

# RELATÓRIO FINAL

## FILMES SEMICONDUTORES DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS COM NIÓBIO E NITROGÊNIO: Investigação teórica e experimental das características corrente-tensão-pressão em uma descarga elétrica confinada magneticamente<sup>1</sup>

Luis César Fontana<sup>2</sup>, Thais Macedo Vieira<sup>3</sup>, Julio César Sagás<sup>4</sup>, Marcus Vinícius Florêncio Schroeder<sup>5</sup>

Palavras-chave: Filmes de TiO<sub>2</sub>; Plasma; Ângulo de Contato

Filmes de TiO<sub>2</sub> foram depositados sobre amostras de vidro para verificar a relação da temperatura da deposição dos filmes com as propriedades dos mesmos. Percebe-se que o aumento da temperatura diminui a vazão de O<sub>2</sub> necessária para que o alvo seja envenenado e que os filmes apresentam características hidrofílicas.

### 1. Introdução

Filmes finos a base de TiO<sub>2</sub> tem chamado particular atenção devido a grande gama de aplicações deste material (Diebold, 2002), indo desde células solares até janelas auto-limpantes, passando por óxidos transparentes condutores. Cada aplicação exige propriedades específicas do filme que dependem, por sua vez, do método e das condições de deposição. A deposição de filmes finos é um método de controle das propriedades superficiais de uma peça. Desde o surgimento de técnicas de deposição ocorrem diversos estudos de como potencializá-las, assim é inevitável que existam diferentes formas de deposição. As aplicações abrangem desde melhorias das propriedades mecânicas de peças na metalurgia até a esterilização de materiais na medicina. Dentre as diferentes técnicas de deposição a plasma, destaca-se a deposição por pulverização catódica (*magnetron sputtering*).

O processo de *sputtering* é causado por íons que são acelerados contra a superfície de um material, provocando colisões que acabam por ejetar alguns átomos que são depositados formando o filme. A energia com que o íon incide irá determinar o efeito predominante que ocorrerá durante a deposição, por exemplo, a implantação iônica (íon penetra no alvo) ou o processo de *sputtering*.

#### 1.1 Magnetron Sputtering

A deposição por *magnetron sputtering* (MS) diferencia-se do *sputtering* convencional pela adição estratégica de ímãs no verso do alvo que gera campos magnéticos que aprisionam elétrons secundários, confinando o plasma, aumentando a taxa de ionização e, conseqüentemente, a taxa de *sputtering* (Fontana, 1997). A figura 1 representa um esquema do sistema MS, apontando o alvo como o catodo do sistema elétrico do reator e o substrato como o anodo, e um sistema convencional, evidenciando a influência dos ímãs no arrancamento de átomos do alvo.

A atmosfera de trabalho deve ser controlada a baixas pressões com auxílio de uma bomba de vácuo. Ao estar numa pressão adequada é inserido um gás inerte que sofre descargas e por fim íons desse gás provocam o arrancamento dos átomos do alvo. Existem algumas vantagens de se manipular o sistema MS em vez do sistema convencional que são parâmetros que detêm influência significativa na formação do filme, por exemplo, o aumento da taxa de ionização e a possibilidade de manter descargas a baixa pressão e baixa tensão, mas com altas correntes.

<sup>1</sup> Vinculado ao Projeto de Pesquisa Filmes Semicondutores de TiO<sub>2</sub> dopados com Nióbio e Nitrogênio desenvolvido no Centro de Ciências Tecnológica/UDESC.

<sup>2</sup> Orientador, Professor do Departamento de Física do Centro de Ciências Tecnológicas – [luis.fontana@udesc.br](mailto:luis.fontana@udesc.br)

<sup>3</sup> Acadêmico (a) do Curso de Licenciatura em Física – Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC, bolsista de iniciação científica PROBIC/UDESC.

<sup>4</sup> Professor do Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC/Pesquisador da Instituição.

<sup>5</sup> Ex-acadêmico do Curso de Licenciatura em Física, mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais CCT.

## RELATÓRIO FINAL

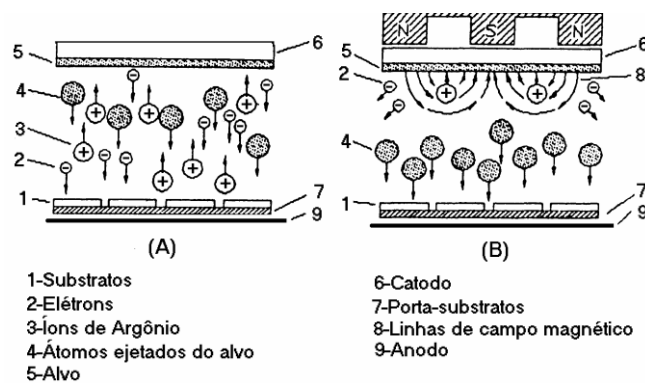


Fig 1. Sistema de deposição por *sputtering* convencional (A) e *magnetron sputtering* (B). Retirado de (Recco, 2008)

Na categoria de sistemas *magnetron sputtering* existem diferentes geometrias e configurações do campo magnético, podendo ser planar ou cilíndrica e gerado por ímãs permanentes ou eletroímãs, respectivamente. Há a possibilidade de operar-se em deposições de modo metálico ou reativo.

Utilizada para a deposição de óxidos (ou outros compostos) a deposição reativa é caracterizada pelo acréscimo de um gás reativo na câmara que reage com a superfície do filme e com o alvo. A reação com o alvo pode ocasionar no envenenamento deste, que faz referência ao fenômeno da histerese, observado na figura 1 que relaciona a pressão pela vazão de oxigênio na câmara. Durante o acréscimo na vazão de  $O_2$  a pressão permanece constante, pois todo oxigênio inserido reage com o titânio depositado. Até que finalmente, com  $O_2$  demasiado, o alvo tem sua superfície contaminada com compostos provenientes da reação, o que é detectado pelo súbito aumento de pressão no ponto crítico da curva de histerese, causado pelo excesso de  $O_2$  que não tem mais onde reagir (Berg, 2005).

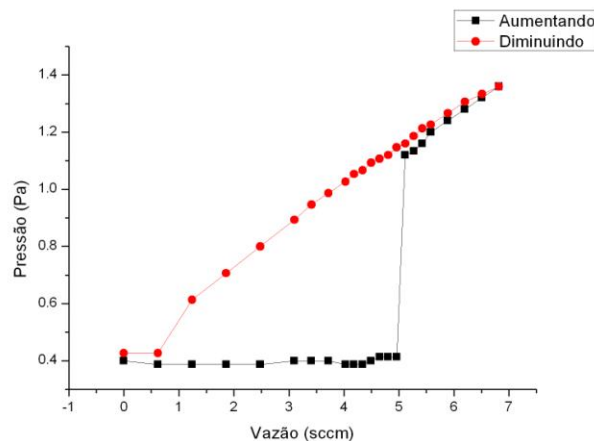


Fig 2. Curva de histerese da deposição de  $TiO_2$  a temperatura de  $200^\circ C$ .

O envenenamento resulta em deficiências na produção como a redução da taxa de *sputtering*, além de instabilidades na região de transição. Assim diversas técnicas são estudadas reduzir ou eliminar a histerese (Berg, 2005). Dentre as alternativas, pode-se citar o sistema *triode magnetron sputtering* (TMS).

### 1.2 Triode Magnetron Sputtering

Para reduzir o fenômeno de envenenamento, foi proposto o sistema TMS que se diferencia do MS pela adição de um terceiro eletrodo entre o alvo e o substrato (figura 3), na região luminescente, denominado de tela (geralmente aterrada, mas podendo ser polarizada positivamente ou negativamente).

## RELATÓRIO FINAL

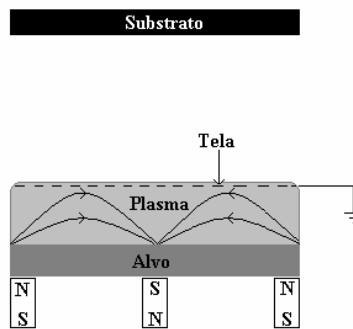


Fig 3. Sistema de deposição *Triodo Magnetron Sputtering*. Retirado de (Recco, 2008)

No sistema TMS a descarga possui tensão de ruptura menor e é mais estável, pois a tela (quando aterrada) funciona como o anodo da descarga. Além disto a presença da tela pode diminuir ou até eliminar a histerese em uma deposição reativa (Fontana, 1997), o que é atribuído a quantidade de material retido na tela, o que resulta em um efeito similar a reduzir as superfícies internas do reator (Sagás et al, 2011) .

### 1.3. Curvas corrente-tensão

O sistema *magnetron sputtering* pode então ser definido como um sistema de pulverização catódica assistido por campo magnético não uniforme, cujo objetivo é confinar o plasma na região do catodo, denominado alvo. Da teoria cinética de gases sabe-se que a temperatura de partículas em movimento é diretamente proporcional a sua velocidade média. Tendo em vista que os elétrons estão se movimentando em grande velocidade no plasma pode-se concluir que os mesmos tem uma grande temperatura, muito maior que a dos íons e das espécies neutras, o que caracteriza um plasma fora do equilíbrio termodinâmico.

O íon quando colide com o alvo aquece o mesmo pontualmente, fazendo com que a partícula removida da superfície esteja na forma de vapor e condense em qualquer superfície dentro da câmara de deposição. A espécie em questão em forma de vapor pode reagir com outros átomos ou moléculas dando origem a um novo composto, isto depende apenas da atmosfera de trabalho. Em âmbito macroscópico, é importante analisar como corrente e tensão variam durante o processo de deposição, pois a taxa de crescimento e composição química do filme dependem dessas variáveis, além de outras que não são medidas diretamente.

### 1.4. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) possui uma diversidade de aplicações como em revestimento de proteção a corrosão, células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, janelas autolimpantes, óxidos transparentes condutores e catálise heterogênea. Cada aplicação exige propriedades específicas do composto que possui três principais estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. Também é possível encontrar na forma de cotunnite, que é um dos materiais mais duros conhecidos (Diebold, 2002).

## RELATÓRIO FINAL

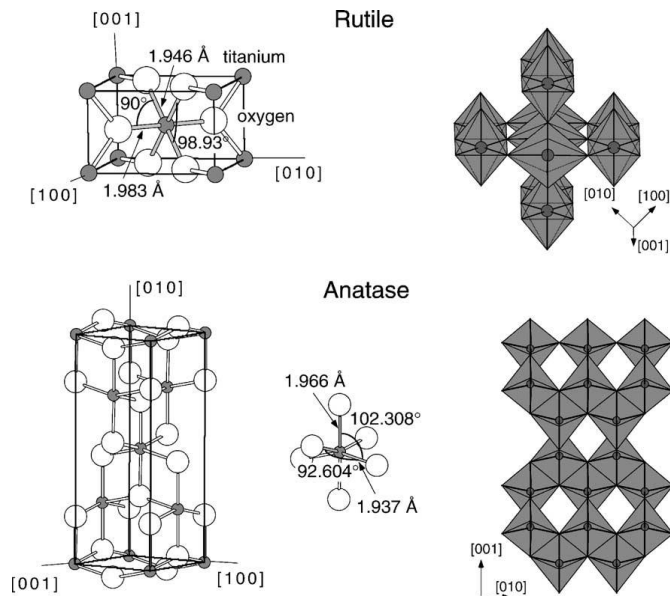


Fig 4. Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  para as fases rutile e anatase. Retirado de (Diebold, 2002)

As estruturas rutile e anatase são as mais empregadas no meio industrial e cada átomo de titânio está envolvido por seis átomos de oxigênio, projetando assim a forma de um octaedro (Figura 4). A fase anatase é aquela que possui a menor densidade, que acaba por afetar algumas propriedades como o índice de refração que é menor ao da fase rutile. A razão de oxigênio-titânio é um aspecto relevante para a formação da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

### 1.4. Ângulo de contato

O ângulo de contato é formado quando a gota de um líquido encontra-se com a superfície de um sólido, que pode ser medido examinando a geometria do perfil da gota acomodada na superfície, ao realizar o diagnóstico das tensões superficiais, que estão ligadas aos efeitos da molhabilidade (Clegg, 2013). A figura 5 representa as tensões superficiais e o ângulo de contato. Quando em equilíbrio as tensões superficiais atendem a equação de Young, na qual  $\alpha$  é o ângulo de contato,  $\gamma_{SV}$  representa a tensão interfacial sólido-vapor,  $\gamma_{LV}$  tensão interfacial líquido-vapor e  $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial sólido-líquido:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \alpha \quad (1)$$

A equação de Young é utilizada para descrever as interações entre as forças de adesão e forças de atração entre as moléculas, e medir a energia de superfície. Existem dois tipos de classificação para a superfície avaliando o ângulo de contato, hidrofóbica e hidrofílica.

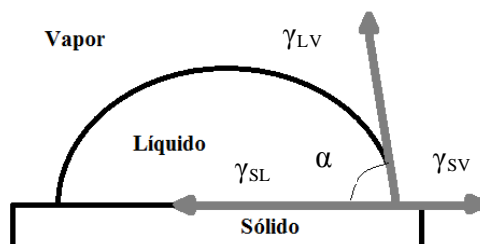


Fig. 5 Tensões superficiais e ângulo de contato

## RELATÓRIO FINAL

Para as superfícies hidrofóbicas tem-se que o ângulo de contato da gota com a superfície é acima de  $90^\circ$ , apresentando ângulos maiores com baixa energia de superfície e molhabilidade inferior. A superfície hidrofílica possui comportamento oposto ao da superfície hidrofóbica, portanto costuma possuir ângulos inferiores com alta energia de superfície. O ângulo de contato é afetado por contaminantes orgânicos que dificultam a molhabilidade resultando em ângulos maiores em superfícies hidrofílicas. Ao limpar a superfície, eliminando os agentes de contaminação, o ângulo de contato irá diminuir, assim aumenta a energia de superfície. Há outros fatores que também influenciam no ângulo de contato, como a temperatura ambiente.

Neste trabalho, foram depositadas filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre amostras de vidro para verificar a relação da temperatura de deposição dos filmes com as suas propriedades.

A caracterização das amostras percorreu um breve caminho pelas análises de ângulo de contato, na qual foi avaliada a influência da luz ultravioleta sobre os substratos. O problema encontra-se na dificuldade de produzir filmes de  $\text{TiO}_2$  transparentes sobre substratos de vidro, então para atingir essa característica, avaliou-se a sua relação com a temperatura de deposição.

## 2. Método

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais utilizados para deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  no substrato de vidro, assim como as técnicas de caracterização das amostras. Este trabalho foi dividido em duas etapas: primeiro, o efeito da vazão de  $\text{O}_2$  na histerese das características corrente-tensão foi analisado, o que posteriormente resultou no estudo da deposição dos filmes de dióxido de titânio.

### 2.1 Deposição de $\text{TiO}_2$

O sistema de deposição adotado foi o *Triodo Magnetron Sputtering* do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC. O sistema utiliza um campo magnético desbalanceado e consiste em uma câmara cilíndrica confeccionada em aço inoxidável com diâmetro interno e altura de aproximadamente 30 cm. O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica para uma redução de pressão inicial, a partir do qual se utiliza então um sistema constituído por uma bomba turbo molecular em série com uma bomba mecânica. O alvo utilizado é de titânio com pureza de 99,9%.

Foi utilizada uma fonte Pinnacle Plus no modo de corrente contínua. Para o estudo das características corrente-tensão, foram utilizadas três diferentes vazões de gás reativo ( $\text{O}_2$ ), sendo 0,75 sccm, 1,00 sccm e 1,25 sccm. Em todas as curvas a pressão parcial de argônio foi mantida em 3,0 mTorr (0,4 Pa) e a distância tela-alvo em 2,0 cm. As curvas foram construídas aumentando a tensão e depois a diminuindo, formando assim uma curva de histerese na relação corrente-tensão.

Para a deposição dos filmes e estudos preliminares, a potência da descarga foi mantida constante em 470 W. A figura 6 esquematiza o reator, que continha o alvo de titânio, que se manteve a 2,0 cm de distância da tela. Todas as descargas foram feitas com argônio e oxigênio como gases de trabalho.

A tela possui filamentos que formam uma malha de 1,0 x 1,0 mm e se manteve aterrada durante os procedimentos experimentais. O porta amostras pode ser aquecido por lâmpadas situadas em sua extremidade inferior, na qual a temperatura é controlada por um sistema conectado a um termopar.

Cada deposição teve o período de 30 minutos. Foram cinco grupos de deposições, cada um contendo três amostras de vidro sempre fazendo prevalecer as mesmas condições, variando somente a temperatura do substrato. A cada grupo uma nova temperatura era atribuída (sem aquecimento externo,  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ ). As amostras de vidro foram previamente limpas com acetona e secas com algodão e secador. Todas as deposições foram feitas com as amostras polarizadas a -200 V e a uma frequência de 5 kHz, com *duty cycle* de 2% (tempo desligado =  $4,0\ \mu\text{s}$ ).

# RELATÓRIO FINAL

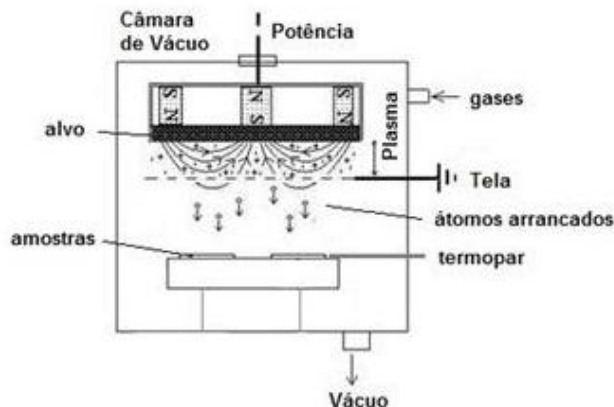


Fig 6. Sistema Triodo Magnetron Sputtering do Laboratório de plasma da UDESC de Joinville. Retirado de (Dianclen, 2013)

Antes da deposição do filme ser efetuada foram realizadas curvas de histerese com o intuito de obter uma aproximação ao ponto crítico de envenenamento para o alvo de Ti, que permitiu maior controle da vazão de gás reativo, para que se tenha o suficiente de  $O_2$  para a formação do filme. Para depositar é preciso que o reator esteja com a pressão base, mínima, de aproximadamente  $10^{-4}$  mbar.

## 2.2 Medida do ângulo de contato

A medida de ângulo de contato foi realizada através de um goniômetro da Ramé-Hart, modelo 590 da serie F4, na qual o volume da gota de água deionizada inserida corresponde a  $0,83 \mu L$ . O equipamento possui uma câmera que amplia a imagem da superfície com a gota, podendo assim medir o ângulo de contato a partir do perfil captado. As medidas foram efetuadas num intervalo de tempo de 1 segundo, sendo que para cada gota que se acomodou na superfície foram realizadas 10 medidas dentro deste intervalo. Para cada amostra, mediram-se ao menos três pontos na superfície.

A coleta dos dados do ângulo de contato das amostras foi dividida em três grupos: amostras sem o filme de  $TiO_2$ ; amostras com o filme de  $TiO_2$  e amostras com o filme de  $TiO_2$  após exposição a luz ultravioleta. A lâmpada utilizada para a exposição à luz UV é de mercúrio com  $\lambda = 253,7$  nm e potência de 4 W. A exposição prolongou-se por 24 horas antes das medidas.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Curvas Corrente-Tensão

É possível observar nas figuras 7 e 8 (0,75 e 1,00 sccm, respectivamente) que, durante o aumento de tensão, na faixa entre 400 V e 450 V, a inclinação é a mesma e na figura 9 (1,25 sccm) tem-se um aumento dessa inclinação. Isso pode se dever a formação de sub-óxidos de titânio na superfície do alvo. Além disso é possível observar que o salto no valor da corrente elétrica durante a ida tende a se deslocar para a direita devido a maior concentração de gás reativo no reator. Estes gases reagem com a superfície do alvo, gerando uma camada de composto que necessita de uma potência maior aplicada ao catodo para ser removida, tornando o alvo limpo. Este processo de formação de composto na superfície do catodo é chamado de envenenamento do alvo, pode-se dizer que o *magnetron* está trabalhando em modo composto antes do salto na corrente. Para o pedaço da curva após o salto, a superfície do catodo está limpa, sem composto. Sendo assim podemos dizer que o *magnetron* está trabalhando em modo metálico. Durante a volta as 3 curvas tem o mesmo comportamento, ou seja, a medida em que se diminui o valor de tensão, a corrente cai e a taxa de formação do composto na superfície do alvo passa a ser maior que taxa de remoção por *sputtering*, o que leva novamente ao envenenamento. Um esforço, iniciado em trabalho anterior, para modelar estas curvas já foi iniciado, no entanto, neste trabalho resolvemos, a partir deste ponto, direcionar o estudo para a deposição dos filmes de dióxido de titânio.

## RELATÓRIO FINAL

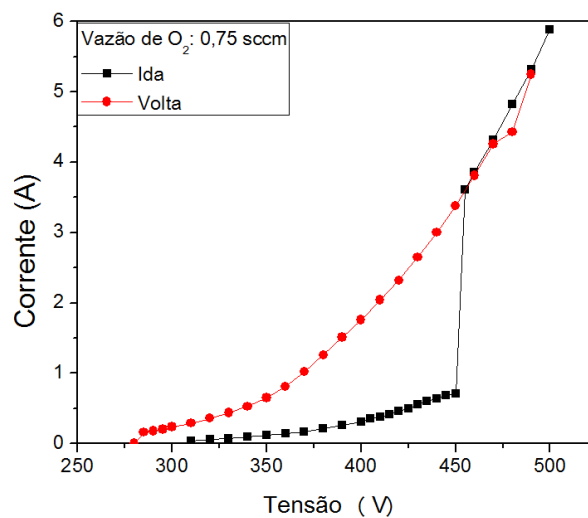


Fig 7. Corrente em função da tensão para uma vazão de  $O_2$  igual a 0,75 sccm.

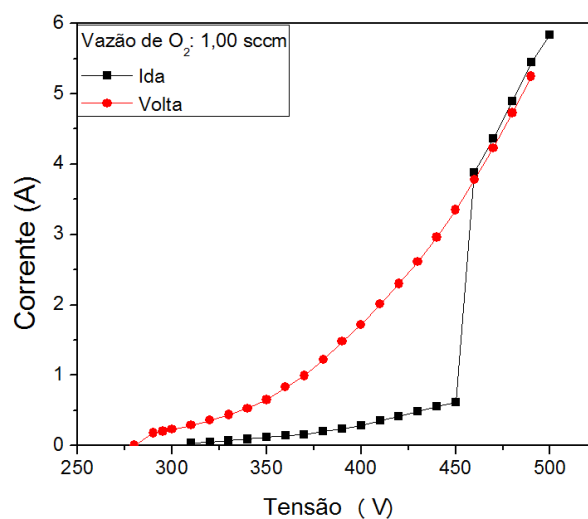


Fig 8. Corrente em função da tensão para uma vazão de  $O_2$  igual a 1,00 sccm.

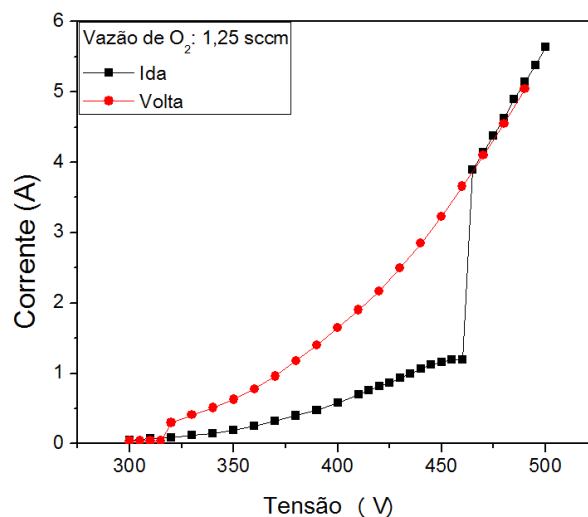


Fig 9. Corrente em função da tensão para uma vazão de  $O_2$  igual a 1,25 sccm.

## RELATÓRIO FINAL

### 3.2 Deposição dos filmes

Antes da deposição dos filmes foram obtidas curvas de histerese para diferentes temperaturas do substrato. As curvas de histerese obtidas pelo monitoramento da pressão de trabalho estão apresentadas nas Figuras 10 e 11, para potência de 470 W e pressão inicial de 3,0 mTorr (0,4 Pa). Na qual a primeira corresponde ao processo durante o acréscimo de gás de trabalho e a segunda à redução de gás reativo.

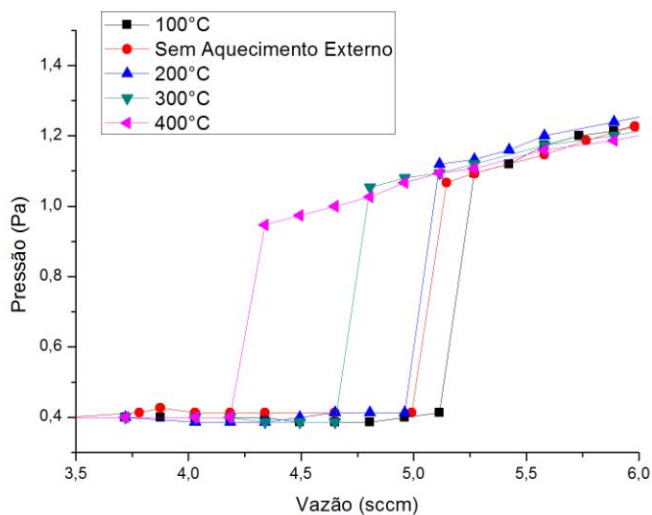


Fig 10. Gráfico da curva de histerese da pressão de trabalho em função do aumento da vazão de O<sub>2</sub>.

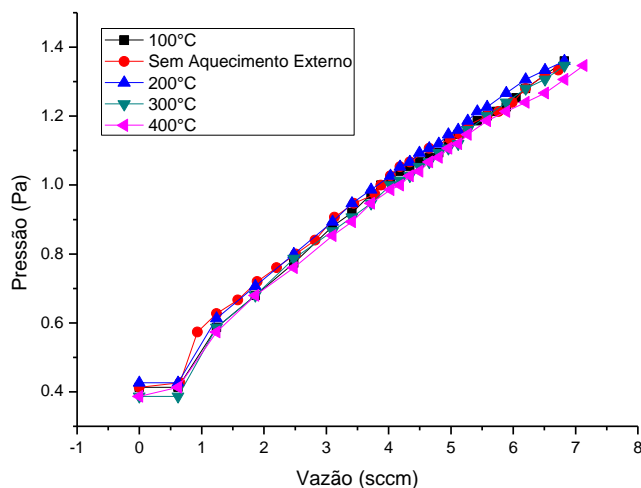


Fig 11. Gráfico da curva de histerese da pressão de trabalho em função do decréscimo da vazão de O<sub>2</sub>.

É detectado, com a obtenção das curvas de histerese, que o aumento da temperatura influencia no envenenamento, pois quanto maior a temperatura menor é a vazão de O<sub>2</sub> necessária para que o alvo seja envenenado, o que é caracterizado pelo súbito aumento da pressão. Para todo ponto crítico existe uma tensão máxima que caracteriza a transição do modo metálico para o modo óxido, que decai e torna-se praticamente constante após a oxidação da superfície do alvo (Figura 12). Esse fenômeno observado é inverso ao comportamento da corrente (Figura 13), que por sua vez diminui com o aumento da vazão de O<sub>2</sub> até alcançar o ponto crítico e tornar-se quase uma constante após seu súbito aumento. A redução, volta do processo, de O<sub>2</sub> é aproximadamente a mesma para as diferentes



## RELATÓRIO FINAL

temperaturas. O comportamento das curvas de tensão e corrente para 400 °C se explica pela fonte restringir a tensão para manter a potência fixa em 470 W.

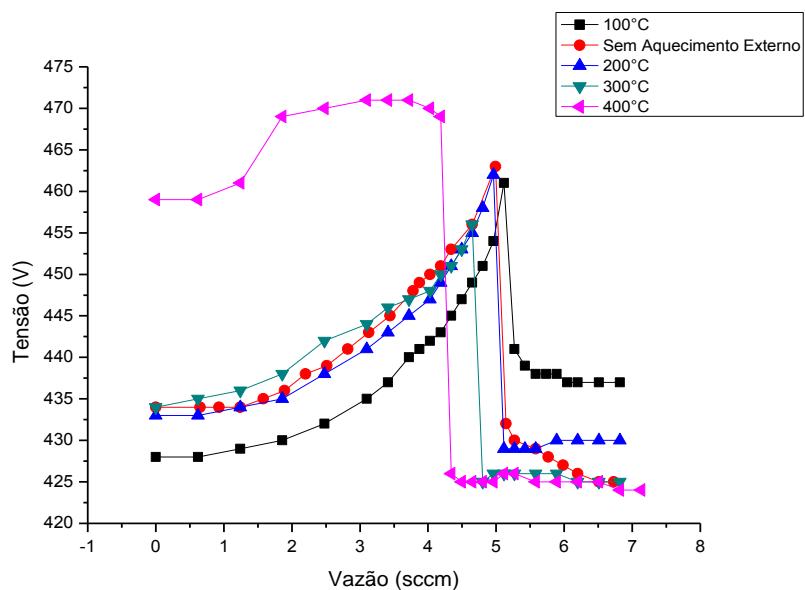


Fig 11: Gráfico da Tensão em função da vazão para acréscimo de O<sub>2</sub>.

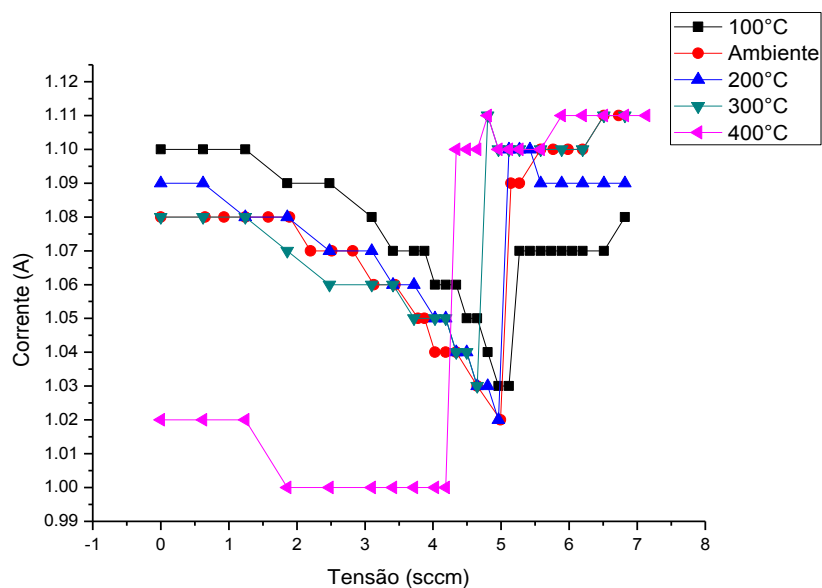


Fig 12: Gráfico da Corrente em função da vazão para o acréscimo de O<sub>2</sub>.

A figura 13 apresenta a medida de ângulo de contato do vidro sem o filme, quando a amostra estava suja (Antes) e depois limpa. Esses dados foram coletados para verificar a variação na medida pelos contaminantes orgânicos.

## RELATÓRIO FINAL

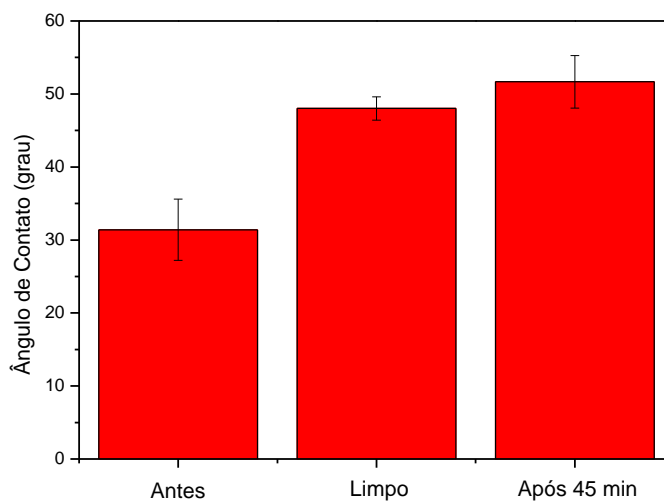


Fig 13. Medida do ângulo de contato da amostra de vidro antes da limpeza, imediatamente depois e após 45 minutos.

A figura 14 exibe a medida do ângulo de contato após a deposição sem ser exposta a luz ultravioleta. De todas as amostras depositadas, somente nove tiveram 30 minutos de deposição, as outras seis tiveram tempos menores devido ao envenenamento ocorrido. O gráfico exibido (Figura 14) relaciona a medida do ângulo de contato das amostras com a temperatura de deposição, sendo amostras sem aquecimento externo (A1 e A2), 100°C (B1 e B2), 200°C (C3), 300°C (D1 e D3) e 400°C (E2 e E3). A amostra A1 em média esteve em 70°C, iniciando em 57°C para acabar com 81°C. Enquanto que a amostra A2 foi de 83°C a 94°C com média de 89°C. A diferença entre as medidas das amostras sem aquecimento externo pode ser explicada, principalmente, por não haver uma temperatura aproximadamente constante durante toda a deposição. A medida do ângulo de contato permaneceu semelhante para cada grupo distinto de temperatura, mantendo-se quase todas hidrofílicas (exceção de E3). Esses dados coletados seguem a tendência para filmes de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, o esperado.

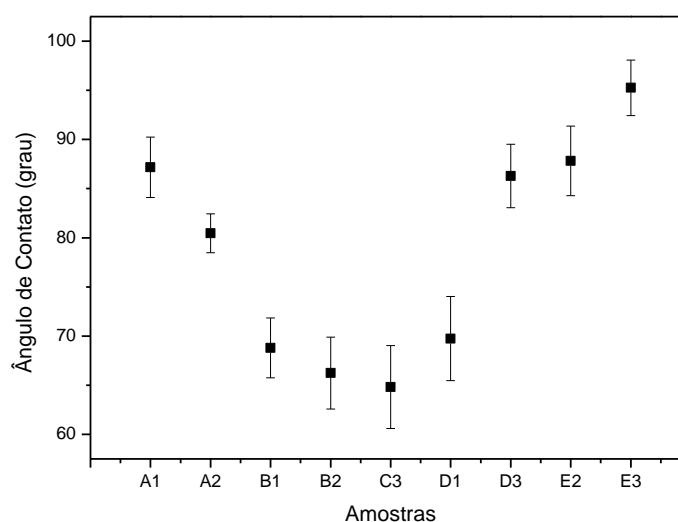


Fig 14. Medida do ângulo de contato dos filmes de  $\text{TiO}_2$  no substrato de vidro antes da exposição a luz ultravioleta.

## RELATÓRIO FINAL

A energia de superfície (Figura 15) foi estimada através da equação de Young-Dupre,

$$E_{SL} = \gamma(1 + \cos \theta) \quad (2)$$

sendo  $E_{SL}$  a energia de adesão por unidade de área na interface sólido-líquido,  $\gamma$  a densidade de energia superficial da água ( $72 \text{ mJ/m}^2$ ). Esta medida foi adotada, pois não detinha-se de um par de líquidos polar e apolar, apenas o polar (água de ionizada). As medidas efetuadas após a exposição a luz ultravioleta apresentaram-se hidrofílicas, reduzindo bastante do ângulo de contato inicial, antes da exposição a luz ultravioleta (Figura 16).

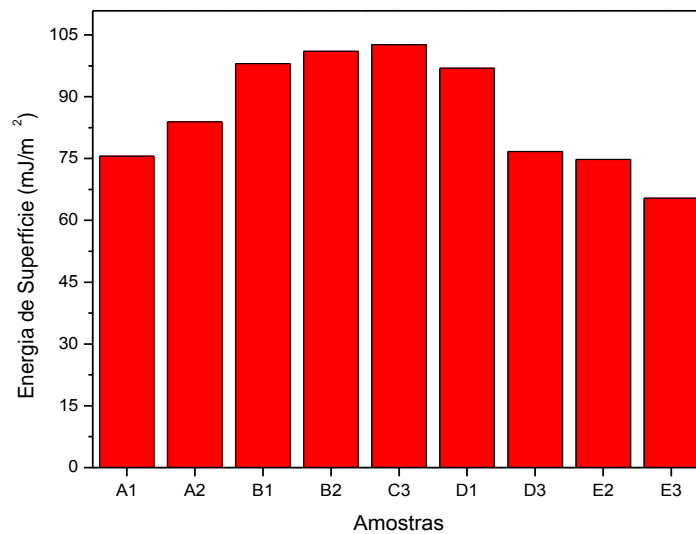


Fig 15: Energia de superfície das amostras antes da exposição a luz ultravioleta.

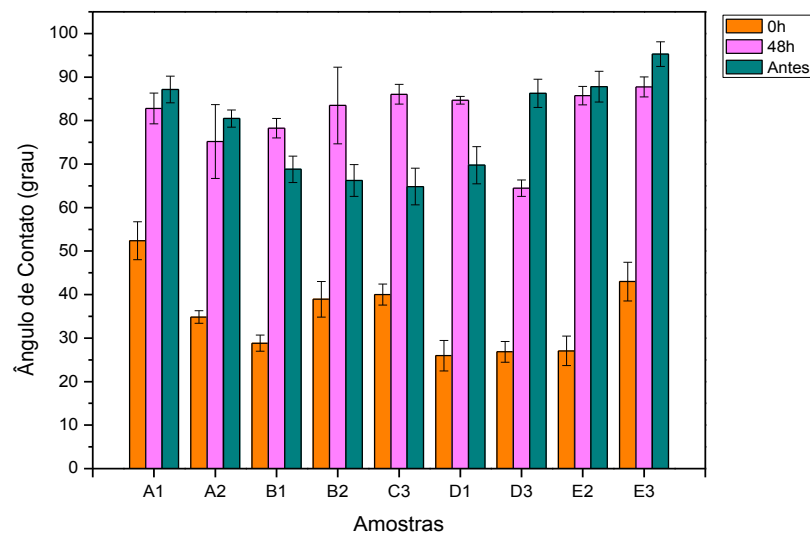


Fig 16. Medida do ângulo de contato após a exposição ultravioleta quando em 0h, 48h após e antes da exposição.

Esse comportamento foi de imediatamente após a exposição, depois de 48 horas o ângulo de contato aumentou em relação ao instante 0 hora, sempre se mantendo abaixo do ponto de partida, com exceção as amostras B2, B3, C3 e D1, que ultrapassaram.

# RELATÓRIO FINAL

## 7. Conclusão

O envenenamento do alvo, portanto as condições de deposição que permitem obter um filme estequiométrico com alta taxa de deposição, é dependente da temperatura do substrato. Sendo que o aumento da temperatura facilita o envenenamento. Todos os filmes produzidos de  $\text{TiO}_2$ , inicialmente, apresentaram as características de uma superfície hidrofílica e com 24 horas de exposição a luz ultravioleta, o ângulo possui uma queda, mas ele retorna e até ultrapassa para algumas amostras ao ponto inicial após 48 horas. Esta pesquisa continuará em andamento, onde estas mesmas amostras serão analisadas por difratometria de raios-X, que é capaz de detectar as fases cristalinas formadas.

## Referências bibliográficas

- BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 276, p. 215-230, 2005.
- CLEGG, Carl. **Contact Angle Made Easy**. Netcong, 2013. 87 p.
- DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. p.53-229, oct. 2002
- FONTANA, Luís César. **ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Ti E TiN E DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA MODIFICADO TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING**. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- IRALA, Dianclen do Rosário. **Obtenção de Filmes de  $\text{TiO}_2$  com propriedades fotoinduzidas sobre aço AISI 1015 utilizando tecnologias de plasma**. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, 2013.
- RECCO, Abel André Cândido. **ESTUDO DA OBTENÇÃO E DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE TiN E TiC DEPOSITADOS SOBRE ACOS FERRAMENTAS AISI H13 E D2 NITRETADOS E NÃO NITRETADOS**. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- SAGÁS, J.C. et al. Modeling reactive sputter deposition of titanium nitride in a triode magnetron sputtering system. **Surf. Coat. Technol.**, v. 206, p. 1765-1770, 2011.