

Influencia de la temperatura de sustrato sobre la dureza de las películas de (Ti,Al)N preparadas por co-erosión catódica reactiva por radiofrecuencia

L. García-González, F. J. Espinoza-Beltrán

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.
Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro., CP 76230, México*

J. Morales-Hernández

*Programa de Posgrado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro.
Querétaro, Qro., México*

O. Zelaya-Ángel

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, México, D.F., México

Empleando la técnica de erosión catódica reactiva por radiofrecuencias asistida por un magnetrón (reactive rf magnetron co-sputtering) se hicieron recubrimientos de (Ti,Al)N sobre sustratos de silicio a partir de un blanco de titanio y de una pequeña placa de aluminio, en una mezcla de gases de Ar y N₂. Las películas fueron depositadas a temperaturas de sustrato ambiente y a 150°C, observándose una gran variación en el espesor, tamaño de grano y dureza. Los resultados obtenidos por EDS revelan que hubo mayor cantidad de aluminio depositado sobre los sustratos de silicio a temperatura ambiente que sobre los sustratos crecidos a 150°C. Esto fue corroborado en los resultados obtenidos por mediciones de difracción de rayos X, donde se detectaron estructuras cristalinas y amorfas, además de estimarse el tamaño de grano de los recubrimientos. La microscopía electrónica de barrido reveló una morfología piramidal en las películas de (Ti,Al)N a temperatura ambiente, mientras que a 150°C esta morfología se perdió. Utilizando un micro-indentador Vicker se obtuvo la dureza de los recubrimientos para las dos temperaturas de sustrato.

By using the reactive magnetron radiofrequency co-sputtering technique and a Ti target partially covered with a small Al plate, (Ti,Al)N coatings were made on c-Si in a reactive atmosphere of nitrogen and argon. Coatings were deposited at temperature room and at 150°C as substrate temperature. Substrate temperature notably affected the thickness, crystalline grain size and hardness of the coatings. EDS results showed a higher aluminum content in the coatings for the samples growth at lower substrate temperature. X-ray diffraction measurements allowed us analyze the dependence of both structure and crystalline grain size on substrate temperature and composition of coatings. Scanning electron microscopy measurements showed a clear pyramidal microstructure of (Ti,Al)N coatings growth at room temperature, while growing at 150°C of substrate temperature the microstructure is not well defined. Vickers hardness measurements were performed for all the samples.

PACS: 68.55.-a, 87.64.Bx, 61.72.Ff

1. Introducción

Los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) crecidos por la técnica de deposición física de vapor (PVD, physical vapor deposition) son de considerable interés para aplicaciones como recubrimientos de herramientas industriales por presentar sobresalientes propiedades mecánicas como alta dureza, baja fricción y resistencia al desgaste, además de alta resistencia a la corrosión y buena resistencia a altas temperaturas [1,2]. Estos recubrimientos han sido aplicados en la industria para extender la vida de las herramientas de corte y de formado. También son empleados como barreras de difusión en muchos dispositivos semiconductores y por su brillante color oro son utilizados en aplicaciones decorativas [3]. Estudios realizados en las últimas décadas han revelado que los recubrimientos de (Ti,Al)N poseen propiedades superiores a la de los recubrimientos de TiN llegando a ser considerados entre los recubrimientos duros más eficientes y prometedores de hoy en día [4]. Debido a la superioridad que presentan estos recubrimientos en sus propiedades, son principalmente empleados en aplicaciones donde se

realizan trabajos de corte en seco y en maquinado de alta velocidad.

El (Ti,Al)N es un sistema metaestable depositado principalmente por las técnicas (PVD) como la erosión catódica por radiofrecuencias. El AlN es muy nombrado por su estabilidad química y térmica, alta resistividad eléctrica y un amplio ancho de banda de energía prohibida (6 eV). Este tipo de recubrimientos son generalmente empleados en aplicaciones como microelectrónica, optoelectrónica y como capas resistentes a la corrosión [5,6]. La estructura de las películas de (Ti,Al)N depende mucho de la cantidad de Al que se agregue en el compuesto. Conforme se va incrementando la cantidad de aluminio, el color del recubrimiento cambiara, tendiendo hacia un gris oscuro, mientras que si la cantidad de aluminio decrece, el color del recubrimiento tenderá hacia el color dorado del TiN [7].

Entre los diferentes métodos que se utilizan actualmente para el análisis del tamaño de grano de cristales en polvos y recubrimientos a partir de patrones de difracción de rayos X se encuentra el método de Warren-Averbach (WA) [8]. Este método consiste en realizar un análisis de Fourier de los

picos de difracción de rayos X, los cuales deben ser previamente corregidos tanto en el ensanchamiento instrumental, dispersión de Lorentz, y difracción debida a la línea Cu-K α_2 . El modelo WA asume que el ensanchamiento del pico es debido a una distribución de tamaños de grano cristalino y a deformaciones debidas a esfuerzos internos de la red. Para los ajustes de forma de línea de los picos de difracción de rayos X se utilizó la función Pearson VII.

En este trabajo, usando el método WA, hacemos un ajuste de los picos de difracción para obtener el tamaño promedio de grano cristalino de las diferentes fases. Estudiamos el efecto que produce el aplicar dos valores de temperatura al sustrato, sobre las propiedades mecánicas y estructurales de los recubrimientos fabricados por co-erosión reactiva por radiofrecuencias sobre sustratos de silicio con orientación (100). Se aprovecha la versatilidad de la técnica de co-erosión catódica, que permite variar la composición química de la película más fácilmente.

2. Procedimiento experimental

Los recubrimientos de (Ti,Al)N se depositaron sobre sustratos de silicio empleando un blanco de Ti (99.995% de pureza) a temperatura de sustrato ambiente y a 150°C, sobre el cual se adhirió una lámina de Al de aproximadamente un 20% del área total del blanco. El equipo utilizado para hacer los depósitos fue un sistema de erosión catódica por radiofrecuencias asistido por un magnetrón Vacuum Products modelo 5.0. Este equipo alcanza un vacío residual de 2×10^{-6} Torr empleando una bomba mecánica y una bomba difusora. Para mantener baja la temperatura del equipo, lo que permite alcanzar una menor presión más rápidamente, se hace circular agua a través de él durante toda la deposición empleándose además una trampa de nitrógeno. Una vez que se ha logrado obtener el máximo vacío se aplica al blanco la potencia de radiofrecuencias, la cual para nuestro trabajo fue de 180 W y enseguida se introduce el gas de Ar hasta una presión de 9 mTorr. Una vez formado el plasma, se realiza una pre-erosión por un tiempo aproximado de 5 min para limpiar el blanco, utilizando un obturador que impide que el material desprendido del blanco llegue al sustrato. Después de este tiempo se retira el obturador y se empieza a depositar Ti sobre el sustrato. Esto se hace durante 15 min con la finalidad de formar una capa metálica de acoplamiento entre el sustrato y el recubrimiento de (Ti,Al)N, lo que mejora la adherencia del nitruro. Después se introduce el nitrógeno iniciando la nitruración. Una vez que el nitrógeno entra en la cámara, el plasma cambia de color pasando de

morado a rosado, y si hay un exceso de nitrógeno, el plasma tomara un color rojizo muy rápidamente. La presión total de la mezcla de ambos gases fue de 10 mTorr y el tiempo típico de crecimiento de 3 horas. La distancia sustrato-blanco fue de 5 cm.

Se fabricaron cuatro muestras, llamadas M1, M2, M3 y M4. Las muestras M1 y M2 tienen en común que se fabricaron utilizando como blanco una pastilla de Ti 5.0 cm de diámetro. M1 fue depositada a temperatura ambiente, y M2 a 150°C. M3 y M4 fueron depositadas utilizando como blanco una pastilla de Ti de 5.0 cm de diámetro sobre la cual se coloca una lámina de aluminio que cubre un 20% del área efectiva del blanco. El incremento de la temperatura del sustrato se logra por medio de una resistencia eléctrica colocada en contacto con el sustrato, a la cual se le hace pasar una corriente controlada automáticamente por un circuito electrónico. Los detalles experimentales son listados en la Tabla 1.

Para estudiar la estructura de los recubrimientos de (Ti,Al)N se utilizó un difractómetro de rayos X marca RIGAKU, modelo DMAX/1200, trabajando con la línea de cobre Cu-K α , con una longitud de onda de 0.15406 nm. La morfología de los recubrimientos, así como la medida de la dureza a partir de las huellas de indentación fueron realizadas con un microscopio electrónico de barrido modelo PHILIPS XL30 ESEM, trabajando en alto vacío y en los modos de electrones retrodispersados y secundarios. Este mismo sistema cuenta con una microsonda EDS-EDAX que permite obtener la composición química de los recubrimientos.

3. Resultados y discusiones

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras crecidas con blancos de Ti. En el difractograma inferior, correspondiente a la muestra M1, se identifican las fases cristalinas fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420) y la hcp α -Ti (JADE PDF-card # 44-1294) [9]. Se observa que la relación de intensidades de los picos de difracción de α -Ti y TiN no siguen la relación de los polvos, por lo que estos cristales tienen orientaciones cristalinas preferenciales. Al incrementar la temperatura del sustrato, muestra M2, se obtiene un patrón de difracción donde solo se identifican picos de la fase TiN. Las muestras M1 y M2 fueron depositadas usando blancos de Ti puro, por lo que es de esperarse obtener solo fases de α -Ti y/o TiN. De acuerdo con los resultados de composición química obtenidos por SEM-EDS, las muestras M1 y M2

Tabla 1. Aquí mostramos los parámetros que fueron empleados en los recubrimientos sobre los cuatro sustratos de silicio.

Muestra	Blanco (Área efectiva)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo de crecimiento (Hr)
M1	100% Titanio	25	3
M2	100% Titanio	150	3
M3	80 % Titanio - 20% Aluminio	25	3
M4	80 % Titanio-20% Aluminio	150	3

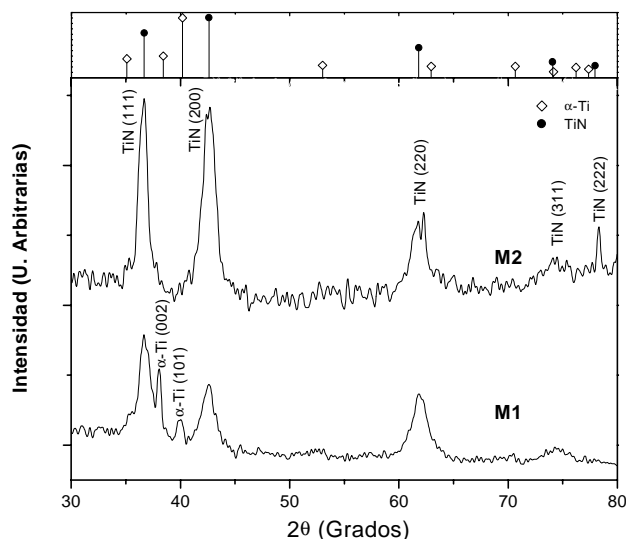


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras M1 y M2 en el rango 2θ de 30 a 80°. Se señalan las posiciones de los picos de difracción de las fases α -Ti y TiN.

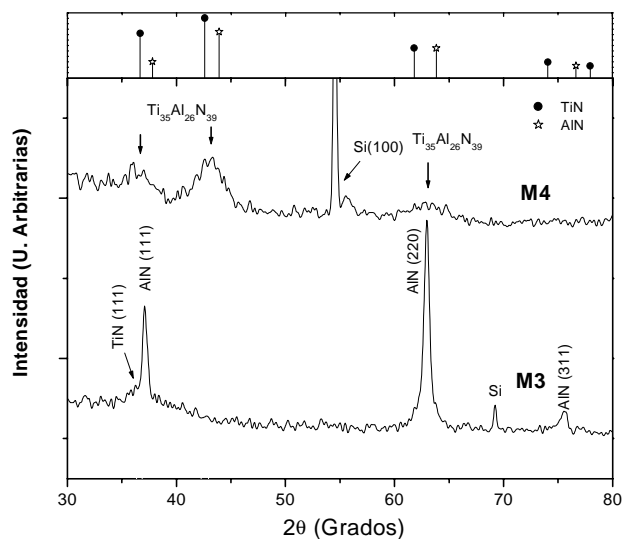


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras M3 y M4 en el rango 2θ de 30 a 80°. Se señalan las posiciones de los picos de difracción de las fases AlN y TiN.

tienen aproximadamente el 50 % atómico de Ti y de N (ver Tabla 2 más adelante). El incremento de la temperatura de sustrato parece inhibir la formación de cristales de α -Ti, favoreciendo la formación de la fase TiN. Este comportamiento puede explicarse por una extrapolación a 150°C del diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Ti-N, que indica que para proporciones de aproximadamente 50:50 % atómico de N:Ti, la fase más estable es TiN para temperaturas de 500°C y superiores [10]. Se aplicó el modelo de Warren-Averbach [8] para la estimación del tamaño de grano promedio de los cristales en ambos difractogramas, obteniéndose para M1 tamaños de grano aproximados de 4.6 ± 0.6 nm (TiN), y 14.1 ± 3.9 nm (α -Ti). Para la muestra M2 los granos de TiN tienen un tamaño promedio de 7.2 ± 1.1 nm. Estos cálculos se realizaron aplicando el programa de cómputo WinFit versión 1.2.1 [11].

En la Fig. 2 se presentan los difractogramas de las muestras M3 y M4, las cuales fueron depositadas a partir de un blanco de Ti con una pequeña cantidad de aluminio adherida en el centro del blanco. La muestra M3 presenta los picos característicos de la fase de AlN (111), (220) y (311), corridos ligeramente hacia menores valores de 2θ (mayores distancias interplanares) respecto a las posiciones

de referencia (JADE PDF-card # 25-1495). Los esfuerzos intrínsecos aumentan la distancia entre los planos atómicos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, y aparecen durante el proceso de depósito del recubrimiento. En la base de los picos puede observarse un pico ancho de baja intensidad que asociamos a la presencia de nanocristales de TiN. Del ajuste de este patrón de difracción al modelo WA se hace claro que la muestra M3 es un material compuesto (o compósito) formado por las fases AlN y TiN, con tamaños de grano de 14.3 ± 2.6 nm y 2.9 ± 0.3 nm, respectivamente. Al igual que las muestras M1 y M2, la muestra M3 presenta un difractograma con orientaciones cristalinicas preferenciales, que no permiten la aparición de los picos de AlN (200) y TiN (200), los cuales corresponden a los picos más intensos en muestras en polvo. Finalmente, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra M4. Solo se observan picos angostos debidos al sustrato de silicio, y tres picos muy anchos y de baja intensidad que aproximadamente coinciden con las posiciones de los picos de difracción de rayos X (111), (200) y (220) tanto de TiN como de AlN. La proximidad de las posiciones de los picos de difracción de los cristales TiN

Tabla 2. Resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización para todas las muestras.

Muestra	Dureza (GPa)	Espesor (μm)	Tamaño de Grano (nm)	N (at. %)	Al (at. %)	Ti (at. %)
M1	1.92 ± 1.22	1.603	4.6 ± 0.6 (TiN), 14.1 ± 3.9 (α -Ti)	49.27	0	50.73
M2	9.92 ± 0.1	1.158	7.2 ± 1.1 (TiN)	48.17	0	51.83
M3	4.0 ± 4.7	1.74	2.9 ± 0.3 (TiN), 14.3 ± 2.6 (AlN)	44.2	35.16	20.64
M4	10.83 ± 1.32	0.90	3.0 ± 0.3 ((Ti,Al)N)	39.46	25.97	34.57

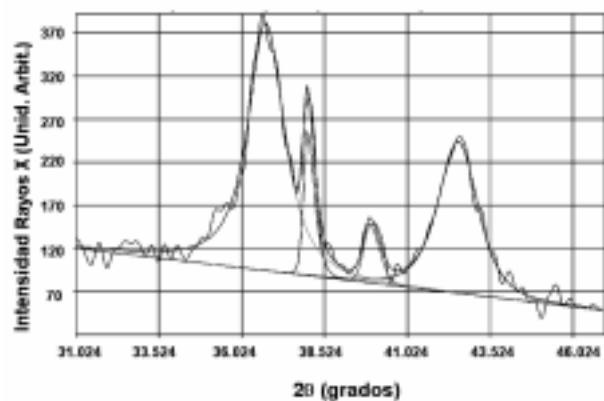


Figura 3. Ajuste realizado al patrón de difracción de rayos X de la muestra M1 con el fin de identificar la forma de línea de los picos de difracción de las fases α -Ti y TiN. Se utilizó como forma de línea la función analítica Pearson VII.

y AlN (ambos de estructura cúbica centrada en las caras, fcc) es debida a que los valores de sus constantes de red son próximos: 4.24173 y 4.0450 Å, respectivamente. Aplicando el modelo WA se deduce que el material esta formado por pequeños cristales de tamaño de grano promedio de 3.0 ± 0.3 nm. El material obtenido presenta una fase cúbica tipo fcc con constante de red de 4.194 Å, valor intermedio entre los correspondientes a TiN y AlN. Esta estructura es una fase ternaria (Ti,Al)N, que de acuerdo a la composición deducida por SEM-EDS tiene la fórmula $Ti_{35}Al_{26}N_{39}$.

La Fig. 3 muestra el ajuste de forma línea para el patrón de difracción de rayos X de la muestra M1, utilizando el programa WinFit. El ajuste a los datos experimentales se realiza siguiendo el método de Warren-Averbach, utilizando funciones Pearson VII, eliminando la contribución de la línea Cu-K α_2 , el fondo, y haciendo la corrección debida al ensanchamiento instrumental.

El efecto de la temperatura de sustrato influye tanto en el espesor, la estructura, como en la dureza de las cuatro muestras. En todas ellas se aprecia que al incrementar su temperatura incrementa el valor de la dureza del sustrato y disminuye el espesor del recubrimiento, ver Tabla 2. Para la determinación de la dureza de los recubrimientos sobre sustrato de Si se realizaron indentaciones Vicker aplicando cargas con valores de 10, 25, 50, 100, 200 y 300 gf. Para cada carga aplicada se hicieron al menos tres indentaciones y las diagonales de la huella producida fueron medidas por microscopía electrónica de barrido. A partir de estas diagonales podemos calcular la dureza (H_v) del compuesto empleando la fórmula:

$$H_v = \frac{1.8544 * P}{d^2} \quad (1)$$

donde P es la carga aplicada (en Kgf) y d es el promedio de la longitud de las dos diagonales (en mm). El rango de cargas aplicadas permite obtener una gráfica de dureza en función de la penetración relativa del indentador. En la Fig.

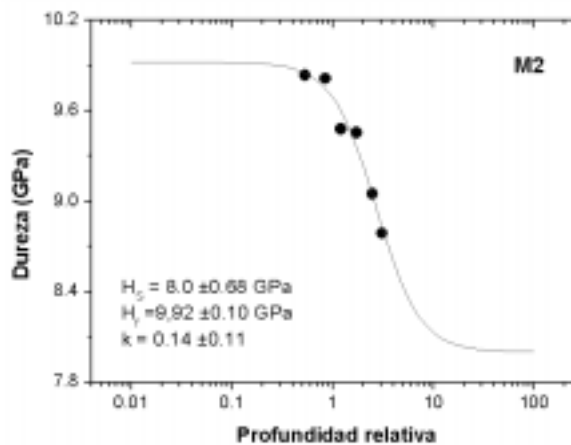


Figura 4. Gráfica de dureza del compuesto recubrimiento de TiN/c-Si en función de la profundidad relativa de la huella para la muestra M2. En la figura se da los valores de dureza del recubrimiento H_f , del sustrato H_s y de k .

4 se observa un comportamiento de la muestra M2 de dureza de compuesto vs. profundidad relativa en forma de S, donde la curva tiende al valor de la dureza del recubrimiento para valores bajos de carga, y al del sustrato para las mayores cargas. Para la determinación de la dureza del recubrimiento, eliminando el efecto del sustrato, se aplicó el modelo de dureza basado en el trabajo de indentación [12]. De acuerdo a esta aproximación

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad (2)$$

donde H_c es la dureza del compuesto, H_f y H_s las durezas del recubrimiento y del sustrato respectivamente, β es la profundidad relativa (profundidad de la huella de indentación sobre el espesor del recubrimiento), y k es una constante que depende del material del recubrimiento y del sustrato.

El incremento en la dureza puede explicarse considerando tanto los valores de dureza obtenidos, Tabla 2, como los patrones de difracción de rayos X de las muestras, Figs. 1 y 2. Debido al pequeño espesor de las muestras, del orden de un micrómetro, y a que el sistema de indentación solo permite aplicar cargas mínimas de 10 gf, no fue posible extender el rango de cargas aplicadas. Estas limitantes no permitieron obtener ajustes más precisos de la dureza vs. profundidad relativa para los recubrimientos estudiados. Por esta razón en los resultados mostrados a continuación el margen de error es grande. En el primer caso, la dureza de las muestras aumenta de 1.92 ± 1.22 (para M1) a 9.92 ± 0.1 GPa (para M2) cuando se incrementa la temperatura de sustrato de temperatura ambiente a 150 °C. Este aumento es debido a la desaparición de la fase α -Ti, observándose solo la presencia de TiN en la muestra con mayor temperatura de sustrato. El TiN es un material con dureza típica aproximada de 20.6 GPa [13], valor mucho mayor que la del Ti con 2.5 GPa [13]. Para el segundo caso, el cambio de la temperatura de sustrato lleva a valores de dureza de 4.0 ± 4.64 GPa para la muestra a 25 °C (M3), a 10.83 ± 1.32 GPa

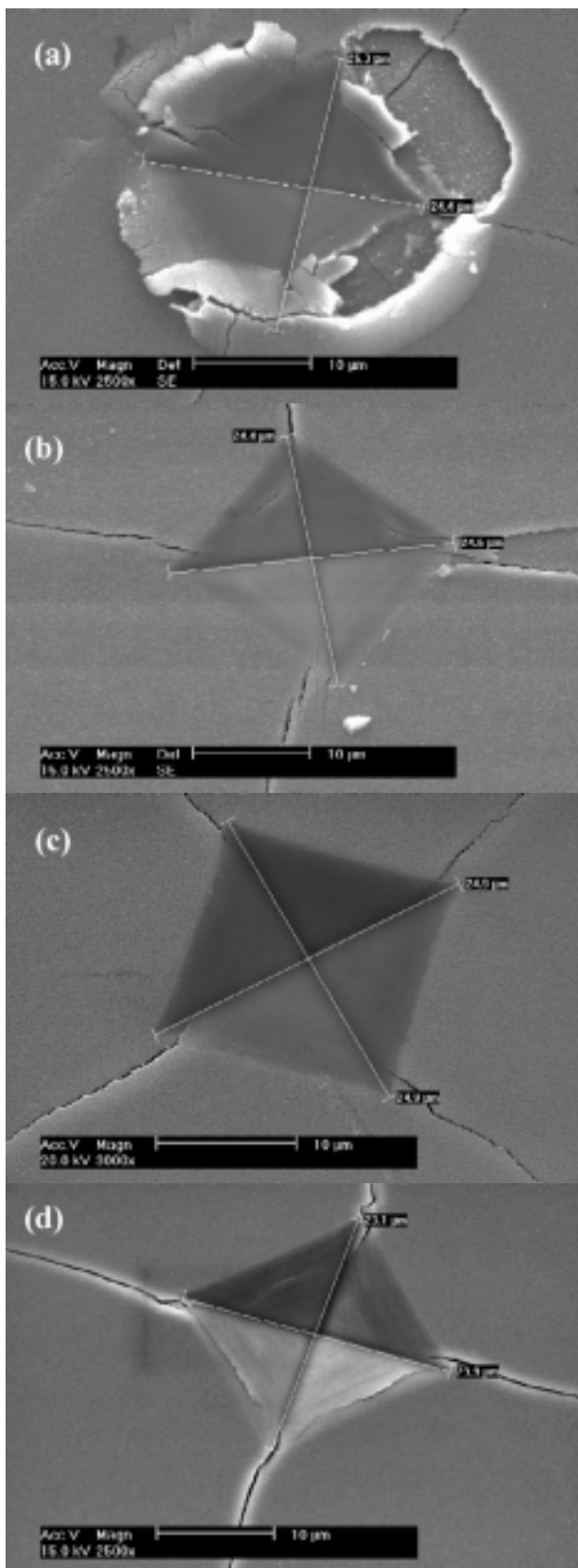


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las huellas de indentación de las muestras (a) M1, (b) M2, (c), M3, y (d) M4, a las cuales se les aplicó una carga de 300 gf. En estas figuras se observa la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato de Si.

para la muestra crecida a 150°C (M4). En la muestra M3 se presentan las fases AlN y TiN, donde la dureza de AlN es de 11.8 GPa [13], menor que la de TiN. Al aplicarle una temperatura al sustrato de 150°C, estas dos fases desaparecen, obteniéndose una sola fase ternaria con tamaño de grano muy pequeño y más dura que la muestra M3. El espesor de las muestras también se ve afectado por la temperatura de sustrato, observándose que las muestras con mayor temperatura tienen menores espesores. La Fig. 5 muestra las imágenes de las huellas de indentación de las cuatro muestras obtenidas por microscopía electrónica de barrido, a las cuales se les aplicó una carga de 300 gf: Muestras (a) M1, (b) M2, (c) M3, y (d) M4. En todas las muestras se aprecia una fractura que empieza a propagarse a partir de los vértices de la deformación plástica dejada por el indentador Vicker. El recubrimiento de la muestra M1 presenta baja adherencia con el sustrato, ya que como puede apreciarse en 5(a), el recubrimiento es prácticamente desprendido del sustrato, esto se obtiene incluso para menores cargas aplicadas. La temperatura mejora la adherencia del recubrimiento, tal y como se ve en la imagen 5(b). La incorporación de aluminio en el recubrimiento mejora la adherencia con el sustrato y está aun más con el incremento de temperatura (imágenes 5(c) y 5(d)).

En la Fig. 6 se presentan las imágenes de la microestructura de las muestras (a) M1 y (b) M2 con 35,000 ampliificaciones, y (c) M3 y (d) M4 con 65,000 ampliificaciones, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. La imagen 6(a) que corresponde a una mezcla de TiN con α -Ti, muestra una superficie con pequeños granos de tamaño del orden de una décima de micrómetro, con forma piramidal. Así mismo, se observan algunos granos de forma irregular de color ligeramente más claro. Los primeros corresponden a aglomerados de cristales de TiN con orientación preferencial (111), y los granos irregulares de mayor tamaño deben corresponder a agregados de cristales de α -Ti que aparecen sin orientación preferencial. La imagen 6(b) corresponde a TiN, mostrando granos con tamaño de varias décimas de micrómetro en forma de prismas rectangulares. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, estos prismas son aglomerados de cristales de TiN con orientación cristalográfica azarosa y una ligera orientación hacia la dirección cristalina [111]. En la imagen 6(c) se observan aglomerados de estructuras piramidales que pueden corresponder a cristales de AlN orientados en la dirección (111). Se pueden observar, en menor proporción, estructuras irregulares de color más oscuro que pueden corresponder a la fase amorfa o nanocristalina de TiN, de acuerdo con los resultados mostrados en la Fig.2. En la imagen 6(d) se presenta la micrografía de la fase ternaria $Ti_{35}Al_{26}N_{39}$ y en ella se observa que el efecto de la temperatura rompió los aglomerados de pequeñas pirámides de la muestra M3, transformándose por completo en una fase amorfa y con tamaños de grano muy pequeños, los cuales pueden apreciarse muy ligeramente.

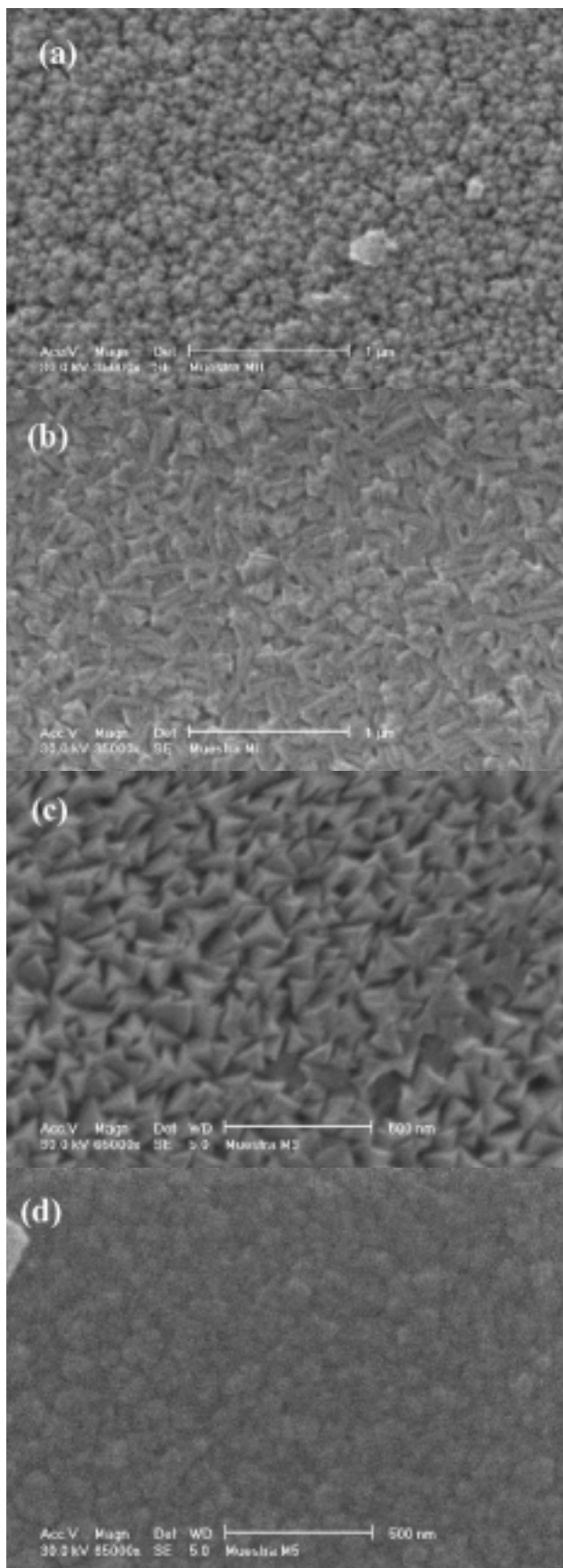


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de las muestras (a) M1 y (b) M2 con 35,000 ampliificaciones, y (c) M3 y (d) M4, con 65,000 ampliificaciones.

4. Conclusiones

Se estudió el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades mecánicas y estructurales de los recubrimientos de (Ti,Al)N fabricados por co-erosión catódica reactiva por radiofrecuencias (Sputtering). En ausencia de aluminio, el incremento de la temperatura impide la formación de cristales de α -Ti, favoreciendo la formación de la fase TiN y por lo tanto incrementa considerablemente la dureza de los recubrimientos. Cuando se añade aluminio a los recubrimientos, se mejora la dureza de la película, pues se forma un material compuesto y con el efecto de la temperatura del sustrato se presenta una fase ternaria más dura que todas las demás muestras. Empleando el método de Warren-Averbach se pudo estimar el tamaño de grano de las películas. A mayor temperatura mayor dureza y menor espesor en el recubrimiento. Se estimó el valor de la dureza real de los recubrimientos, eliminando el efecto del sustrato, aplicando el modelo de dureza basado en el trabajo de indentación.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por medio del proyecto G33178-U, y por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro. Los autores agradecen el apoyo de los auxiliares: Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, Q en A Martín Adelaido Hernández Landaverde, así como del Maestro en Ciencias (Física) Jairo A. Cardona Bedolla.

Referencias

- [1] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta and K. Pisehow, *Surf. Coat. Technol.* **116**, 1152 (1999).
- [2] Da-Yung Wang, Yen-Way Li, Chi-Long Chang and Wei-Yu Ho, *Surf. Coat. Technol.* **114**, 109 (1999).
- [3] E. Harju, S. Kivivuori and A.S. Korhonen, *Surf. Coat. Technol.* **98**, 112 (1999).
- [4] J. Musil and H. Hrubý, *Thin Solid Film* **104**, 365 (2000).
- [5] Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen and G. Kimmel, *Surf. Coat. Technol.* **114**, 269 (1999).
- [6] L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69**, 1801 (1990).
- [7] X. T. Zeng, S. Zhang and T. Muramatsu, *Surf. Coat. Technol.* **38**, 124 (2000).
- [8] McKeehan. M. Warren, *B.E. J. Appl. Phys.* **24**, 52 (1953).
- [9] Shozo Inoue, Hitoshi Uchida, Kazuyoshi Takeshita, Keiji Koterazawa and Ronald P. Howson, *Thin Solid Film* **115**, 261 (1995).
- [10] B. Edenhofer, M. H. Jacobs, J. N. Georges, *International Seminar on Plasma Heat Treatment*, **399-420**, 21 september (1987).
- [11] Programa WinFit ver. 1.2.1, S. Krumm, Institut für Geologie Schlossgarten 5, 91054 Erlangen.
- [12] A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, *Surf. Coat. Technol.* **171**, 99 (1998).
- [13] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 552, (1992).