

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DIEGO GARCIA RIBEIRO

**ELABORAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 POR OXIDAÇÃO ANÓDICA E O ESTUDO
DE SUAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS**

BELO HORIZONTE

2016

DIEGO GARCIA RIBEIRO

**ELABORAÇÃO DE FILMES DE TiO₂ POR OXIDAÇÃO ANÓDICA E O ESTUDO
DE SUAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dra. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientador: Prof. Marc Marchesiello

BELO HORIZONTE

2016

DIEGO GARCIA RIBEIRO

**ELABORAÇÃO DE FILMES DE TiO₂ POR OXIDAÇÃO ANÓDICA E O ESTUDO
DE SUAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof^a. Dr^a. Roberta Viana Ferreira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Não há maior recompensa na vida do que atingir uma meta através do nosso próprio esforço. E devido a isso, agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades encontradas ao longo dessa jornada. Agradeço também ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) pelo ambiente amigável, profissional e acadêmico oferecido durante todo o curso. Ao meu amigo e supervisor Marc Marchesiello, por me oferecer a oportunidade do intercâmbio profissional que proporcionou a realização deste trabalho. A minha professora e orientadora Ivete Pinheiro que com sua sabedoria soube me conduzir com excelência ao alcance de meus objetivos. Por fim, meus agradecimentos a toda minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, meus amigos que fizeram parte da minha formação e vão continuar presente em minha vida, ao meu amigo Diego Santos por todo apoio quando mais precisei e a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de toda essa etapa.

RESUMO

Devido a sua elevada constante dielétrica, o dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo estudado como um potencial e promissor material para ser utilizado na produção de dielétricos de capacitores possibilitando a microminiaturização desses dispositivos eletrônicos e uma otimização de seu desempenho. Esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes de dióxido de titânio visando sua aplicação como material dielétrico. Os filmes de TiO_2 foram produzidos por anodização de placas de titânio e de filmes de titânio depositados previamente por *sputtering* em substratos de silício. Os filmes produzidos foram caracterizados por MEV e EDS e seu desempenho como material dielétrico avaliado através da espectroscopia de impedância. Os resultados apontam heterogeneidades químicas e estruturais nos filmes depositados. A partir das caracterizações evidenciaram-se as correlações entre os parâmetros do processo de anodização (eletrólito, tensão e tempo de deposição) e as características físico-químicas do filme. Os resultados obtidos corroboram a potencialidade desse material como material dielétrico.

Palavra-chave: Dielétrico, Capacitores, TiO_2 , Anodização, *Sputtering*.

ABSTRACT

Due to its high dielectric constant, the titanium dioxide (TiO_2) has been studied as a potential and promising material to be used in the production of dielectrics for capacitors, turning possible the microminiaturization of these devices and an enhancement on their performance. This paper had as main objective the synthesis and characterization of layers of titanium dioxide targeting to use it as dielectric material. The TiO_2 layers have been produced by anodizing titanium foils and titanium layers deposited previously by sputtering in substrates of silicon. The layers produced were characterized by MEV and EDS and its performance as a dielectric material was evaluated using spectroscopy of impedance. The results have showed chemical and structural heterogeneity in the layers deposited. From the characterization making clear the correlation between the parameters of the anodization process (electrolyte, tension, and deposition time) and physical-chemical characteristics of the film. The results confirm the potential of this material as a dielectric material.

Keywords: Dielectrics, Capacitors, TiO_2 , Anodization, Sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura básica e princípio de um capacitor.	12
Figura 2 - Representação por cadeias octaédricas das três principais estruturas cristalinas do TiO ₂	13
Figura 3 - Gráfico da porosidade versus fator Q para o TiO ₂	15
Figura 4 - Variação da constante dielétrica em função da espessura do filme de TiO ₂	16
Figura 5 - Imagens de nanoestruturas de TiO ₂	16
Figura 6 - Representação esquemática do processo de <i>sputtering</i>	18
Figura 7 - Representação esquemática do processo de anodização eletroquímica.	19
Figura 8 - Imagem de MEV para uma amostra anodizada em uma solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M, com densidade de corrente 1080 A/m ² e uma diferença de potencial de 140 V.	20
Figura 9 - Representação esquemática do processo de limpeza ultrassônica das amostras.	21
Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos realizados.....	22
Figura 11 - Processo de oxidação anódica.....	23
Figura 12 - Microscópio utilizado para realização do MEV e EDS.	25
Figura 13 - Esquema do resultado da deposição de pontos de alumínio depositados sob a camada de óxido para realização do teste elétrico.....	26
Figura 14 - Espectroscopia de impedância.	27
Figura 15 – Máquina de deposição física de vapor Quorum Q300T D.....	28
Figura 16 - Placa de silício utilizada como substrato para o processo de <i>sputtering</i>	28
Figura 18 - Corrosão da amostra 9 anodizada com tensão de 15V e tempo de 5min.....	30
Figura 19 – Aspectos visuais das amostras anodizadas com eletrólito de HCl anodizadas com diferentes parâmetros.....	31
Figura 20 – Imagens de MEV da amostra P1 (5V, 120min)	32
Figura 21 - EDS realizada para amostra P1 (5V, 120min).....	33
Figura 22 - Análise de MEV em diferentes escalas para amostra P2 (10V, 120min).	34
Figura 23 - Resultado da análise de EDS para as duas regiões pré-selecionadas para análise de comparação.....	35
Figura 24 - Imagens de MEV da amostra P3 (12V, 120min) em diferentes aumentos.....	36
Figura 25 - Análise de EDS para a amostra P3 (12V, 120min) também realizada em dois locais morfologicamente diferentes da amostra.	37
Figura 25 - Resultado da análise de MEV para amostra P4 (20V, 30min).	38
Figura 26 - Resultado da análise de MEV para amostra P5 (30V, 30min).	39
Figura 27 - Análise de EDS para amostra P4 (20V, 30min).	40
Figura 28 - Análise de EDS para amostra P5 (30V, 30min).	40
Figura 29 - Análise por MEV da amostra P6 em diferentes escalas.	41
Figura 30 - Análise de EDS para amostra P6 (60V, 30min). Observa-se picos de Ti e O mais efetivos.....	42
Figura 32 - Amostra P6 (a) antes e (b) após a deposição pontual de filmes de Al para realização da espectroscopia de impedância.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características cristalográficas das principais estruturas cristalinas de TiO ₂	14
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para as amostras anodizadas com HCl como eletrólito.....	24
Tabela 3 - Amostras preparadas pela técnica de PVD.....	29
Tabela 4 - Valores de condutância das amostras S1 a S4.....	43

SÚMARIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivo Geral	10
2.2	Objetivos Específicos	10
3.	CAPACITORES E MATERIAIS DIELÉTRICOS	11
4.	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)	13
4.1	Estruturas Cristalinas	13
4.2	Propriedades	14
4.3	Propriedades eletrônicas e dielétricas	15
4.4	Aplicações	17
5.	MÉTODOS DE SÍNTESE	18
5.1	Deposição por <i>sputtering</i>	18
6.	ANODIZAÇÃO	19
7.	METODOLOGIA	21
7.1	Parte I.....	23
7.2	Parte II	25
7.3	Parte III.....	27
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
8.1	Parte I.....	30
8.2	Parte II	38
8.3	Parte III.....	43
9.	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2), fase rutilo, possui uma elevada constante dielétrica (170 ao longo do eixo x), e com isso tem atraído interesse para sua aplicação em capacitores de alta densidade que estão em demanda para dispositivos eletrônicos e condensadores de energia.

Filmes finos desempenham uma função essencial em dispositivos eletrônicos e circuitos integrados podendo ser utilizados como elementos estruturais funcionalmente ativos. Um exemplo são os dielétricos que tem como finalidade constituir camadas com elevada resistividade, como no caso dos capacitores. O *sputtering* é uma técnica de deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* – PVD) já usualmente utilizada e bastante difundida para a síntese de filmes que podem apresentar as mais variadas características inclusive em nanoescala.

A anodização é um método simples e de baixo custo para o crescimento de filmes de TiO_2 . Esse processo vem sendo estudado para a síntese e estudo de propriedades mecânicas, proteção contra corrosão e/ou catálise do TiO_2 . Porém poucos estudos tem abordado o potencial desse material como um dielétrico para a aplicação em capacitores.

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada na caracterização de materiais que possibilita a determinação de suas propriedades elétricas e dielétricas. Sua aplicação se dá, por exemplo, na determinação da impedância de filmes isolantes depositados entre camadas de materiais condutores (Metal-Isolante-Metal – MIM).

Portanto, esse trabalho, realizado na *Universite Joseph Fourier – Institut Universitaire de Technologie 1 (IUT1)* e na *Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) – Laboratoire D’Electronique et des Technologies de l’Information (LETI)*, teve como objetivo a síntese de filmes de dióxido de titânio por processos de anodização e estudo de suas propriedades dielétricas pela espectroscopia de impedância.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar filmes de dióxido de titânio para potenciais aplicações como dielétricos de capacitores.

2.2 Objetivos Específicos

- Deposição de filmes de titânio e alumínio por *sputtering* em substratos de silício.
- Produzir filmes de dióxido de titânio pelo processo de oxidação anódica.
- Avaliar a influência dos parâmetros da anodização nas características e propriedades dos filmes depositados.
- Caracterização dos filmes de dióxido de titânio pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS).
- Determinar a condutância (Y_p) dos filmes de dióxido de titânio produzidos através da técnica de espectroscopia de impedância.

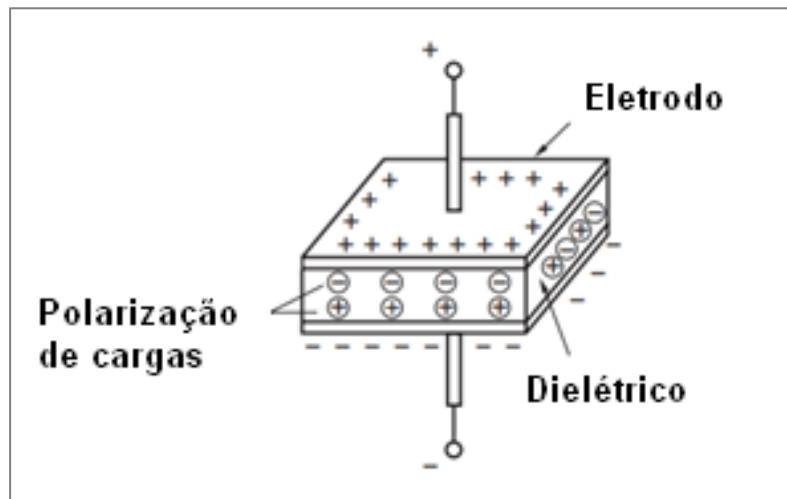
3. CAPACITORES E MATERIAIS DIELÉTRICOS

Um material dielétrico é um isolante elétrico (não metálico) que exibe ou pode ser produzido de modo a exibir uma estrutura de dipolo elétrico; ou seja, no nível molecular ou atômico há uma separação entre entidades positivas e negativas eletricamente carregadas. Como resultado das interações do dipolo com campos elétricos, os materiais dielétricos são empregados em capacitores (CALLISTER, 2008).

Como um material dielétrico deve atuar como um isolante, um importante parâmetro utilizado para avaliar seu desempenho é a oposição imposta pelo mesmo à passagem de corrente elétrica. Em circuitos de corrente contínua e alternada a condutância está associada à resistência desse circuito e é expressa em ohms^{-1} . A espectroscopia de impedância é uma importante técnica no estudo das propriedades dielétricas dos materiais, e possibilita dentre outras análises, a determinação da condutância que deve ser a menor possível para que um comportamento dielétrico seja caracterizado e atribuído ao material (HEMALATHA, 2015).

Capacitores são componentes empregados em diversos dispositivos eletrônicos e são constituídos basicamente por dois eletrodos isolados por meio de um dielétrico conforme representado esquematicamente na Figura 1. Em cada um dos eletrodos do capacitor são armazenadas cargas de sinais opostos e entre essas placas é gerado um campo elétrico que possibilita o armazenamento de energia no capacitor. A capacitância é um parâmetro associado à eficiência de um capacitor e depende (não somente) da constante dielétrica e da espessura do dielétrico que devem ser respectivamente a maior e a menor possível a fim de otimizar o funcionamento desses dispositivos eletrônicos (MATSCH, 1964).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura básica e princípio de um capacitor.



Fonte: Matsch (1964, adaptação).

Quando aplicados em circuitos de corrente alternada, como por exemplo em um método bastante usual denominado acoplamento AC, ocorre a perda dielétrica por um capacitor. Esse efeito indesejável consiste na perda de energia para o material do dielétrico que é convertida em calor e ocorre durante a inversão de polaridade das placas do capacitor. O fator Q de um capacitor ou fator de qualidade representa sua eficiência em termos de perda de energia através desse efeito e é representado pela razão entre a energia armazenada e a energia dissipada na forma de calor. É importante ressaltar que o fator Q não é constante, pois depende da frequência com a qual a corrente é alternada (JOHNSON, 2001).

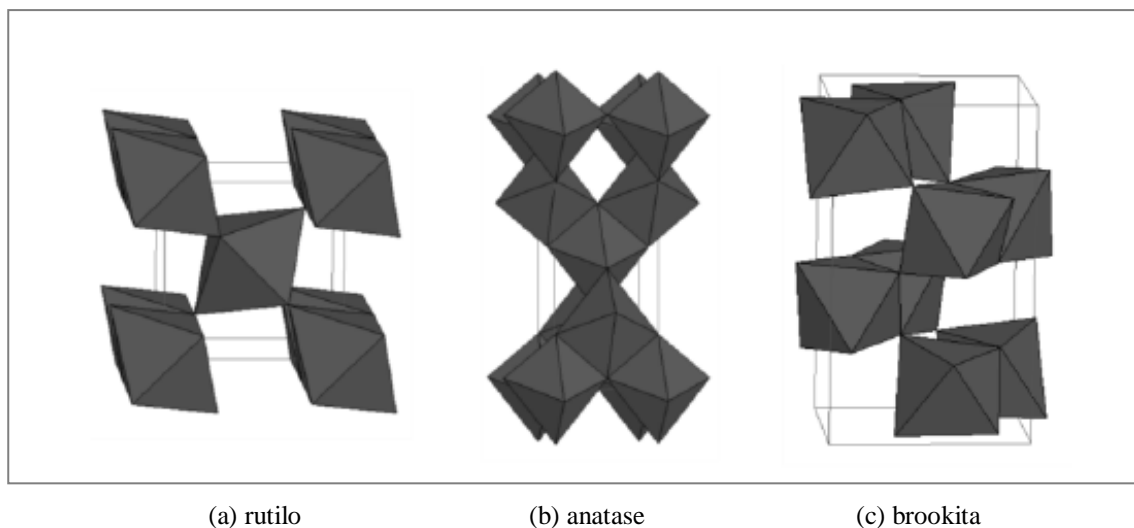
Diferentes materiais são empregados na produção dos dielétricos de capacitores. Alguns exemplos são o trióxido de alumínio (Al_2O_3), pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), titanato de bário (BaTiO_3) e alguns polímeros como poliestireno, poliéster e polipropileno (MUNSHI, 1999). Os capacitores baseados na utilização desses diferentes materiais se diferem quanto ao seu custo, eficiência, durabilidade e aplicações.

4. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

4.1 Estruturas Cristalinas

As três principais estruturas cristalinas do TiO₂ são o rutilo, anatase e brookita que estão representadas na Figura 2 por cadeias octaédricas. Conforme exigido pela regra eletrostática de valência, todo átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros. No rutilo cada octaedro tem duas arestas comuns com outros octaedros, na brookita há três e na anatase quatro bordas compartilhadas por octaedro. Esta regra estabelece de que forma o tipo do poliedro de ligação afeta a estabilidade de cada estrutura (D'ALESIO, 2013).

Figura 2 - Representação por cadeias octaédricas das três principais estruturas cristalinas do TiO₂.



Fonte: D'Alesio (2013).

Na Tabela 1, são apresentadas as principais características cristalográficas das fases rutilo, anatase e brookita. Para as três fases referidas, são observadas variações nas densidades, estruturas cristalinas, grupos espaciais e parâmetros de rede que por sua vez implicam em significativas diferenças nas suas propriedades físico-químicas desses diferentes polimorfos de TiO₂ (D'ALESIO, 2013).

Estas formas de óxidos de titânio podem ser minerais naturais ou preparados sinteticamente, porém, somente as fases rutilo e anatase são produzidas comercialmente. Além disso, a anatase e a brookita são metaestáveis e se transformam exotermicamente e irreversivelmente no rutilo que é a fase mais estável (inclusive em altas temperaturas) do dióxido de titânio (SALEIRO et al., 2010).

Tabela 1 - Características cristalográficas das principais estruturas cristalinas de TiO_2 .

Fase	Rutilo	Anatase	Brookita
Densidade (g/cm^3)	4,23 - 5,5	3,82 - 3,97	4,08 - 4,18
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Grupo espacial	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Parâmetros de rede (Å)	a = 4,594	a = 3,785	a = 9,184
	c = 2,959	c = 9,514	b = 5,447
			c = 5,145

Fonte: D'Alesio (2013, adaptação).

4.2 Propriedades

O dióxido de titânio é estável quimicamente, não apresenta toxicidade e possui um custo de produção relativamente baixo (SALEIRO et al., 2010). Além disso, apresenta propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas sob radiação UV ou luz solar (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Estruturalmente o TiO_2 apresenta excelentes propriedades mecânicas e resistência à oxidação (YOSHIMURA et al., 2009).

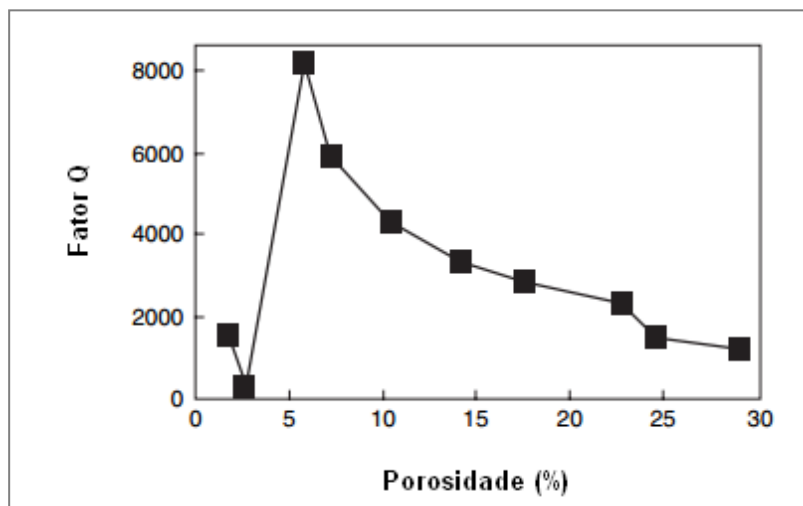
A seguir serão apresentadas e discutidas as propriedades eletrônicas e dielétricas apresentadas pelo dióxido de titânio, que são as consideradas mais relevantes para este trabalho.

4.3 Propriedades eletrônicas e dielétricas

O rutilo em certos estados de oxidação é um óxido semicondutor (SEBASTIAN, 2008) que apresenta anisotropia em suas propriedades e elevada constante dielétrica (SAMSONOV, 1973 apud BURNS 1989).

Templeton e colaboradores (2000) avaliaram a influência da porosidade de amostras de dióxido de titânio obtidas por sinterização de pós sobre sua perda dielétrica. Os resultados revelaram um efeito significativo desse parâmetro conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Gráfico da porosidade versus fator Q para o TiO₂.

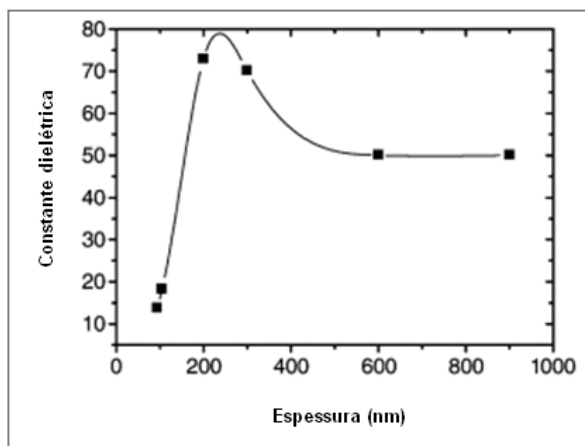


Fonte: Templeton et al. (2000, adaptação).

Klein e colaboradores (1995) investigaram as propriedades dielétricas de cristais de alta pureza de rutilo e os resultados revelaram perdas dielétricas extremamente reduzidas sob baixas frequências. Nesse estudo, o rutilo apresentou fator Q da ordem de 10^4 a 300°K e 10^5 a 10°K .

Em um estudo, Stamate (2003) determinou a constante dielétrica para filmes de TiO₂ depositados sobre substratos de alumínio por *sputtering*. Foram observados valores máximos para as constantes dielétricas dos filmes entre 70 e 80 para filmes de espessura entre 200 e 300nm, conforme apresentado na Figura 4.

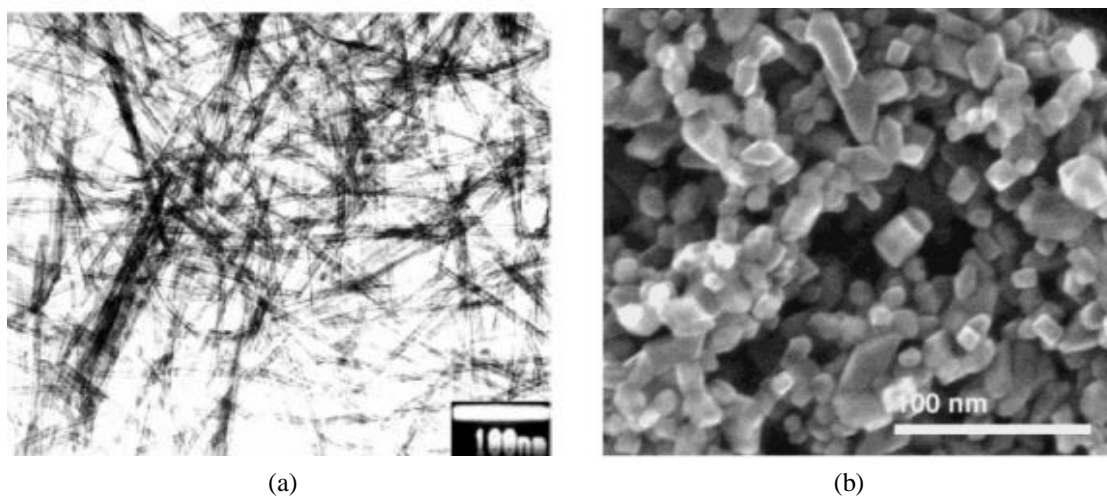
Figura 4 - Variação da constante dielétrica em função da espessura do filme de TiO_2 .



Fonte: Stamate (2003, adaptação).

As propriedades eletrônicas do dióxido de titânio são influenciadas pelo tamanho do cristal. Tal fato é justificado devido aos efeitos de quantização que são observados de forma mais pronunciadas nos materiais em escala nanométrica (1 – 100 nm). Um exemplo desse efeito é a variação do *band gap* de energia de materiais semicondutores, como o rutilo nanoestruturado. Algumas dessas nanoestruturas são apresentadas na Figura 5 (CHEN; MAO, 2007).

Figura 5 - Imagens de nanoestruturas de TiO_2 .



(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de TiO_2 .

(b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de TiO_2 mesoporoso.

Fonte: Chen; Mao (2007).

4.4 Aplicações

Devido às propriedades já relatadas, o dióxido de titânio apresenta potenciais e efetivas aplicações nos mais diversos segmentos industriais e tecnológicos.

O TiO_2 pode ser utilizado no tratamento de água já que é estável e apresenta baixa toxicidade sendo adequado para a desinfecção de água potável e no tratamento de águas residuais de atividades industriais como foto-catalisador (BASTAKI, 2003).

Na medicina, o titânio e suas ligas, são materiais amplamente utilizados em aplicações clínicas, como em implantes ortopédicos (XU et al., 2006) e dentários (YANG et al., 2011). Além das excelentes propriedades mecânicas e de resistência a oxidação que possibilitam tais aplicações, a boa biocompatibilidade do titânio está relacionada a fina camada de TiO_2 formada espontaneamente na superfície do implante.

Devido à sua elevada constante dielétrica, o TiO_2 vem sendo estudado (STAMATE, 2002; TEMPLETON, et al., 2000; CHEN et al., 2007; SEBASTIAN, 2008) como um potencial e promissor material para ser utilizado na produção de dielétricos de capacitores para a microminiaturização de dispositivos eletrônicos e sua otimização.

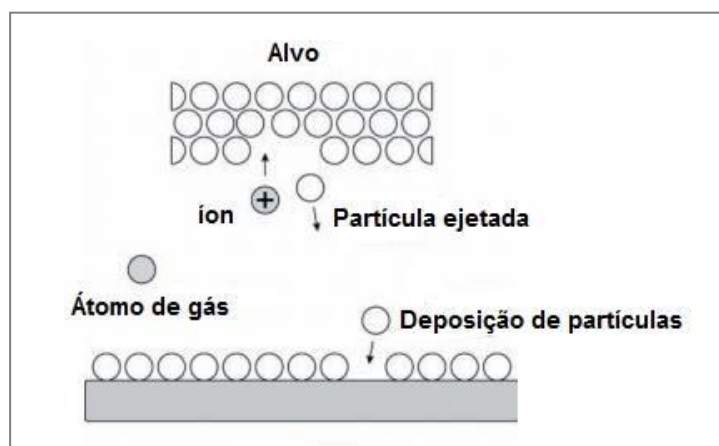
5. MÉTODOS DE SÍNTESE

Uma variedade de métodos físicos e químicos de síntese são empregados na produção de filmes finos como métodos sol-gel, métodos solvotérmicos e hidrotérmicos, deposição química de vapor (*Chemical Vapor deposition – CVD*), deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*), eletrodeposição e anodização dentre vários outros (CHEN, MAO, 2007).

5.1 Deposição por *sputtering*

A deposição por *sputtering* é um processo de deposição física de vapor em que o alvo de um material é erodido pelo bombardeamento de partículas e posterior deposição em um substrato, conforme representado esquematicamente na Figura 6. O processo ocorre em uma câmara com pressão reduzida que possibilita a aceleração de elétrons por um campo elétrico que colidem com átomos gasosos produzindo íons que por sua vez irão incidir com o alvo do material a ser depositado. Esse efeito em cascata possibilita que partículas sejam ejetadas do alvo e condensadas sobre o substrato até que sua superfície seja modificada, como por exemplo, por meio da produção de um filme fino (ROSÉN, 2006)

Figura 6 - Representação esquemática do processo de *sputtering*

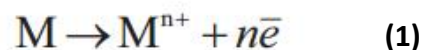
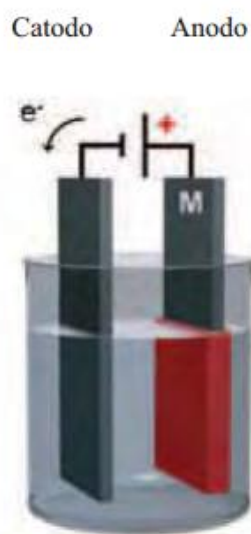


Fonte: Rosé (2006, adaptação).

6. ANODIZAÇÃO

Anodização é um processo que consiste na produção de um filme de óxido sobre a superfície de um metal por meio de imersão em um meio eletrolítico adequado. Essa reação está esquematicamente representada na Figura 7. Na célula eletrolítica, o metal que se deseja anodizar (ou seja, depositar uma camada de óxido na sua superfície) é ligado ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua transformando-se no anodo da cuba eletrolítica. No catodo é ligada uma placa de um material que não reaja com o eletrólito, como platina ou grafite por exemplo. Assim, o anodo será o eletrodo para onde se dirigem os ânions e o catodo o eletrodo para onde vão os cátions. Quando o circuito é fechado e uma diferença de potencial é estabelecida entre os eletrodos, ocorre uma reação 1 de oxiredução ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) com a produção de um cátion de um metal que reage com ânions de oxigênio proveniente da eletrólise da água (presente na solução do eletrólito) para formar óxidos metálicos. Alguns metais têm uma formação de óxidos característica quando submetidos a esse processo como alumínio, nióbio, tântalo, tungstênio, zircônio e titânio (CAPELATO, 2012).

Figura 7 - Representação esquemática do processo de anodização eletroquímico.



Onde:

M = metal

M^{n+} = cátion

e^- = elétrons

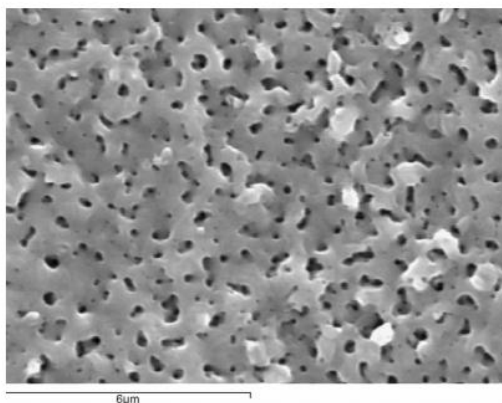
Fonte: Capelato (2012).

A tecnologia de anodização para o titânio não é consolidada assim como para outros metais (como por exemplo, o alumínio) o que faz com que venha sendo amplamente estudada nas últimas décadas. De fato, poucos dados estão disponíveis e procedimentos experimentais estão ainda em desenvolvimento (MEYER et al., 2004).

Os parâmetros que mais afetam as características dos óxidos produzidos pela anodização são a solução eletrolítica (concentração dos reagentes, pH e temperatura), a diferença de potencial entre o anodo e o catodo e a densidade de corrente aplicada para alcançar esse potencial (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007).

Em relação ao eletrólito, uma consideração importante é que ele não comprometa o crescimento do óxido, a fim de se evitar sua dissolução durante o processo, ou pelo menos garantir uma taxa de crescimento maior do que a de dissolução. Os eletrólitos mais comumente utilizados na anodização de titânio são os ácidos fosfórico e sulfúrico, sulfato de amônio e soluções de bicarbonato de sódio. A diferença de potencial e a densidade de corrente aplicada no processo podem variar dentro de uma ampla gama de valores, sendo usuais valores até 250V, conforme as características desejadas do óxido. Na Figura 8, é apresentada uma imagem de MEV de um filme de óxido de titânio anodizado em uma solução de H_2SO_4 0,5 M, com densidade de corrente 1080 A/m^2 e uma diferença de potencial de 140 V (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007). É possível observar nitidamente a estrutura porosa do material que pode ser alterada conforme a manipulação dos referidos parâmetros.

Figura 8 - Imagem de MEV para uma amostra anodizada em uma solução de H_2SO_4 0,5 M, com densidade de corrente 1080 A/m^2 e uma diferença de potencial de 140 V.



Fonte: Diamanti; Pedferri (2007).

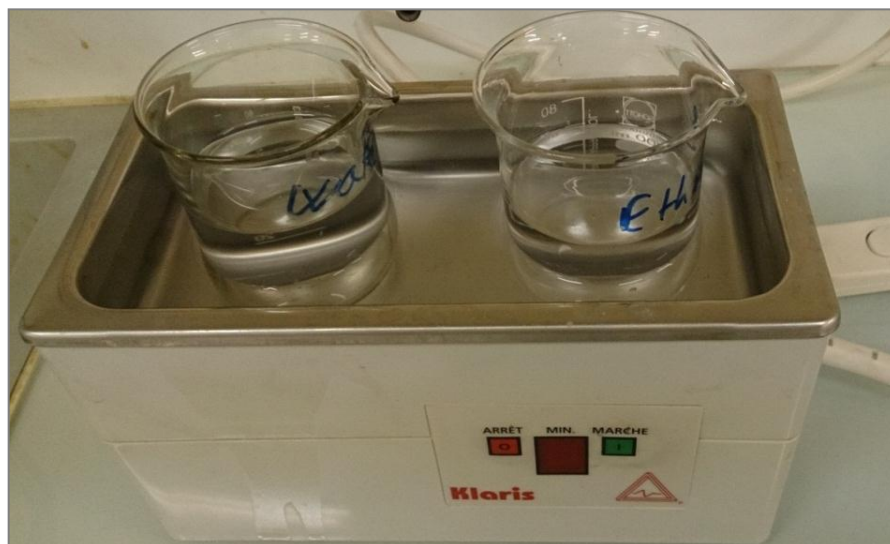
7. METODOLOGIA

Inicialmente foi avaliada a influência dos parâmetros de síntese dos filmes de dióxido de titânio. Assim, foram feitas variações no eletrólito utilizado (HCl e H₂SO₄), no tempo e na tensão de deposição do processo de anodização.

As placas de titânio utilizadas como catodo e anodo no processo de oxidação anódica foram fornecidas pelo laboratório de química ALDRICH (ALDRICH Chemistry) e apresentam espessura de 127μm e 99,7% de pureza.

Antes de dar início ao processo de anodização, as amostras foram lavadas ultrassonicamente em água destilada e em seguida em etanol, conforme ilustrado na Figura 9. O referido processo de preparo também foi realizado ao término de cada anodização.

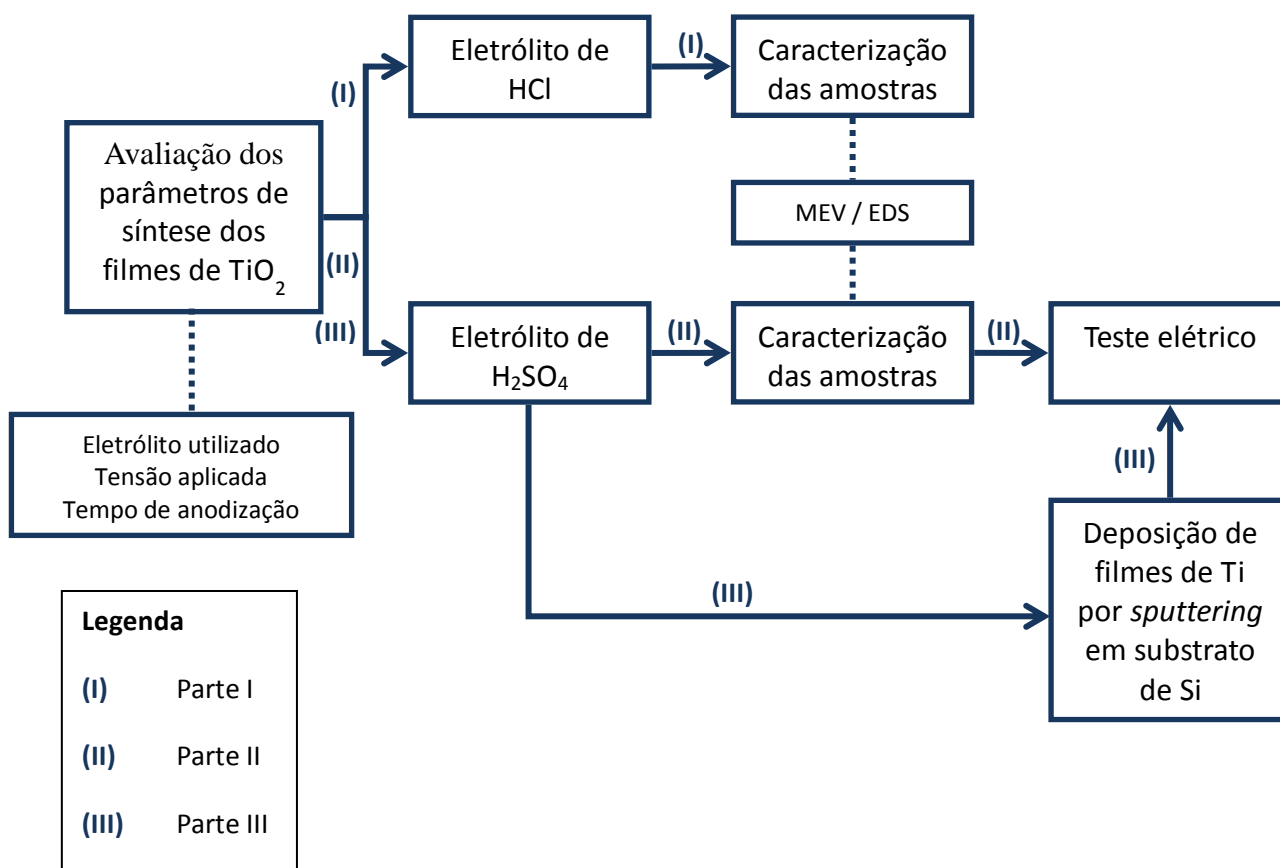
Figura 9 - Representação esquemática do processo de limpeza ultrassônica das amostras.



Fonte: Próprio autor

Para uma melhor distribuição dos testes realizados e dos parâmetros analisados, a metodologia do trabalho foi dividida em três partes conforme ilustrado no fluxograma da figura 10. Nas partes I e II da metodologia, a anodização foi realizada diretamente com placas de titânio, sendo que na parte I o eletrólito utilizado foi o ácido clorídrico (HCl) e na parte II utilizou-se o ácido sulfúrico (H₂SO₄). Como resultado das análises realizadas na parte I e II, a parte III da metodologia apresenta amostras preparadas por deposição de filmes de titânio em substratos de silício pela técnica de PVD assistido por *sputtering*.

Figura 10 - Fluxograma dos procedimentos realizados



Fonte: Próprio autor.

7.1 Parte I

O primeiro eletrólito utilizado foi o ácido clorídrico com concentração de 0,15M. A escolha do eletrólito, bem como sua concentração molar foi de acordo com os trabalhos de Chen (2007). A solução era renovada a cada intervalo de 60min. A Figura 11 ilustra o processo de anodização sendo realizado. É importante que o catodo e o anodo estejam alinhados para uma anodização homogênea. As reações 2, 3 e 4 descrevem respectivamente as reações químicas que ocorrem no anodo, catodo e a reação global do sistema. Todo o processo de oxidação anódica foi realizado no laboratório de química do *Institut Universitaire de Technologie 1 (IUT1)* da *Universite Joseph Fourier*. O aparelho utilizado como fonte de energia para realização da anodização é da marca GW INSTEK e modelo GPR-3060D.

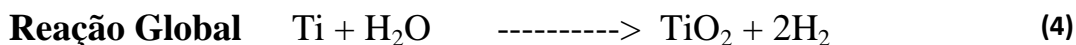
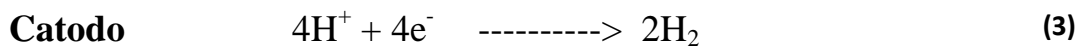
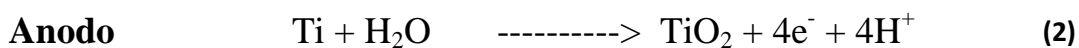
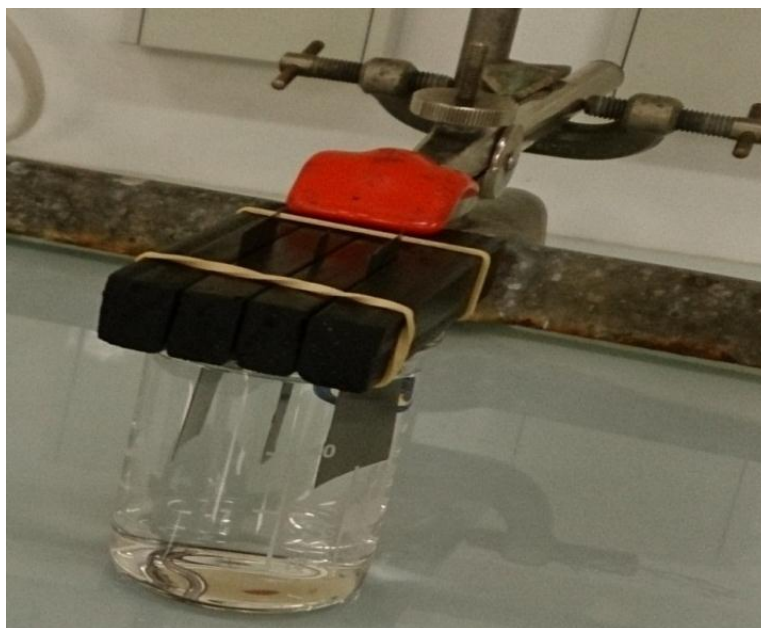


Figura 11 - Processo de oxidação anódica.



Fonte: Próprio autor

Os valores de tensão utilizados no processo foram de 5, 10 e 15V (CHEN, 2007). Para a tensão de 15V, foi observada a formação de bolhas no eletrólito e corrosão do anodo. Sendo assim, passou-se a utilizar a tensão máxima de 12V, já que este foi considerado um efeito indesejável.

Os tempos de anodização variaram de 5min a 2h (CHEN, 2007). As amostras produzidas e os parâmetros utilizados estão identificados na Tabela 2 que esta organizada de forma a evidenciar as variações dos parâmetros.

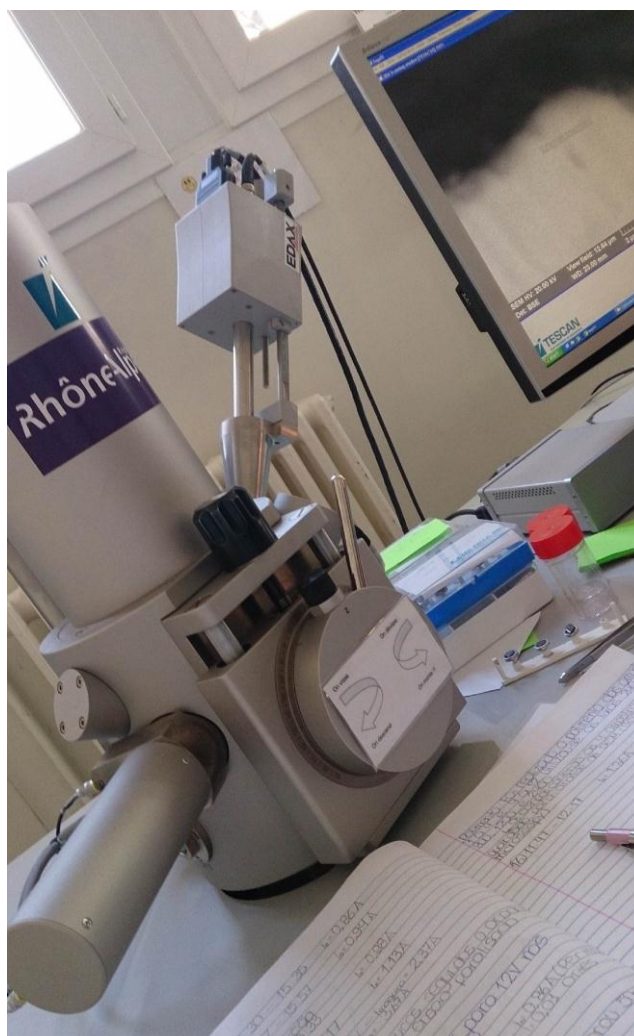
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para as amostras anodizadas com HCl como eletrólito.

Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)	Amostra	Tensão (V)	Tempo (min)
1	5	5	9	12	5
2	5	10	10	12	10
3	5	20	11	12	20
4	5	30	12	12	30
5	10	5	13	5	120
6	10	10	14	10	120
7	10	20	15	12	120
8	10	30			

Fonte: Próprio autor

Após a produção das 15 amostras, a variação do tempo não apresentou um efeito pronunciado nos aspectos visuais macroscópicos. Já para diferentes tensões, variações significativas foram observadas. Sendo assim, as amostras 13, 14 e 15 foram pré-selecionadas para caracterização por MEV e EDS e passaram a ser identificadas respectivamente por P1, P2 e P3. Para realização do ensaio de MEV e EDS, utilizou-se um microscópio da marca *EDAX* e software da *TESCAN Performance in Nanospace*, ilustrado na figura 12.

Figura 12 - Microscópio utilizado para realização do MEV e EDS.



Fonte: Próprio autor.

7.2 Parte II

Os resultados da metodologia apresentada na parte I foram considerados insatisfatórios e serão discutidos com mais detalhes no capítulo 8. Sendo assim, uma nova metodologia foi desenvolvida e será apresentada nessa seção.

Baseado nos estudos de Diamanti e Pedferri (2007), um novo eletrólito de H_2SO_4 foi preparado com concentração de 0,5M. O procedimento de preparação das amostras foram os mesmos realizados com o eletrólito de HCl. Como os resultados da parte I da metodologia indicaram uma leve influência da tensão no processo de anodização, três novas amostras foram preparadas com tempo de anodização de 30min e tensões de 20,

30 e 60V (DIAMANTI, 2007). Essas amostras foram identificadas como P4, P5 e P6, respectivamente, e caracterizadas por MEV e EDS e um primeiro ensaio de desempenho foi realizado.

Para avaliar o desempenho da amostra P6 como isolante, foi determinado seu valor de condutância obtido através de espectroscopia de impedância. Para a determinação da condutância por essa técnica (que deve ser a menor possível) é necessário que exista um fluxo de corrente elétrica através do material. Sendo assim, foram depositados filmes de alumínio em pontos específicos localizados na superfície das amostras para atuar como pontos de contato para realização do ensaio conforme indicado na figura 13. Com isso, pode ser avaliado o desempenho das amostras em análise como material isolante. Na figura 14 é possível observar o teste sendo realizado. Todos os testes de isolamento foram realizados no *Laboratoire D'Electronique et des Technologies de L'Information* (LETI) da *Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives* (CEA).

Os resultados da análise por espectroscopia de impedância podem ser ilustrados por um gráfico do valor da condutância (Y_p) em função da frequência (Hz). De acordo com a literatura (GONON et al., 2010), resultados de condutância na ordem de 10^{-9} são considerados ideais para aplicações como dielétricos em capacitores, que é proposta do trabalho conforme citado no capítulo 2.

Figura 13 - Esquema do resultado da deposição de pontos de alumínio depositados sob a camada de óxido para realização do teste elétrico.

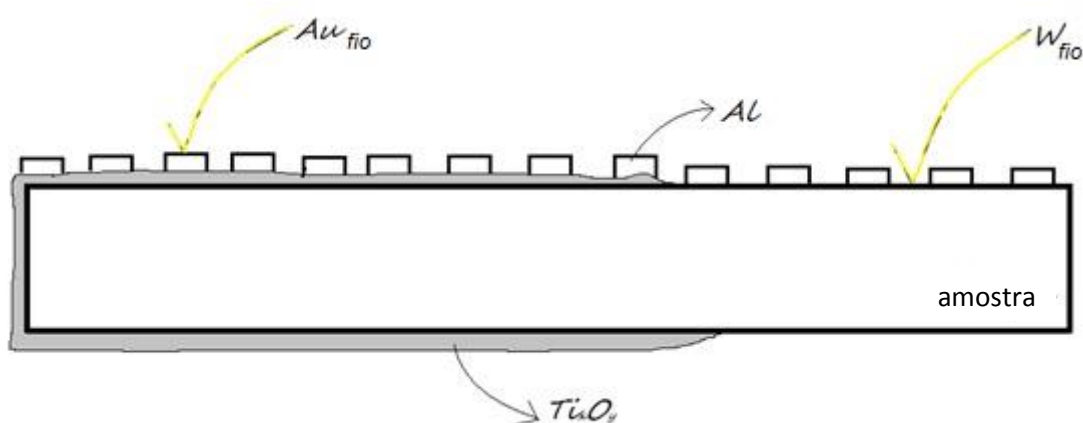
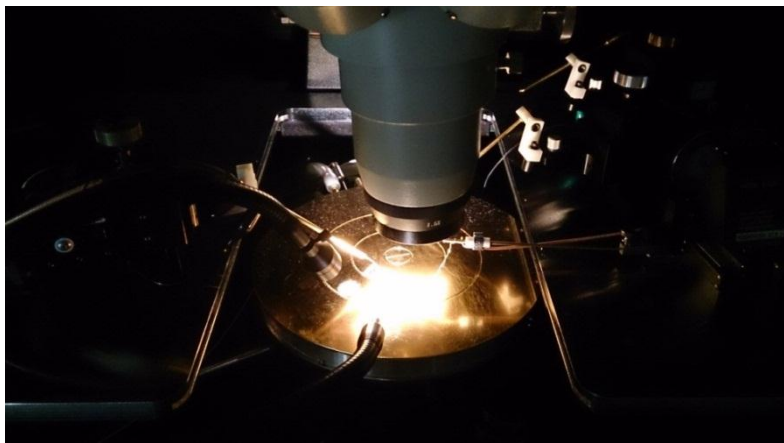


Figura 14 - Espectroscopia de impedância.



Fonte: Próprio autor.

A fim de avaliar a influência do aumento do valor de tensão utilizada na anodização da amostra, uma nova amostra P7 (30min, 75V) foi preparada para a realização da espectroscopia de impedância.

7.3 Parte III

Analisando os resultados anteriores obtidos, foi visto que as amostras que apresentaram melhores resultados na caracterização e conseqüentemente no teste elétrico foram preparadas utilizando o eletrólito de H_2SO_4 (0,5M). Além disso, viu-se também que o tempo de anodização não é um parâmetro que apresenta influências consideráveis nos resultados obtidos, e que quanto maior o potencial, mais homogênea foi a deposição da camada de óxido. Com isso, uma nova etapa do trabalho será discutida nessa seção, que é a preparação das amostras de titânio em placas de silício utilizando a técnica de deposição física de vapor (PVD) assistido por *sputtering*. Ou seja, a partir desta etapa, antes do crescimento do filme de óxido pelo método de oxidação anódica, deve-se realizar o PVD assistido por *sputtering* para preparação das amostras.

O *sputtering* foi realizado utilizando a *Sputter Coater – Quorum Q300T D*, ilustrada na figura 15. Com essa máquina foi possível controlar a espessura da camada a ser depositada, parâmetro que será importante para análises dos resultados finais.

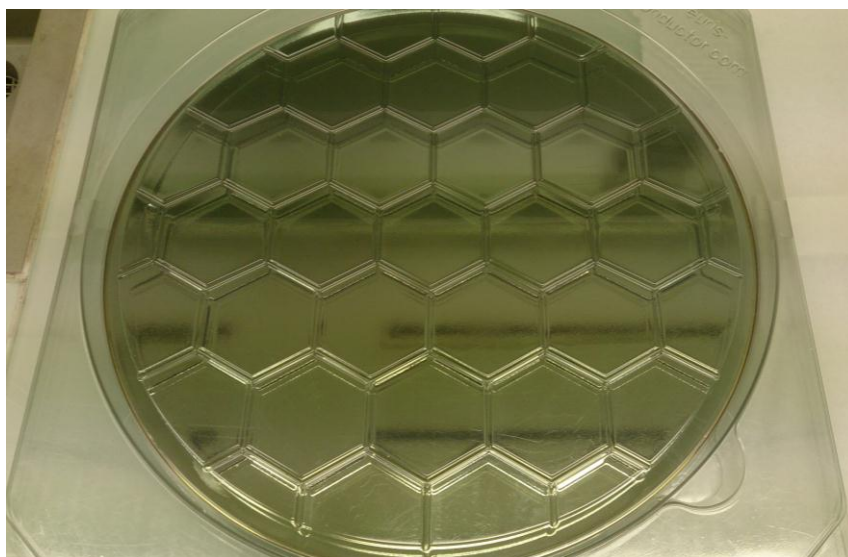
Figura 15 – Máquina de deposição física de vapor Quorum Q300T D



Fonte: Próprio autor.

As placas de silício utilizadas como substrato no processo de *sputtering* foram fornecidas pela *EURIS Semiconductor Equipment Services* e estão representadas na figura 16.

Figura 16 - Placa de silício utilizada como substrato para o processo de *sputtering*



Fonte: Próprio autor.

Quatro amostras foram preparadas por PVD assistido por *sputtering* e em seguida anodizadas conforme os parâmetros especificados na tabela 3. As camadas depositadas foram de titânio, alumínio e titânio. Para as amostras S1, S2 e S3, as camadas possuíam a mesma espessura. Apenas para amostra S4 foi realizado um aumento de espessura da primeira camada de titânio depositada sob o substrato de silício. O objetivo foi de determinar os parâmetros que atendessem a proposta inicial do trabalho. A fim de avaliar a real influência do aumento da tensão na produção de TiO₂ por oxidação anódica, novos valores ainda maiores foram utilizados (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007).

Tabela 3 - Amostras preparadas pela técnica de PVD

AMOSTRA	CAMADAS	ELETRÓLITO	TEMPO (min)	TENSÃO (V)
S1	Si / Ti 5nm / Al 25nm / Ti 50nm	H ₂ SO ₄ 0,5M	1	75
S2	Si / Ti 5nm / Al 25nm / Ti 50nm	H ₂ SO ₄ 0,5M	5	75
S3	Si / Ti 5nm / Al 25nm / Ti 50nm	H ₂ SO ₄ 0,5M	1	90
S4	Si / Ti 25nm / Al 25nm / Ti 50nm	H ₂ SO ₄ 0,5M	1	75

Fonte: Próprio autor.

Após o preparo das quatro amostras, foi realizada a espectroscopia de impedância conforme já apresentado na parte II da metodologia.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Parte I

A corrosão ocorrida no anodo para a tensão de 15V mencionada na metodologia é apresentada na Figura 17. É evidente a perda de material o que caracteriza o processo de corrosão e justifica a redução da tensão utilizada para 12V.

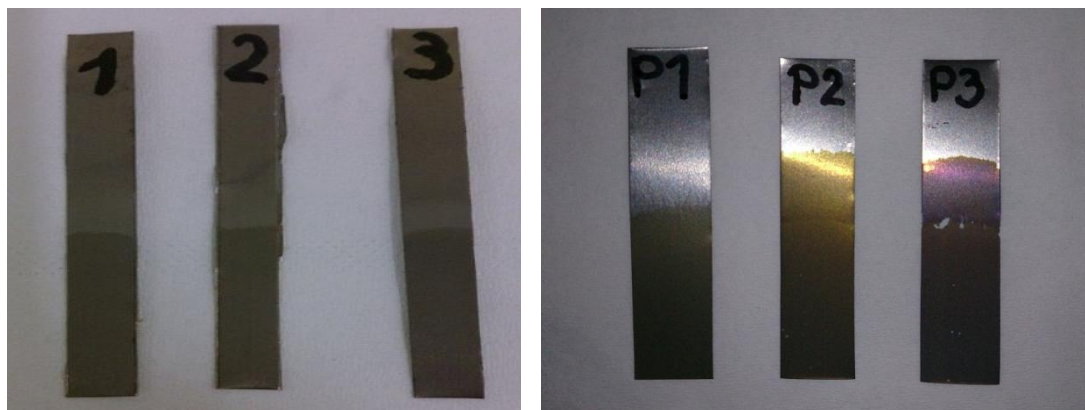
Figura 17 - Corrosão da amostra 9 anodizada com tensão de 15V e tempo de 5min.



Fonte: Próprio autor

As amostras para as quais os aspectos visuais macroscópicos foram considerados são apresentadas na figura 18. É possível observar claramente as alterações mais pronunciadas para variação na tensão do processo. A figura 18 (a) ilustra as amostras anodizadas alterando o tempo (5, 10 e 20min) e mantendo a tensão constante (5V). Já a figura 18 (b) ilustra amostras anodizadas alterando os valores de tensão (5, 10 e 12V) e mantendo o tempo constante (120min).

Figura 18 – Aspectos visuais das amostras anodizadas com eletrólito de HCl anodizadas com diferentes parâmetros.



(a) Tempo de 5min (1), 10min (2) e 20min (3) e tensão de 5V.

(b) Tensão de 5V (P1), 10V (P2) e 12V (P3) e tempo de 120min

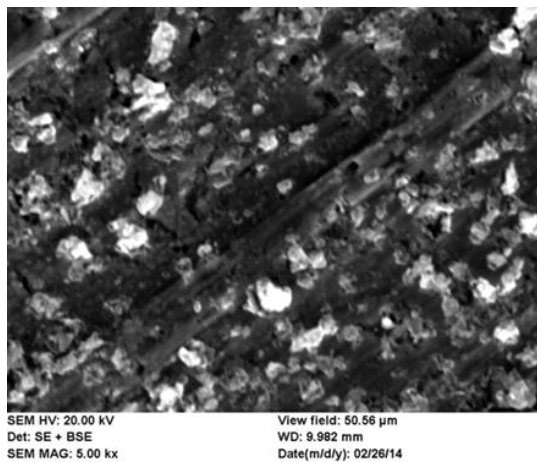
Fonte: Próprio autor

As imagens de MEV da amostra P1 (5V, 120min) são apresentadas na figura 19. Na figura 19 (a) e (b) as imagens de MEV são apresentadas com a escala de $20\mu\text{m}$. Já para figura 19 (c), a escala utilizada foi de $5\mu\text{m}$. Na figura 19 (a) produzida com elétrons retroespalhados, é possível observar variações na composição química de estruturas encontradas na superfície da amostra, já que essa imagem é produzida conforme contrastes de números atômicos. Na figura 19 (c) com maior aumento, observa-se que não existe uma uniformidade, caracterizada pela presença de algumas partículas cuja morfologia não é bem definida e algumas ranhuras orientadas.

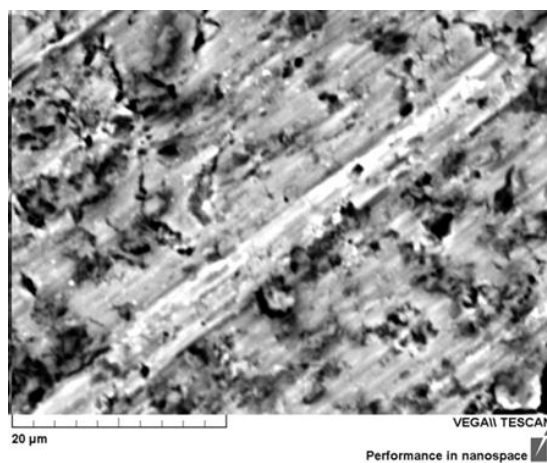
Embora as partículas observadas não apresentaram uma boa definição, afim de investigar sua natureza foi realizada uma análise por EDS comparativamente com uma região onde as mesmas não estavam presentes, conforme na figura 20. Comparando-se os espectros das duas regiões, é possível observar a presença de cloro e oxigênio nas partículas de forma mais evidente.

A figura 20 (a) ilustra o EDS realizado e uma região onde não foi encontrada nenhuma partícula. A figura 20 (b) ilustra a caracterização realizada na região onde se encontra as partículas citadas.

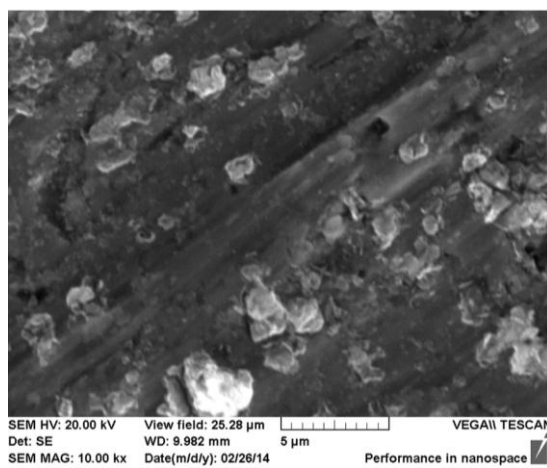
Figura 19 – Imagens de MEV da amostra P1 (5V, 120min)



(a) elétrons retroespalhados



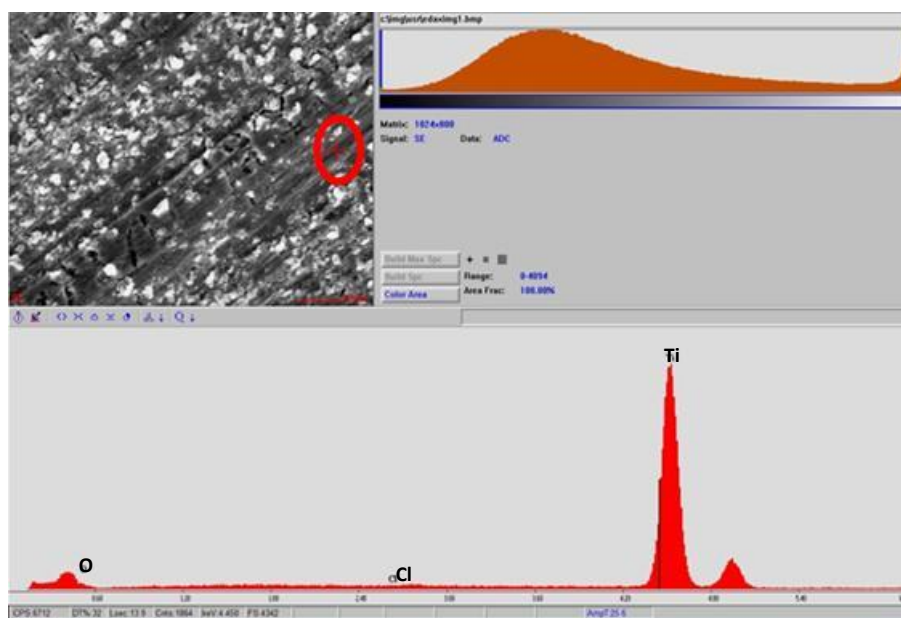
(b) elétrons secundários



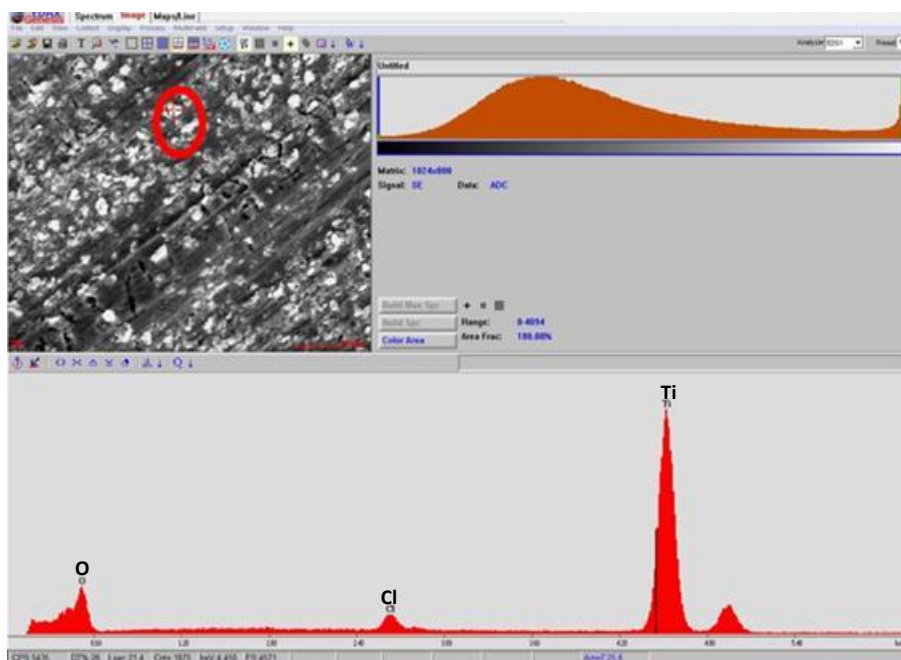
(c) elétrons retroespalhados

Fonte: Próprio autor

Figura 20 - EDS realizada para amostra P1 (5V, 120min).



(a)



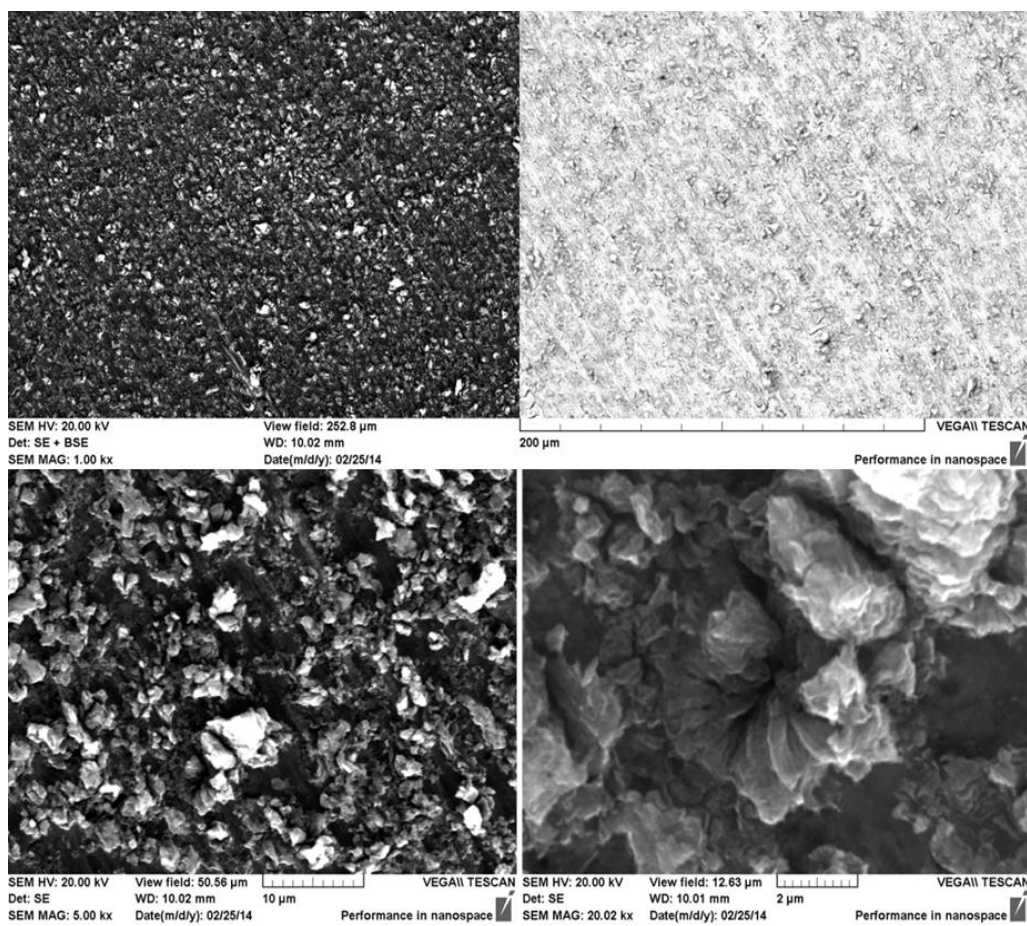
(b)

Fonte: Próprio autor.

Nas figuras 21 e 22 são apresentados os resultados da caracterização da amostra P2 (10V, 120min). As partículas que haviam sido observadas na amostra P1(5V, 120min) se tornaram mais evidentes e maiores conforme apresentado na figura 21 e as mesmas

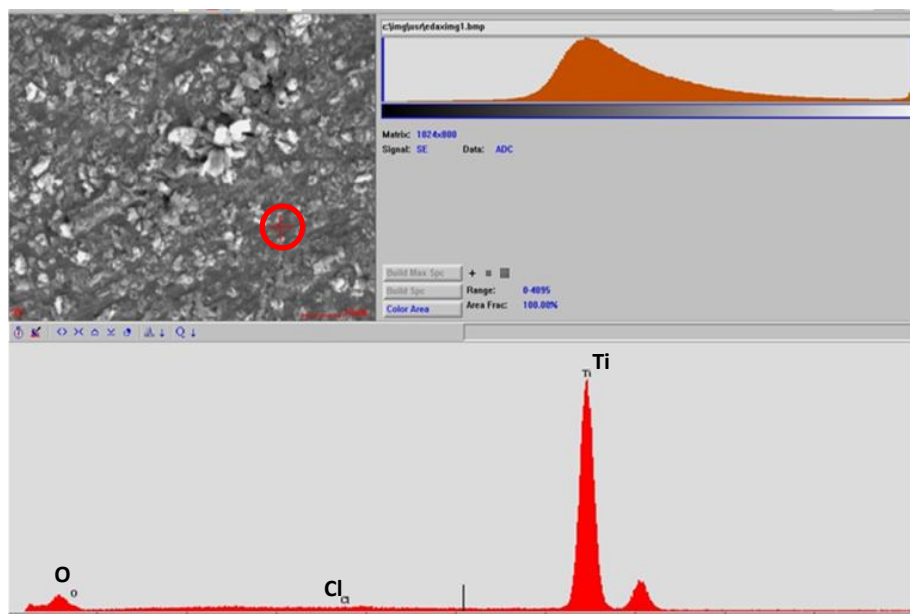
ranhuras foram novamente observadas. A análise por EDS dessa região, assim como para amostra P1 (5V, 120min), evidencia variações na composição química dessas estruturas em relação à superfície analisada e devidamente identificada na figura 22.

Figura 21 - Análise de MEV em diferentes escalas para amostra P2 (10V, 120min).

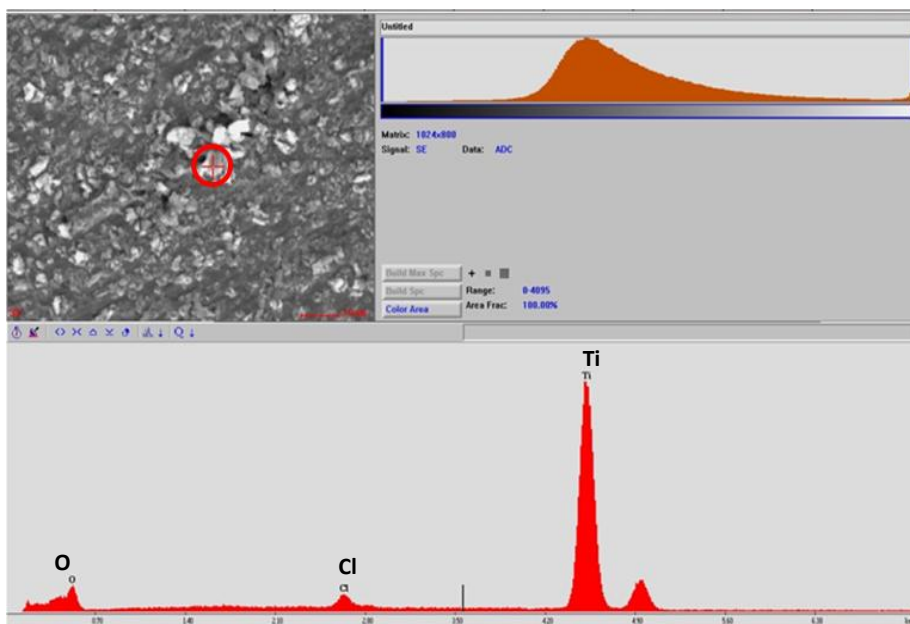


Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Resultado da análise de EDS para as duas regiões pré-selecionadas para análise de comparação.



(a)

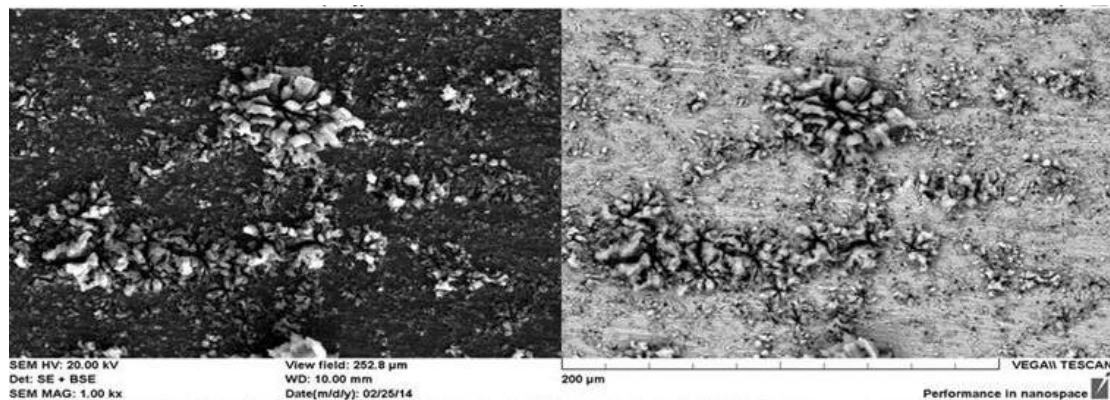


(b)

Fonte: Próprio autor.

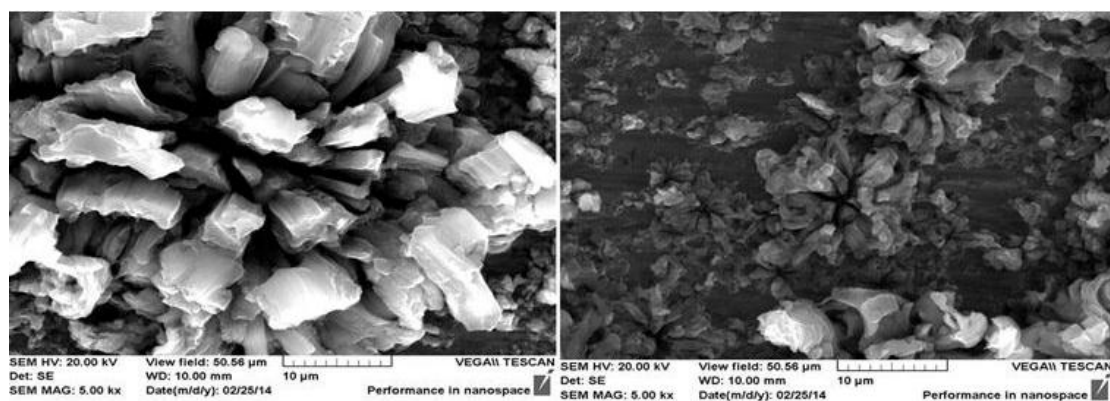
As imagens de MEV da amostra P3 (12V, 120min) são apresentadas na figura 23. As partículas que já haviam sido observadas nas amostras P1 (5V, 120min) e P2 (10V, 120min) estão maiores e apresentam uma morfologia mais definida conforme os maiores aumentos da imagem 23 (c). As ranhuras evidentes nas amostras anteriores não são claramente observadas na amostra P3 (12V, 120min).

Figura 23 - Imagens de MEV da amostra P3 (12V, 120min) em diferentes aumentos.



(a)

(b)



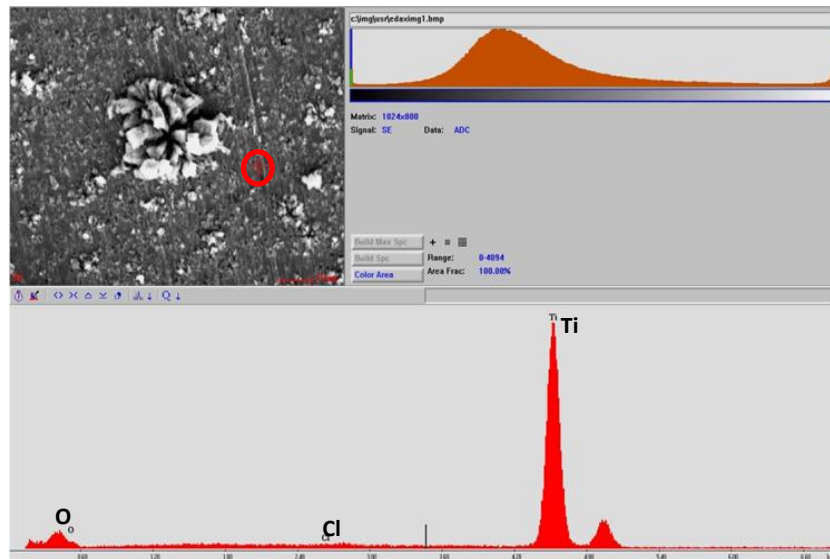
(c)

(d)

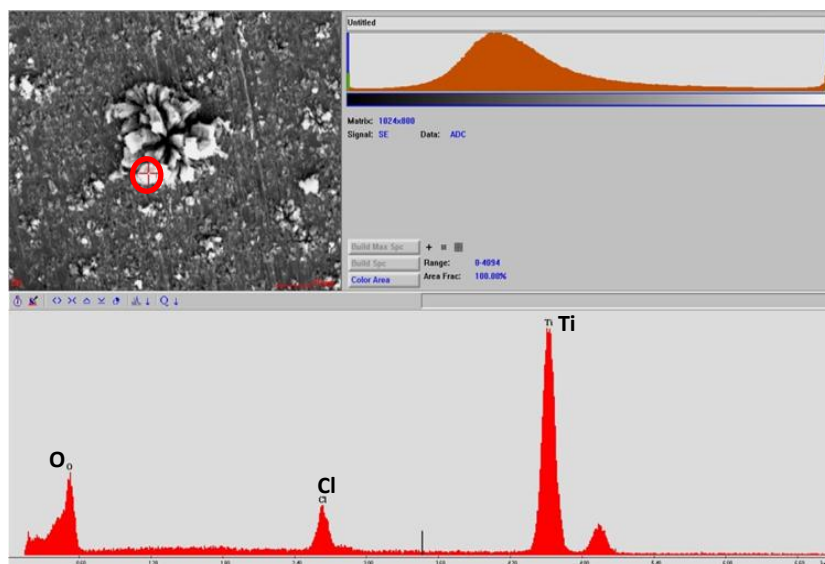
Fonte: Próprio autor.

Assim como para as amostras anteriores, a análise por EDS fornece indícios da variação da composição química dessas estruturas em relação à superfície da placa, representado pela figura 24.

Figura 24 - Análise de EDS para a amostra P3 (12V, 120min) também realizada em dois locais morfologicamente diferentes da amostra.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da caracterização por MEV e EDS das amostras P1 (5V, 120min), P2 (10V, 120min) e P3 (12V, 120min) indicam variações químicas e estruturais na superfície das amostras. O aumento da tensão no processo de anodização favoreceu a deposição de estruturas morfologicamente características e composição química (Ti, O e Cl) distinta da superfície da amostra, porém não em uma distribuição uniforme. Portanto, considera-se que o processo de anodização não foi efetivo na síntese dos

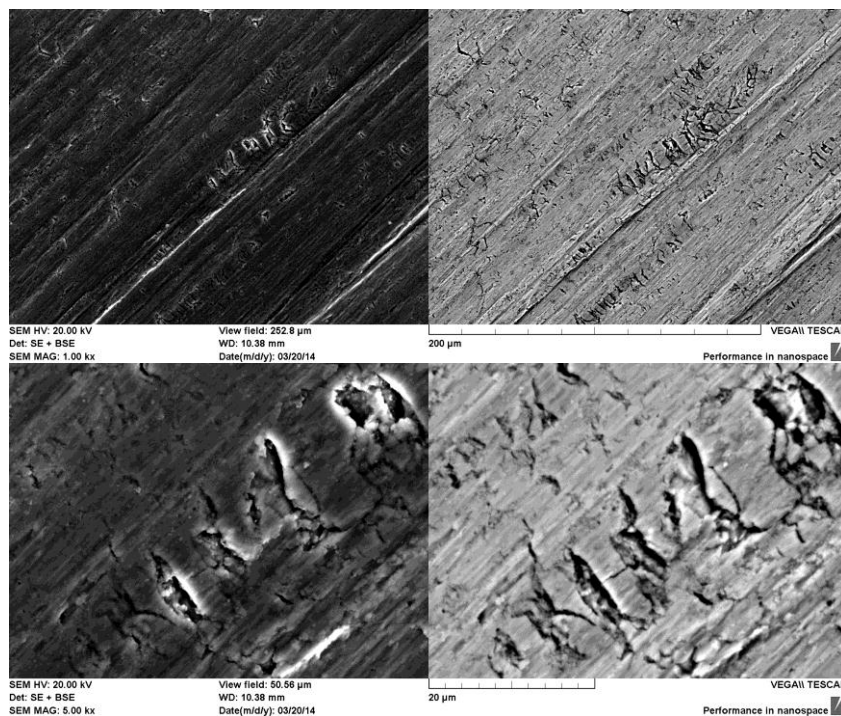
filmes de óxido de titânio utilizando HCl como eletrólito, uma vez que as camadas depositadas apresentaram uma morfologia não homogênea, tipo *cluster*, o que não é interessante para proposta inicial do trabalho. Superfícies não homogêneas podem comprometer o potencial dielétrico do material.

8.2 Parte II

Nesta seção serão apresentadas as análises de MEV e EDS para as amostras P4 (20V, 30min), P5 (30V, 30min) e P6 (60V, 30min) e o resultado do primeiro teste de isolamento.

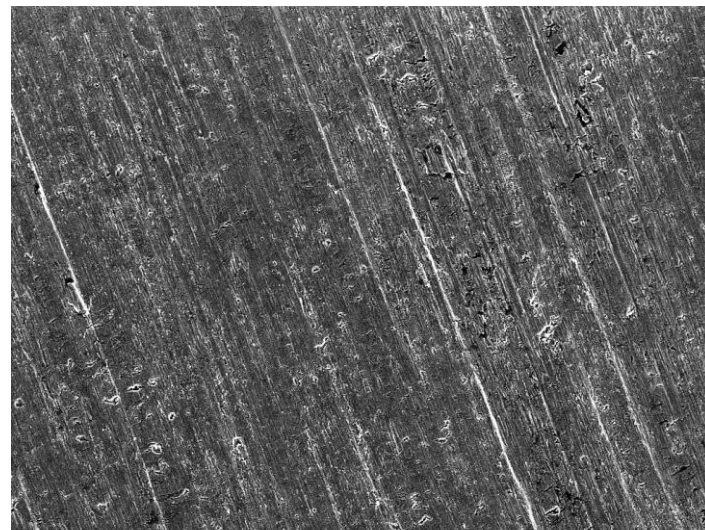
As figuras 25 e 26 ilustram, respectivamente, o resultado do ensaio de MEV para as amostras P4 (20V, 30min) e P5 (30V, 30min), onde claramente, nota-se a presença de irregularidades nas superfícies analisadas. Tais irregularidades estão mais evidentes na amostra P4, ou seja, comparando o resultado de MEV para essas duas amostras em questão, conclui-se que ao aumentar o valor da tensão utilizada na anodização, a superfície se torna mais homogênea.

Figura 25 - Resultado da análise de MEV para amostra P4 (20V, 30min).



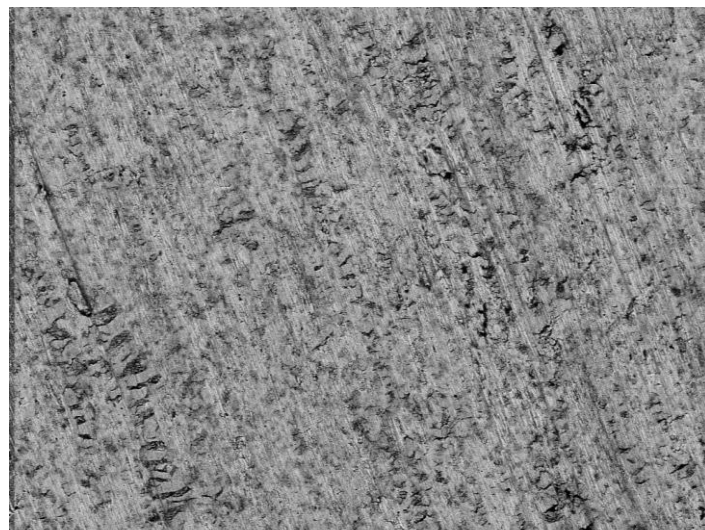
Fonte: Próprio autor.

Figura 26 - Resultado da análise de MEV para amostra P5 (30V, 30min).



SEM HV: 10.00 kV
Det: SE + BSE
SEM MAG: 1.00 kx

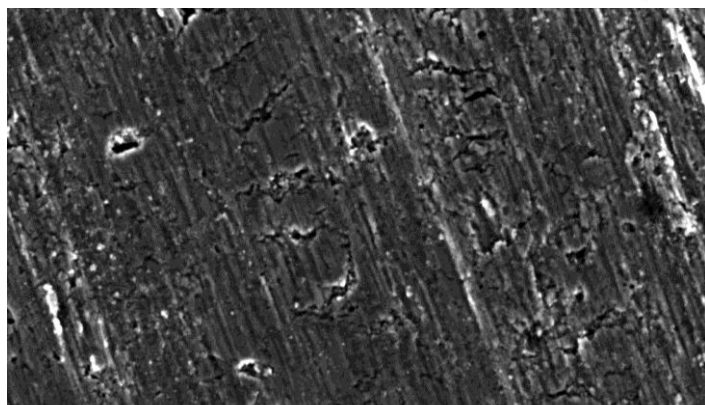
View field: 252.8 μ m
WD: 10.22 mm
Date(m/d/y): 03/20/14



200 μ m

VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace



SEM HV: 10.00 kV
Det: SE
SEM MAG: 5.00 kx

View field: 50.56 μ m
WD: 10.22 mm
Date(m/d/y): 03/20/14

10 μ m

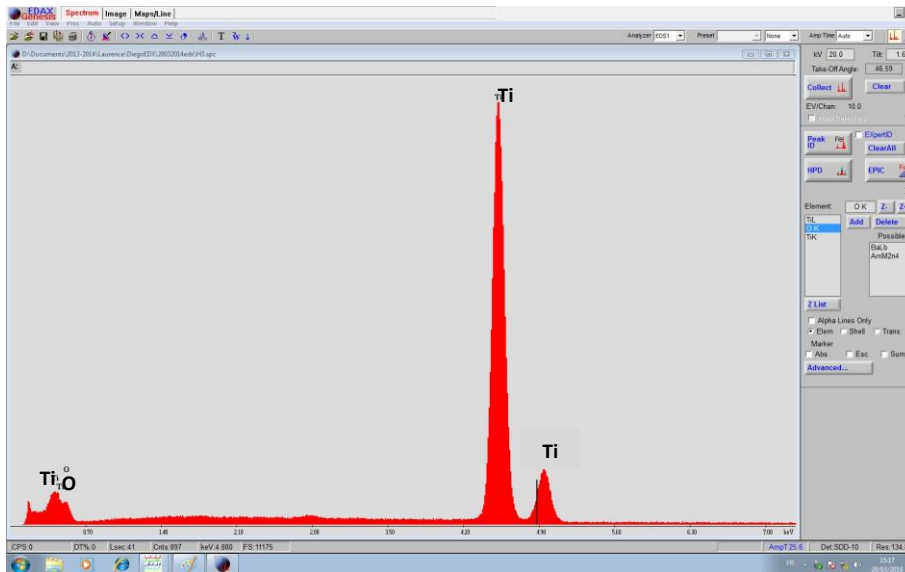
VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace

Fonte: Próprio autor.

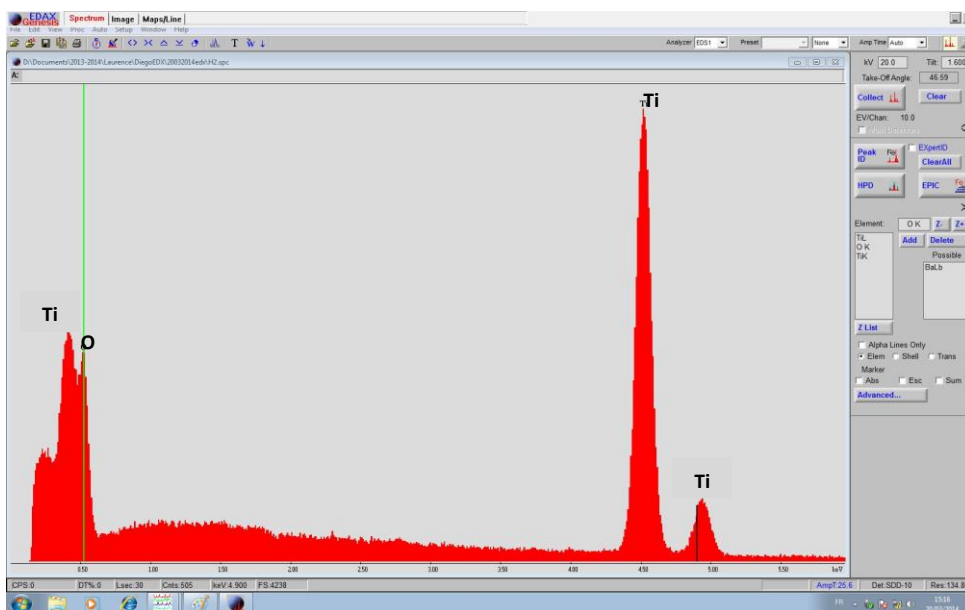
As figuras 27 e 28 apresentam as análises de EDS para as amostras P4 (20V, 30min) e P5 (30V, 30min).

Figura 27 - Análise de EDS para amostra P4 (20V, 30min).



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Análise de EDS para amostra P5 (30V, 30min).

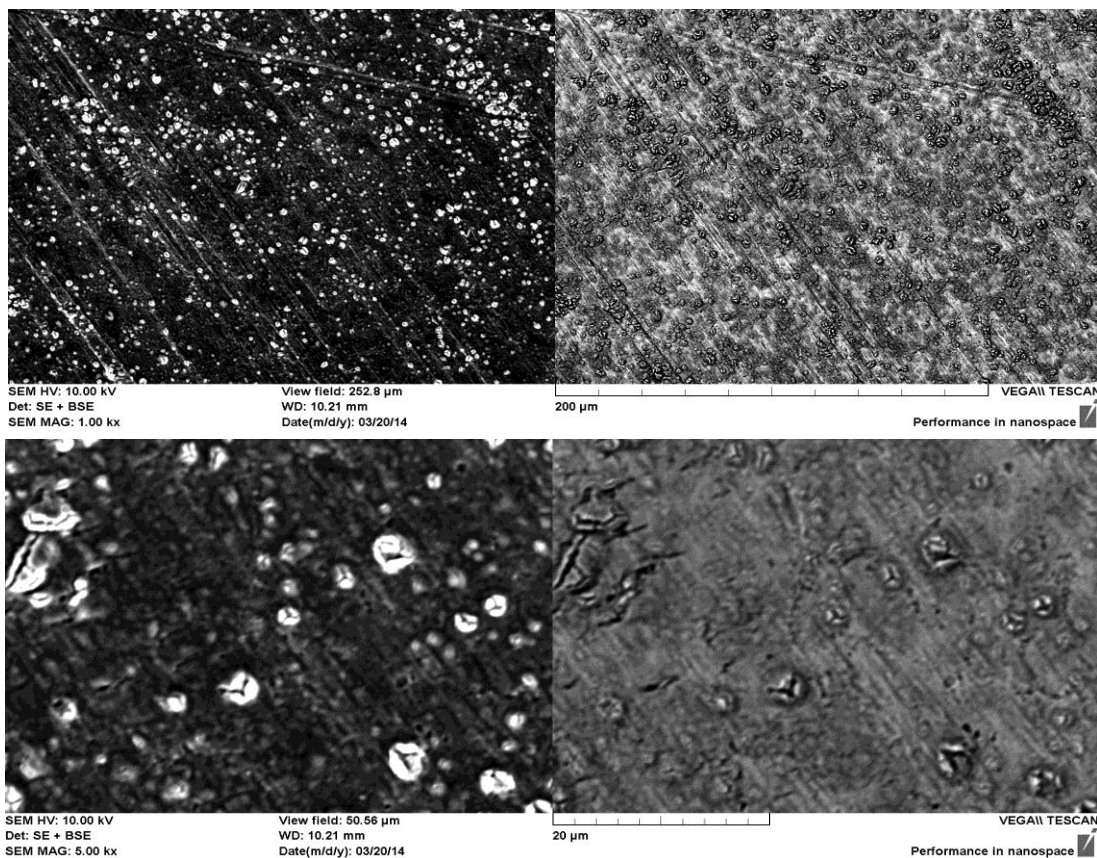


Fonte: Próprio autor.

Ao analisar o resultado do ensaio de EDS das amostras P4 (20V, 30min) e P5 (30V, 30min), observou-se que a variação do potencial utilizado na anodização altera qualitativamente a presença de Ti e O na superfície da amostra anodizada. Comparando os resultados obtidos, foi verificado que ao aumentar o valor de tensão, picos de Ti e O tornam-se cada vez mais definidos.

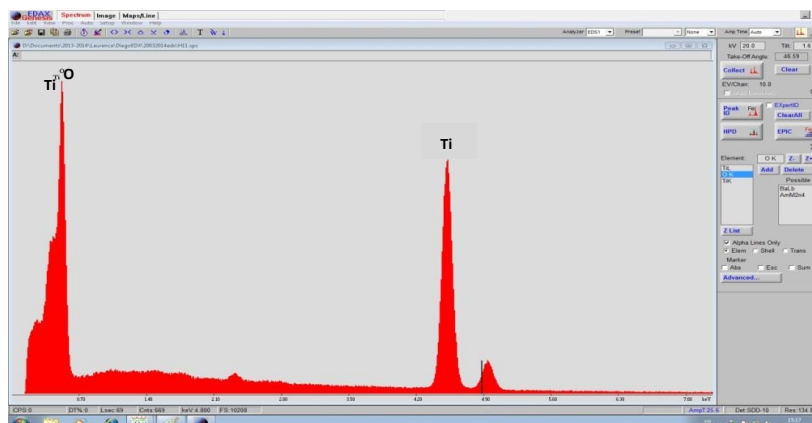
As imagens de MEV da amostra P6 (60V, 30min) estão apresentadas na figura 29. Observa-se uma deposição mais efetiva de partículas com a composição de Ti e O confirmada pela análise por EDS (figura 30), confirmando então, a influência positiva do aumento do valor de tensão de anodização para obtenção da camada de óxido.

Figura 29 - Análise por MEV da amostra P6 em diferentes escalas.



Fonte: Próprio autor.

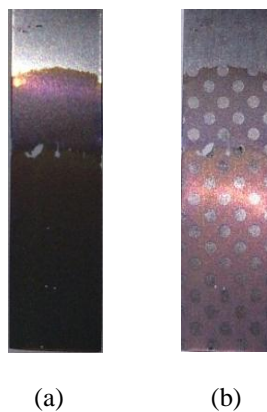
Figura 30 - Análise de EDS para amostra P6 (60V, 30min). Observa-se picos de Ti e O mais efetivos.



Fonte: Próprio autor.

Devido a um resultado mais satisfatório na caracterização, uma nova amostra foi preparada sob as mesmas condições da amostra P6 (60V, 30min) e realizou-se a espectroscopia de impedância para avaliar seu desempenho como material isolante. A figura 31 apresenta essa amostra antes e após o preparo para realização do teste de desempenho. As irregularidades encontradas nas análises de MEV das amostras P4 (20V, 30min) e P5 (30V, 30min) impossibilitaram as mesmas de serem submetidas ao teste de isolamento, uma vez que ao se aplicar a deposição da camada de Al, o metal penetra nessas regiões e estabelece um contato com a placa de titânio, impedindo o isolamento.

Figura 31 - Amostra P6 (a) antes e (b) após a deposição pontual de filmes de Al para realização da espectroscopia de impedância.



(a)

(b)

Fonte: Próprio autor

A espectroscopia de impedância para amostra P6 (60V, 30min) apresentou valores de condutância (Y_p) mínima na ordem de 10^{-7} ohms⁻¹ que foi considerado satisfatório conforme literatura citada na parte II da metodologia e caracteriza um comportamento dielétrico do material. Com isso, uma nova amostra P7 (30min, 75V) foi produzida com objetivo de analisar se 60V é o valor ideal ou se ainda existia valores de tensões mais elevadas com resultados melhores. Essa amostra foi levada direto ao teste de isolamento. Comparando-se os desempenhos das amostras P6 (60V, 30min) e P7 (75V, 30min) observa-se uma reprodutibilidade nos resultados, o que possibilita considerar que o processo de anodização foi efetivo conforme os valores de condutância considerados como referência da ordem de 10^{-7} Ω^{-1} .

8.3 Parte III

Nessa seção vão ser apresentados os resultados das amostras produzidas pela técnica de PVD assistida por *sputtering*. Conforme o desempenho das amostras P6 e P7 (condutância na ordem de 10^{-7} ohms⁻¹) avaliado através da espectroscopia de impedância, observou-se um comportamento assintótico para a condutância. Sendo assim, nessa seção serão apresentados os valores de condutância para os quais são observadas as tendências conforme descrito.

Na tabela 4 são apresentados os valores de condutância considerados para as amostras S1 a S4.

Tabela 4 - Valores de condutância das amostras S1 a S4.

AMOSTRA	CONDUTÂNCIA (ohms ⁻¹)
S1	$3,92 \times 10^{-4}$
S2	$1,18 \times 10^{-3}$
S3	$1,53 \times 10^{-3}$
S4	$1,08 \times 10^{-7}$

Fonte: Próprio autor.

Comparando-se os valores de condutância das amostras S1 e S2, onde o parâmetro de anodização alterado foi o valor do tempo de 1min para 5min, observa-se que esse aumento não possibilitou a obtenção de filmes de TiO₂ com as características desejadas. Como o aumento do tempo de deposição implicou no aumento da condutância, foi considerado que a formação da camada de óxido ocorre nos primeiros instantes do processo, o que justifica a utilização do tempo de 1 minuto para as outras amostras produzidas.

Os valores de condutância determinados para as amostras S1 e S3 possibilitam avaliar a influência da tensão no processo de anodização. Observa-se que o aumento da tensão de 75 para 90V aumentou em torno de 10 vezes a condutância, o que não é o ideal, já que para o material obter um comportamento dielétrico, quanto menor o valor da condutância, melhor (HEMALATHA, 2015).

Para as amostras S1 e S4 foi realizada uma variação na espessura da primeira camada de titânio depositada por *sputtering* de 5nm para 25nm. Observa-se que o aumento dessa camada de titânio alterou significativamente o comportamento dielétrico do material. O valor de condutância da amostra S4 (Si / Ti 25nm / Al 25nm / Ti 50nm) foi considerado satisfatório (na ordem de 10^{-7} ohms⁻¹) e a influência da espessura da primeira camada de titânio possibilita considerar a existência de interações entre as camadas depositadas que podem influenciar no comportamento dielétrico dos filmes de TiO₂.

9. CONCLUSÃO

Por meio da realização deste trabalho, foi possível avaliar a influência dos parâmetros da anodização nas características e propriedades dos filmes de TiO_2 produzidos. Foram observados melhores resultados quando o eletrólito utilizado foi o H_2SO_4 em substituição ao HCl . A partir de um tempo mínimo (1min) não foi considerada uma influência significativa do tempo de deposição. Não foi observado uma relação linear entre a tensão de anodização e o comportamento dielétrico dos filmes de TiO_2 produzidos, porém considera-se que esse parâmetro possa estar associado a uma faixa de valores ótima para o processo em estudo. Sendo assim, a tensão de 75V foi considerada ideal conforme os resultados apresentados.

Por meio dos resultados de MEV e EDS foi possível caracterizar alguns dos filmes de TiO_2 produzidos. Foram observadas heterogeneidades químicas e estruturais que podem estar associadas a desvios observados nos ensaios de desempenho (espectroscopia de impedância) indicando possíveis fontes de incerteza.

Após a utilização da técnica de *sputtering*, outros parâmetros puderam ser manipulados. O fato do filme de TiO_2 não ser depositado diretamente no substrato de silício alterou o comportamento dielétrico do material em estudo, evidenciado através da variação da espessura da primeira camada de titânio depositada.

Sendo assim, considera-se que o objetivo do trabalho foi alcançado embora os valores de condutância obtidos não sejam considerados os ideais, porém promissores. A elaboração de uma metodologia baseada nos resultados apresentados neste trabalho pode possibilitar que materiais com as características desejadas sejam obtidos e até mesmo sua efetiva aplicação como dielétricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASTAKI, N. M. Treatment of synthetic industrial wastewater with UVTiO₂ and RO using benzene as a model hydrocarbon. **Desalination**, v. 156, p. 193-197, 2003.
- BURNS, G. P. Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation. **Journal Applied Physics**, v. 65, p. 2095, 1989.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos materiais: uma introdução**, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Review**, v. 107, p. 2891 – 2959, 2007.
- D’ALESIO, H. A. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado**. 2013. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, v. 49, p. 939-948, 2007.
- GONON, P.; MOUGENOT, M.; VALLEE, C.; JOREL C.; JOUSSEAUME V.; GRAMPEIX H.; EL KAMEL F. Resistance switching in HfO₂ metal-insulator-metal devices. **Journal of Applied Physics**, v107, 074507, 2010.
- HAWLEY, A. M.; EDLER, K. J.; ROSER, S. J. Mesoporous titanium dioxide films using partially fluorinated surfactant templates in ethanol. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 14062, 2011.
- HEMALATHA, K. S.; SRIPRAKASH, G.; AMBIKA, M. V. N. Temperature dependent dielectric and conductivity studies of polynyl alcohol-ZnO nanocomposites films by impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 118, 2015.
- JOHNSON, G. L. **Solid State Tesla Coil**. Manhattan, Kansas, 2001.
- KLEIN, N.; ZUCARRO, C.; DAHE, U.; SCHULZ, H.; TELLMAN, N.; KUTZER, R.; ZAITSEV, A. G.; WORDENWEBE, R. Dielectric properties of rutile and its use in high temperature superconducting resonators. **J. Appl. Phys**, v. 78, p. 6683-6686, 1995.
- MATSCH, L. W. **Capacitors, magnetic circuits and transformers**. Prentice-Hall, Inc., 1964.
- MUNSHI, M. Z. A. **Handbook of solid state batteries and capacitors**. Angleton: World Scientific. 1999.
- NAKATA, K; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

ROSÉN, D. **Studies of the reactive sputtering process and its application in electro-acoustic devices**. Tese (Doutorado) - Faculty of Science and Technology. Uppsala University. Uppsala, 2006.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook**. New York: Plenum, 1973.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. Amsterdam: Elsevier B. V, 2008.

STAMATE, M. D. On the dielectric properties of dc magnetron TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 218, p. 317-322, 2002.

TEMPLETON, A.; WANG, X.; WEBB, S. J.; COHEN, L. F.; ALFORD, N. N. Microwave dielectric loss of titanium oxide. **Journal American Ceramics Society**, v. 83, p. 95–148, 2000.

XU, W.; HU W. Y.; LI, M. H.; MA, Q. Q.; HODGSON, P. D.; WEN, C. E. Sol-gel derived HA/TiO₂ double coatings on Ti scaffolds for orthopedic applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** 16, Supplement 1, p. 209-216. 2006.

YANG, C. H.; WANG, Y.T.; TSAI, W.F.; AI, C. F.; LIN, M. C.; HUANG, H. H. Huang. Effect of oxygen plasma immersion ion implantation treatment on corrosion resistance and cell adhesion of titanium surface. **Clinical Oral Implants Research**, v. 22, p. 1426-1432, 2011.

YOSHIMURA, T.; THOMTSAPHON, MT.; IMAI, H.; KONDOH, K. Microstructural and mechanical properties of Ti composite reinforced with TiO₂ additive particles. **Transactions of JWIR**, v. 38, p. 37-41, 2009.

CAPELATO, P. **Caracterização da superfície da liga Ti-30Ta após crescimento de nanotubos**. 2012. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2012.

MEYER, S.; GORGES, R. KREISEL, G. Preparation and characterization of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic deposition. **Thin Solid Films**, v. 450, p. 276-281, 2004.