURE, K.Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 8, p. 931-952. 2020 [67].

Os processos de deposição por métodos físicos podem ser classificados em duas categorias principais: evaporação [97] e *sputtering* [67]. Estes processos envolvem a formação de um vapor condensável por meio de mecanismos físicos, seguido pela deposição desse material como um revestimento ou filme fino sobre um substrato [98,99].

O *sputtering* é um método amplamente empregado para depositar filmes finos em diversos setores, como microeletrônica, óptica e revestimentos [2,3,6,8,14-17,20-22,39,67-94].

3.2.1.1 Conceitos Fundamentais de Plasma

O termo plasma é comumente utilizado para descrever o quarto estado da matéria. Com o avanço nas pesquisas, a tecnologia de plasma tornou-se uma ferramenta versátil para a deposição de filmes finos em uma variedade de setores, incluindo microeletrônica, indústrias automotivas, aeroespaciais e biomedicina [99-104].

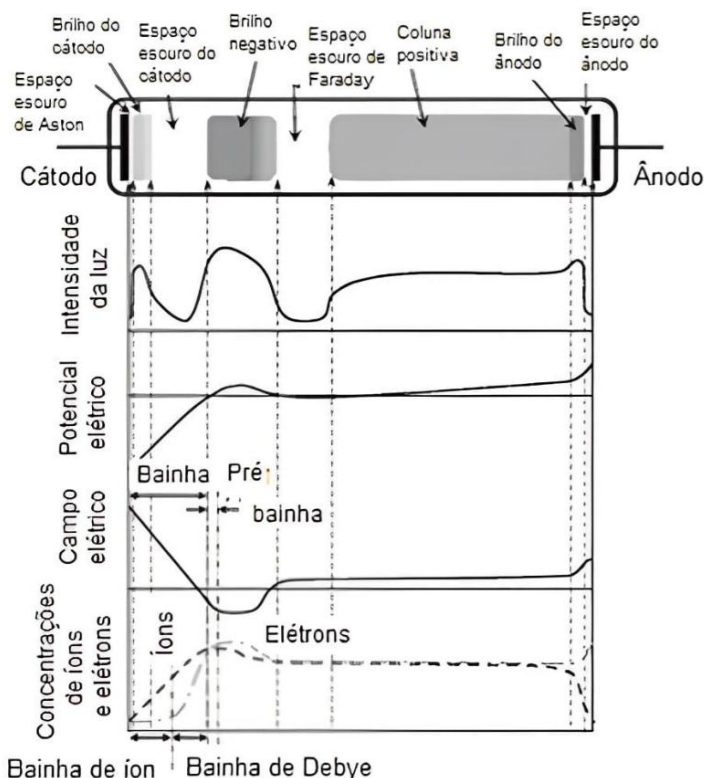
A deposição de filmes finos via plasma geralmente envolve a exposição direta de substratos ao plasma, o que pode levar à formação de um filme na superfície modificada ou processo do tipo *etching*, em que as espécies presentes

no plasma bombardeiam a superfície do substrato, promovendo a retirada com posterior deposição do material [104].

As fontes de plasma são essenciais para a geração e controle eficiente do plasma. A energia fornecida aos elétrons é de fundamental importância para a ionização de átomos ou moléculas, e essa energia pode variar de acordo com as diferentes fontes de plasma disponíveis, tais como corrente contínua (CC), corrente contínua pulsada, corrente alternada (CA), potência de radiofrequência (RF) entre outras [99,105,106].

A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático da estrutura de um sistema de placas paralelas de CC, destacando a correlação entre as luminosidades do plasma em regiões distintas, as características elétricas e os eventos de colisão de partículas associados a cada uma delas [107].

Figura 4 - Diagrama esquemático de um sistema de placas paralelas operando com corrente contínua, ilustrando a distribuição das luminosidades do plasma em diferentes regiões.



Fonte: Adaptado de MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174 – 198. 2015 [107].

Em sistemas de eletrodos de placas paralelas, o campo elétrico gerado pela tensão aplicada entre o cátodo e o ânodo não é uniforme, apresentando maior intensidade próximo ao cátodo e menor intensidade próximo ao ânodo [107].

A primeira região, conhecida como espaço escuro de Aston, é uma região estreita localizada em frente ao cátodo, caracterizada por um campo elétrico intenso. Nesta região, coexistem elétrons de baixa energia e íons positivos de alta energia, que se movem em direções opostas. O espaço escuro de Aston é geralmente observado em descargas com gases nobres [98,99,104,105].

À direita do espaço escuro de Aston, encontra-se o brilho do cátodo, uma camada luminosa que envolve e adere ao cátodo. Essa região surge devido à energia suficiente adquirida pelos elétrons, a partir do campo elétrico, para excitar os átomos do gás neutro por meio de colisões. O principal mecanismo responsável pela emissão de luz nessa região é a desexcitação de íons positivos por meio da neutralização [98,99,104,105].

O espaço escuro do cátodo é uma região localizada após o brilho do cátodo. Caracteriza-se por apresentar um campo elétrico moderado, uma carga predominantemente positiva e uma densidade relativamente alta, composta principalmente por íons. Em uma descarga cintilante de corrente contínua, a maior parte da tensão aplicada concentra-se nesse espaço escuro do cátodo, o que resulta em um bombardeio iônico, cuja energia é aproximadamente equivalente à tensão aplicada. Esse campo elétrico resultante é responsável por acelerar os íons em direção ao cátodo, onde ocorrem as colisões subsequentes [98,99,104,105].

A região seguinte na descarga é conhecida como brilho negativo, caracterizada como a parte mais luminosa do processo. Apesar de apresentar uma transição abrupta e bem definida com o espaço escuro do cátodo, possui transições mais difusas na interface com o espaço escuro de Faraday. No centro desta região, a luminosidade atinge seu máximo, impulsionada por elétrons que possuem alta probabilidade de interações de excitação. Essas interações, junto com as colisões elásticas e processos de ionização, resultam em perdas significativas de energia dos elétrons, promovendo uma dispersão em sua distribuição de energia. Como consequência, há uma alta densidade de partículas carregadas positivas e negativas, o que contribui para uma gradativa redução da luminosidade na extremidade da região. Nesse ponto, muitos elétrons perdem parte de sua energia, reduzindo a eficiência dos processos de ionização e excitação, dando início à próxima região do sistema [99,104].

Durante o processo de *sputtering*, o substrato é geralmente posicionado dentro do brilho negativo, antes do espaço escuro de Faraday. Como resultado, tanto

o espaço escuro de Faraday quanto a coluna positiva normalmente não são observados [99].

Fontes de corrente contínua proporcionam controle preciso sobre a densidade de elétrons e garantem uma distribuição uniforme do plasma. Isso ocorre devido à natureza mais estável da corrente, que reduz a probabilidade de rupturas no campo elétrico [108].

A operação de fontes de corrente contínua envolve a aplicação de uma tensão suficientemente alta entre eletrodos de metal imersos em um gás de baixa pressão. Esse processo inicia uma descarga, resultando na decomposição do gás. Nos gases, o processo se inicia quando um elétron próximo ao cátodo é acelerado em direção ao ânodo pelo campo elétrico aplicado. Após ganhar energia suficiente, o elétron colide com um átomo de gás neutro, convertendo-o em um íon carregado positivamente. Durante esse processo de ionização de impacto, ocorre a conservação de carga, o que implica na liberação de dois elétrons [95,99].



Em condições de baixa pressão, ocorrem poucas colisões entre elétrons e íons, resultando em um rendimento muito baixo de elétrons secundários, o que é insuficiente para sustentar a ionização na descarga. Por outro lado, em altas pressões, as colisões tornam-se frequentes, porém os elétrons não adquirem energia suficiente para ionizar os átomos de gás, levando à extinção da descarga. Assim, nos extremos de baixa e alta pressão, as taxas de geração de íons são baixas e são necessárias altas tensões para manter a descarga. No entanto, em uma faixa intermediária, a descarga se torna autossustentável. Isso significa que, para cada elétron no cátodo, os elétrons alcançam o ânodo, e o efeito líquido das colisões é a produção de um novo elétron no cátodo [99,109,110].

3.2.1.2 *Sputtering*

Entre as diversas técnicas de deposição de filmes finos, o processo de *sputtering* destaca-se como um método que utiliza plasma para a modificação das superfícies [94]. A deposição por *sputtering* é uma técnica de deposição física de

vapor (PVD), utilizada como um método confiável e eficaz para a produção de filmes finos [12,17,98].

Sputtering é um fenômeno no qual partículas energéticas de plasma ou gás colidem com a superfície de um sólido, desprendendo pequenas partículas desse material. Isso ocorre por meio do bombardeamento da superfície do material a ser depositado (alvo de *sputtering*) com íons energéticos. Os átomos ejetados atravessam um ambiente de pressão reduzida e se depositam atomisticamente em um substrato, formando um filme fino. A deposição por *sputtering* é geralmente realizada sob condições de alto vácuo para alcançar o nível desejado de pureza no filme depositado [5,17,98,99,111]. O processo ocorre quando a espécie incidente possui energia maior ou igual à energia de ligação do átomo da superfície [111].

O método é reconhecido por suas vantagens, como a alta taxa de deposição, formação de filmes com alta densidade, tamanho de grão reduzido, homogeneidade, boa aderência ao substrato e reprodutibilidade, pureza e uniformidade na espessura, mesmo em substratos com grandes áreas. Além disso, a aplicação uniforme de diversas substâncias, incluindo metais, ligas, óxidos e nitretos [12,17,98].

Após evacuação da câmara, um gás de trabalho, geralmente argônio, é introduzido para iniciar uma descarga elétrica visível entre os eletrodos. Essa descarga gera íons positivos que colidem com o cátodo, ejetando átomos do metal alvo que se depositam no substrato. Durante o processo, outras partículas e radiações, como elétrons secundários, gases dessorvidos, íons negativos, raios X e fótons, são emitidos do alvo, contribuindo para o crescimento do filme no substrato [99].

O processo de *sputtering* permite a inclusão de gases reativos na câmara durante a deposição. Esses gases podem reagir com os átomos ejetados para formar compostos específicos, que são então depositados como um filme composto [98].

A deposição por *sputtering* é utilizada com diversos tipos de processos, incluindo: *magnetron*, reativo e por feixe de íons (*ion beam*) [5,17,67]. Entretanto, a abordagem mais popular para o crescimento de filmes finos por meio do processo de deposição por *sputtering* é por meio de uma fonte de *magnetron* [5]. No presente trabalho, será abordado exclusivamente a técnica de deposição por *magnetron sputtering*, que é a metodologia empregada no laboratório de plasma utilizado para a deposição dos filmes finos.

3.2.1.2.1 *Magnetron sputtering*

Nos processos de deposição por *sputtering*, uma parte significativa da energia é dissipada devido à distribuição uniforme do plasma por toda a câmara, o que resulta em baixa eficiência. Com o objetivo de otimizar e aumentar a eficiência desse método, foi desenvolvida, na década de 1970, a técnica de *magnetron sputtering* [20,108, 112-114]. Atualmente, essa técnica é utilizada tanto na deposição de filmes finos quanto no tratamento de superfícies [98], devido a diversas vantagens, como a alta taxa de deposição, baixo custo operacional, com excelente reprodutibilidade e capacidade de produção de filmes de alta pureza e uniformes em grandes áreas [74,114-117].

Os filmes finos obtidos por meio da técnica de *magnetron sputtering* têm demonstrado aplicabilidade em diversos setores, incluindo nas áreas de manufatura, eletrônicos, dispositivos semicondutores, transistores transparentes de filme fino, detectores fotoelétricos, revestimentos ópticos, células solares, aeroespacial, e áreas biomédicas [14,17,20-24].

A técnica baseia-se no princípio de aplicar um campo magnético a um alvo de *sputtering*, em que os elétrons energéticos são aprisionados/confinados próximos ao cátodo. Esses elétrons confinados ionizam o gás neutro, formando um plasma de alta densidade na região próxima à superfície do cátodo (alvo). Os íons gerados por esses elétrons são acelerados em direção à superfície do alvo com alta energia. O bombardeio de íons não somente expelle o material do alvo, mas também gera elétrons secundários, os quais são responsáveis por manter a descarga, garantindo a continuidade e a eficiência do processo [68,108,112,118].

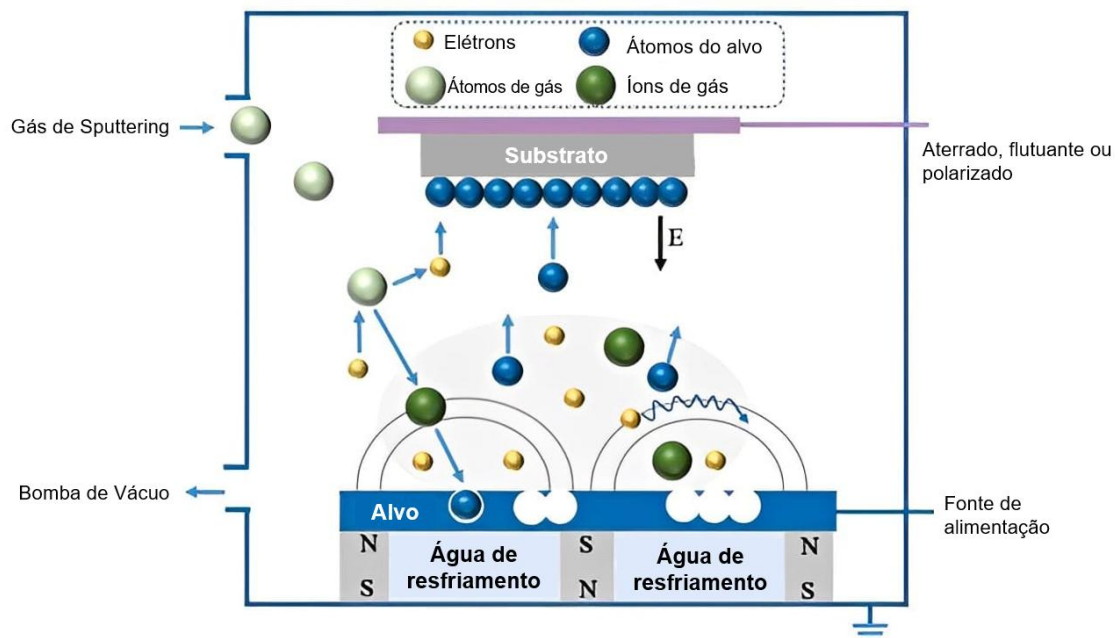
A operação de uma fonte de *magnetron* é fundamentada no fato de que os elétrons primários e secundários ficam aprisionados em uma região próxima ao cátodo, criando uma “pista de corrida” contínua. Essa configuração aumenta significativamente a probabilidade de colisões ionizantes com átomos de gás, o que, por sua vez, aumenta a eficiência de ionização. O aumento da eficiência de ionização resulta diretamente em uma maior densidade de corrente de íons no alvo, o que é proporcional à taxa de erosão do alvo [114].

A ionização no processo de *magnetron sputtering* ocorre predominantemente em uma região conhecida como região de ionização (IR), situada próxima ao alvo. Nessa região, os elétrons seguem trajetórias em espiral devido à restrição imposta pelos efeitos combinados do campo elétrico e do campo magnético [114,87]. O

confinamento dos elétrons pelo campo magnético impede o bombardeamento direto do substrato, resultando em um aquecimento relativamente baixo do substrato [98,87], garantindo uma deposição mais eficiente e controlada do material no substrato. Essas melhorias não apenas aumentam as taxas de *sputtering*, mas também impactam diretamente nas propriedades dos filmes finos depositados [68,118].

O diagrama esquemático do princípio do processo de *magnetron sputtering* é apresentado na Figura 5, abaixo.

Figura 5 - Diagrama esquemático ilustrando o princípio do processo de *magnetron sputtering*. O esquema destaca a geração de plasma, a configuração do campo magnético criado por ímãs posicionados atrás do alvo, o confinamento de elétrons próximo ao cátodo e a ejeção do alvo em direção ao substrato para a deposição de filmes finos.



Fonte: Adaptado de PAN, Y.; WANG, J.; LU, Z.; WANG, R.; ZU, Z. A review on the application of magnetron sputtering technologies for solid oxide fuel cell in reduction of the operating temperature. *International Journal of Hydrigen Energy*, v. 50, p. 1179-1193. 2024 [23].

O equipamento típico utilizado inclui um sistema de bombeamento a vácuo, uma câmara de vácuo, um sistema de resfriamento por água, um sistema de fornecimento de gás, uma fonte de energia, o substrato e o alvo. O alvo, que é a fonte do material formador do filme, e o substrato, que forma o filme com o material do alvo, são os componentes principais do processo. Uma tensão é aplicada entre o cátodo (alvo) e o ânodo, que pode ser um eletrodo separado ou as paredes aterradas da câmara de vácuo, criando um campo elétrico [98]. O cátodo normalmente está conectado a uma fonte de alimentação negativa (por exemplo, CC ou RF) e o substrato posicionado em um suporte [119]. Ímãs permanentes ou eletroímãs são

posicionados próximos ao alvo para gerar um campo magnético, cujas linhas de fluxo desse campo se arqueiam sobre a superfície do alvo [88]. A principal característica desse sistema é que as linhas do campo magnético formam uma estrutura em forma de túnel na região próxima à superfície do alvo [114].

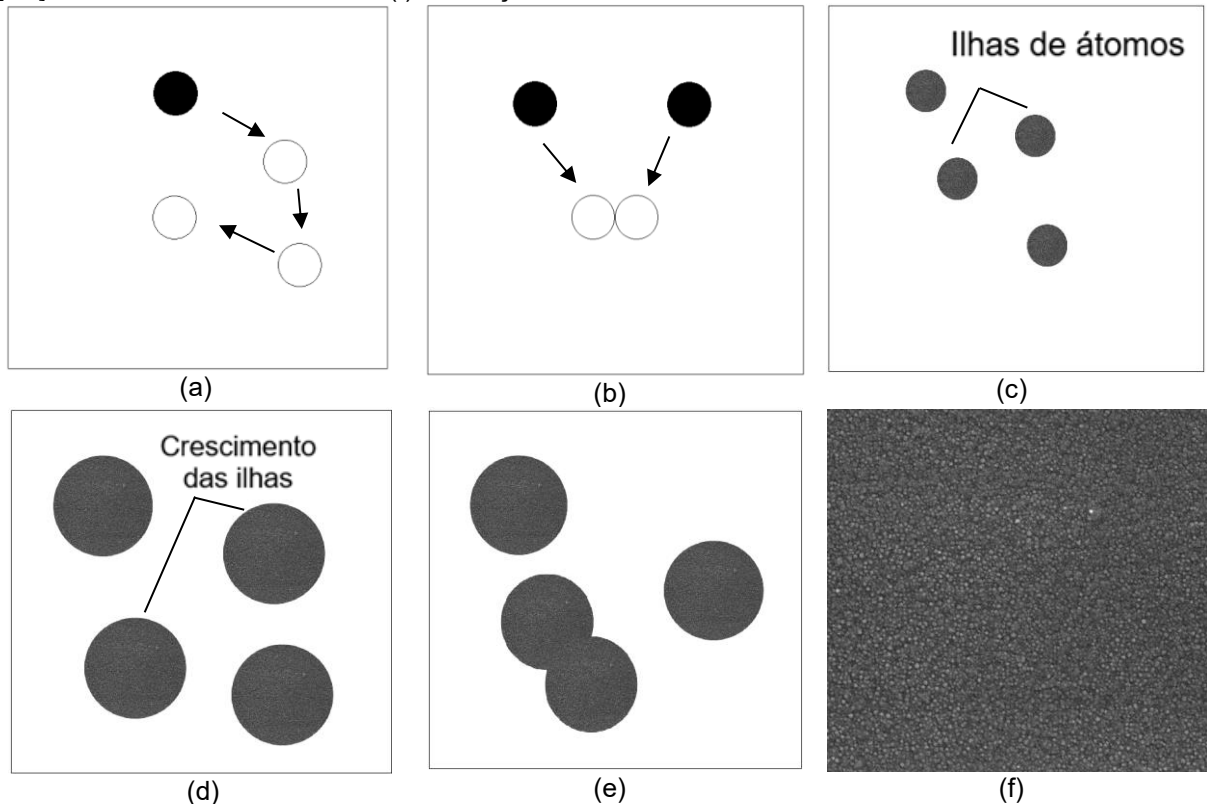
3.2.2 Estrutura do filme depositado

A estrutura de um filme fino depositado é uma variável importante na determinação das suas propriedades mecânicas, microestruturais, ópticas e elétricas. Nesse contexto, variáveis como a composição do alvo, a fonte de energia utilizada, o tipo de gás inserido durante o processo, a temperatura do substrato, a pressão do ambiente de deposição e a geometria da câmara de crescimento influenciam diretamente as condições de crescimento do filme [20,99,71,72,120].

As estruturas dos grãos formam-se pela cristalização de átomos que emergem de múltiplos centros de crescimento, resultando em uma configuração ordenada e estável [99]. Esse processo de formação é influenciado pelas interações heterogêneas que ocorrem durante a deposição de filmes finos. Essas interações incluem o bombardeamento por partículas energéticas, a emissão de elétrons secundários e colisões entre átomos neutros. Quando íons e elétrons provenientes do plasma atingem a superfície, podem se recombinar ou desencadear reações químicas com gases adsorvidos, promovendo a deposição de material. Dessa forma, a formação dos grãos cristalinos é impactada tanto por reações químicas induzidas na superfície quanto pela acumulação das partículas incidentes, resultando em uma estrutura final que reflete a combinação desses processos [105].

A formação dos filmes está ilustrada esquematicamente na Figura 6, abaixo [121]. O processo inicia-se com a chegada de átomos individuais à superfície do substrato, seguidos pela interação entre os átomos, que resulta na formação de pequenos núcleos ou aglomerados de material. Esses núcleos crescem de forma tridimensional, configurando-se inicialmente como ilhas, representadas bidimensionalmente na Figura 6(c). À medida que o processo avança, as ilhas continuam a se expandir devido à deposição e interação de novos átomos, enquanto o coalescimento das estruturas contribui para o surgimento de aglomerados maiores. O estágio final do processo é caracterizado pela união dessas estruturas, formando um filme contínuo [122].

Figura 6 - Representação esquemática das etapas do crescimento de filmes finos. (a) Chegada de átomos no substrato; (b) União de átomos adsorvidos; (c) Formação de núcleos ou ilhas de átomos; (d) Crescimento das ilhas pela incorporação de átomos adicionais; (e) Coalescência das ilhas com junção das estruturas formadas; (f) Formação de um filme contínuo.



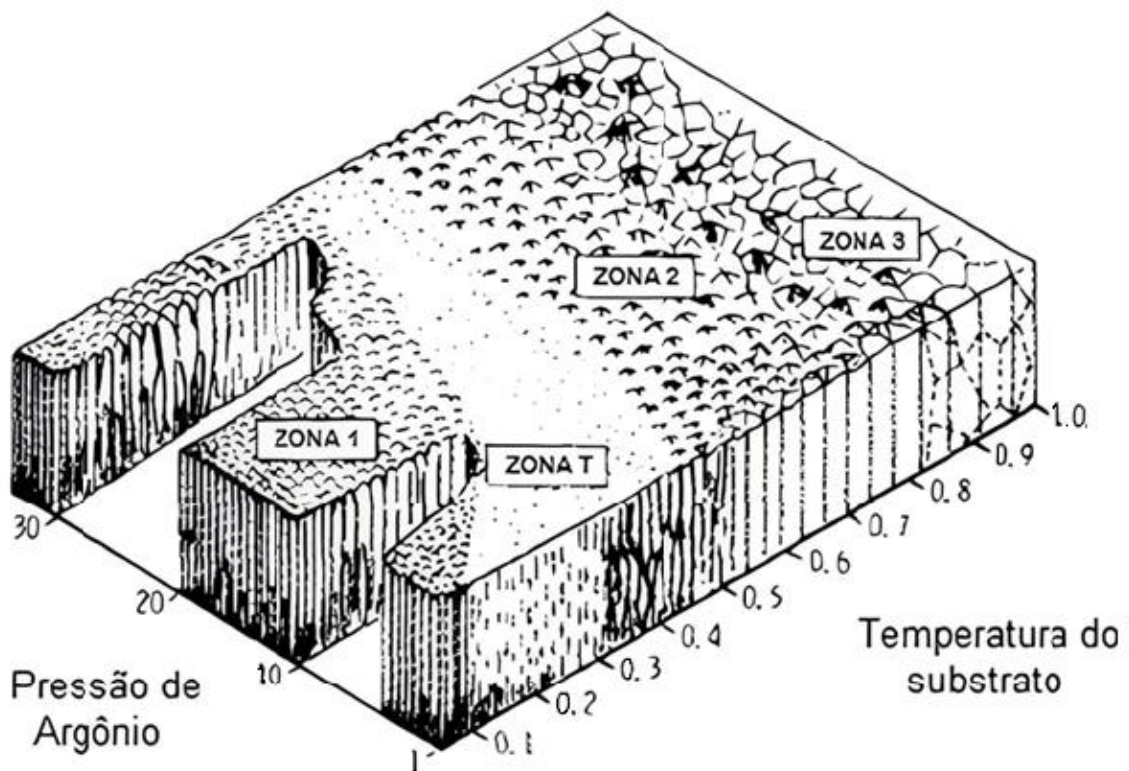
Fonte: A autora.

Thornton e Hoffman (1989) desenvolveram um modelo conhecido como modelo de estrutura-zona (SZM), para descrever a influência das variáveis de deposição nas características estruturais de filmes metálicos depositados por *sputtering*. Baseado em análises das morfologias de filmes obtidos pela técnica *magnetron sputtering* de metais como Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Al, o modelo identifica uma distribuição característica de zonas microestruturais distintas [99,74,123].

Essas zonas, denominadas Zonas 1, T, 2 e 3, representam diferentes configurações microestruturais que se formam em resposta às condições de deposição, conforme esquematizado na Figura 7. Na Zona 1, observa-se uma combinação de regiões amorfas e cristalinas, resultantes do efeito de sombra predominante sobre a difusão limitada dos átomos adsorvidos. Essa zona é caracterizada por uma microestrutura de cristais cônicos com a presença de poros entre os contornos de grãos. Na Zona 2, o crescimento das estruturas é influenciado pela difusão de superfície, resultando em uma microestrutura composta por grãos colunares, separados por contornos intercristalinos. À medida que a temperatura do

substrato aumenta, os processos de difusão, tanto em contornos de grãos quanto na rede cristalina, tornam-se dominantes, promovendo a formação de grãos recristalizados equiaxiais, típicos da Zona 3. Entre as Zonas 1 e 2, localiza-se a Zona T, uma região de transição marcada pela presença de uma matriz densa de grãos fibrosos mal definidos [99,123].

Figura 7 - Representação esquemática da microestrutura de filmes finos em função da variação da temperatura do substrato e da pressão do gás durante o processo de deposição.



Fonte: Adaptado de THORNTON, J.A.; HOFFMAN, D.W. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, v. 171, p. 5-31. 1989 [123].

A pressão do gás é uma variável que influencia significativamente a microestrutura do filme, atuando por meio de mecanismos indiretos. Quando a pressão do gás é reduzida, ocorre um aumento do bombardeamento de partículas energéticas sobre o substrato durante o processo de deposição, o que favorece a formação de filmes densos e compactos. Em contrapartida, um aumento da pressão do gás resulta na diminuição da mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície do filme, podendo levar à formação de filmes menos densos [99,123].

3.2.3 Filmes finos de óxido de nióbio

Filmes finos de óxidos metálicos estão cada vez mais presentes em aplicações ópticas e microeletrônicas [124]. Dentre esses materiais, os filmes finos de óxido de nióbio podem ser produzidos por diferentes técnicas de deposição, incluindo oxidação térmica [62], *sputtering* assistido por feixe de íons [63], transporte químico em fase de vapor [96], sol-gel [54,58], deposição química de vapor [3,6,14-16,22,91,125], etc.

Filmes finos de Nb_2O_5 apresentam propriedades físicas muito importantes, como uma alta constante dielétrica ($\epsilon' = 27$), que o torna adequado para aplicação em capacitores de estado sólido [124]. Além disso, destacam-se pela estabilidade química e resistência à corrosão em meios ácidos e básicos, características que ampliam seu uso em dispositivos eletrocromáticos [52-55]. Sua versatilidade possibilita aplicações em janelas inteligentes [16], células solares [126,127] e sensores químicos [128].

As propriedades ópticas dos filmes de Nb_2O_5 também são altamente desejáveis. Estes materiais possuem estabilidade ao ar e à água, resistência a ácidos e bases, elevado índice de refração ($n = 2,4$ a 550 nm), baixa absorção óptica e alta transparência na região UV-VIS-NIR [8,14,124].

As propriedades dos filmes de Nb_2O_5 são altamente dependentes das condições de deposição e do método de processamento utilizado [3,5,16,91,129]. No caso da deposição por *magnetron sputtering*, a formação contínua de filmes de Nb_2O_5 ocorre na presença adequada de oxigênio, sendo a formação de outros óxidos limitada. Além disso, variáveis como pressão e temperatura influenciam diretamente a formação das fases cristalinas, sendo estas determinadas pelo método de deposição e, pelo substrato no qual são depositados [2,39].

A resistividade elétrica dos filmes finos também é influenciada por parâmetros microestruturais, como contornos de grão, defeitos morfológicos e a presença de impurezas, destacando a importância do controle das condições de deposição para obtenção das propriedades desejadas [86,130].

A estrutura cristalina dos filmes de Nb_2O_5 foram relatadas na literatura com diversas fases, como TT (monoclínica ou pseudo-hexagonal), T (ortorrômbica), B (monoclínica), M (tetragonal), H (monoclínica), N (monoclínica), P (tetragonal) e R (monoclínica), que podem ser formadas de acordo com as condições de deposição e tratamento térmico [41-46,49,131,132].

Geralmente, o NbO amorfo é obtido em baixas temperaturas de deposição, cristalizando-se nas fases TT ou T a uma temperatura de 500°C. A fase M tetragonal surge em torno de 800°C, enquanto a fase H, termodinamicamente mais estável, se forma em temperaturas superiores a 1000°C. As fases TT e M-Nb₂O₅, por outro lado, são frequentemente metaestáveis [5].

A fase TT-Nb₂O₅, frequentemente descrita como uma forma menos cristalina da fase T-Nb₂O₅, é estabilizada por impurezas, como grupos OH⁻, Cl⁻, ou pela presença de vacâncias [49,132,133]. Uma característica distinta dessa fase é a presença de bipirâmides pentagonais e hexagonais (NbO₇ e NbO₈), juntamente com octaedros distorcidos (NbO₆) [17]. Quando submetida a aquecimento contínuo, a fase TT transforma-se em uma estrutura ortorrômbica, conhecida como fase T-Nb₂O₅ [8,12,13,48,49,69].

A Tabela 1 apresenta um compilado dos tempos de deposição de filmes finos de óxido de nióbio reportados na literatura. Os tempos de deposição observados vão de 15 minutos a 5,8 horas, refletindo a predominância de processos prolongados na síntese desses filmes.

Tabela 1 – Compilado dos tempos de deposição de filmes finos de óxido de nióbio reportados na literatura.

Autor	Deposição	Tempo de deposição
SERÉNYI, M. <i>et al.</i> [2]	Nb ₂ O ₅ – <i>Sputtering</i>	1 h e 2 h
AL-BARADI, A.M. [12]	Nb ₂ O ₅ – <i>Magnetron sputtering</i>	3,75 h; 5 h e 5,8 h
GRAÇA, M.P.F [13]	Nb ₂ O ₅ – <i>Magnetron sputtering</i>	15 min
PILLIS, M.F. [15]	Nb ₂ O ₅ – <i>Magnetron sputtering</i>	30 min
SURESH, S [127]	Nb ₂ O ₅ – <i>Magnetron sputtering</i>	30 min
MARCIEL, A. [134]	NbO _x – <i>Magnetron sputtering</i>	15 min a 60 min
NIVEDITA, L.R. [135]	NbO _x – <i>Magnetron sputtering</i>	15 min

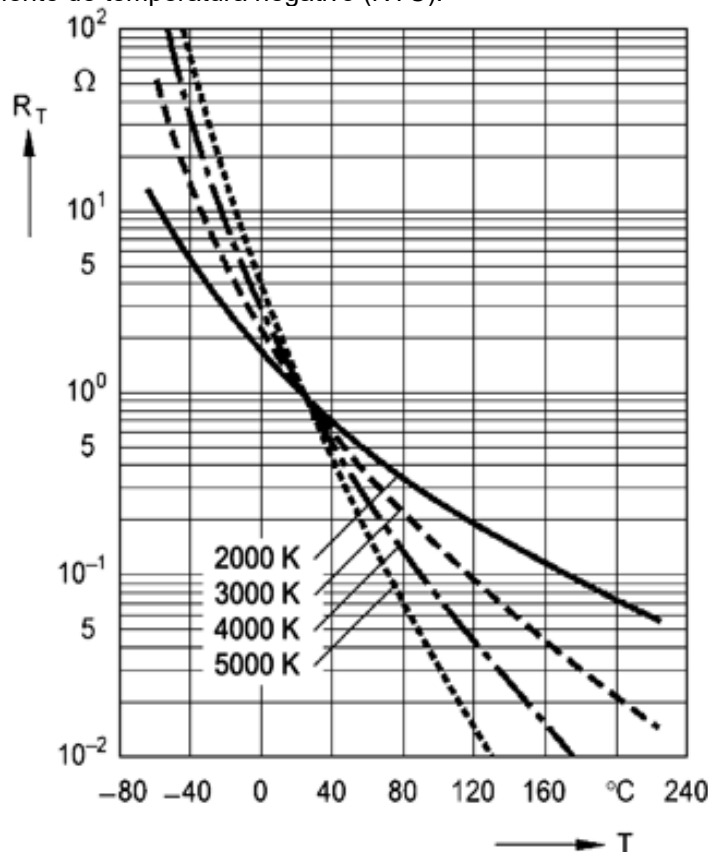
Fonte: A autora.

3.3 SENSORES DE TEMPERATURA BASEADOS EM PROPRIEDADES RESISTIVAS

A detecção de temperatura é fundamental em aplicações domésticas, industriais e médicas. Quatro tipos principais de sensores são utilizados para esse propósito: termopares, detectores de temperatura de resistência (RTDs), sensores de circuito integrado (IC) e termistores. A escolha do sensor adequado depende de diversos fatores, incluindo a precisão requerida, velocidade de resposta, faixa operacional de temperatura, condições ambientais (químicas, elétricas ou físicas) e considerações de custo [25].

Os materiais semicondutores podem apresentar diferentes comportamentos de resistividade em função da temperatura. Entre esses materiais, os termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC) destacam-se por serem dispositivos cuja resistência elétrica diminui exponencialmente com o aumento da temperatura [25-28], conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática da dependência da resistência elétrica com a temperatura em termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC).



Fonte: Adaptado de FETEIRA, A.M. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 967-983. 2009 [25].

Nos termistores NTC, a condução elétrica ocorre principalmente devido ao movimento de elétrons (condutividade eletrônica) nos materiais semicondutores cerâmicos. O aumento da temperatura promove a excitação de elétrons na banda de valência para a banda de condução, aumentando a condutividade elétrica do material [136]. Esse mecanismo é fundamental para o funcionamento dos termistores NTC e explica que o aumento na concentração de elétrons livres resulta em uma diminuição da resistência elétrica do semicondutor [25].

Em semicondutores, a condutividade elétrica é altamente dependente da temperatura devido à variação no número de portadores de carga. A relação geral para a condutividade elétrica é dada por $\sigma = n e \mu$, onde n é a concentração de portadores de carga (elétrons e lacunas), e é a carga do elétron e μ é a mobilidade dos portadores. Nos semicondutores, o aumento da temperatura promove a excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando em um aumento exponencial de n . Esse fenômeno leva a um coeficiente de temperatura negativo para a resistividade, característica fundamental dos termistores NTC [25].

Os termistores NTC são conhecidos por sua resposta rápida às mudanças de temperatura, alta sensibilidade e baixo custo [25,137-140]. Eles são utilizados em diversos produtos eletrônicos, como telefones celulares, automóveis, carregadores de bateria, eletrodomésticos e sondas de temperatura [24,25,137-142].

Em semicondutores de óxido, a concentração de portadores de carga é independente da temperatura. No entanto, a mobilidade desses portadores é ativada termicamente e aumenta com a temperatura. Consequentemente, a resistividade elétrica, ρ , depende da temperatura de acordo com a Equação 2:

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

onde ρ_{∞} é a resistividade a temperatura infinita (aproximadamente independente da temperatura), k é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação para a condutividade elétrica e T é a temperatura absoluta. A energia de ativação (E_a) é obtida a partir da inclinação da reta no gráfico de $\ln(R)$ em função de $1/T$. Alternativamente, para um dispositivo termistor de dimensões fixas e resistividade, a equação 2 é reescrita como Equação 3 [25,143]:

$$R(T) = A \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad (3)$$

onde $A = R_{\infty}$ é a resistência do dispositivo a temperatura infinita (isto é, quando $1/T=0$) e β é a chamada constante de material do termistor.

A diferenciação da equação 3 fornece o coeficiente de sensibilidade à temperatura, α , também conhecido como TCR, dado pela Equação 4:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{\beta}{T^2} \quad (4)$$

O TCR é um parâmetro fundamental que define a sensibilidade térmica do material, sendo particularmente relevante em dispositivos sensíveis à temperatura, como termistores. Isso indica que a sensibilidade à temperatura diminui com o aumento da temperatura [25,143]. Nas cerâmicas NTC comerciais à base de espinélio, os valores β variam entre 2000 e 5000 K, o que resulta em valores de α à temperatura ambiente variando de -2,2 %/K e -5,5 %/K, respectivamente [25].

O parâmetro β caracteriza a variação da resistência com a temperatura e, portanto, é uma medida crítica da eficiência do termistor em responder a mudanças térmicas. A compreensão e a determinação precisa do TCR e da resistividade dos filmes finos são essenciais para o desenvolvimento e otimização de dispositivos eletrônicos, especialmente aqueles que operam em ambientes onde a temperatura pode variar significativamente [144].

As cerâmicas NTC que apresentam baixos valores β são utilizadas em aplicações de compensação de temperatura em circuitos e em medições criogênicas. Para aplicações em alta temperatura, são necessários valores elevados de β e de resistividade. Caso contrário, o sensor apresenta pouca sensibilidade a variações de temperatura [25].

O valor de β para um determinado dispositivo pode ser calculado a partir de medições de resistência, utilizando a Equação 5 [25]:

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (5)$$

onde R_1 e R_2 são as resistências medidas nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. A maioria dos fabricantes de NTC especifica os valores de β entre duas temperaturas padrão, geralmente 25 °C e 100 °C. Outras especificações podem ser fornecidas, dependendo da faixa operacional de temperatura do dispositivo [25].

Na prática, materiais úteis para aplicações NTC devem apresentar energias de ativação para condução, ou seja, E_a , entre 0,15 e 0,5 eV. Os requisitos sobre os valores de resistividade não são tão rigorosos, pois a resistência total do dispositivo pode ser ajustada geometricamente. No entanto, para fabricar pequenos termistores NTC comerciais com resistências totais variando de alguns Ω a $k\Omega$ à temperatura ambiente, são necessários materiais com resistividades específicas de 1 a 100 $M\Omega.cm$ [25].

Os termistores de coeficiente de temperatura negativo estão progressivamente migrando para a tecnologia de filmes finos, devido à sua resposta rápida, maior estabilidade e menor tensão de operação em comparação com materiais mais espessos. Como componentes eletrônicos essenciais, esses materiais de filmes finos têm despertado grande interesse em pesquisas nas áreas de compensação de circuito, sensores de temperatura, células solares e microbolômetros [25,145-149].

Tanto a morfologia quanto a densidade da superfície são consideradas características importantes que controlam o desempenho e a estabilidade dos sensores de filmes finos NTC. Uma baixa porosidade é desejável para minimizar os efeitos deletérios decorrentes da umidade e das variações na pressão parcial de oxigênio, que podem alterar a resistência elétrica e afetar o desempenho do sensor. Filmes de alta densidade também conferem melhor estabilidade mecânica aos dispositivos [25].

Além dos termistores NTC, outro dispositivo que utiliza a variação da resistência elétrica em função da temperatura é o bolômetro, instrumento inventado por Samuel Perpont Langley para a detecção de radiação eletromagnética incidente [150]. O bolômetro é um detector térmico que mede a variação de temperatura em um substrato termicamente isolado, aquecido pela absorção de radiação infravermelha. Esse aumento da temperatura provoca alterações na resistência elétrica, e essas mudanças são convertidas em um sinal elétrico, como tensão ou corrente [29-34].

Adicionalmente, Ju, Y. *et al.* investigaram o mecanismo de condução elétrica em filmes finos de óxido de titânio amorfo aplicados em bolômetros, relatando

coeficientes de temperatura da resistividade entre -1,2% e -2,3% e energias de ativação de 0,09 eV a 0,18 eV, respectivamente [151].

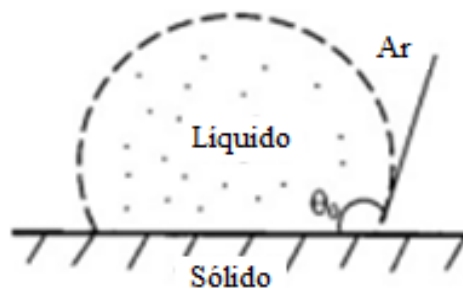
3.4 ÂNGULO DE MOLHAMENTO

A principal característica que define a molhabilidade de uma superfície sólida é o ângulo de molhamento, determinado pelo ângulo de contato entre um líquido e um sólido. Esse ângulo é definido como o ângulo formado entre a tangente à superfície do líquido na interface com o sólido e a própria superfície sólida. Sua magnitude depende de diversos fatores, como a limpeza da superfície, sua energia e rugosidade [70,152,153]. A Equação 6 descreve a relação das tensões superficiais envolvidas nesse fenômeno [154]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (6)$$

Onde, θ representa o ângulo de contato em um substrato homogêneo, e as tensões superficiais sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás são representadas, respectivamente, por: γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} . A Figura 9 ilustra esquematicamente a disposição de uma gota de um líquido em contato com uma superfície [70].

Figura 9 - Gota em contato com a superfície



Fonte: BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108, jan. 2011 [70].

A diferença entre as tensões superficiais nas interfaces sólido/gás e sólido/líquido determina o comportamento de uma gota em uma superfície lisa. Quando essa diferença é negativa, a superfície é caracterizada como hidrofóbica, e quando positiva, como hidrofílica [154].

A hidrofobicidade é uma característica de molhabilidade que impede o líquido de molhar a superfície, com o ângulo de contato variando de 90° a 180° (ou seja, $90 < \theta \leq 180^\circ$). Em contraste, a hidrofiliabilidade permite certa molhabilidade, com o ângulo de contato variando de 0° a 90° ($0 \leq \theta \leq 90$) [70,152,153]. Superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas influenciam a força de adesão capilar, o atrito e, conseqüentemente, a dissipação de energia durante o deslizamento de superfícies sólidas [70]. A norma ASTM D7334-08 [155] define superfícies com ângulos menores que 45° como hidrofílicas, maiores que 90° como hidrofóbicas, e entre 45° e 90° como transição entre essas características.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Filmes finos de nióbio metálico foram depositados por meio da técnica de *Plasma Magnetron Sputtering* (PMS) em substratos de lâminas de vidro para microscopia previamente depositados com titânio metálico. Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamento térmico e caracterizados para a avaliação de suas propriedades.

4.1 MATERIAIS

Para sintetizar as etapas descritas na metodologia, apresenta-se a seguir, na Figura 10, um fluxograma ilustrativo, detalhando de forma sequencial os procedimentos realizados.

Figura 10 - Fluxograma representativo dos procedimentos experimentais para a deposição dos filmes finos.



Fonte: A autora

Foram utilizadas lâminas de vidro da marca Perfecta, com dimensões de 26,0 x 76,0 x 1,0 mm, como substratos. As lâminas de vidro foram cuidadosamente limpas e preparadas para a deposição, garantindo a remoção de quaisquer contaminantes que pudessem afetar a aderência e a uniformidade dos filmes.

Esses substratos foram inicialmente depositados com filmes de titânio metálico. Com a substituição do alvo, os substratos foram depositados com nióbio metálico, com diferentes tempos de deposição, de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 minutos.

Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamento térmico para promover a formação de óxidos.

O alvo de nióbio metálico utilizado para as deposições foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), assegurando a pureza e a qualidade necessária para o processo de *sputtering*.

Tentativas anteriores revelaram que os filmes de nióbio metálico depositados diretamente em substratos de vidro apresentavam baixa aderência e falta de uniformidade após serem submetidos a tratamento térmico.

Estudos realizados anteriormente [156] com filmes de titânio metálico submetidos a diferentes tratamentos térmicos foram bem-sucedidos, sem perda de aderência. Diante disso, optou-se por utilizar uma camada intermediária de titânio metálico, com o objetivo de melhorar a adesão dos filmes de nióbio depositados posteriormente e investigar o comportamento desses filmes após o tratamento térmico.

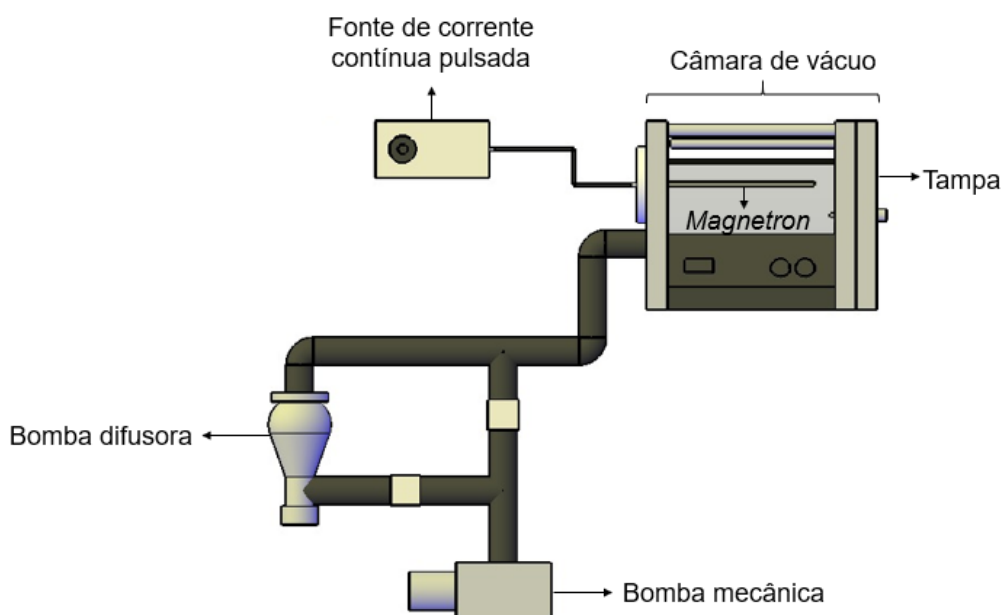
4.2 SISTEMA DE PLASMA MAGNETRON SPUTTERING

A deposição dos filmes finos foi realizada utilizando um sistema de *plasma magnetron sputtering*. O equipamento consiste em uma câmara de vácuo equipada com um *magnetron* e um alvo, conectados a uma fonte de corrente contínua pulsada da marca T²S *Technology*, modelo PS-2. O sistema de bombeamento no reator é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

Inicialmente, a bomba mecânica foi utilizada para alcançar o pré-vácuo na câmara. Em seguida, a bomba difusora, operando no regime de fluxo molecular, reduziu a pressão a níveis adequados para o processo de deposição.

O processo de deposição dentro do reator não causa variação na temperatura, devido a formação de um plasma frio, a temperatura ambiente. Na Figura 11 é possível visualizar uma representação esquemática do sistema de plasma utilizado.

Figura 11 - Representação esquemática do sistema de plasma pulsado *magnetron sputtering*, destacando os principais componentes: alvo, a câmara de vácuo, a fonte de energia e as bombas de vácuo responsáveis pela manutenção da baixa pressão na câmara.



Fonte: A autora

Os parâmetros de deposição foram cuidadosamente definidos com base em estudos prévios e ajustes realizados durante os experimentos, de modo a evitar a qualidade e a reprodutibilidade dos filmes finos. A Tabela 2, a seguir apresenta os principais parâmetros utilizados durante o processo de deposição dos filmes de titânio e nióbio metálico.

Tabela 2 - Parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes de titânio e nióbio metálico por meio da técnica de plasma pulsado *magnetron sputtering*.

Parâmetros	Deposição
Tensão de trabalho	~457 V
Corrente	~1,68 A
Potência	~0,77 kW
Ciclo de trabalho	50%
Pressão final de vácuo	~5 x 10 ⁻⁵ mbar
Pressão do processo de deposição	~3,0 x 10 ⁻³ mbar

Fonte: A autora

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os substratos de lâminas de vidro foram submetidos a uma limpeza completa em banho ultrassônico por 15 minutos com álcool isopropílico, utilizando um sistema de ultrassom UltraCleaner 1450, da marca Unique, para evitar que suas superfícies

estivessem livres de impurezas. Após a limpeza, os substratos foram secos em estufa a 60° C e armazenados em um dessecador de vidro para prevenir a contaminação por partículas ou umidade até o momento da deposição.

4.3.1 Deposição de titânio metálico

Inicialmente, os substratos foram posicionados na câmara de deposição, a uma distância de 130 mm do *magnetron* equipado com um alvo de titânio metálico. O processo foi iniciado com a geração de um pré-vácuo, utilizando a bomba mecânica, até que a pressão atingisse o valor de 2×10^{-2} mbar. Posteriormente, com o vácuo final estabelecido pela bomba mecânica, a válvula da bomba difusora foi aberta, reduzindo a pressão para 1×10^{-5} mbar.

O gás argônio (99,999 % de pureza) foi inserido na câmara como gás de trabalho, utilizando válvulas do tipo agulha, até que a pressão estabilizasse em aproximadamente 3×10^{-3} mbar. Este valor foi definido com base em estudos anteriores que identificaram essa como a pressão ideal para a deposição de titânio neste equipamento [157].

A fonte de tensão foi configurada e ligada para gerar plasma dentro da câmara. Os substratos foram expostos ao plasma, resultando na deposição de filmes de titânio metálico com tempo de exposição ao plasma de 5 minutos. Após deposição, os filmes foram novamente armazenados no dessecador de vidro.

4.3.2 Deposição de nióbio metálico

Os substratos depositados com titânio metálico foram reposicionados na câmara de deposição, substituindo o alvo por nióbio. O processo teve início com a geração de um pré-vácuo utilizando a bomba mecânica, até que a pressão atingisse 2×10^{-2} mbar. Em seguida, a válvula da bomba difusora foi aberta, reduzindo a pressão para 1×10^{-5} mbar.

O gás argônio (99,999 % de pureza) foi inserido na câmara como gás de trabalho, controlado por válvulas do tipo agulha, até a pressão estabilizar em aproximadamente 3×10^{-3} mbar. A fonte de tensão foi configurada para gerar plasma no interior da câmara. Durante a deposição, não ocorreu introdução intencional de oxigênio e o processo foi realizado exclusivamente sob atmosfera de argônio. Os

substratos foram expostos ao plasma, resultando na deposição de filmes de nióbio metálico. Os tempos de exposição ao plasma variaram entre 0,5; 1,0; 2,5, 5,0; 7,5 e 10,0 minutos. Após deposição, os filmes foram acondicionados novamente em um dessecador de vidro e permaneceram até a realização do tratamento térmico.

4.3.3 Tratamento térmico

Os filmes depositados foram submetidos a um tratamento térmico em um forno, da marca INTI. Os substratos foram aquecidos a uma taxa de 10 °C/min, até 450 °C, mantidos nesta temperatura por duas horas e, posteriormente resfriados dentro do forno até a temperatura ambiente. Durante o tratamento térmico, as amostras foram recozidas ao ar ambiente. A temperatura de 450 °C foi selecionada após testes iniciais realizados com temperaturas superiores e inferiores.

Os filmes produzidos neste trabalho foram nomeados de acordo com o tempo de deposição de cada material durante o processo de *magnetron sputtering*. Essa nomenclatura foi adotada para facilitar a identificação e a correlação entre os parâmetros experimentais e os resultados obtidos. A Tabela 3, a seguir, apresenta as denominações atribuídas aos filmes, juntamente com as respectivas condições de deposição utilizadas.

Tabela 3 - Denominação das amostras tratadas termicamente de acordo com as condições de deposição dos filmes de titânio e nióbio.

Amostra	Tempo de deposição de titânio	Tempo de deposição de nióbio	Tratamento térmico
Ti5,0	5 min	-	450°C – 120 min
Ti5Nb0,5	5 min	0,5 min	450°C – 120 min
Ti5Nb1	5 min	1,0 min	450°C – 120 min
Ti5Nb2,5	5 min	2,5 min	450°C – 120 min
Ti5Nb5	5 min	5,0 min	450°C – 120 min
Ti5Nb7,5	5 min	7,5 min	450°C – 120 min
Ti5Nb10	5 min	10,0 min	450°C – 120 min

Fonte: A autora.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os filmes finos depositados foram caracterizados para determinar a influência do tempo de deposição do nióbio e análises químicas e estruturais, o ângulo de contato, a morfologia da superfície, a rugosidade da superfície, as propriedades ópticas e a resistividade.

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica utilizada para abordar as questões envolvendo a estrutura cristalina de sólidos, incluindo constantes de rede e cristalografia, identificação de materiais desconhecidos e orientação dos cristais [99,158]. No caso dos filmes formados, observou-se a presença dos picos na difração, por meio de um difratômetro, da marca Rigaku, modelo Ultima IV.

Os espectros de difração foram obtidos utilizando a radiação com o comprimento de onda do cobre no modo rasante. Os espectros foram obtidos em um ângulo rasante de $0,5^\circ$, e intervalo de variação angular 2θ de 20° a 80° , em modo de varredura contínua, com uma fonte operando a 30 kV e 10 mA. O passo utilizado foi de $0,02^\circ$, com velocidade de $5^\circ/\text{min}$.

4.4.2 Espectroscopia Raman

Os filmes finos foram caracterizados com a utilização da técnica de espectroscopia Raman, que proporciona informações estruturais e químicas de diversos materiais por meio da técnica da dispersão de fótons. A técnica consiste na incidência de um laser com parâmetros e comprimento de onda controlados na superfície da amostra. Para as análises dos filmes, utilizou-se um laser de 20 mW de potência e comprimento de onda de 532 nm com varredura de 0 até 1500 cm^{-1} , de um equipamento modelo SENTERRA, da marca Bruker.

4.4.3 Ângulo de contato

Um goniômetro foi utilizado para determinar a molhabilidade das amostras [157]. As medidas do ângulo de contato formado entre o filme e a gota de

água foram realizadas utilizando-se o equipamento que integra um microscópio óptico e um microscópio digital.

As gotas sobre a superfície das amostras foram aplicadas utilizando-se água deionizada, dispensada por uma micropipeta graduada da marca Digipet, com volume de 40 µl. As imagens resultantes foram analisadas com o software CoolingTech, que permitiu a visualização e a medição dos ângulos de contato entre a superfície e a gota.

4.4.4 Microscopia eletrônica – FEG/EDS

As morfologias da superfície dos filmes foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Mira 3 (FEG), após metalização da superfície das amostras. As análises foram realizadas com uma energia de feixe de 10,0 kV e magnificações variando de 50 a 100 kx. A espessura dos filmes foi determinada para as amostras Ti5Nb5 e Ti5Nb10.

A amostra foi preparada realizando um risco na superfície, permitindo diferenciar as áreas com e sem o filme depositando, facilitando a análise da distribuição dos elementos presentes na região avaliada.

Como ferramenta adicional, um sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) da marca Oxford, foi acoplado ao equipamento para análise química e semiquantitativa, possibilitando a caracterização da distribuição de nióbio na superfície dos filmes.

4.4.5 Espectroscopia eletrônica na região UV-Visível

Curvas de transmissão e absorção dos filmes foram obtidas por meio da espectroscopia eletrônica na faixa de UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro Cary 50 Probe UV-Visible, da marca Varian. Este equipamento, projetado para caracterizar espectros de reflexão, transmissão e absorção, opera por meio da incidência de luz ultravioleta e visível do espectro eletromagnético na amostra. A faixa de comprimento de onda do espectrofotômetro foi de 300 a 800 nm.

A espectroscopia UV-Vis permite a análise dos níveis de energia dos filmes, como as bandas de valência e condução, que determinam as propriedades eletrônicas dos materiais e permitem sua classificação como isolantes, condutores ou

semicondutores. Para que um elétron transite da banda de valência para a banda de condução, é necessária uma energia de fóton correspondente a um comprimento de onda específico. O equipamento fornece o comprimento de onda em nanômetros (nm), que são posteriormente convertidos em elétron-volts (eV) por meio de cálculos apropriados.

A função de Kubelka-Munk ($F(R)$) foi utilizada para determinar os valores de reflectância difusa, conforme Equação 6 [159]:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (6)$$

Onde R representa o valor da reflectância, obtida diretamente a partir dos dados gerados pelo equipamento. Os valores de reflectância difusa foram analisados utilizando o software Origin, no qual foram plotados gráficos de $F(R)$ em função da energia em elétron-volts (eV). Para a determinação do *bandgap* óptico, foi aplicado o Método de Tauc, que consiste em traçar uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva de $F(R)$, interseptando o eixo y no valor de zero (0) [160].

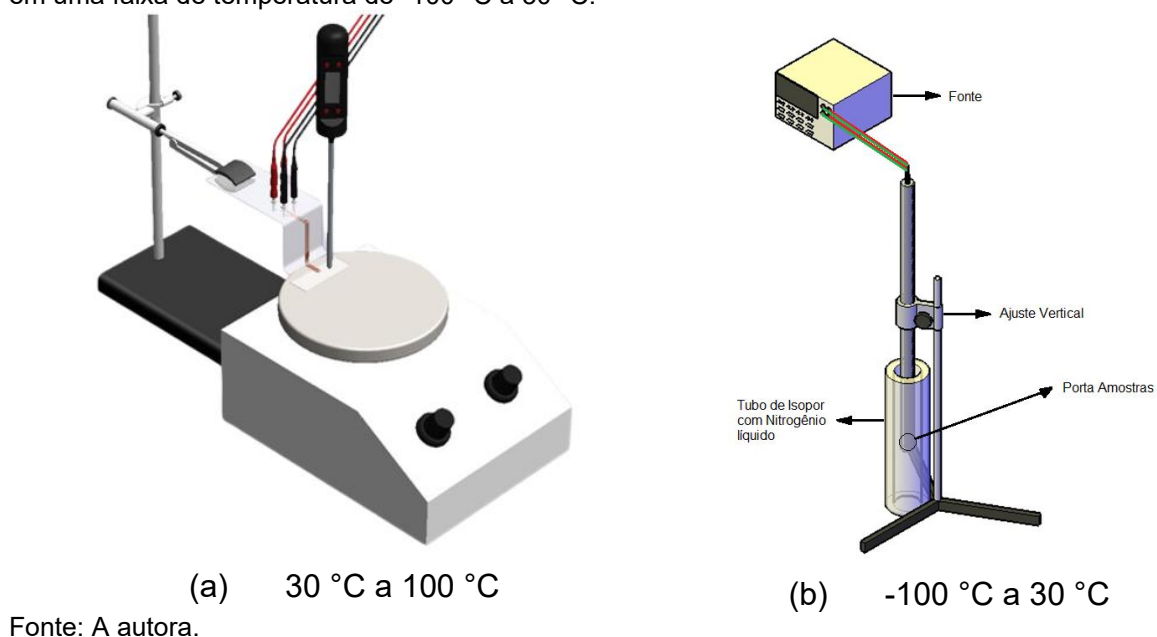
4.4.6 Caracterização da resistividade – Ensaio quatro pontas

A resistividade elétrica dos filmes finos depositados foi analisada utilizando um sistema de medição de quatro pontas, amplamente reconhecido como uma técnica padrão para a caracterização de propriedades elétricas em materiais sólidos. O sistema é composto por quatro sondas alinhadas linearmente e dispostas de maneira equidistante, com espaçamento de 1 mm entre elas. Esse arranjo permite medir simultaneamente os valores de tensão e corrente. Uma fonte aplica uma tensão entre as pontas externas, resultando em uma corrente elétrica medida nos terminais externos. O campo elétrico gerado por essa tensão origina uma tensão monitorada nos terminais internos, permitindo a determinação da resistividade do material. As medidas foram realizadas utilizando o equipamento KEITHLEY, modelo 2410, que funciona como uma fonte de tensão medidora de corrente contínua (CC). O equipamento pode operar em tensões de até 1100 V e registrar correntes de até 10 mA.

As medidas elétricas em função da temperatura foram realizadas utilizando duas configurações que permitiram avaliar as propriedades dos filmes de - 100 °C a

100 °C. Para as temperaturas acima da temperatura ambiente até aproximadamente 110°C, foi utilizada uma placa de aquecimento com controle de temperatura variável (Figura 12(a)). Para as temperaturas abaixo da temperatura ambiente, até cerca de -100 °C, foi utilizado um sistema para resfriamento (Figura 12(b)). As medidas foram realizadas após a estabilização da temperatura em cada ponto.

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de medição de resistividade elétrica utilizando o método de quatro pontas. (a) Operando em uma faixa de temperatura de 30 °C a 100 °C; (b) Operando em uma faixa de temperatura de -100 °C a 30 °C.



O sistema para medidas em baixas temperaturas foi adaptado utilizando um tubo de alumínio equipado com um mecanismo de ajuste vertical acionado por engrenagem. Na extremidade do tubo, foram acoplados o porta-amostra, quatro sondas de medição e um termopar tipo K, permitindo o monitoramento contínuo das variações de temperatura. Para evitar a condensação de água sobre o substrato, o sistema foi isolado com um invólucro plástico transparente. O conjunto foi imerso em um recipiente contendo nitrogênio líquido, permitindo a realização das medidas elétricas em gradientes sucessivos de temperatura até a temperatura ambiente. O movimento de elevação da amostra foi controlado pelo mecanismo de engrenagem.

O cálculo da resistividade dos filmes é baseado na geometria específica da amostra e nas características do material. A resistividade (ρ) é determinada utilizando-se os valores de tensão (V) e corrente (i) medidos do material. Para o cálculo, considera-se que o filme se comporta como um material de dimensões semi-infinitas,

o que significa que suas propriedades elétricas são homogêneas e isotrópicas ao longo de sua extensão.

A resistividade é calculada utilizando a Equação 7 [161]:

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{i} \quad (7)$$

Para o cálculo, ρ representa a resistividade do material (medida em $\Omega/\square$, que corresponde à resistividade da superfície), V é a tensão medida em volts (V), i é a corrente elétrica em ampères (A) e S é o espaçamento entre as pontas das sondas, medido em centímetros (cm). Observou-se, então, os valores de resistividade dos filmes finos com a variação de temperatura do sistema (- 100 °C a 110 °C)

Além da resistividade, o coeficiente de temperatura de resistividade (TCR) foi calculado. O TCR está relacionado com o nível de energia de ativação da amostra, conforme Equação 8 [162].

$$TCR(\alpha) = -\frac{E_a}{k_B T^2} \quad (8)$$

A energia de ativação (E_a) foi obtida a partir da inclinação da reta no gráfico de $\ln(R)$ em função de $1000/T$.

O parâmetro β caracteriza a variação da resistência com a temperatura e, foi calculado a partir de medições de resistência, utilizando a Equação 9 [25]:

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (9)$$

O coeficiente de temperatura de resistividade define a sensibilidade do termistor, e pode ser expresso em função de um parâmetro característico do termistor conhecido como β , conforme Equação 10 [162].

$$TCR(\alpha) = -\frac{\beta}{T^2} \quad (10)$$

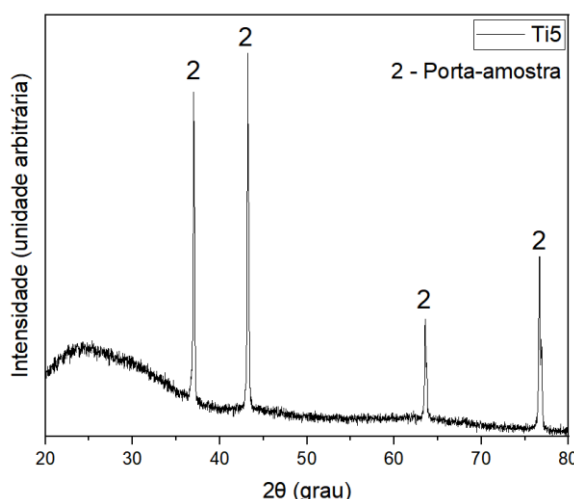
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As caracterizações realizadas ao longo desta tese foram planejadas para investigar as propriedades dos filmes finos depositados, e a influência do tempo de deposição de nióbio para formação dos filmes óxidos. Nos tópicos a seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização empregadas.

5.1 Difração de raios X

A caracterização inicial por difração de raios X (DRX) do substrato de titânio metálico oxidado (Ti5) é apresentada na Figura 13, a seguir:

Figura 13 - Difratoograma de raios X (DRX) do substrato depositado com titânio metálico após tratamento térmico.



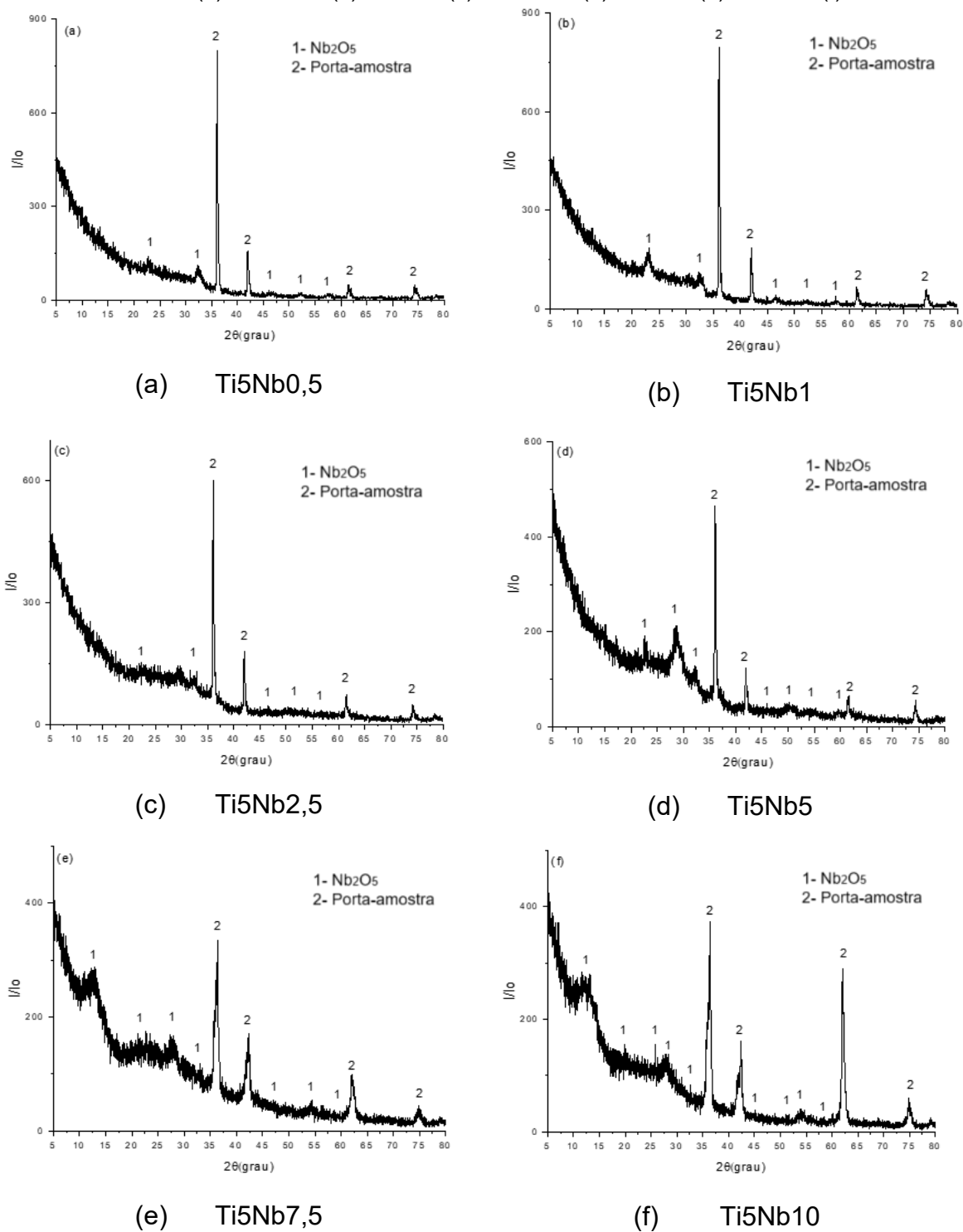
Fonte: A autora.

Não foram observados picos característicos de fases cristalinas atribuíveis ao titânio metálico, nem óxido de titânio, o que sugere que o material permaneceu em uma fase amorfa ou que a quantidade depositada foi insuficiente para gerar difração detectável [72,94,120,125]. Os picos identificados com o número "2" correspondem ao porta-amostra, conforme indicado na legenda.

Os óxidos de nióbio podem apresentar diferentes polimorfos, cuja formação depende das condições de deposição e do tratamento térmico subsequente. Hossain, N. *et al.* realizaram deposição de filmes de óxido de nióbio por *magnetron sputtering* e observaram a formação de filmes de NbO₂ e Nb₂O₅, associados às estruturas tetragonal e ortorrômbica, respectivamente [3].

Na Figura 14, são apresentados os padrões de DRX obtidos para os filmes finos com diferentes tempos de deposição de nióbio metálico.

Figura 14 - Difratogramas de raios X (DRX) dos filmes depositados com titânio e nióbio metálicos após o tratamento térmico. (a) Ti5Nb0,5; (b) Ti5Nb1; (c) Ti5Nb2,5; (d) Ti5Nb5; (e) Ti5Nb7,5; (f) Ti5Nb10.



Fonte: A autora

Os picos de difração observados nos padrões de DRX são consistentes com os cartões padrão PDF #74-298 e PDF #27-1312, indicando a presença da fase monoclinica TT-Nb₂O₅. No entanto, a baixa cristalinidade dessa fase é observada pelo alargamento dos picos de difração. Observa-se que a proeminência dos picos associados ao Nb₂O₅ aumenta com o tempo de deposição de nióbio, o que está relacionado à maior quantidade de material depositado no substrato. Esse efeito é corroborado pela redução da intensidade relativa dos picos do porta-amostra, como o pico em $2\theta = 37^\circ$, que apresenta uma redução na razão I/I_0 de aproximadamente 900 (Ti5Nb0,5) para cerca de 400 (Ti5Nb5).

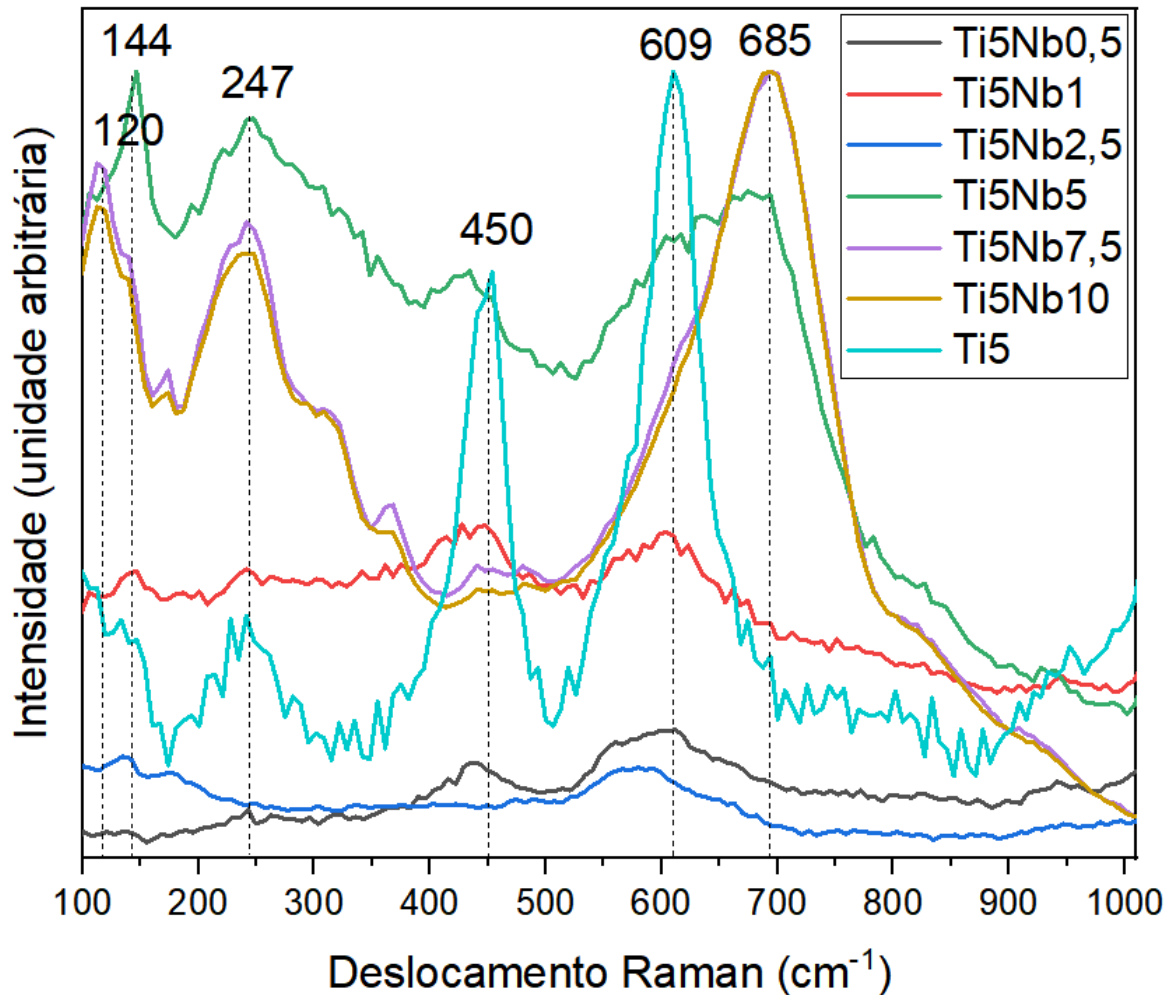
O aumento da quantidade de nióbio metálico depositado, submetido ao mesmo tratamento térmico (em tempo e temperatura), favorece a formação de pentóxido de nióbio na fase TT-Nb₂O₅, conforme esperado para condições de baixa temperatura de formação [5,44,45]. Por outro lado, o titânio permanece no estado amorfo sob as condições de deposição e tratamento térmico empregadas [72,94,120,125,156].

O pentóxido de nióbio é um óxido termodinamicamente estável e sua formação é promovida em condições de alta concentração de nióbio e tratamento térmico adequado [3,6,16,90]. Berger, L. *et al.* demonstraram que filmes finos de Nb₂O₅ depositados por *sputtering* apresentaram regiões amorfas e cristalinas alternadas, desenvolvidas após recozimento em baixas temperaturas (entre 500 – 600 °C) [163].

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para complementar a investigação estrutural dos filmes, foi utilizada a técnica Raman. Os espectros dos filmes depositados são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros Raman das amostras de filmes finos. Os resultados incluem o espectro do filme de titânio metálico após o tratamento térmico e os espectros das amostras depositadas com titânio metálico e nióbio metálicos, submetidas ao tratamento térmico, com variação do tempo de deposição de nióbio.



Fonte: A autora

Os espectros Raman apresentados fornecem informações importantes sobre as fases formadas nos filmes finos depositados, complementando as análises por DRX. Hossain, N. *et al.* verificaram modos Raman em $\sim 163 \text{ cm}^{-1}$, 342 cm^{-1} , 401 cm^{-1} , 631 cm^{-1} e 815 cm^{-1} atribuídos ao modo Raman do NbO_2 tetragonal e deslocamentos em 126 cm^{-1} , 228 cm^{-1} , 310 cm^{-1} e 685 cm^{-1} são característicos da fase Nb_2O_5 , sendo que o modo vibracional principal em $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ está associado à coordenação octaédrica NbO_6 de baixa distorção [3].

Além disso, autores como Pradhan, D. *et al.* depositaram filmes de óxido de nióbio com tratamento térmico a 525°C e relataram que os modos Raman em $\sim 147 \text{ cm}^{-1}$, 233 cm^{-1} , 278 cm^{-1} , 290 cm^{-1} e 691 cm^{-1} são indicativos de Nb_2O_5 [164]. Esses dados corroboram os espectros obtidos neste trabalho, que mostraram um aumento

na intensidade do pico em $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ para os filmes depositados com tempos superiores a 5 minutos de nióbio, relacionado à formação de Nb_2O_5 [3].

No caso do titânio, Bassi, A.L. *et al.* relataram uma correlação entre o pico Raman em $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ e a fase anatase em filmes depositados de TiO_2 [165]. Yan *et al.* observaram que, em estruturas de fase mista, os picos predominantes do rutilo aparecem em $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ [166]. Tompsett, G.A. *et al.* observaram modos em $\sim 247 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos à estrutura do dióxido de titânio [167]. Ekoi, E.J. *et al.* confirmaram que o rutilo apresenta modos característicos em $\sim 446,6 \text{ cm}^{-1}$ e $609,8 \text{ cm}^{-1}$ [168]. Já Pradhan, D. *et al.* indicaram que o TiO_2 amorfo exibe bandas largas em $\sim 609 \text{ cm}^{-1}$ [169].

Nos filmes depositados com titânio metálico e tratados termicamente, foram observados picos definidos em $\sim 247 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ e 609 cm^{-1} , atribuídos a óxidos de titânio. Entretanto, a partir dos filmes depositados com tempos superiores a 5 minutos de nióbio, houve uma redução na intensidade desses picos.

5.3 ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

Os filmes depositados foram caracterizados quanto à molhabilidade por meio da análise dos ângulos de contato em três regiões distintas do substrato. Os resultados obtidos, incluindo os ângulos de contato individuais, a média e o desvio padrão, estão expostos na Tabela 3, a seguir.

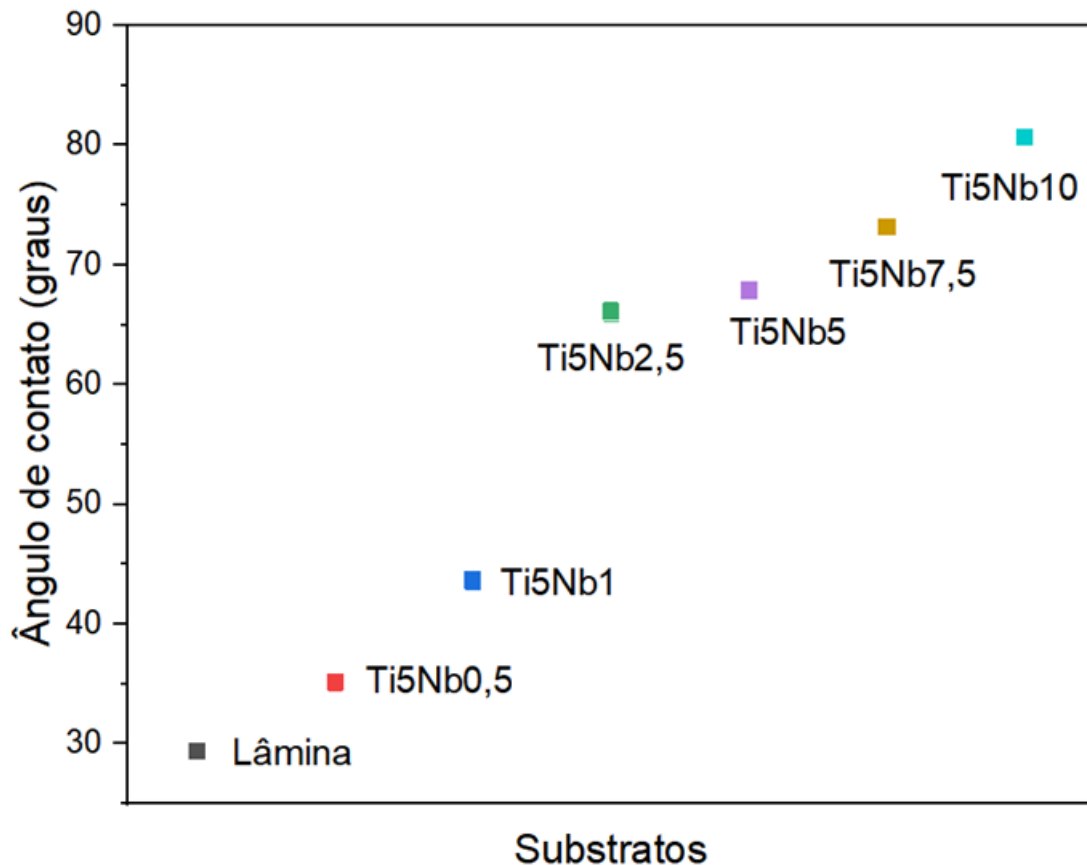
Tabela 4 - Resultados dos ângulos de contato medidos para a lâmina de microscopia e os filmes depositados com titânio e nióbio metálicos, após o tratamento térmico. A tabela apresenta os valores médios dos ângulos de contato, acompanhados de seus respectivos desvios padrão.

Substrato	Gota 1						Desvio padrão	
Lâmina	29,22	29,50	29,36	29,41	29,21	29,37	29,35	0,11
Ti5Nb0,5	35,54	36,05	34,34	35,29	35,38	34,28	35,15	0,69
Ti5Nb1	42,57	43,66	43,45	43,26	44,74	44,20	43,65	0,75
Ti5Nb2,5	65,87	66,62	66,04	66,62	64,54	66,58	66,04	0,80
Ti5Nb5	67,25	68,01	67,32	67,91	68,22	68,41	67,86	0,47
Ti5Nb7,5	72,13	73,43	73,16	73,89	72,95	73,07	73,11	0,58
Ti5Nb10	79,98	81,23	80,25	81,00	81,16	80,46	80,68	0,52

Fonte: A autora.

Utilizando a média dos ângulos e o desvio padrão, construiu-se o gráfico da Figura 16, para melhor comparação dos resultados.

Figura 16 - Gráfico representando os ângulos de contato medidos no substrato e nos filmes depositados.



Fonte: A autora.

Para a classificação dos resultados, foi utilizada a norma ASTM D7334-08 [155], que define superfícies com ângulos menores que 45° como hidrofílicas, maiores que 90° como hidrofóbicas, e entre 45° e 90° como transição entre essas características. A lâmina de microscopia utilizada, sem qualquer deposição, apresentou um ângulo de contato médio de $29,3^\circ$, caracterizando-a como hidrofílica. Nos filmes depositados, observou-se que o aumento do tempo de deposição de nióbio levou a valores crescentes de ângulo de contato, indicando uma tendência à diminuição da molhabilidade com maiores deposições de nióbio.

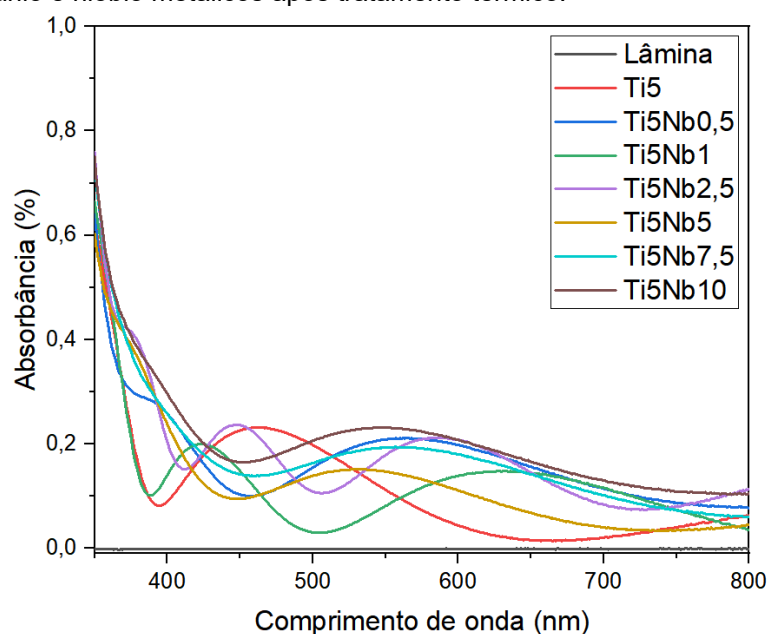
De acordo com MAZUR, M. *et al.* [124], filmes homogêneos e de alta qualidade óptica de pentóxido de nióbio, depositados em lâminas de microscopia por *magnetron sputtering* assistido por micro-ondas, apresentaram ângulos de contato que são independentes da espessura do filme. Além disso, esses autores destacaram

que o tipo de substrato no qual o filme é depositado não influencia significativamente o ângulo de contato entre a gotícula de líquido e a superfície do filme [124].

5.4 ESPECTROSCOPIA DO UV-VIS

Os filmes depositados e tratados termicamente foram caracterizados quanto a sua absorbância e transmitância por UV-VIS. Na Figura 17 estão apresentados os resultados obtidos da absorbância.

Figura 17 - Curvas de absorbância óptica das amostras analisadas. O gráfico apresenta resultados para a lâmina de microscopia, o filme de titânio metálico submetido a tratamento térmico e os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos após tratamento térmico.



Fonte: A autora.

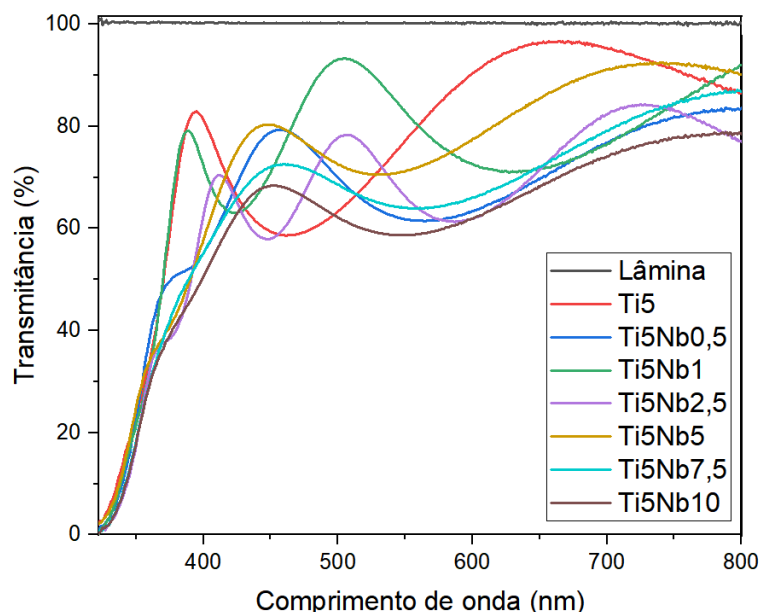
Em comprimentos de onda menores que 400 nm, na faixa do ultravioleta, a absorbância dos filmes aumenta, e esse comportamento está relacionado à absorção de radiação pelos elétrons localizados na banda de valência, que são excitados para a banda de condução quando a energia dos fótons incidentes é suficiente para superar *bandgap* do material. Essa região é conhecida como borda de absorção fundamental, e está diretamente associada ao valor do *bandgap* do material [78]. O coeficiente de absorção de um material é amplamente influenciado por dois fatores: perdas por espalhamento e absorção fundamental [84].

Nos filmes depositados com titânio e nióbio, tratados termicamente, observa-se que o aumento do tempo de deposição de nióbio resulta em maior absorbância,

especialmente em comprimentos de onda menores. A curva referente ao filme Ti5Nb10 apresenta a maior absorbância, indicando que o aumento do tempo de deposição impacta diretamente as propriedades ópticas dos filmes. Isso ocorre porque, em materiais com maior espessura e coeficiente de absorção, mais fótons são absorvidos, resultando na excitação de mais elétrons na banda de condução. Materiais com baixo coeficiente de absorção, por outro lado, absorvem menos luz e, se forem suficientemente finos, podem parecer transparentes para esses comprimentos de onda [169]. O aumento da absorbância com o tempo de deposição é atribuído à formação de filmes mais espessos, o que está associado ao aumento da reflexão e da absorção nos filmes finos [77].

A transmitância óptica da lâmina para microscopia, do filme de titânio metálico tratado termicamente e dos filmes depositados de titânio e nióbio metálicos tratados termicamente estão apresentados na Figura 18 a seguir:

Figura 18 - Curvas de transmitância óptica das amostras analisadas. O gráfico apresenta resultados para a lâmina de microscopia, o filme de titânio metálico submetido a tratamento térmico e os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos após tratamento térmico.



Fonte: A autora.

Ao contrário do comportamento observado na absorbância, a transmitância dos filmes depositados apresenta uma queda abrupta para comprimentos de onda menores que 400 nm, na região do espectro ultravioleta. Na faixa de comprimento de onda entre 500 e 800 nm, os valores médios de transmitância variaram de 60% a 95%, indicando que os filmes são altamente transparentes. Os espectros de transmissão

revelaram oscilações características, conhecidas como ressonâncias de Fabry-Perot. Essas oscilações são causadas pela interferência da luz refletida nas interfaces ar-filme e filme-substrato, sugerindo uma espessura uniforme e superfícies planas nos filmes depositados. As franjas de interferência observadas indicam uma baixa rugosidade superficial e uma boa homogeneidade dos filmes finos, e o número de franjas de interferência está relacionado à espessura dos filmes finos [12,84].

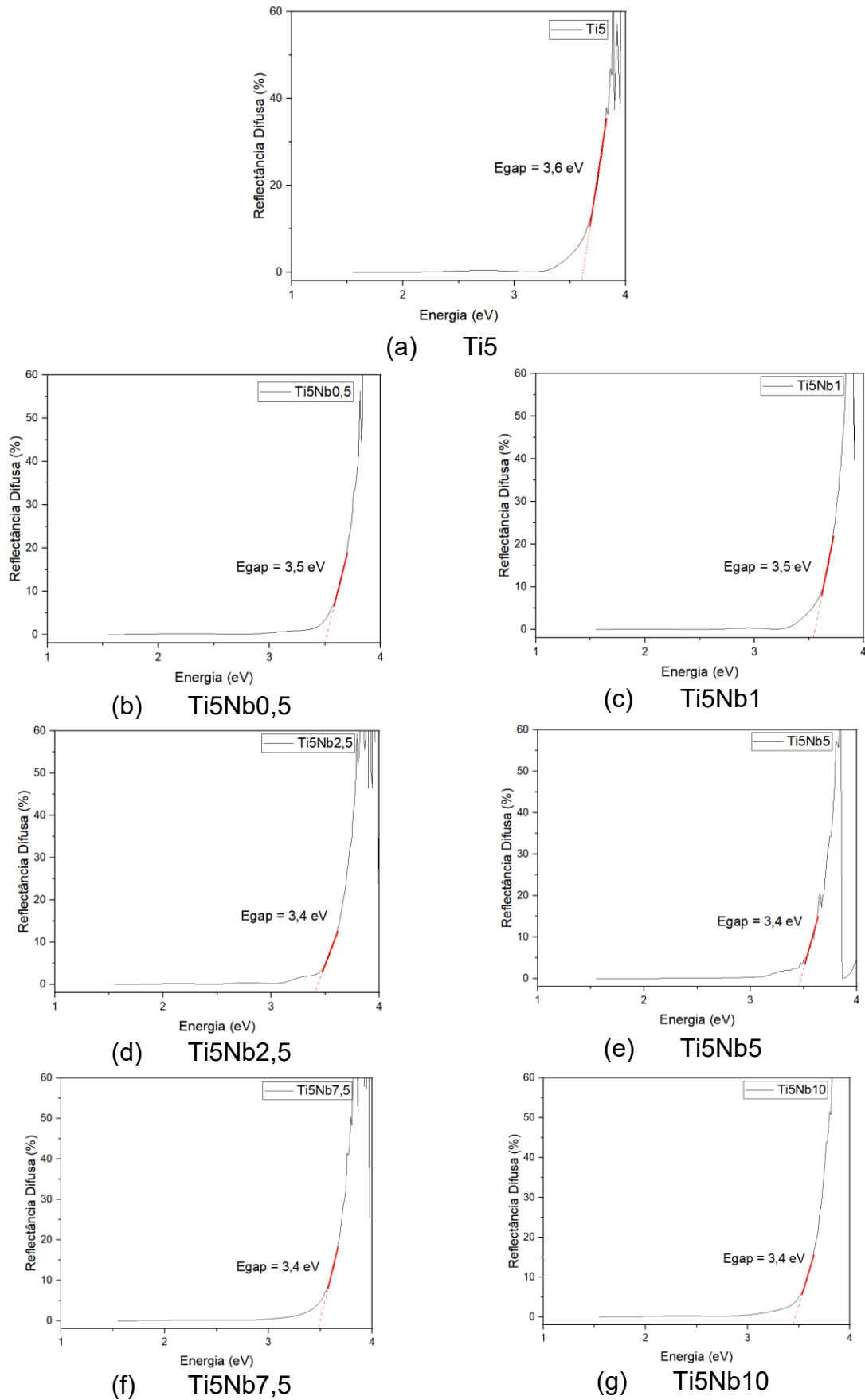
Observou-se que os valores de transmitância diminuem gradualmente à medida que a espessura dos filmes aumenta. Após tratamento térmico, a redução na transmitância óptica é atribuída ao aumento da cristalinidade dos filmes [5,12,84]. Fenômenos como espalhamento em contornos de grãos, presença de vazios, rugosidade superficial ou microfissuras também podem contribuir para a redução da transmitância [170].

Hossain, N. *et al.* [3], estudaram filmes finos de NbO₂ e Nb₂O₅ depositados por meio da técnica de *magnetron sputtering* e identificaram diferenças significativas nas propriedades ópticas entre as fases cristalinas e amorfas. Os autores observaram que os filmes amorfos de Nb₂O₅ apresentam excelente transmitância óptica, atribuída ao seu *bandgap* largo e à dispersão óptica insignificante. Em contrapartida, os filmes cristalinos de NbO₂ e Nb₂O₅ são menos transparentes a olho nu em comparação com os filmes amorfos [3].

Mazur, M. *et al.* [124] depositaram filmes finos de pentóxido de nióbio em lâminas de microscopia utilizando a técnica de *magnetron sputtering* assistida por micro-ondas, empregada para melhorar a ionização do plasma e obter filmes de alta qualidade óptica e homogeneidade. A transmitância dos filmes foi avaliada, revelando transparência na faixa de luz visível variando entre 70 % a 80 %. Além disso, observaram que o aumento da espessura dos filmes resultou em um número maior de picos de interferência nos espectros de transmitância [124].

Com os resultados obtidos de transmitância, foram realizadas análises utilizando o modelo de Kubelka-Munk, que permite correlacionar as propriedades ópticas do material com a reflectância difusa. Na Figura 19, é apresentado o gráfico que relaciona a reflectância difusa dos filmes depositados em função da energia (eV). A partir da curva obtida, os valores do *bandgap* óptico dos filmes finos foram determinados. Essa determinação foi realizada utilizando o ponto de interseção da linha tangente ao trecho linear da curva com o eixo de energia no gráfico, caracterizando a borda de absorção fundamental do material [84].

Figura 19 - Curvas de reflectância difusa das amostras analisadas, acompanhadas do *bandgap* óptico calculado. (a) Ti5, (b) Ti5Nb0,5, (c) Ti5Nb1, (d) Ti5Nb2,5, (e) Ti5Nb5, (f) Ti5Nb7,5 e (g) Ti5Nb10.



Fonte: A autora.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor tipo "n" com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV [9,10,92,136,171-173], o que é consistente com os resultados encontrados, entre 3,4 e 3,6 eV. A Tabela 5 mostra os valores obtidos do gap ótico dos filmes.

Tabela 5 - Valores do *bandgap* ótico das amostras analisadas. A tabela apresenta os resultados para o filme de titânio depositado e tratado termicamente, assim como para os filmes depositados de titânio e nióbio metálicos submetidos a tratamento térmico, variando os tempos de deposição de nióbio.

Filme	Gap ótico (eV)
Ti5	3,6
Ti5Nb0,5	3,5
Ti5Nb1	3,5
Ti5Nb2,5	3,4
Ti5Nb5	3,4
Ti5Nb7,5	3,4
Ti5Nb10	3,4

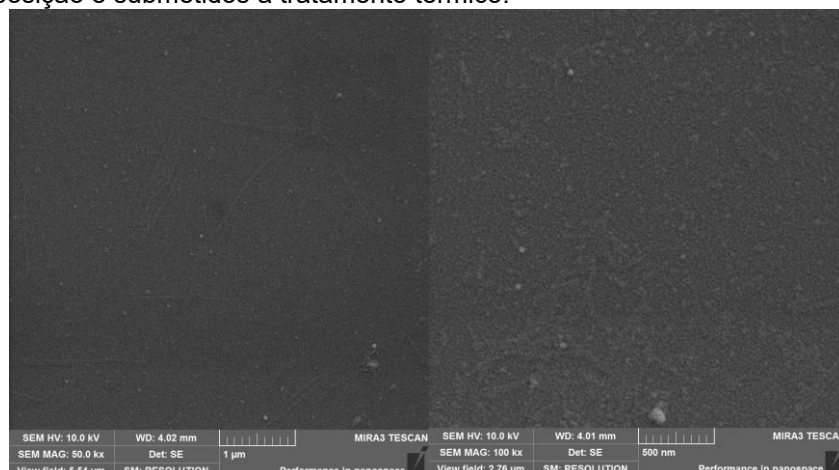
Fonte: A autora.

Brayner, R. *et al.* relatam um *bandgap* quase constante de 3,4 eV depositando filmes pela técnica de sol-gel para pentóxido de nióbio, nas fases amorfa, TT, T e H [133].

5.5 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA – FEG

A Figura 20, a seguir, mostra os resultados obtidos por FEG do filme de titânio, que foi utilizado como substrato, após tratamento térmico.

Figura 20 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), destacando as características microestruturais dos filmes finos de óxido de titânio depositados com 5 minutos de deposição e submetidos a tratamento térmico.

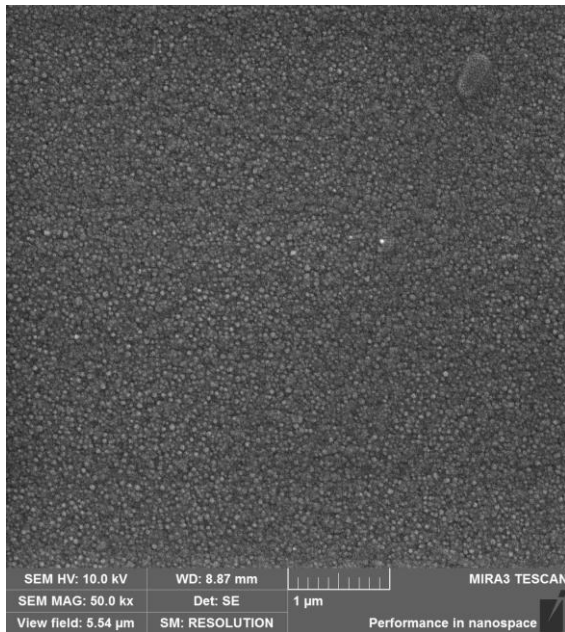


Fonte: A autora.

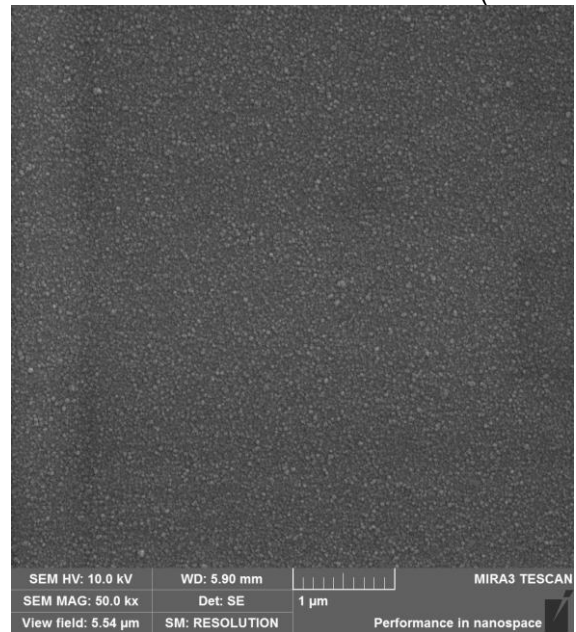
Para analisar a morfologia superficial dos filmes finos de titânio e nióbio depositados com posterior tratamento térmico, foram realizadas imagens superficiais. As micrografias obtidas, apresentadas na Figura 21 mostram a evolução da morfologia dos filmes com diferentes tempos de deposição de nióbio e após o tratamento térmico.

Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), destacando as características microestruturais dos filmes finos. (a) Ti5Nb0,5; (b) Ti5Nb1; (c) Ti5Nb2,5; (d) Ti5Nb5; (e) Ti5Nb7,5; e (f) Ti5Nb10.

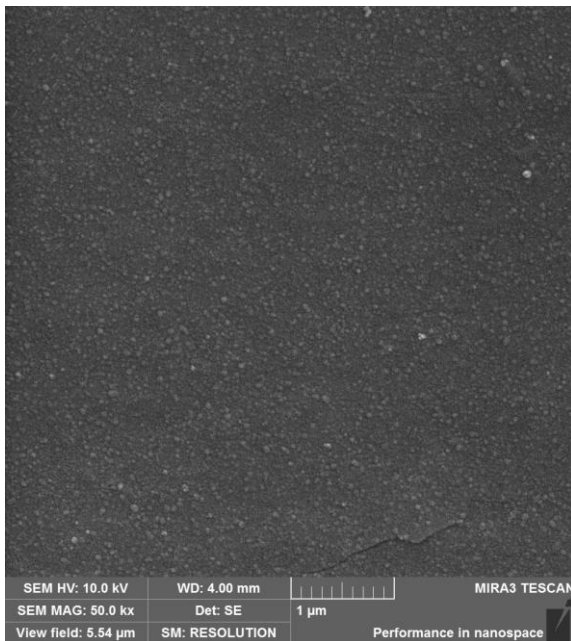
(continua)



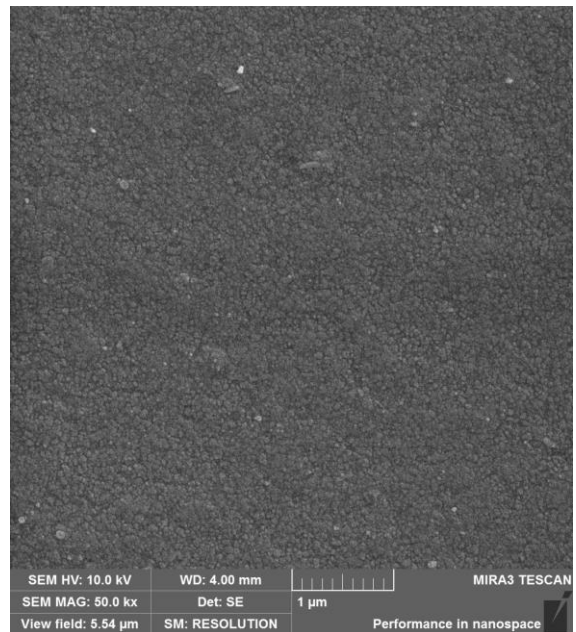
(a) Ti5Nb0,5



(b) Ti5Nb1



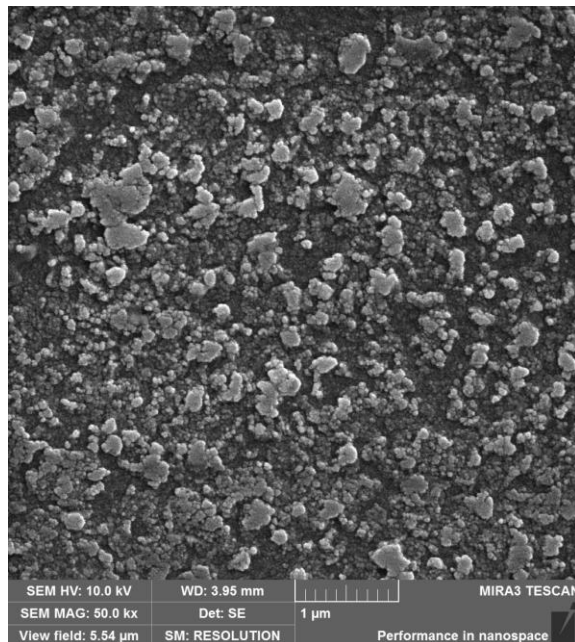
(c) Ti5Nb2,5



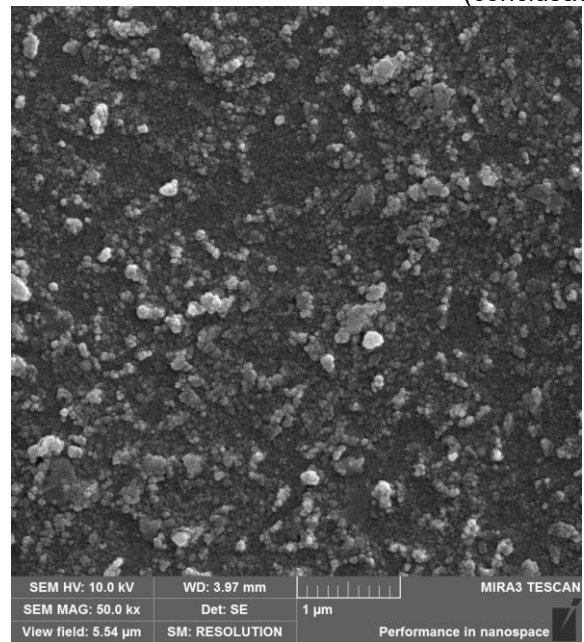
(d) Ti5Nb5

Figura 21 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), destacando as características microestruturais dos filmes finos com magnificação de 50kx. (a) Ti5Nb0,5; (b) Ti5Nb1; (c) Ti5Nb2,5; (d) Ti5Nb5; (e) Ti5Nb7,5; e (f) Ti5Nb10.

(conclusão)



(e) Ti5Nb7,5



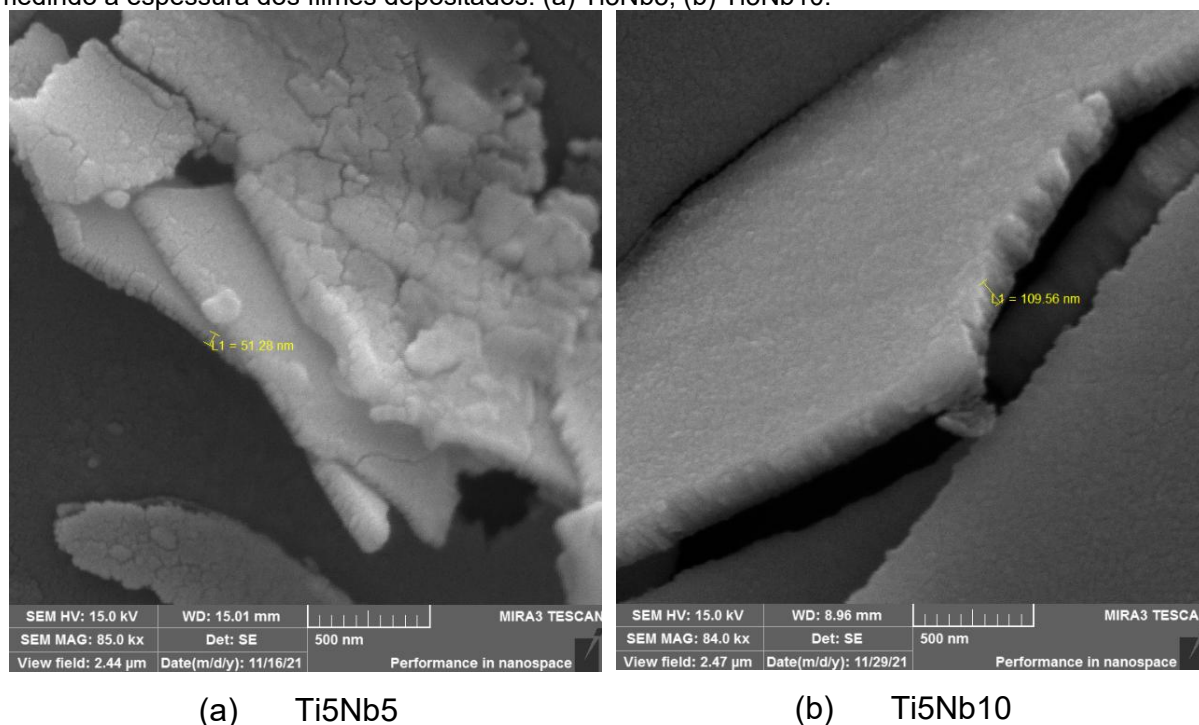
(f) Ti5Nb10

Fonte: A autora.

A análise das imagens obtidas por FEG revela que o aumento do tempo de deposição de nióbio influencia significativamente a morfologia dos filmes finos. Observa-se que, para menores tempos de deposição de nióbio, os grãos se distribuem de forma mais homogênea, enquanto tempos mais longos favorecem a formação de aglomerados mais extensos [93]. Esse efeito pode ser atribuído à renucleação dos grãos colunares, o que resulta na formação de grãos globulares, conforme modelo de zonas morfológicas proposto por Thornton e discutido por outros autores [89,93,99,173,174]. A espessura do filme é um fator que pode ser facilmente controlado modificando o tempo de deposição durante o processo de *magnetron sputtering* [175].

A Figura 22 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), utilizadas para medir a espessura dos filmes depositados Ti5Nb5 e Ti5Nb10.

Figura 22 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), medindo a espessura dos filmes depositados. (a) Ti5Nb5; (b) Ti5Nb10.



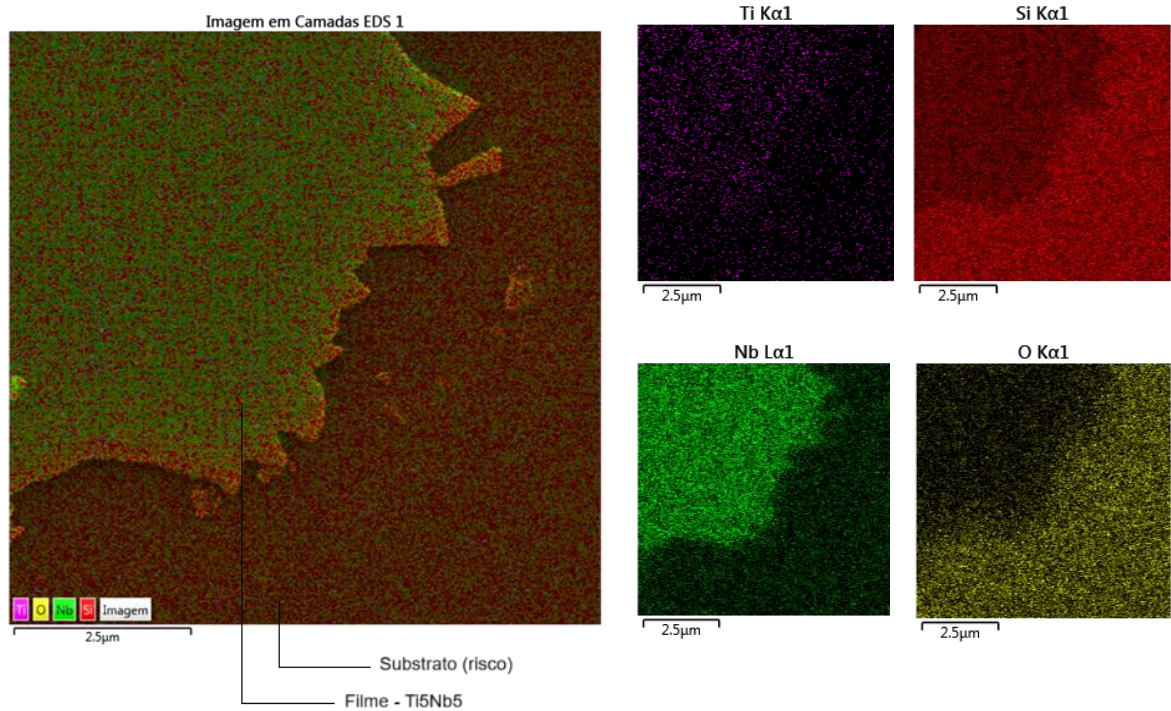
Fonte: A autora.

O filme Ti5Nb5 apresentou uma espessura de 51,28 nm, enquanto o filme Ti5Nb10 alcançou um valor de 109,56 nm. Pode-se observar que o aumento do tempo de deposição resultou em um aumento na espessura do filme.

A rugosidade da superfície é um fator que influencia diretamente as características de molhabilidade dos filmes finos [61,176,177]. O aumento do tempo de deposição de nióbio resultou em filmes mais espessos, acompanhados pela formação de aglomerados. O aumento do ângulo de contato com maiores tempos de deposição pode ser atribuído ao aumento na rugosidade superficial, que promove o aprisionamento de ar nas lacunas formadas pelas nanoestruturas, como nanoilhas, presentes na superfície [177]. Esse fenômeno aumenta a área de contato na interface ar-água, resultando em ângulos de contato mais elevados, à medida que o tempo de deposição, e consequentemente a espessura, aumenta [176].

A Figura 23 apresenta uma imagem obtida por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), realizada para caracterizar a distribuição de nióbio na superfície do filme Ti5Nb5.

Figura 23 - Imagem de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) do filme Ti5Nb5.



Fonte: A autora.

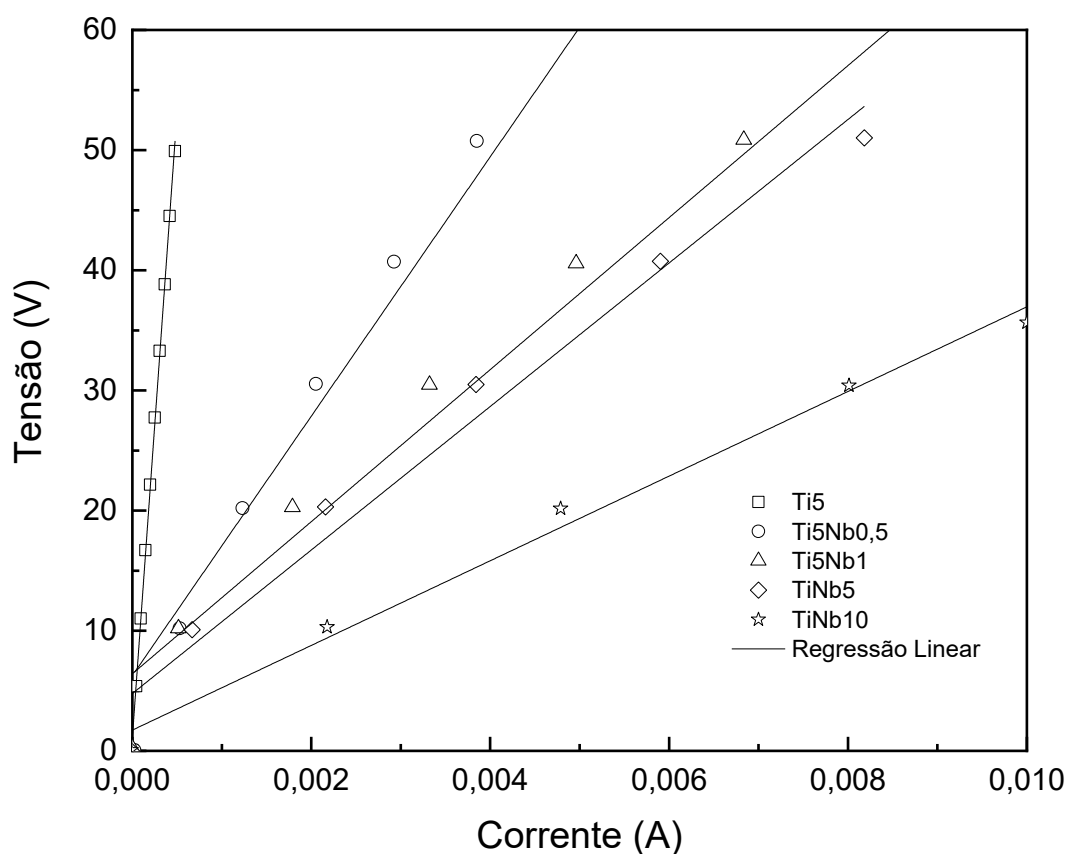
Observou-se que os elementos nióbio (Nb) e titânio (Ti) estão predominantemente concentrados na região correspondente ao filme, possibilitando a identificação da transição entre o filme e o substrato.

5.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para investigar as propriedades elétricas em corrente contínua dos filmes finos depositados, foram realizadas medidas de corrente (I) x tensão (V) utilizando a metodologia de quatro pontas. Considerando que todos os filmes, independentemente do tempo de deposição, foram caracterizados como monofásicos e com baixa cristalinidade, foram selecionadas amostras representativas para a caracterização elétrica: Ti5; Ti5Nb0,5; Ti5Nb1; Ti5Nb5 e Ti5Nb10. O filme Ti5 foi utilizado como referência, representando o substrato base. Os filmes Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1, com baixos tempos de deposição, foram incluídos por apresentarem espessuras mais finas. Já os filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10 foram selecionados como representativos de tempos mais elevados de deposição, correspondendo a um filme intermediário e ao mais espesso, respectivamente.

As curvas características de corrente (I) x tensão (V) para os cinco filmes analisados, caracterizados a uma temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, são apresentadas na Figura 24. O comportamento observado em todas as amostras possui uma tendência linear, indicando que os filmes exibem comportamento ôhmico [25,136,178,179]. Observou-se que, à medida que o tempo de deposição de nióbio aumentou, os filmes tornaram-se mais condutores, evidenciado pela diminuição das inclinações das curvas de I x V comparadas com as curvas do filme Ti5.

Figura 24 - Comparação das curvas de I x V para os filmes depositados, avaliados na temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: A autora.

A partir da regressão linear dos pontos apresentados na Figura 24, foi possível calcular a resistividade elétrica dos filmes depositados. Os valores obtidos estão listados na Tabela 6, a seguir, permitindo uma comparação direta entre os diferentes tempos de deposição e suas respectivas propriedades elétricas:

Tabela 6 - Resistividade elétrica dos filmes Ti5, Ti5Nb0,5; Ti5Nb1; Ti5Nb5 e Ti5Nb10, calculados em 50 °C.

Filme	Resistividade ($\Omega/\square$)	R ²
Ti5	104.080	0,99
Ti5Nb0,5	10.791	0,99
Ti5Nb1	6.327	0,99
Ti5Nb5	5.972	0,99
Ti5Nb10	3.523	0,99

Fonte: A autora.

O filme de TiO₂ amorfo (Ti5) apresentou uma resistividade elétrica significativamente superior em comparação aos demais filmes analisados, sendo aproximadamente 30 vezes maior que a do filme com mais tempo de deposição de nióbio (Ti5Nb10). Entre os filmes de Nb₂O₅, foi observada uma diminuição na resistividade elétrica à medida que o tempo de deposição aumentou. Esse comportamento pode ser atribuído ao crescimento dos aglomerados com o aumento do tempo de deposição, como evidenciado nas microestruturas apresentadas na Figura 21. A formação de aglomerados tende a reduzir a quantidade de contornos de grão, que atuam como barreiras ao transporte elétrico, contribuindo para uma condutividade elétrica mais elevada [6,181,182]. A resistividade de filmes finos não é determinada apenas pelas propriedades intrínsecas do material, mas também é significativamente influenciada por fatores extrínsecos, como espalhamento de elétrons em superfícies, contornos de grão, presença de impurezas e defeitos morfológicos [41,49,86,137].

O pentóxido de nióbio é um semicondutor tipo “n” de *bandgap* largo [5,9-11]. O valor do *bandgap* pode ser modificado em função da natureza e da concentração de defeitos eletrônicos presentes na estrutura, que, por sua vez, dependem das condições de obtenção dos filmes e tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes ou redutoras [86,130].

Desvios estequiométricos ocorrem frequentemente em Nb₂O₅, devido à formação de vacâncias de oxigênio, gerando estruturas descritas como Nb₂O_{5-x}. Essas vacâncias atuam como defeitos doadores, aumentando a densidade de estados eletrônicos na banda de condução, o que resulta em maior condutividade elétrica e a redução da energia de ativação [80,169].

O cálculo da energia de ativação para o transporte eletrônico e a magnitude da variação da resistividade elétrica em função da temperatura são parâmetros

importantes para compreender o comportamento elétrico dos filmes e serão discutidos a seguir. Para os filmes selecionados, as resistividades elétricas foram determinadas a partir de medidas de corrente x tensão realizadas em diferentes temperaturas. A partir desses dados, aplicou-se a regressão linear para calcular as resistividades elétricas específicas de cada temperatura. As curvas características I x V, obtidas em diferentes temperaturas para os filmes Ti5; Ti5Nb0,5; Ti5Nb1; Ti5Nb5 e Ti5Nb10, são apresentados na Figura 25, a seguir:

Figura 25 - Curva corrente – tensão dos filmes em diferentes temperaturas. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5; (c) Ti5Nb1; (d) Ti5Nb5 e (e) Ti5Nb10.

(continua)

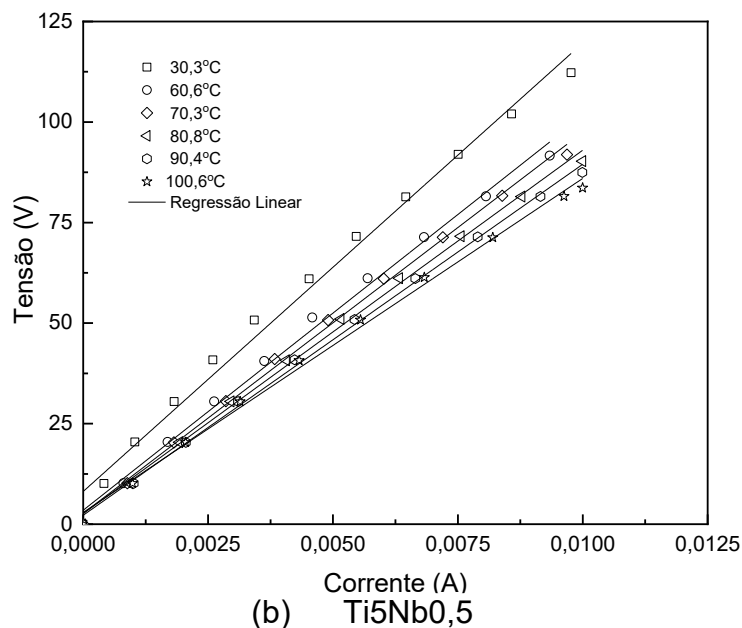
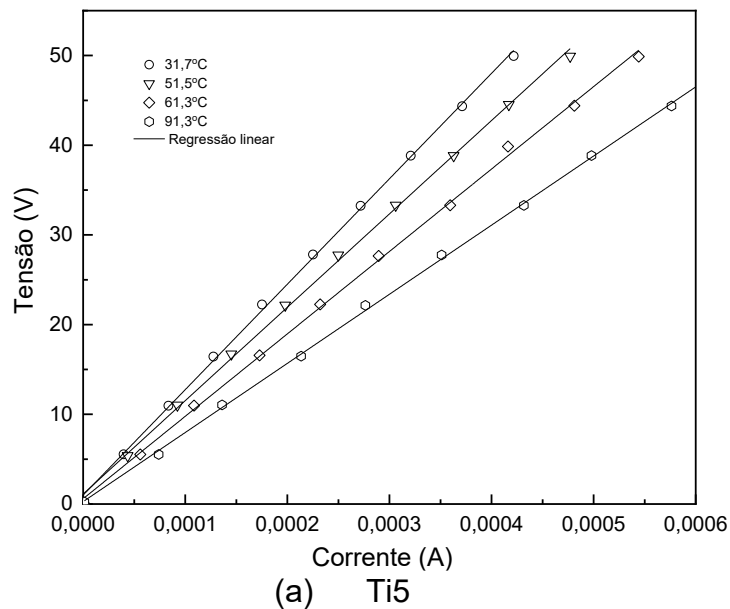
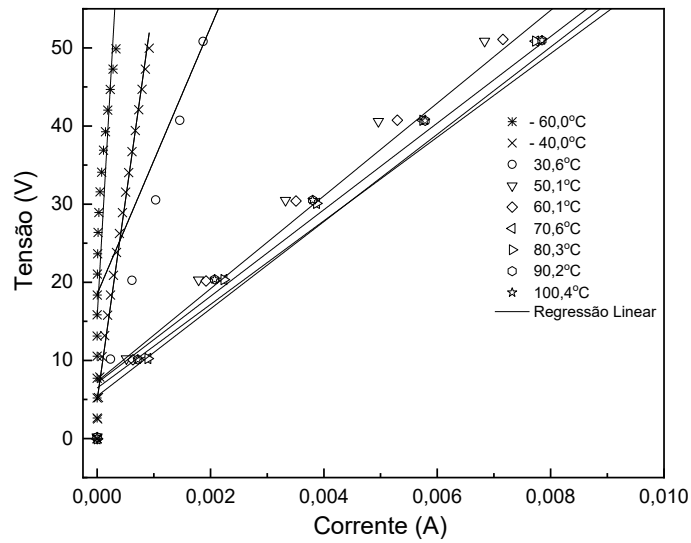
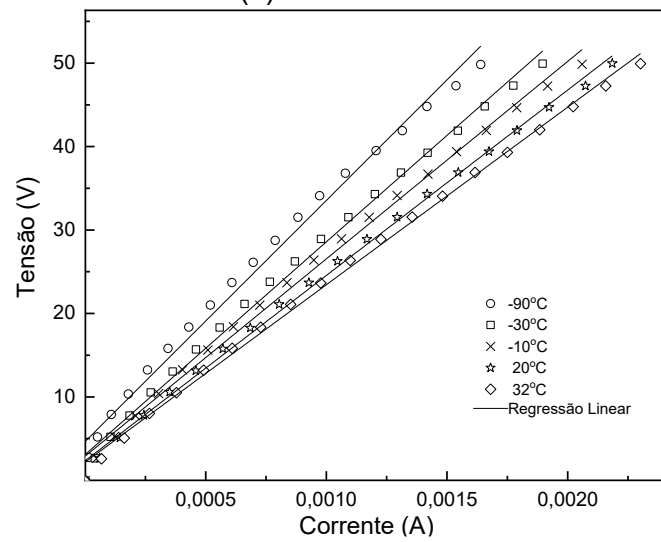


Figura 25 - Curva corrente – tensão dos filmes em diferentes temperaturas. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5; (c) Ti5Nb1; (d) Ti5Nb5 e (e) Ti5Nb10.

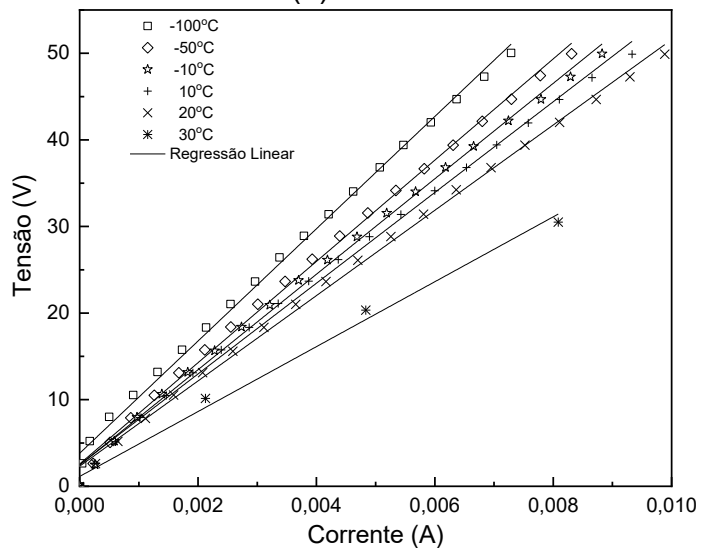
(conclusão)



(c) Ti5Nb1



(d) Ti5Nb5



(e) Ti5Nb10

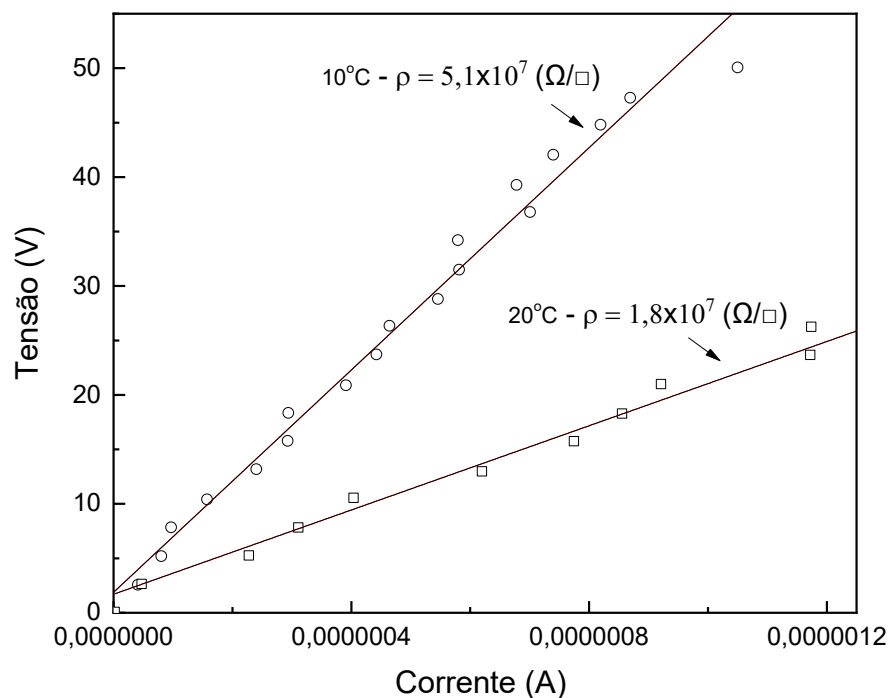
Fonte: A autora.

Observa-se uma tendência linear entre os valores de tensão e corrente medidos, confirmando a resposta ôhmica dos filmes analisados [25,136,178,179]. Para os filmes com maiores tempos de deposição de nióbio, como Ti5Nb5 e Ti5Nb10, as curvas apresentaram menor inclinação, indicando uma redução na resistência elétrica.

Os filmes Ti5 e Ti5Nb0,5, devido à suas elevadas resistividades, não puderam ser caracterizados em temperaturas abaixo de zero. Por outro lado, os filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10, significativamente mais condutores, apresentaram rápida saturação da corrente já em temperaturas próximas a ambiente, indicando que a resistividade elétrica permaneceu constante com o aumento da temperatura. Esse comportamento está associado à saturação dos doadores intrínsecos de carga elétrica no diagrama de bandas de condução [179]. Para os filmes mais condutores (Ti5Nb5 e Ti5Nb10), foi possível realizar medidas em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, até aproximadamente -100 °C.

A Figura 26 ilustra o comportamento do filme Ti5Nb0,5, que apresentou um salto abrupto na resistividade em um pequeno intervalo de temperatura, de 10 °C a 20 °C, em que a resistividade variou de $5,1 \times 10^7 \Omega/\square$ para $1,8 \times 10^7 \Omega/\square$.

Figura 26 - Curva corrente - Tensão do filme Ti5Nb0,5, nas temperaturas de 10°C e 20°C para ilustrar o salto na resistividade neste pequeno intervalo de temperatura.



Fonte: A autora.

A Tabela 7 apresenta os valores das resistividades elétricas em função da temperatura para os filmes analisados, permitindo a visualização da relação entre a temperatura e a resistividade para cada filme, com diferentes tempos de deposição de nióbio.

Tabela 7 - Resistividade elétrica dos filmes em função da temperatura.

Filme	Temperatura (°C)	Resistividade ($\Omega/\square$)	R ²	Observação
Ti5	31,7	117.539	0,99	
	51,5	104.080	0,99	
	61,3	91.887	0,99	
	91,3	77.053	0,99	
Ti5Nb0,5	10,0	$5,1 \times 10^7$	0,98	
	20,0	$1,8 \times 10^7$	0,99	
	30,3	11.151	0,98	
	60,6	9.805	0,99	
	70,3	9.475	0,99	
	80,8	9.038	0,99	
	90,4	8.728	0,99	
	100,6	8.306	0,99	
Ti5Nb1	-60,0	127.042	0,73	
	-40,0	51.185	0,99	
	30,6	17.068	0,99	
	50,1	5.939	0,99	
	60,1	5.582	0,99	
	70,6	5.542	0,99	
	80,3	5.350	0,99	Saturação dos doadores Intrínsecos
	90,2	5.350	0,99	
	100,4	5.350	0,99	
Ti5Nb5	-90,0	28.896	0,99	
	-30,0	25.507	0,99	
	-10,0	23.659	0,99	
	20,0	22.212	0,99	
	32,0	21.272	0,99	
Ti5Nb10	-100,0	6.682	0,99	
	-50,0	5.846	0,99	
	-10,0	5.510	0,99	
	10,0	5.238	0,99	
	20,0	4.926	0,99	
	30,0	3.747	0,99	

Fonte: A autora.

Para calcular a energia de ativação para o transporte eletrônico, gráficos de $\ln(\rho) (\Omega/\square) \times 1/T (1/K^{-1})$ foram elaborados para cada filme analisado. Os resultados são apresentados nas Figuras 27 e 29, a seguir.

Figura 27 - Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5 e (c) Ti5Nb1.

(continua)

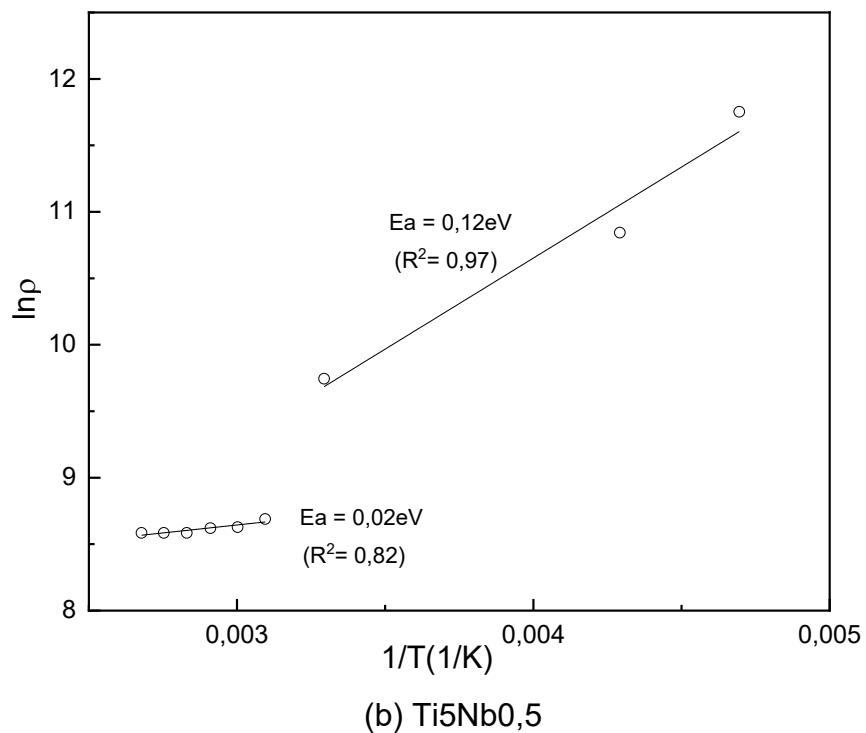
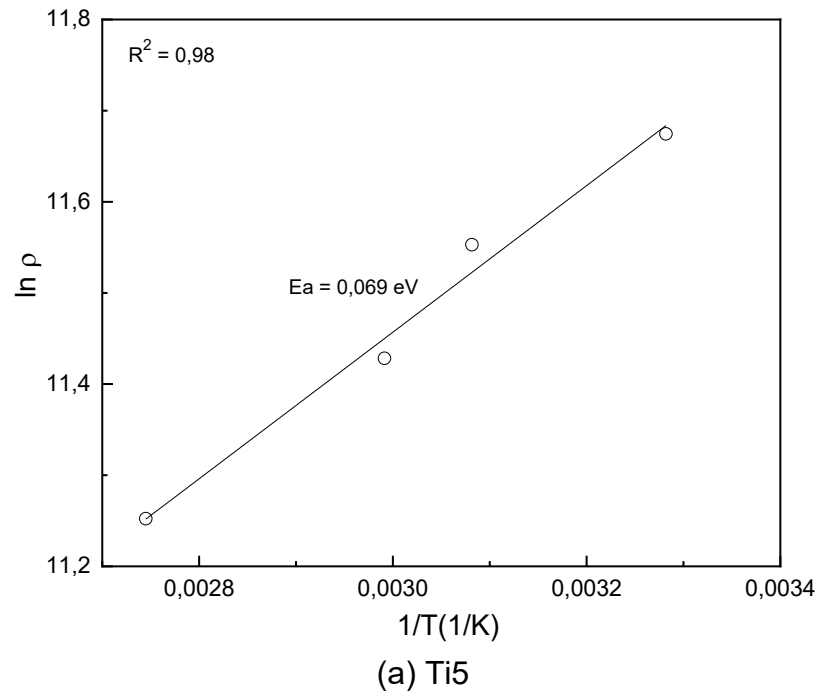
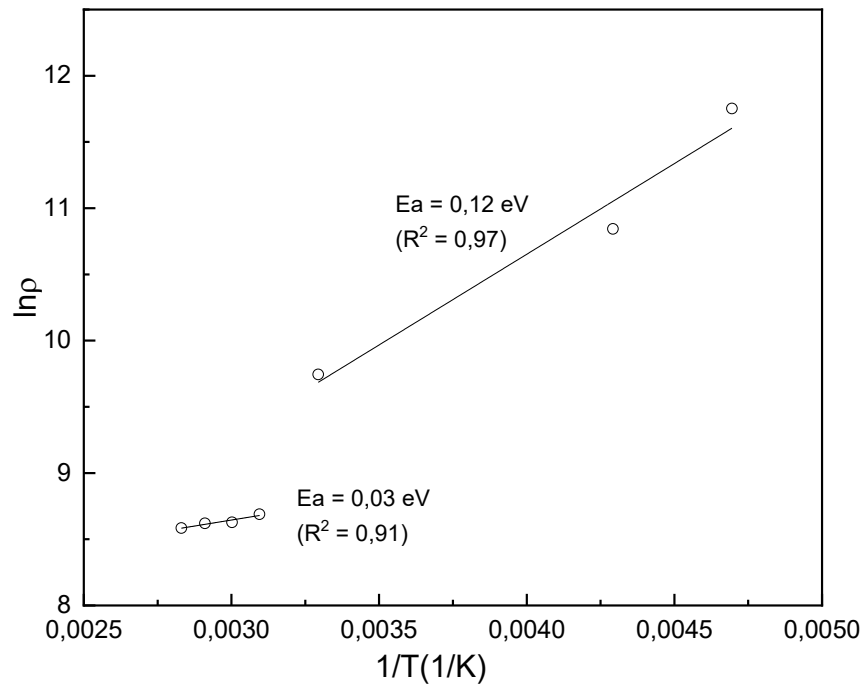


Figura 27 - Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5; (b) Ti5Nb0,5 e (c) Ti5Nb1.

(conclusão)

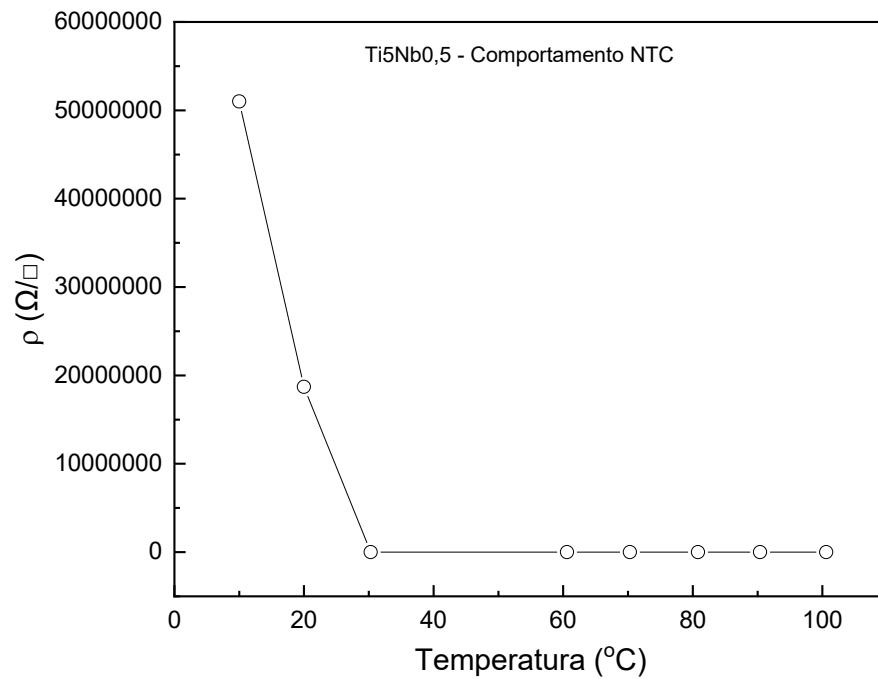


(c) Ti5Nb1

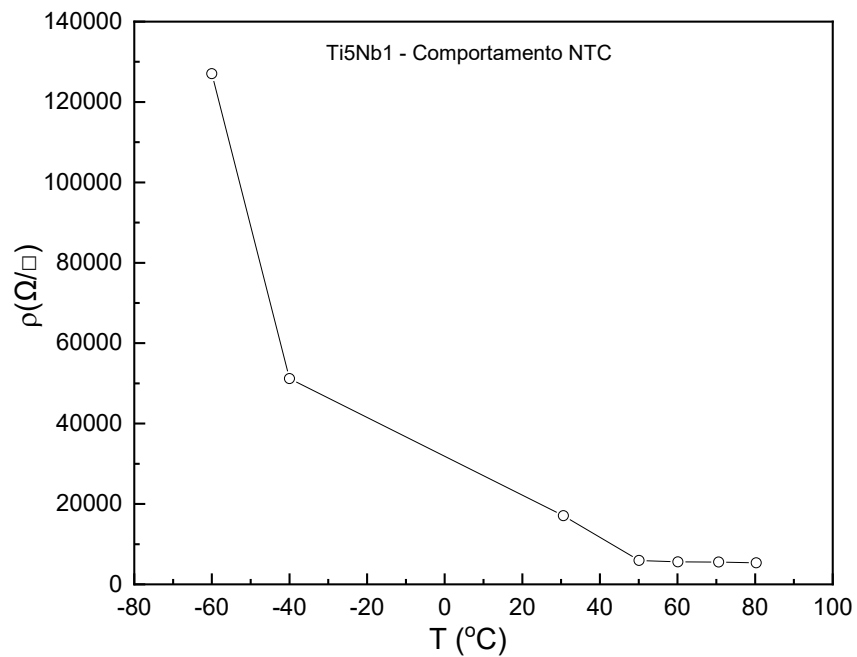
Fonte: A autora.

Conforme mencionado anteriormente, o filme Ti5 apresenta um comportamento elétrico mais resistivo em comparação com os demais filmes analisados (Tabela 7). A energia de ativação calculada para o transporte eletrônico deste filme foi de 0,069 eV (Figura 27(a)). O filme Ti5 apresentou apenas um mecanismo de condução associado, contudo, os filmes Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1 nitidamente apresentam dois mecanismos de condução, marcados pelas diferentes inclinações das curvas dos gráficos $\ln \rho \times 1/T$. Nota-se que o incremento da adição de nióbio praticamente não alterou o comportamento elétrico do filme. Provavelmente está ocorrendo uma transição de fase do filme na interface $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{TiNb}_2\text{O}_{7-x}$) não detectada por difração de raios X. Para verificar o comportamento típico dos materiais depositados Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1, foram elaborados gráficos da resistividade elétrica em função da temperatura, conforme apresentado na Figura 28 a seguir:

Figura 28 - Comportamento NTC dos filmes depositados. (a) Ti5Nb0,5 e (b) Ti5Nb1.



(a) Ti5Nb0,5



(b) Ti5Nb1

Fonte: A autora.

O filme Ti5Nb0,5 apresentou comportamento típico de termistor NTC em uma faixa relativamente estreita de temperatura [25,28,136,137,140], de 10 °C a 30 °C. Nesse intervalo, a resistividade elétrica variou significativamente, de 51 M $\Omega/\square$ a

1151 $\Omega/\square$, como ilustrado no gráfico da Figura 28(a). A energia de ativação calculada nesta faixa de temperatura foi de 0,12 eV. Na faixa de temperatura entre 60 °C a 100 °C a energia de ativação calculada foi de apenas 0,02 eV e a resposta elétrica da resistividade foi linear com o aumento da temperatura (9805 $\Omega/\square$ em 60 °C para 8306 em 100 °C).

Por outro lado, o filme Ti5Nb1 exibiu um comportamento NTC típico em uma faixa de temperatura mais ampla, de -60 °C a 60 °C, conforme apresentado na Figura 28(b). Essa ampla faixa de aplicação torna este filme especialmente adequado para sensores de temperatura ultrasensíveis, particularmente em operações criogênicas. Nesta faixa de temperatura, a variação da resistividade elétrica com a temperatura foi bastante não linear, variando de 127042 $\Omega/\square$ em -60 °C para 5582 $\Omega/\square$ em 60 °C com uma energia de ativação para o transporte eletrônico igual a 0,12 eV. Na faixa de temperatura de 70 °C à 100 °C a variação da resistividade foi muito pequena, variando de 5542 $\Omega/\square$ a 5350 $\Omega/\square$, respectivamente, sendo que observou-se saturação dos doadores eletrônicos a partir de 80 °C já que a resistividade elétrica manteve-se constante a partir desta temperatura. A energia de ativação nesta região foi de 0,03 eV, ou seja, 0,01 eV superior ao do filme Ti5Nb0,5. Apesar do dobro de tempo de deposição de nióbio, o mecanismo de transporte eletrônico praticamente não variou, embora a faixa de aplicação do sensor tenha variado significativamente. Estudos subsequentes deverão ser realizados para esclarecer este comportamento observado.

Os coeficientes de temperatura de resistividade, que definem a sensibilidade do termistor, calculados para os filmes Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1 foram de - 1,6 %/K. Os valores do parâmetro β , associado à faixa de temperatura de aplicação do sensor, foram determinados como 1392 K. Esses resultados indicam que os sensores podem ser aplicados com eficiência em baixas temperaturas [182], além de serem adequados para bolômetros [151].

Guan, F. *et al.*, desenvolveram sensores de baixa temperatura caracterizados por valores adequados do parâmetro β , que alcançaram 1559 K e uma energia de ativação (E_a) de 0,135 eV [182]. Estudos realizados por Ju, W. *et al.*, investigaram materiais semicondutores e relataram TCR variando entre -1,2%/K e -2,3%/K, com valores de E_a no intervalo de 0,09 eV a 0,18 eV [151].

Os filmes de Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1 produzidos neste estudo demonstraram propriedades elétricas compatíveis com materiais NTC comerciais. Em particular, a

energia de ativação para a condução elétrica (E_a) situou-se no intervalo de 0,12 a 0,5 eV [25], intervalo considerado ideal para a eficiência de materiais com característica NTC. Além disso, os coeficientes de temperatura da resistividade calculados para os filmes, corroboram seu potencial para aplicações em sensores térmicos, especialmente em dispositivos que operam em faixas de temperatura controlada.

Para concentrações mais elevadas de Nb_2O_5 , correspondentes aos filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10, respectivamente, apenas um único mecanismo de condução elétrica foi caracterizado, com uma energia de ativação de 0,1 eV para os dois filmes (Figuras 29(a) e (b)). Nestes casos uma resposta linear entre a resistividade x temperatura foi observado, ilustrado na Figura 30 para o filme Ti5Nb5.

Figura 29 - Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5Nb5; (b) Ti5Nb10.

(continua)

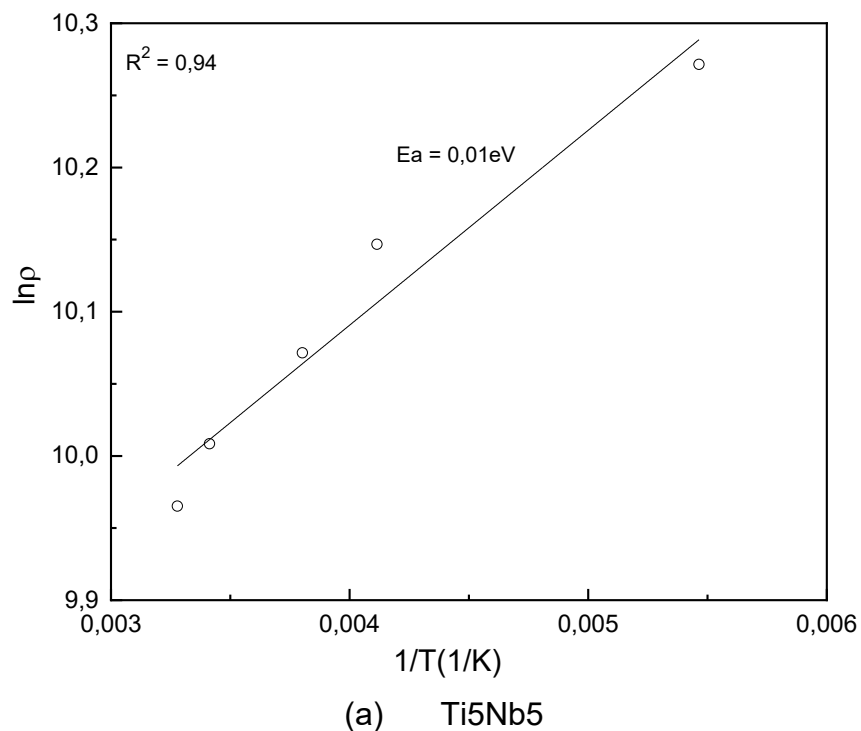
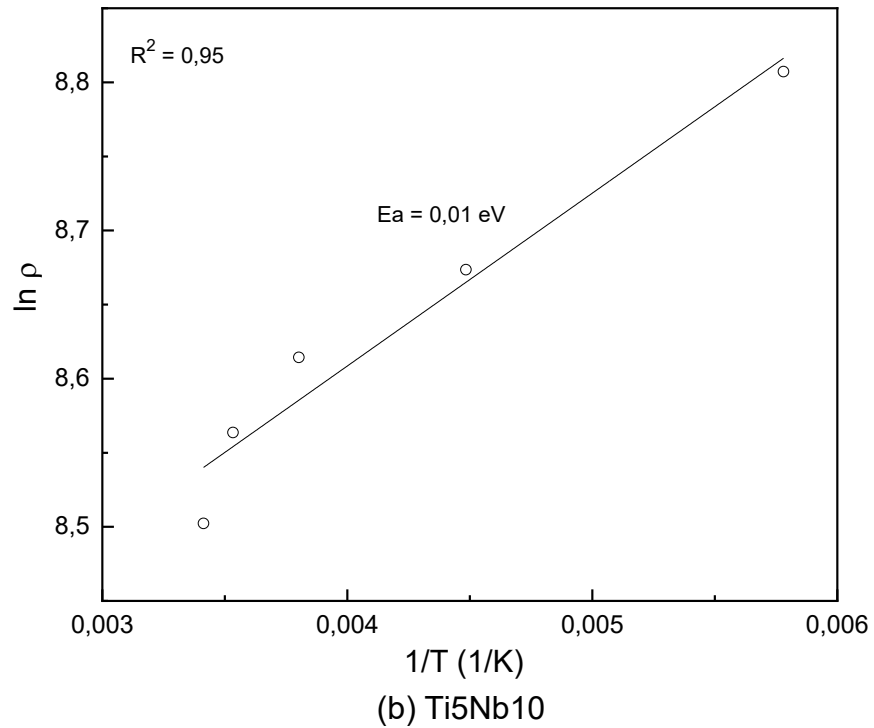


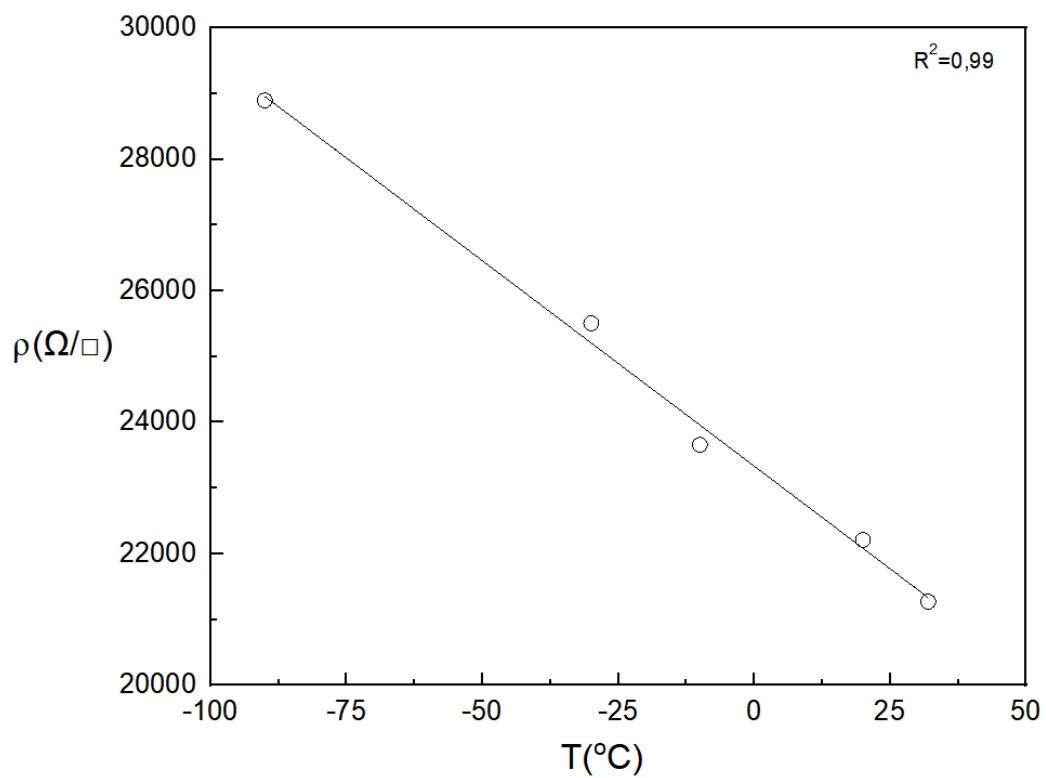
Figura 29 – Gráficos do inverso da temperatura x Ln da resistividade para cálculo da energia de ativação. (a) Ti5Nb5; (b) Ti5Nb10.

(conclusão)



Fonte: A autora.

Figura 30 - Resistividade em função da temperatura do filme Ti5Nb5



Fonte: A autora.

Os filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10 apresentaram comportamento elétrico característico de semicondutores [25,136,178,179]. A energia de ativação calculada para esses filmes foi de apenas 0,01 eV, o que sugere uma alta concentração de portadores de carga. Esse resultado pode estar associado a um aumento na densidade de estados próximos à borda da banda de condução [183,184]. Esse comportamento é típico de semicondutores com dopagem elevada, onde a energia de ativação baixa permite que a concentração de portadores se aproxime da densidade de estados nas bordas da banda [184]. Tempos de deposição mais longos promoveram maior crescimento dos aglomerados de Nb, o que reduziu a densidade de contornos de grão. Como os contornos de grão atuam como barreiras para a passagem de portadores de carga, sua redução resulta em menor dispersão eletrônica e, conseqüentemente, em menor resistividade [6,180,181]. Também deve-se considerar que defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio em Nb₂O₅, podem introduzir estados eletrônicos, aumentando a condutividade elétrica [80].

Na Figura 30 é possível observar o comportamento linear da variação da resistividade elétrica do filme Ti5Nb5 em função da temperatura, no intervalo de - 100 °C a 50 °C, aproximadamente.

O aumento da deposição de nióbio nos filmes resultou em um aumento significativo na condutividade elétrica, como demonstrado pelas curvas de corrente-tensão e pelas medidas de resistividade em função da temperatura. Conforme relatado por Fridriksson, E.G. *et al.*, foi observado que a resistividade diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, associado à cristalização da fase NbO [6]. Similarmente, Venkatarak, S. *et al.* relataram que filmes amorfos de NbO se transformaram em Nb₂O₅ após tratamento térmico em atmosfera inerte [185]. Esses estudos corroboram a influência da estrutura cristalina e da composição de fases na condutividade elétrica dos filmes de nióbio.

Além disso, a oxidação do nióbio promove alterações na energia de ligação dos estados Nb 3d e O 1s, conforme reportado por Hossain, N. *et al.* [3]. Essas mudanças indicam uma modificação na estrutura eletrônica dos filmes, resultando em um excesso de estados doadores de Nb dentro da matriz de Nb₂O₅. Este excesso de densidade doadora contribui para a condução eletrônica, pois introduz níveis de energia dentro do *bandgap* que podem facilitar a movimentação de portadores de carga [11].

A resistividade de filmes finos não é determinada apenas pelas propriedades intrínsecas do material, mas também é significativamente influenciada por fatores extrínsecos, como espalhamento de elétrons devido à superfície, contornos de grão, impurezas e defeitos morfológicos [86,130,135,186].

6 CONCLUSÕES

Nanofilmes de óxido de nióbio foram obtidos em substratos de lâminas de microscopia depositados com titânio metálico, utilizando a deposição de plasma pulsado *magnetron sputtering*, empregando-se tempos relativamente rápidos de deposição, de 0,5 min a 10 min.

Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman confirmaram a formação predominante da fase TT-Nb₂O₅ (monoclínica ou pseudo-hexagonal) de baixa cristalinidade nos filmes depositados, cuja intensidade aumentou com o tempo de deposição de nióbio, atribuída à maior quantidade de material depositado e à cristalinidade induzida pelo tratamento térmico, enquanto a ausência de picos relacionados ao titânio sugere sua permanência em uma fase amorfa sob as condições de deposição.

Foi possível medir a espessura dos filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10. O filme Ti5Nb5 apresentou uma espessura de 51,28 nm, enquanto o filme Ti5Nb10 alcançou um valor de 109,56 nm, observando a dependência entre o tempo de deposição e a espessura do filme.

Os ângulos de contato aumentaram com o tempo de deposição de nióbio, indicando uma redução na molhabilidade dos filmes. As análises por FEG revelaram que tempos mais longos de deposição resultaram em grãos com aglomerados maiores, atribuídos ao crescimento preferencial de grãos globulares conforme o modelo de zonas morfológicas proposto por Thornton.

Os filmes demonstraram alta transparência óptica, com transmitância média entre 60% e 95% na faixa de comprimento de onda de 500 a 800 nm. A presença de oscilações de Fabry-Perot indicou baixa rugosidade superficial e boa uniformidade dos filmes. Os valores de *bandgap* óptico foram medidos, e variaram entre 3,4 e 3,5 eV.

O aumento do tempo de deposição de nióbio promoveu maior cristalinidade e crescimento de aglomerados, reduzindo os contornos de grão, que atuam como barreiras para a condução elétrica. Além disso, a maior concentração de defeitos estruturais, tais como vacâncias de oxigênio, associados à maior espessura do filme, certamente contribuíram para a maior condutividade eletrônica, introduzindo maior concentração de estados doadores dentro do *bandgap* que facilitam a movimentação de portadores de carga.

Os filmes depositados apresentaram comportamento característico de semicondutores, com redução exponencial da resistividade elétrica com o aumento da temperatura, confirmando sua classificação como termistores de coeficiente de temperatura negativo (NTC). Em particular, os filmes de Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1, com espessuras menores que 58 nm, exibiram propriedades elétricas e térmicas adequadas para aplicações em termistores NTC e bolômetros. Os filmes Ti5Nb0,5 e Ti5Nb1 apresentaram um coeficiente de temperatura de resistividade de $-1,6 \text{ \%}/\text{K}$, β de 1392 K e energia de ativação de 0,12 eV.

Os filmes Ti5Nb5 e Ti5Nb10, com espessuras maiores que 58 nm, apresentaram um aumento significativo na condutividade elétrica, com energia de ativação de 0,01 eV. Esse comportamento está associado ao maior tempo de deposição de nióbio, que favoreceu o aumento da cristalinidade de Nb_2O_5 e o crescimento dos grãos, conforme evidenciado nas análises por FEG. Consequentemente, os maiores tempos de deposição resultaram em filmes com ângulos de contato mais elevados, indicando um aumento na hidrofobicidade das superfícies.

Além disso, a combinação de alta transparência óptica (60 % - 95 %), controle da molhabilidade e desempenho elétrico reforça a viabilidade de filmes de óxido de nióbio como candidatos promissores para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos.

REFERÊNCIAS

- [1] LIMA, J.M.G. Ministério de Minas e Energia – MME. Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio. Acesso em: nov, 2024.
- [2] SERÉNYI, M.; LOHNER, T.; PETRIK, P.; ZOLNAI, Z.; HORVÁTH, Z.E.; KHÁNH, N.Q. Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. **Thin Solid Films**, n. 516, p. 8096-8100. 2008.
- [3] HOSSAIN, N.; GÜNES, O.; XHANG, C.; KOUGHIA, C.; LI, Y.; WEN, S.J.; WONG, R.; KASAP, S.; YANG, Q. Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.30, p. 9822-9835. 2019.
- [4] KUPFER, H.; FLÜGEL, T.; RICHTER, F.; SCHLOTT, P. Intrinsic stress in dielectric thin films for micromechanical components. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 116-120. 1999.
- [5] EMEKA, N.C.; IMISILI, P.E.; JEN, T.C. Preparation and Characterization of Nb_xO_y Thin Films: A Review. **Coatings**, n. 12, v.10, 1246. 2020.
- [6] FRIDRIKSSON, E.G.; TRYGGVASON, T.K.; ARNALDS, U.B.; INGASON, A.S.; MAGNUS, F. Growth of NbO, NbO₂ and Nb₂O₅ thin films by reactive magnetron sputtering and post-annealing. **Vacuum**, v. 202. 2022.
- [7] PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A. Synthesis of multicolor Nb₂O₅ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, n. 1-2, v. 301, p. 263-241. 1997.
- [8] ANGERER, P.; VAN KARSBERGEN, V.; WEINBERGER, N.; STRAUSS, G.; NEUBAUER, W.; FRIESSNEGGER, B.; MARSONER, S. In-situ high-temperature X-ray diffraction investigations of magnetron sputtered niobium oxide layers up to 900°C. **Thin Solid Films**, v. 674, p. 33-38. 2019.
- [9] NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, n. 99, v. 12, p. 3603-3624. 1999.
- [10] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, Chapter 22, p. 976-1001. 1997.
- [11] FUSCHILLO, N. LALEVIC, B.; ANNAMALAI, N.K. Hopping conduction in amorphous Nb₂O₅ thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.21, n.1, p. 85-94. 1976.

- [12] AL-BARADI, A.M.; EL-NAHASS, M.M.; HASSANIEN, A.M.; ATTA, A.A.; ALQAHTANI, M.S.; ALDAWSARI, A.O. Influence of RF sputtering power on structural and optical properties of Nb₂O₅ thin films. **Optik**, v. 168, p. 853-863. 2018.
- [13] GRAÇA, M.P.F.; SARAIVA, M.; FREIRE, F.N.A.; VALENTE, M.A.; COSTA, L.C. Electrical analysis of niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 585, p. 95-99. 2015.
- [14] PILLIS, M.F.; OLIVEIRA, M.C.L.; ANTUNES, R.A. Surface chemistry and the corrosion behavior of magnetron sputtered niobium oxide films in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 344-352. 2018.
- [15] PILLIS, M.F.; GERIBOLA, G.A.; SCHEIDT, G.; ARAÚJO, E.G.; OLIVEIRA, M.C.L.; ANTUNES, R.A. Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb₂O₅ films. **Corrosion Science**, v. 102, p. 317-325. 2016.
- [16] COŞKUN, O.D.; DEMIREL, S. The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 35-39. 2013.
- [17] GARG, R.; GONUGUNTALA, S.; SK, S.; IQBAL, M.S.; DADA, A.O.; PAL, U.; AHMADIPOUR, M. Sputtering thin films: Materials, applications, challenges and future directions, v. 330. 2024.
- [18] ABDUL, S.; JUDIT, T.; ILONA, F.; MOLNÁR, N. **Fundamentals of Nanoparticles**. Chapter 7: Functional thin films and nanostructures for sensors, p. 169-213. 2018.
- [19] GREENE, J.E. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Chapter 12: Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View. Science, Applications and Technology, p. 554-620. 2010.
- [20] RATOVA, M.; KLAYSRI, R.; PRASERTHDAM, P.; KELLY, P.J. Pulsed DC magnetron sputtering deposition of crystalline photocatalytic titania coatings at elevated process pressures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 188-196. 2017.
- [21] DESARIO, P.A.; GRAHAM, M.E.; GELFAND, R.M.; GRAY, K.A. The effect of Nb substitution on synthesis and photo-response of TiO₂ thin films prepared by direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, n. 519, p. 2562-3568. 2011.
- [22] YOSHIMURA, K. MIKI, T.; IWAMA, S.; TANEMURA, S. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 281,282, p. 235-238. 1996.

- [23] PAN, Y.; WANG, J.; LU, Z.; WANG, R.; ZU, Z. A review on the application of magnetron sputtering technologies for solid oxide fuel cell in reduction of the operating temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 1179-1193. 2024.
- [24] XUAN, T.; YAN, J.; WANG, J.; KONG, W.; CHANG, A. Characterization of Al-doped Mn-Co-Ni-O NTC thermistor films prepared by the magnetron co-sputtering approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 831. 2020.
- [25] FETEIRA, A.M. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 967-983. 2009.
- [26] GUAN, F.; LIN, X.J.; DAI, H.; WANG, J.R.; CHENG, X.; HUANG, S.F. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3\text{-NiMn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$): a composite NTC ceramic with controllable electrical property and high stability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 2692-2696. 2019.
- [27] LI, X.; CHEN, X.; GAO, B.; FAN, Y.; WANG, Y.; KANG, X.; KONG, W.; CHANG, A. $\text{SrCe}_x\text{Nb}_x\text{WO}_{4+4x}$: a novel NTC ceramic for high-temperature thermistor with a wide temperature range. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 7062-7068. 2021.
- [28] LAGRANGE, A.; Conception of electronic ceramics in relation to their functional reliability: Applications to multilayer ceramic capacitors and semiconductor ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, v. 109, p. 113-119. 1989.
- [29] XU, Q.; ZHOU, Z.; TAN, C.; PAN, X.; WEN, Z.; ZHANG, J.; ZHOU, D.; SUN, Y.; CHEN, X.; ZHOU, L.; DAI, N.; CHU, J.; HAO, J. A spectrally selective visible microbolometer based on planar subwavelength thin films. **Nanoscale Advances**, v. 5, n. 7, p. 2054-2060. 2023.
- [30] LEE, M.; YOO, M. Detectivity of thin-film NTC thermal sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 96, n. 2-3, p. 97-104. 2002.
- [31] LAI, P.T.; LI, B.; CHAN, C.L.; SIN, J.K.O. Spreading-resistance temperature sensor on silicon-on-insulator. **IEEE Electron Device Letters**, v. 20, n. 11, p. 589-591. 2002.
- [32] BALIGA, S.; JAIN, A.L.; ZACHOFISKY, W. Sputter deposition and characterization of Ni-Mn-O and Ni-Co-Mn-O spinels on polyimide and glass substrates. **Applied Physics A**, v. 50, p. 473-477. 1990.
- [33] YOKOYAMA, T.; KONDOU, K.; KOMEYA, K.; MEGURO, T.; ABE, Y.; SASAMOTO, T. Preparation and electrical properties of monophase cubic spinel, $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_4$, derived from rock type oxide. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 1845-1848. 1995.

[34] EFETOV, D.K.; SHIUE, R.J.; GAO, Y.; SKINNER, B.; WALSH, E.D.; CHOI, H.; ZHENG, J.; TAN, C.; GROSSO, G.; PENG, C.; HONE, J.; FONG, K.C.; ENGLUND, D. Fast thermal relaxation in cavity-coupled graphene bolometers with a Johnson noise read-out. *Nature Nanotechnology*, v. 13, p. 797-801. 2018.

[35] LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, n.1, p. 106-117. 2015.

[36] MASSALKI, T.B. Alloy Phase Diagrams – Nb-O (Niobium-Oxygen). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v.3. 1987.

[37] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical Properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1-37. 2016.

[38] INOUE, Y.; HIRAIDE, N.; USHIODA, K. Effect of Si Addition on Oxidation Behavior of Nb Containing Ferritic Stainless Steel. *ISIK International*, v. 58, n. 6, p. 1117-1125. 2018.

[39] PIGNOLET, A.; RAO, G.M.; KRUPANIDHI, S.B. Rapid thermal processed thin films of niobium pentoxide (Nb_2O_5) deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, n. 261, p. 18-24. 1995.

[40] KO, E.I.; WEISSMAN, J.G. Structures of niobium pentoxide and their implication on chemical behavior. *Catalysis Today*, v. 8, p. 27-36. 1990.

[41] ERCIT, T.S. Refinement of the Structure of $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ and Its Relationship to the Rutile and Thoreaulite Structures. *Mineralogy and Petrology*, v. 43, n. 3, p. 217-223. 1991.

[42] MARTIN, W.; ANDERSSON, S.; GRUEHN, R. Über die Kristallstruktur von $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 1, p. 419-424. 1970.

[43] KATO, V.K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallographica*, v. 31, n. 3, p. 673-677. 1975.

[44] HOLTZBERG, F.; REISMAN, A.; BERRY, M.; BERKENBLIT, M. Chemistry of the Group VB Pentoxides. VI. The Polymorphism of Nb_2O_5 . *Journal of the American Chemical Society*, v. 79, n. 9, p. 2039-2043. 1957.

[45] FREVEL, L.K.; RINN, H.W. Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide. *Analytical Chemistry*, v. 27, n. 8, p. 1329-1330. 1955.

[46] VIET, A.L.; REDDY, M.V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B.V.R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructures Nb_2O_5 polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, p. 664-671. 2010.

- [47] YI, T.F.; SARI, H.M.K.; LI, X.; WANG, F.; XHU, Y.R.; HU, J.; ZHANG, J.; LI, X. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 85. 2021.
- [48] MITTERHUBER, L.; VEERAPANDIYAN, V.; DELUCA, M.; MISTURE, S.; SCHAEFERKOETTER, J.; TKADLETZ, M.; MITTERER, C.; SPITALER, J. Anomalous thermal conductivity in amorphous niobium pentoxide thin films: A correlation study between structure and thermal properties. **Materialia**, v. 26, 2022.
- [49] VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G.M.; OSORIO-GUILLÉN, J.M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133-140. 2014.
- [50] GAO, P.; WANG, H.; LI, P.; GAO, W.; CHANG, Y.; CHEN, J.; JIA, N. In-site synthesis molecular imprinting Nb₂O₅-based photoelectrochemical sensor for bisphenol A detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 121, n. 15, p. 104-110. 2018.
- [51] DAI, Z.; DAI, H.; ZHOU, Y.; LIU, D.; DUAN, G.; CAI, W.; LI, Y. Monodispersed Particles: Monodispersed Nb₂O₅ Microspheres: Facile Synthesis, Air/Water Interfacial Self-Assembly, Nb₂O₅-Based Composite Films, and Their Selective NO₂ Sensing. **Advanced Materials Interfaces**, v. 2, n. 11. 2015.
- [52] YAO, D.D.; RANI, R.A.; MULLANE, A.P.O.; KALANTAR-ZADEH, K.; OU, J.Z. High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb₂O₅. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 476-481. 2014.
- [53] YAO, D.D.; RANI, R.A.; O'MULLANE, A.P.; KALANTAR-ZADEH, K.; OU, J.Z. Enhanced Coloration Efficiency for Electrochromic Devices based on Anodized Nb₂O₅/Electrodeposited MoO₃ Binary Systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10867-10873. 2014.
- [54] ROSARIO, A.V.; PEREIRA, E.C. Optimisation of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol-gel route using factorial design. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 1, p. 41-50. 2002.
- [55] COŞKUN, Ö.D.; DEMIREL, S.; ATAĞ, G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, n. 5, p. 994-1004. 2015.
- [56] OPRIS, C.; COJOCARU, B.; GHEORGHE, N.; TUDORACHE, M.; COMAN, S.M.; PARVULESCU, V.I.; DURAKI, B.; KRUMEICH, F.; BOKHOVEN, J.A. Lignin fragmentation over magnetically recyclable composite Co@Nb₂O₅@Fe₃O₄ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 339, p. 209-227. 2016.
- [57] GUPTA, N.K.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2430-2436. 2017.

- [58] GRAÇA, M.P.F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M.A. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel – Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, n. 15, p. 177-182. 2013.
- [59] USHA, N.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C.; ARIVANANDHAN, M. Niobium pentoxide (Nb₂O₅) thin films: rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik – International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, n. 19, p. 1945-1950. 2015.
- [60] WADULLAH, H.M.; MOHAMMED, M.T.; ABDULRAZZAQ, T.K. Structure and characteristics of Nb₂O₅ nanocoating thin film for biomedical applications. **Materialstoday: Proceedings**, v. 62, p. 3076-3080. 2022.
- [61] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108, jan. 2011.
- [62] ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; LIN, Y. Optical and dielectric properties of a nanostructures NbO₂ thin film prepared by thermal oxidation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 4. 2004.
- [63] WANG, Y.; COMES, R.B.; KITTIWATANAKUL, S.; WOLF, S.; LU, J. Epitaxial niobium dioxide thin films by reactive-biased target ion beam deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33. 2015.
- [64] MANOLE, A.V.; DOBROMIR, M.; GÎRTAN, M.; MALLET, R.; RUSU, G.; LUCA, D. Optical properties of Nb-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. **Ceramics International**, n. 39, p. 4771-4776. 2013.
- [65] FALLAH, M.; ZAMANI-MEYMIAN, M-R.; RAHIMI, R.; RABBANI, M. Effect of annealing treatment on electrical and optical properties of Nb doped TiO₂ thin films as a TCO prepared by sol–gel spin coating method. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 456-462. 2014.
- [66] KHITOUS, A.; NOEL, L.; MOLINARO, C.; VIDAL, L.; GRÉE, S.; SOPPERA, O. Sol-gel TiO₂ Thin Film on Au Nanoparticles for Heterogeneous Plasmonic Photocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 8, p. 10856-10866. 2024.
- [67] PEDANEKAR, R.S.; SHAIKH, S.K.; RAJPURE, K.Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 8, p. 931-952. 2020.
- [68] SCHILLER, S.; GOEDICKE, K.; RESCHKE, J.; KIRCHHOFF, V.; SCHNEIDER, S.; MILDE, F. Pulsed magnetron sputter technology. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, p. 331-337. 1993.

- [69] ROSENFELD, D.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F.; BUFFAT, P.A.; DERMARNE, V.; GRISEL, A. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 12, p. 135-139. 1994.
- [70] YAMADA, N.; HITOSUGI, T.; KASAI, J.; HOANG, N.L.H.; NAKAO, S.; HIROSE, Y.; SHIMADA, T.; HASEGAWA, T. Transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ (TNO) thin films sputtered from various oxide targets. **Thin Solid Films**, n. 518, p. 3101-3104. 2010.
- [71] VANCOPPENOLLE, V.; JOUAN, P.Y.; WAUTELET, M.; DAUCHOT, J.P.; HECQ, M. D.c. magnetron sputtering deposition of TiO₂ films in argon-oxygen gas mixtures: theory and experiments. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 933-937. 1999.
- [72] SKOWRONSKI, L.; SZCZESNY, R.; ZDUNEK, K. Optical and microstructural characterization of amorphous-like Al₂O₃, SnO₂ and TiO₂ thin layers deposited using a pulse gas injection magnetron sputtering technique. **Thin Solid Films**, v. 632, p. 112-118. 2017.
- [73] STEGEMANN, C.; MORAES, R.S.; DUARTE, D.A.; MASSI, M. Thermal annealing effect on nitrogen-doped TiO₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering plasma power source. **Thin Solid Films**, v. 625, p. 49-55. 2017.
- [74] CASOTTI, D.; ORSINI, V.; DI BONA, A.; GARDONIO, S.; FANETTI, M.; VALANT, M.; VALERI, S. Ageing effects on electrical resistivity of Nb-doped TiO₂ thin films deposited at a high rate by reactive DC magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, n. 455, p. 267-275. 2018.
- [75] TAVARES, C.J.; CASTRO, M.V.; MARINS, E.S.; SAMANTILLEKE, A.P.; FERDOV, S.; REBOUTA, L.; BENELMEKKI, M.; CERQUEIRA, M.F.; ALPUIM, P.; XURIGUERA, E.; RIVIÈRE, J.-P.; EYIDI, D.; BEAUFORT, M.-F.; MENDES, A. Effect of hot-filament annealing in a hydrogen atmosphere on the electrical and structural properties of Nb-doped TiO₂ sputtered thin films. **Thin Solid Films**, n. 520, p. 2514-2519. 2012.
- [76] SARTALE, S.D.; ANSARI, A.A.; REZVANI, S.J. Influence of Ti film thickness and oxidation temperature on TiO₂ thin film formation via thermal oxidation of sputtered Ti film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 2005-2012. 2013.
- [77] EL-RAHEEM, M.M.A.; AL-BARADI, A.M. Optical properties of as-deposited TiO₂ thin films prepared by DC sputtering technique. **International Journal of Physical Sciences**, v. 8, n. 31, p. 1570-1580. 2013.
- [78] NAIR, P.B.; JUSTINVICTOR, V.B.; DANIEL, G.P.; JOY, K.; RAMAKRISHNAN, V.; THOMAS, P.V. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10869-10875. 2011.

- [79] OGWU, A.A.; BOUQUEREL, E.; ADEMOSU, O.; MOH, S.; CROSSAN, E.; PLACIDO F. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Acta Materialia**, v. 53, n. 19, p. 5151-5159. 2005.
- [80] SURMENEV, R.A.; IVANOVA, A.A.; EPPLE, M.; PICHUGIN, V.; SURMENEVA, M.A. Physical principles of radio-frequency magnetron sputter deposition of calcium-phosphate-based coating with tailored properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 413, 2021.
- [81] LOCOVEI, C.; COMAN, D.; RADU, A.; ION, L.; ANTOHE, V.; VASILE, N.; DUMITRU, A.; IFTIMIE, S.; ANTOHE, S. Physical properties of Cu and Dy co-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering for hybrid organic/inorganic electronic devices. **Thin Solid Films**, v. 685, p. 379-384. 2019.
- [82] SHAKPURY, R.; NAHVIFARD, E.; ARMAN, A.; ASTINCHAO, B.; JURECKA, S.; MARDANI, M.; RAD, G.A.; MIRZAEI, S. Optical and fractal properties of sputter deposited TiO₂ films. **Optical and Quantum Electronics**, v. 55, n. 125. 2023.
- [83] SÉRIO, S.; JORGE, M.E.M.; MANEIRA, M.J.P.; NUNES, Y. Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Material Chemistry and Physics**, v. 126, p. 73-81. 2011.
- [84] GRAYELI, A.; AHMADPOURIAN, A.; JURECKA, S.; LUNA, C.; REZAEI, S.; KARIMI, M. Investigating the influence of RF power on the surface morphological and optical properties of sputtered TiO₂ thin films. **Optical Materials**, v. 157, n. 3. 2024.
- [85] BAQANDWAN, H.; SAMSURI, S.A.M.; HALIM, M.M.; PAKHURUDDIN, M.Z. Nanostructured TiO₂ thin films sputtered at room temperature as electron transport layer for flexible perovskite solar cell applications: Impact of varying RF power. **Physica B: Condensed Matter**, v. 679. 2024.
- [86] CHELVANATHAN, P.; SHAHAHMADI, S.A.; ARITH, F.; SOBAYEL, K.; AKTHARUZZAMAN, M.; SOPIAN, K.; ALHARBI, F.H.; TABET, N.; AMIN, N. Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films. **Thin Solid Films**, v. 638, p. 213-219. 2017.
- [87] GUDMUNDSSON, J.T.; LUNDIN, D. Introduction to magnetron sputtering. **High Power Impulse Magnetron Sputtering: Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications**, p. 1-48. 2020.
- [88] KOZYREV, A.V.; SOCHUGOV, N.S.; OSKOMOV, K.V.; ZAKHAROV, A.N.; ODIVANOVA, A.N. Optical Studies of Plasma Inhomogeneities in a High-Current Pulsed Magnetron Discharge. **Diagnostics of Pulsed Systems**, v. 37, n. 7, p. 621-627. 2011.
- [89] MUSIL, J.; VLČEK, J.; REGENT, F.; KUNC, F.; ZEMAN, H. Hard Nanocomposite Coatings Prepared by Magnetron Sputtering. **Key Engineering Materials**, v. 230-232, n. 1662-9795, p. 613-622. 2002.

- [90] LAI, F.; LIN, L.; HUANG, Z.; GAI, R.; QU, Y. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1801-1805. 2006.
- [91] CHEN, X.; BAI, R.; HUANG, M. Optical properties of amorphous Ta₂O₅ thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Optical Materials**, v. 97. 2019.
- [92] ALHUTHALI, A.; EL-NAHASS, M.M.; ATTA, A.A.; ABD EL-RAHEEM, M.M.; ELSABAWY, K.M.; HASSANIEN, A.M. Study of topological morphology and optical properties of SnO₂ thin films deposited by RF sputtering technique. **Journal of Luminescence**, v. 158, p. 165-171. 2015.
- [93] PASCOALI, S.; BORGES, J.B.; BILAC, S.A.B.; ALARCON, O.E. Filmes nanométricos de titânia depositados via magnetron sputtering DC. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 32, n. 1-2, p. 19-24. 2013.
- [94] GAGO, R.; VINNICHENKO, M.; REDONDO-CUBERO, A.; CZINGÁNY, Z.; VÁZQUEX, L. Surface Morphology of Heterogeneous Nanocrystalline Rutile/Amorphous Anatase TiO₂ Films Grown by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, n. 9-10, p. 813-823. 2010.
- [95] ALOTAIBI, A.M.; SATHASIVAM, S.; WILLIAMSON, B.A.D.; KAFIZAS, A.; SOTELO-VAZQUEX, C.; TAYLOR, A.; SCANLON, D.O.; PARKIN, I.P. Chemical Vapor Deposition of Photocatalytically Active Pure Brookite TiO₂ Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 4, p. 1353-1361. 2018.
- [96] LEE, S.; YOON, H.N.; YOON, H.S.; KIM, B.S. Single Crystalline NbO₂ Nanowire Synthesis by Chemical Vapor Transport Method. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 3, p. 839-842. 2012.
- [97] FENG, J.; YANG, Z.; YANG, D.; REN, X.; JIN, Z.; ZI, W.; WEI, Q.; LIU, S.F. E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 36, p. 1-8. 2017.
- [98] GUDMUNDSSON, J.T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, n. 29, p. 1-53. 2020.
- [99] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. 2 ed, 2002.
- [100] ESPOSITO, A. R.; LUCCHESI, C.; FERREIRA, B. M. F.; DUEK, E. A. R. Estudo da interação Células Vero/PLGA após a Modificação da Superfície por Plasma de Oxigênio. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 164-172, 2007.
- [101] QUYNH, L.M.; TIEN, N.T.; LOC, N.B.; THO, V.Q.; LAN, N.T.; THANH, P.V.; HIEU, N.M.; HOANG, N.L.H.; LUONG, N.H. Thermal resistant efficiency of Nb-doped

TiO₂ thin film based glass window. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, n. 2, p. 392-397. 2017.

[102] POTLOG, T.; DUMITRIU, P.; DOBROMIR, M.; MANOLE, A.; LUCA, D. Nb-doped TiO₂ thin films for photovoltaic applications. **Materials and Design**, n. 85, p. 558-563. 2015.

[103] LIEBERMAN, M., & LICHTENBERG, A. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Jown Wiley & Sons, 1994.

[104] CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG, N. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n.5, p. 143-206, mar. 2002.

[105] ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering: Principles**. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 1995, v.1. 541 p. 2000.

[106] ANDERS, A. Plasma and ion sources in large area coating: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5, p. 1893-1906. 2005.

[107] MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174 – 198. 2015.

[108] ALVES JÚNIOR, C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: 84-85, 2001.

[109] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. 432 p. 1980.

[110] BERY, R.W.; HALL, P.M.; HARRIS, M.T. **Thin film technology**. 706 p. 1968.

[111] YILDIZ, A.; SERIN, N.; KASAP, M.; SERIN, T.; MARDARE, D. The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1, p. 227-232. 2010.

[112] ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. Editora IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 2001, v.2. 645 p. 2001.

[113] GOMES, O.O.; AZEVEDO NETO, N.F.; BRONZE-UHLE, E.S.; TRINO, L.D.; SANTOS, C.M.; SILVA, J.H.D.; LISBOA-FILHO, P.N. 3-Mercaptopropionic acid functionalization of titanium dioxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 32-38. 2019.

[114] SWANN, S. Magnetron Sputtering. **Physics in Technology**, v. 19, n. 2, p. 67-75. 1988.

- [115] RIBEIRO, J.M.; CORREIA, F.C.; RODRIGUES, F.J.; REPARAZ, J.S.; GOÑI, A.R.; TAVARES, C.J. Transparent niobium-doped Titanium dioxide thin films with high Seebeck coefficient for thermoelectric applications. **Surface & Coatings Technology**, n. 425, p. 1-16. 2021.
- [116] BELKIND, A.; FREILICH, A.; LOPEZ, J.; ZHU, W. Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas. **New Journal of Physics**, v. 7, n. 90, p. 1-16. 2005.
- [117] MAUCHAUFFÉ, R.; KANG, S.; MOON, S.Y. Fast formation of amorphous titanium dioxide thin films using a liquid-assisted plasma-enhanced deposition process in open air. **Surface & Coatings Technology**, v. 376, p. 84-89. 2018.
- [118] SHON, C.H.; LEE, J.K. Modeling of magnetron sputtering plasmas. **Applied Surface Science**, v. 192, p. 258-269. 2002.
- [119] GUDMUNDSSON, J.T.; HECIMOVIC, A. Foundations of DC plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 12. 2017.
- [120] JU, Y.; LI, L.; WU, Z.; JIANG, Y. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Optical Property of Amorphous Titanium Oxide Thin Films. **Energy Procedia**, v. 12, p. 450-455. 2011.
- [121] BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609-658. 2002.
- [122] TATSCH, P.J. Deposição de Filmes Finos. **Filmes finos**, p. 1-22. 2016.
- [123] THORNTON, J.A.; HOFFMAN, D.W. Stress-related effects in thin films. **Thin Solid Films**, v. 171, p. 5-31. 1989.
- [124] MAZUR, M.; SONG, S.; DOMARADZKI, J.; KACZMAREK, D.; WOJCIESZAK, D.; SIERADZKA, K.; PLACIDO, F.; GEMMELLARO, P. Analysis of substrate type and thickness influence on wettability of Nb₂O₅ thin films. **Internation Students and Young Scientists Workshop “Photonics and Microsystems”**, p. 94-98. 2011.
- [125] QUYNH, L.M.; TIEN, N.T.; THANH, P.V.; HIEU, N.M.; DOANH, S.C.; THUAT, N.T.; TUYEN, N.V.; LUONG, N.H.; HOANG, N.L.H. Optical and electrical responses of magnetron-sputtered amorphous Nb-doped TiO₂ thin films annealed at low temperature. **Physica B**, n. 532, p. 200-203. 2018.
- [126] RAFIEE, M.; CHANDRA, S.; AHMED, H.; MCCORMACK, S.J. An overview of various configurations of Luminescent Solar Concentrators for photovoltaic applications. **Optical Materials**, v. 91, p. 212-227. 2019.
- [127] SURESH, S.; UNNI, G.E.; NI, C.; SREEDHARAN, R.S.; KRISHNAN, R.R.; SATYANARAYANA, M.; SHANMUGAM, M.; PILLAI, V.P.M. Phase modification and morphological evolution in Nb₂O₅ thin films and its influence in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 720-732. 2017.

[128] REICHMAN, B.; BARD, A.J. Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, p. 241-242. 1980.

[129] GIMON-KINSEL, M.E.; BALKUS JR., K.J. Pulsed laser deposition of mesoporous niobium oxide thin films and application as chemical sensors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 28, n. 1, p. 113-123. 1999.

[130] NAITO, K.; MATSUI, T. Review on phase equilibria and defect structures in the niobium-oxygen system. **Solid State Ionics**, v. 12, p. 125-134. 1984.

[131] LIM, J.W.; ISSHIKI, M. Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: Effects of grain size, impurities, and morphological defect. **Journal of Applied Physics**, v. 99. 2006.

[132] RANI, R.A.; ZOOLFAKAR, A.S.; O'MULLANE, A.P.; AUSTIN, M.W.; KALANTAR-ZADEH, K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683-15703. 2014.

[133] BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466. 2003.

[134] MARCIEL, A.; BASTOS, A.; PEREIRA, L.; JAKKA, S.K.; BORGES, J.; VAZ, F.; PERES, M.; LORENZ, K.; BAFGTI, A.; PAVIC, L.; SILVA, R.; GRAÇA, M. Niobium oxide thin films grown on flexible ITO-Coated PET substrates. **Advances in Deposition and Surface Modification of Oxide Thin Films and Nanocoatings**, v. 14, n. 9. 2024.

[135] NIVEDITA, L.R.; HAUBERT, A.; BATTU, A.K.; RAMANA, C.V. Correlation between crystal structure, surface/interface microstructure, and electrical properties of nanocrystalline niobium thin films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1287. 2020.

[136] WARING, J.L.; ROTH, R.S.; PARKER, H.S. Temperature-pressure phase relationships in niobium pentoxide. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 77A, n. 6, p. 705-711. 1973.

[137] AKASHI, R. Archetypical “push the band critical point” mechanism for peaking of the density of states in three-dimensional crystals: Theory and case study of cubic H₃S. **Physical Review B**, v. 101. 2020.

[138] GUAN, F.; DANG, Z.W.; HUANG, S.F.; WANG, J.R.; MILISAVLJEVIC, I.; CARLONI, D.; CHENG, X.; WU, Y.Q. LaCr_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.7): A novel NTC ceramic with high stability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 5597-5601. 2020.

- [139] LIANG, S.; ZHANG, X.; BAI, Y.; HAN, Z.; YANG, J. Study on the preparation and electrical properties of NTC thick film thermistor deposited by supersonic atmospheric plasma spraying. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 9825-9829. 2011.
- [140] YANG, B.; HE, M.; WEN, K.; XIONG, D.; FENG, Y.; TA, S.; YANG, Z. Comparison of morphology, electrical properties and sensitivity between bulk and thin-film $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thermistors. **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27134-17142. 2020.
- [141] KONG, W.; WANG, J.; YAO, J.; CHANG, A. Influence of oxygen atmosphere annealing on the thermal stability of $\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{4\pm\delta}$ ceramic films fabricated by RF magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1455-1460. 2018.
- [142] SUN, X.; ZHANG, H.; LIU, Y.; GUO, J.; LI, Z. Characterization of new negative temperature coefficient thermistors based on Zn-Ni-O system. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 5, p. 329-336. 2016.
- [143] LI, R.; FU, Q.; ZOU, X.; ZHENG, Z.; LUO, W.; YAN, L. Mn-Co-Ni-O thin films prepared by spu jittering with alloy target. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 9, n. 1, p. 64-71. 2020.
- [144] REDDY, Y.A.K.; SHIN, Y.B.; KANG, I.K.; LEE, H.C. Substrate temperature dependent bolometric properties of TiO_{2-x} films for infrared image sensor applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17123-17127. 2016.
- [145] LANFREDI, S.; GROSSO, R.L.; ANTUNES, A.C.; ANTUNES, A.R.M.; NOBRE, M.A.L. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa- Fe_2O_3 com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, v. 54, p. 443-450. 2008.
- [146] TEICHMANN, C.; TÖPFER, J. Sintering and electrical properties of Cu-substituted Zn-Co-Ni-Mn spinel ceramics for NTC thermistors thick films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 5, p. 2261-2267. 2022.
- [147] LE, D.T.; JEON, C.J.; LEE, K.W.; JEONG, Y.H.; YUN, J.S.; YOON, D.H.; CHO, J.H. Liquid flow deposited spinel $(\text{Ni},\text{Mn})_3\text{O}_4$ thin films for microbolometer applications. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 366-373. 2015.
- [148] HE, L.; LING, Z.Y.; WU, M.Y.; ZHANG, G.; LING, D.X.; LIU, M.X.; YANG, L. Microstructure evolution and electrical property improvement of Mn-based thin film thermistors with the sandwich structure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 6314-6318. 2015.
- [149] XIE, Y.; JI, G.; BU, H.; KONG, W.; GAO, B.; YAO, J.; CHANG, A.; JIANG, C. Effect of oxygen partial pressure and temperature on NTC characteristics of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films grown on SrTiO_3 (100) by laser MBE. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 100-103. 2014.
- [150] WALCOTT, C.D. Biographical Memoir of Samuel Pierpont Langley 1834-1906. National Academy of Sciences, v. 7, p. 245-268. 1912.

- [151] JU, Y.; WANG, M.; WANG, Y.; WANG, S.; FU, C. Electrical Properties of Amorphous Titanium Oxide Thin Films for Bolometric Application. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 1, p. 1-5. 2013.
- [152] MARMUR, A. Solid-Surface Characterization by Wetting. **Annual Review of Materials Research**, v. 39, p. 473-489, ago. 2009.
- [153] RAHMOUNI, K.; BENSALÉM, I.; BENHAYA, A.; MARTIN, N. Electrical resistivity, wettability, and structural properties of oriented columnar Mo thin films. **Thin Solid Films**, v. 814, p. 1-9, 2025.
- [154] YIN, L.; ZHU, L.; WANG, Q.; DING, J.; CHEN, Q. Superhydrophobicity of Natural and Artificial Surfaces under Controlled Condensation Conditions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1254-1260, 2011.
- [155] American Society for Testing and Materials. **D7334-08**: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. ASTM International, 2022.
- [156] SANTOS, N. **Preparação e caracterização elétrica de filmes amorfos de dióxido de titânio**. 2019, 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2019.
- [157] MAZUR, M.M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma CC pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. 2014, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2014.
- [155] PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus editora limitada, 1985.
- [159] KORTÜM, G. Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications. New York: Springer, 1969.
- [160] TAUC, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46. 1968.
- [161] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- [162] HUO, P.; WANG, J.; LIU, Y.; YAN, Y.; LIU, Z.; SHI, C.; KONG, F.; CAO, S.; CHANG, A.; YAO, J. High-entropy $(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.2})_3\text{O}_4$ thick-film NTC thermistor with high aging stability and wide temperature measurement range. **Ceramics International**, v. 50, n. 4, p. 6567-6579. 2024.

[163] BERGER, L.; MÄHNE, H.; KLEMM, V.; LEUTERITZ, A.; MIKOLAJICK, T.; RAFAJA, D. Thermally activated crystallization of Nb₂O₅ grown on Pt electrode. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, v. 108, p. 431-437. 2012.

[164] PRADHAN, D.; WREN, A.W.; MISTURE, S.T.; MELLOTT, N.P. Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 918-926. 2016.

[165] BASSI, A.L.; CATTANEO, D.; RUSSO, V.; BOTTANI, C.E.; BARBORINI, E.; MAZZA, T.; PISERI, P.; MILANI, P.; ERNST, F.O.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S.E. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. **Journal of Applied Physics**, v. 98. 2005.

[166] YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; LI, Z.; CAO, X. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 26, p. 10978-10988. 2013.

[167] TOMPSETT, G.A.; BOWMAKER, G.A.; COONEY, R.P.; METSON, J.B.; RODGERS, K.A.; SEAKINS, J.M. The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n. 1, p. 57-62. 1995.

[168] EKOI, E.J.; STALLARD, C.; REID, I.; DOWLING, D.P. Tailoring oxide-layer formation on titanium substrates using microwave plasma treatments. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 299-307. 2017.

[169] APERADOR, W.; YATE, L.; PINZÓN, M.J.; CAICEDO, J.C. Optical and semiconductive properties of binary and ternary thin films from the Nb-Ti-O system. **Results in Physics**, v. 9, p. 328-336. 2018.

[170] LAI, F.; LI, M.; WANG, H.; HU, H.; WANG, X.; HOU, J.G.; SONG, Y.; JIANG, Y. Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films. **Thin Solid Films**, v. 488, n. 1-2, p. 314-320. 2005.

[171] ARAÚJO, M.A.; GROMBONI, M.F.; MARKEN, F.; PARKER, S.C.; PETER, L.M.; TURNER, J.; ASPINALL, H.C.; BLACJ, K.; MASCARO, L.H. Contrasting transient photocurrent characteristics for thin films of vacuum-doped “grey” TiO₂ and “grey” Nb₂O₅. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 339-352. 2018.

[172] AI, W.; XIONG, S. Structural and optical properties of Nb₂O₅ films prepared by dual ion assisted deposition. **Optics & Laser Technology**, v. 150. 2022.

[173] PATSCHEIDER, J.; ZEHNDER, T.; DISERENS, M. Structure-performance relations in nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 201-208. 2001.

[174] THORNTON, J.A. High rate thick film growth. **Annual Review of Materials Science**, v. 7, n. 1, p. 239-260. 2003.

[175] ZHAO, Q.; GENG, S.; CHEN, G.; WANG, F. Effect of NiFe₂ coating thickness on high temperature oxidation and electrical behavior of coated steel interconnect. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 858. 2020.

[176] SINGH, M.; AMBEDKAR, A.K.; GAUTAM, D.; KUMAR, A.; GAUTAM, Y.K.; KUMAR, Y.; KUMAR, A.; SINGH, B.P. Tailoring the structural, optical, hydrophobicity and electrical properties of ZnO thin films by copper doping for self-clean optoelectronic application. **Hybrid Advances**, v. 6, p. 1-8. 2024.

[177] BAYATI, R.; MOLAEI, R.; RICHMOND, A.; NORI, S.; WU, F.; KUMAR, D.; NARAYAN, J.; REYNOLDS, J.G.; REYNOLDS JR., C.L. Modification of Properties of Yttria Stabilized Zirconia Epitaxial thin films by excimer laser annealing. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 24, p. 22316-22325. 2014.

[178] GAO, C.; LI, Z.; ZENG, Y.; LENG, S.; LI, M.; ZHANF, H. Comparative investigation of Li-modified Ni_{0.6}Zn_{0.4}O thin films and the bulk counterparts in the application of thermistors. **Surfaces and Interfaces**, v. 46. 2024.

[179] CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

[180] INGASON, A.S.; MAGNUS, F.; AGUSTSSON, J.S.; OLAFSSON, S.; GUDMUNDSSON, J.T. In-situ electrical characterization of ultrathin TiN films grown by reactive dc magnetron sputtering on SiO₂. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6731-6736. 2009.

[181] MAGNUS, F.; INGASON, A.S.; OLAFSSON, S.; GUDMUNDSSON, J.T. Growth and in-situ electrical characterization of ultrathin epitaxial TiN films on MgO. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5861-5867. 2011.

[182] GUAN, F.; DANG, Z.W.; CHENG, X.; LIAO, W.P. La_{1-x}Ca_xMnO₃ NTC ceramics for low temperature thermistors with high stability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 174, p. 1-7. 2023.

[183] BACCARO, A.L.B.; GUTZ, I.G.R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3. 2018.

[184] FINKLEA, H.O. **Semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier. 1989.

[185] VENKATARAK, S.; DRESE, R.; LIESCH, C.; KAPPERTZ, O.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 4863-4871. 2002.

[186] FENN, M.; PETFORD-LONG, A.K.; DONOVAN, P.E. Electrical resistivity of Cu and Nb thin films and multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 198-199, p. 231-232. 1999.