

## 마그네트론 스퍼터링 증착법을 사용하여 순수한 질소 플라즈마에 의해 성막된 고경도 $TiN_x$ 박막의 역학적 특성

이창현<sup>1</sup>, 이병로<sup>2</sup>, 배 강<sup>3</sup>, 박창환<sup>4</sup>, 김화민<sup>4,a</sup>

<sup>1</sup> 대구가톨릭대학교 전자전기공학과

<sup>2</sup> 상지대학교 응용물리전자과

<sup>3</sup> (주)미주테크

<sup>4</sup> 대구가톨릭대학교 신소재화학공학과

### Mechanical Properties of High-Hardness $TiN_x$ Thin Films Deposited by Pure Nitrogen Plasma Using Magnetron Sputtering Deposition

Chang-Hyun Lee<sup>1</sup>, Byung-Roh Rhee<sup>2</sup>, Kang Bae<sup>3</sup>, Chang-Hwan Park<sup>4</sup>, and Hwa-Min Kim<sup>4,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic & Electricity Engineering, Daegu Catholic University, Gyeongsan 38430, Korea

<sup>2</sup> Department of Applied Physics & Electronics, Sangji University, Wonju 26339, Korea

<sup>3</sup> Mijutech, Daegu 42921, Korea

<sup>4</sup> Department of Materials & Chemistries Engineering, Daegu Catholic University, Gyeongsan 38430, Korea

(Received June 2, 2017; Revised June 13, 2017; Accepted June 15, 2017)

**Abstract:**  $TiN$  (titanium nitride) films were prepared using the RF magnetron sputtering technique. The films were deposited by pure  $N_2$  plasma sputtering. Their mechanical properties, such as nano-indentation hardness, friction coefficient, and surface wettability, have been investigated. X-ray diffraction (XRD) studies revealed that the orientation of  $TiN_x$  films changed towards the (111) orientation with decreasing working pressure due to a strong compressive stress during deposition. The strongest  $TiN$  (111) orientation was found when the film was deposited at a working pressure of 1 Pa. This film showed the largest hardness (16 GPa) and smallest friction coefficient (0.17) among the studied samples. Moreover, this film was found to be accompanied by a water-repellent surface with water contact angle more than  $100^\circ$ .

**Keywords:**  $TiN_x$ , RF magnetron sputter, Thin film, Pure  $N_2$  plasma, Vacuum

### 1. 서론

$TiN_x$  박막은 고경도, 금색과 같은 색깔 [1,2], 그리고 우수한 내마모와 내부식성 때문에 기계적 장비와

장식품에 대한 경도, 보호 그리고 장식과 같은 다양한 코팅 산업 분야에 널리 소개되어 왔다 [1-3]. 특히, 그들의 미세구조와 역학적, 열적, 그리고 물리적 성질들과의 관계에 대해 많은 주목을 끌어들여 왔으며, 이 성질들은 증착 방법과 공정 변수에 밀접한 관계가 있음이 드러났다 [4-8].

특히, 결정립(grain)의 크기, 모양, 표면조직(texture), 기공(porosity), 밀도, 그리고 packing factor와 같은 미세 구조적 특성들을 조절하는 것은  $TiN_x$  박막의 구

a. Corresponding author; [hmkim@cu.ac.kr](mailto:hmkim@cu.ac.kr)

조적 또는 기능적 응용에 있어서 박막의 신뢰성을 확보하는데 매우 중요하다 [3,6]. 특히,  $TiN_x$  박막의 미세구조, 결정조직(crystallography texture), 화학양론적(stoichiometry) 성분, 그리고 밀도와 같은 박막의 고유 성질들이 증착변수에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 기존의 마그네트론 스퍼터링에서는 기판온도, 압력, 인가전압, 기판의 바이어스, 상태 그리고 에너지와 박막성장 동안 생성되는 충돌입자들(bombarding particles)의 흐름(flux) 등이 박막들의 미세구조와 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

일반적으로,  $TiN$  박막은 수십 nm의 두께에서는 보통 (200) 방향의 우선 성장이 나타나는 반면, 수 백 nm 이상의 두께에 대해서는 (111) 방향의 우선 성장이 일어난다. 그리고  $450^\circ C$  이하의 낮은 증착 온도에서  $TiN$  박막들은 (111) textured grain들이 (111) 방향의 우선성장을 갖는 원주 형태(columnar)의 구조를 나타내는가 하면,  $450^\circ C$  이상의 높은 온도에서는 완전히 밀집된 (200) 방향의 우선성장이 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 다양한 증착 변수 중에서도 박막의 물리적 성질이 기판에 인가한 음의 바이어스에 의해서 변할 수 있음이 알려져 최근 많은 연구들이 수행되고 있다. 이와 같이  $TiN_x$  박막의 공정 parameter 들에 대한 박막의 특성 변화는 박막 코팅의 재현성과 신뢰성에 대한 중요한 변수가 될 수 있다. 이에 본 실험에서는 가능한 공정 변수를 줄이기 위하여 순수한 질소 분위기에서  $TiN_x$  박막을 제작하였다. 스퍼터링을 위한 플라즈마로서도 질소 플라즈마를 사용하여 다양한 질소 분위기에서 재현성이 높은  $TiN$  박막을 제작하였다. 활성화 가스로서 Ar 가스 대신  $N_2$  가스를 사용하였다. 지금까지는 대부분 Ar 가스와  $N_2$  가스를 혼합하여 Ar 은 활성화 가스로서 그리고  $N_2$ 는 반응용 가스로 사용하여  $TiN_x$  박막들이 제작되어 왔다.  $Ar+N_2$  혼합가스를 사용할 경우, 스퍼터링 챔버 내의 질소 분압을 정밀하게 조절하기 어렵기 때문에 증착된  $TiN_x$  박막들의 특성을 조절하는데 어려움이 있게 된다. 아직까지는 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 순수한 질소 분위기에서 질소 플라즈마에 의해 스퍼터된  $TiN_x$  박막의 공정 특성에 대한 보고는 없는 것으로 조사되었다. 따라서 본 실험에서는 질소 플라즈마에 의해 순수한 질소 분위기에서 제작된  $TiN_x$  박막들의 다양한 질소 분위기에 의한 효과로서 박막들의 결정학적 구조와 역학적인 성질 그리고 화학양론적(stoichiometric) 성분, 그리고 표면 조직의 진화(surface texture evolution) 등을 논의한다.

## 2. 실험 방법

그림 1은  $TiN_x$  박막을 코팅하기 위해 사용된 고주파 마그네트론 스퍼터링 시스템을 나타낸 것이다. 지름 2인치의 고순도 Ti 금속(99.99%)을 증착용 타겟으로 사용하였으며, 기판용 유리는 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척하고 난 후, 최종 세척단계로서 끓는 에틸알코올에서 세척한 뒤 잔류 불순물들을 제거하기 위하여 질소 가스로 blowing 하였다. 증착하기 전에 먼저 챔버 내 진공도는 확산펌프와 로터리 펌프를 사용하여  $10^{-2}$  Pa를 유지한 후, 1:1의 비율을 갖는  $Ar+N_2$  혼합가스를 유입시켰다. MFC를 사용하여 Ar과  $N_2$ 를 각각 10 sccm을 유입시켰다. 이 때 100 watt의 RF 전압을 인가하여, 푸른색의 Ar 플라즈마를 생성시킨 후, 20분간 pre-sputtering을 실시하였으며, 그 후 Ar 가스의 유입을 차단하여 순수한 질소 가스만 유입되도록 하였다. 이 과정에서 푸른색의 플라즈마가 붉은색으로 변하는 것이 확인되었는데 이는 Ar 플라즈마에서 순수한 질소 플라즈마로 변하는 것을 의미한다. 이와 같이 순수한 질소 플라즈마가 생성된 후, 챔버 내의 질소 압력을 1 Pa에서 7 Pa까지 다양하게 조절하였으며, 기판온도는 상온을 유지 하였다. 증착된  $TiN_x$  박막의 두께는  $\alpha$ -step profiler (VEECO Co.)을 사용하여 측정하였으며, 이는 다시 단면에 대한 SEM상(cross-sectional scanning electron microscopy image)으로 확인하였다. 한편,  $TiN$  박막의 미세구조와 표면 형상(surface morphology)과 박막의 화학양론적 분석은 각각 FE-SEM (Shimatzu Co.)과 Energy dispersive spectroscopy (Shimatzu Co.)을 사용하였다.

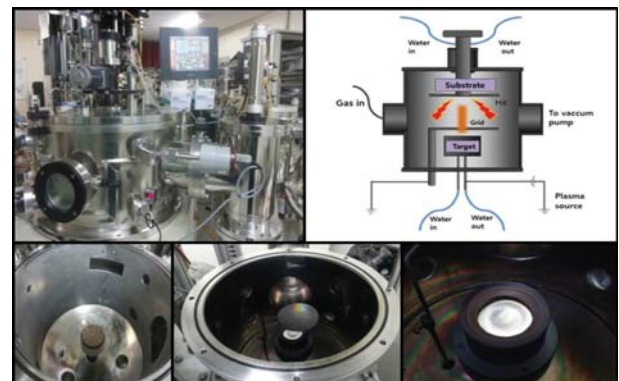


Fig. 1. Photo image and diagram for the conventional radio frequency magnetron sputtering apparatus.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 다양한  $N_2$  분위기에서 성장된  $TiN_x$  박막들에 포함된 성분들의 조성비를 나타낸 것이다. 모든 박막들은 화학양론적 박막,  $TiN_x$  ( $x=1$ )에서 과잉의 N 원자들을 포함하고 있음을 알 수 있다. 이 과잉의 N 원자들은  $N_2$  압력이 증가할수록  $x=1.23$ 에서  $x=1.25$  까지 약간 증가하며 증가하는 양은 아주 미세하다. 여기서 주목할 사실은 질소 가스 유입량이 1 Pa 이하에서는  $TiN_x$  박막을 성장하기 어렵다는 것이 확인되었다. 그 이유는 1 Pa 이하의 질소 분위기에서는 플라즈마 밀도가 작아 안정된 질소 플라즈마를 유지하기 어렵기 때문이다. 따라서 TiN 박막의 성막은 최소 1 Pa 이상의 질소 분위기에서만 가능함이 확인되었다. 반면, Ar +  $N_2$  혼합 가스의 경우에는 1 Pa 이하에서도 플라즈마가 유지되는 것이 확인되었다.  $N_2$ 의 이온화 에너지가 Ar 보다 작음에도 불구하고,  $N_2$  플라즈마 밀도가 Ar 보다 작은 것은 Ar에 비해  $N_2$ 의 전자 수가 적기 때문이다. 따라서 순수  $N_2$  플라즈마에 의한  $TiN_x$  박막의 증착률은 가스압력에 따라 1 Pa = 3.45 nm/min, 3 Pa = 4.56 nm/min, 5 Pa = 4.29 nm/min, 7 Pa = 4.06 nm/min으로서 혼합가스에 의한 증착률 30 nm/min 보다 훨씬 작은 것으로 확인되었다.

한편,  $TiN_x$  박막들의 구조와 결정학적 특성을 조사하기 위하여 측정된 X-선 회절 패턴이 그림 3(a)에 나타나 있다. 32.6, 42.6, 그리고 61.30의 회절 각( $2\theta$ )에서 강한 피크들이 관측되며, 이들은 각각  $TiN_x$  박막의 결정피크에 의한 것으로 (111), (200) 그리고 (220)의 우선 성장 방향에 해당한다. 특히 그림 3(b)에는 질소

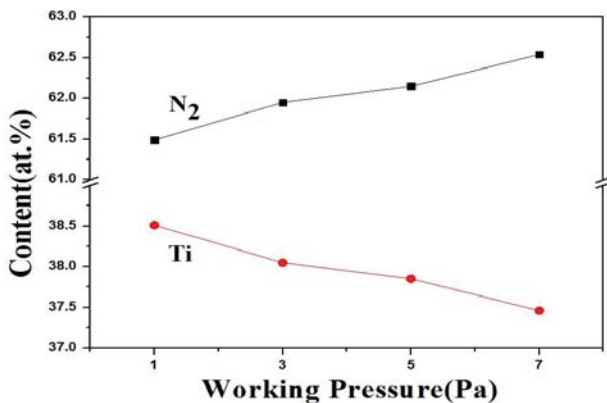


Fig. 2. Content of the components versus working pressure for TiN films deposited at different  $N_2$  pressures.

압력에 따라 성장된  $TiN_x$  박막들에 대해 (111) (200) 피크들의 이동(shift)을 확인하기 위하여 그림 3(a)를 확대한 것이다. 여기서는 점선으로 나타낸 수직선 (vertical dotted line)은 TiN 분말 시료의 결정 피크에 대한 표준 위치(standard peak position)로서 (111)과 (200) 방향에 대해 각각 36.830와 42.640이다. 3 Pa 이하의 질소 분위기에서 성장된  $TiN_x$  박막들의 (111)과 (200) 피크들의 회절각( $2\theta$ )이 표준 위치 보다 낮은 곳에서 관측되는데, 이는  $TiN_x$  박막에서 수평 방향으로의 변형(stress)에 의한 것일 수 있다. 보통 sputtering과 같은 PVD (physical vapour deposition) 공정에 의해 성장된 박막에서 주로 일어나는 것으로 압축변형(compressive stress)에 의한 것으로 알려져 있다 [11-13]. 유리 기판에 대한 열팽창계수가  $9.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  이고, 증착동안 유리 기판이 상온에서 유지 되는 것을 감안 하면,  $TiN_x$  박막에서 일어나는 압축 응력은 열적 기원보다는 내재적인(intrinsic) 경향이 있다. PVD 코팅의 압축 응력은 박막이 성장하는 동안  $N_2$ 와 금속이

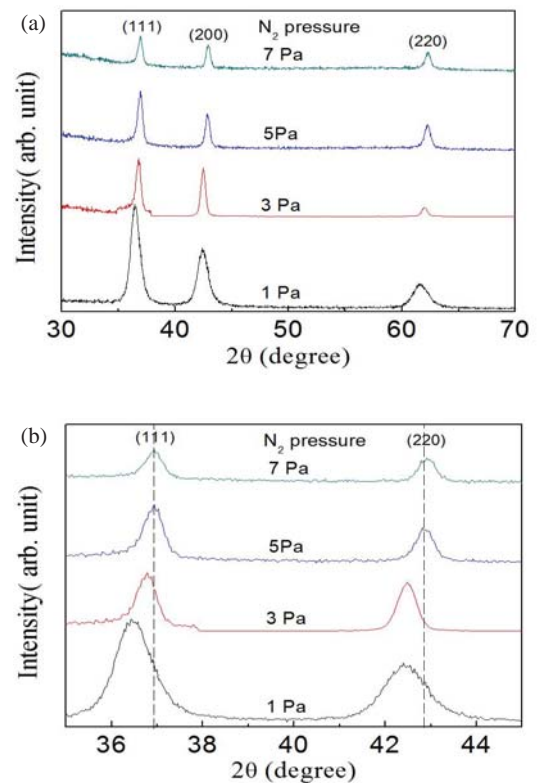
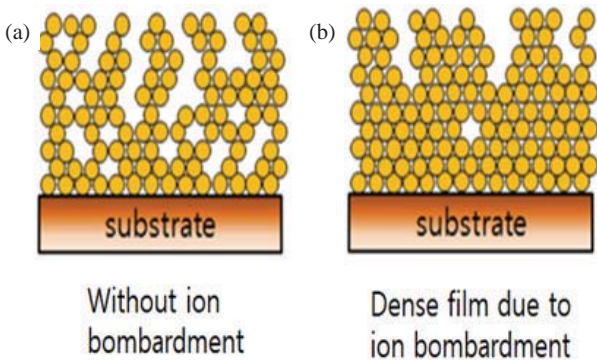


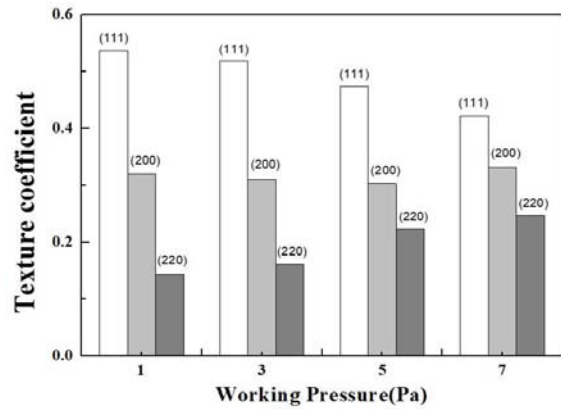
Fig. 3. (a) XRD patterns of TiN films prepared at different  $N_2$  working pressures and (b) shift of (111) and (200) diffraction peaks for TiN films prepared at different  $N_2$  working pressures.



**Fig. 4.** A schematic diagram of the density of TiN thin films formed (a) without and (b) with ion bombardment.

은 그리고 고 에너지 입자들에 의한 이온 폭격(ion bombardment)과 관련이 있다 [11]. 따라서 1 Pa의 질소 분위기에서 성막된 박막에서 가장 강한 이온 폭격(strong ion bombardment)이 발생했음을 알 수 있다. 그러나 3 Pa 이상의 높은 압력에서 증착된 박막은 약한 압축 응력을 나타낸다. 즉, (111) 및 (200) 피크들의 회절 각이 그들의 표준 피크 위치와 거의 같음을 볼 수 있는데, 이는 3 Pa 이상의 질소 압력에서는 이온들이 과도한 질소 가스의 중성 입자들과의 충돌에 의해 박막에 대한 이온폭격이 차단되므로 압축 응력이 약해질 수 있다. TiN<sub>x</sub> 박막의 증착과정에서 이온폭격은 TiN<sub>x</sub> 박막이 비주상 구조(non columnar structure) 및 결정 크기 감소에 의한 치밀한 미세 구조와 박막의 기판에 대한 부착력 향상을 위해 반드시 필요하다. 이온 폭격은 박막 내부 원자들을 휘지어 놓으면서 박막 밀도를 향상시킬 수 있다. 즉, 그림 4(b)에서와 같이 이온 폭격은 박막내부의 원자들의 밀도를 치밀하게 packing 되도록 다지는 역할을 할 것이다.

한편, 그림 3에 의하면, 질소 분위기가 3 Pa 보다는 1 Pa에서 박막이 증착될 때 더 큰 압축 응력을 받는 것으로 나타나는데, 이는 질소 가스의 밀도가 감소하면, 드바이 길이(debye length)가 증가하고 이는 플라즈마 쉬스(plasma sheath) 영역을 확장시킴으로써 플라즈마 쉬스 영역에 있는 이온들을 가속 시켜 음전하를 띠고 있는 기판과의 충돌을 촉진시키기 때문이다. 따라서 3 Pa 보다는 1 Pa의 질소 분위기에서 성막될 때 더 강한 이온 폭격을 받는다. 보통 플라즈마 쉬스 영역은 드바이 길이의 수 배 정도의 범위에서 형성되는 것으로 알려져 있다. 이 강한 이온 폭격은 TiN<sub>x</sub> 박막의 밀도를 증가시키고, 보다 치밀한 구조(dense structure)



**Fig. 5.** Texture coefficient of TiN films grown at various working pressures.

를 갖게 할 것이다.

질소 압력의 함수로서의 TiN<sub>x</sub> 박막의 조직 계수(Texture coefficient)는 다음 공식을 사용하여 각각의 XRD 피크로부터 계산되었으며, 그 결과를 그림 5에 나타 내었다, 여기서 hkl은 (111) 및 (200) 방향을 나타낸다 [8].

$$Texture\ coefficient\ (T) = \frac{I(hkl)}{I(111) + I(200) + I(220)}$$

그림 5는 1 Pa에서 증착 된 TiN<sub>x</sub> 박막에서 (111) 배향의 조직 계수(T)가 가장 높고, 질소 압력이 증가할 수록 계수는 감소하는 반면, (220) 배향의 조직 계수는 증가한다. 반면, (200) 배향의 조직 계수는 질소 압력에 거의 독립적인 것으로 나타났다. 이 결과는 질소 압력이 감소함에 따라 증가하는 이온 폭격에 의해서 TiN<sub>x</sub> 박막의 배향이 (111) 배향으로 변하는 것을 나타내고, 이는 TiN<sub>x</sub> 박막의 구조 및 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 설명될 수 있다 또한 (111) 배향의 TiN<sub>x</sub> 박막은 낮은 표면 에너지를 갖는다.

그림 6은 다양한 질소 분위기에서 성장 된 TiN<sub>x</sub> 박막의 표면에 대한 SEM 상을 나타낸 것이다. 증착된 나노 결정의 TiN<sub>x</sub> 박막은 질소 압력이 증가함에 따라 그 크기가 증가하는 특징적인 역 피라미드 모양의 결정립(grain)을 나타낸다. 특히, 7 Pa에서 증착된 TiN 박막은 비정질과 같은 무정형 구조를 나타낸다. 이와 같이 TiN 박막의 표면 조직에서의 변화 또한 이온 폭격에 기인한다.

그림 7(a)는 다양한 질소 분위기에서 성막된 TiN 박

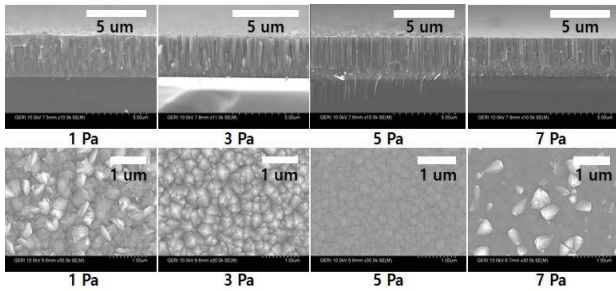


Fig. 6. Surface (bottom) and cross sectional (top) SEM images for TiN films grown at various working pressures.

막의 질소 압력의 함수로서 나노 압입 경도(the nano-indentation hardness)의 변화를 보여준다. 이 측정을 위해 압입 하중은 5 mN이었다. 필름의 경도는 질소 압력이 증가함에 따라 감소한다. 1 Pa 및 7 Pa의 작동 압력에서 성장된 박막들의 평균 경도는 각각 약 15 GPa 및 6 GPa이다.

그림 7(a)에는 질소 압력에 대한 마찰 계수 ( $\mu$ )의 변화 또한 나타나 있다.  $\mu$ 의 최댓값은 0.3 이고 특히, 질소 압력이 3 Pa 미만에서 성장된 박막에서 현저한 감소가 관찰된다. 일반적으로  $\mu$ 의 감소는 그림 6에서와 같이 박막 표면의 변형에 의한 것으로 볼 수 있다.  $\mu$ 의 최소값 (0.17)은 1Pa의 질소 분위기에서 성장된 TiN 박막에서 얻어진다.

한편, 그림 7(b)는 다양한 질소 분위기에서 성장된 TiN 박막들의 표면에 대한 물방울 접촉각(water contact angle, WCA)을 질소 압력의 함수로 나타낸 것이다. 질소 압력이 증가할수록 WCA가 감소한다. 특히, 3 Pa 미만의 압력에서 성장된 TiN 박막은 발수성 표면(hydrophobic surface,  $WCA > 90^\circ$ )을 나타내며, 3 Pa 이상의 작동 압력에서 성장된  $TiN_x$  박막은 친수성 표면(hydrophilic surface,  $WCA < 90^\circ$ )을 나타내며, 이것은 그림 5에서 논의된 조직 계수를 고려하여 설명할 수 있다. (111) 배향의 조직 계수(T)가 증가함에 따라 박막의 표면 에너지가 감소하여 발수 표면을 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 성장하는 박막에 대한 이온 폭격은 증착 동안 증착종(adatom)의 표면 이동도(surface mobility)를 증가시켜 열역학적 평형 상태에 가까운 치밀한 패킹 구조(closed packing structure)를 촉진시킴으로서,  $TiN_x$  박막은 낮은 표면 에너지를 갖는 (111) 배향을 따라 성장할 것으로 예상할 수 있다.

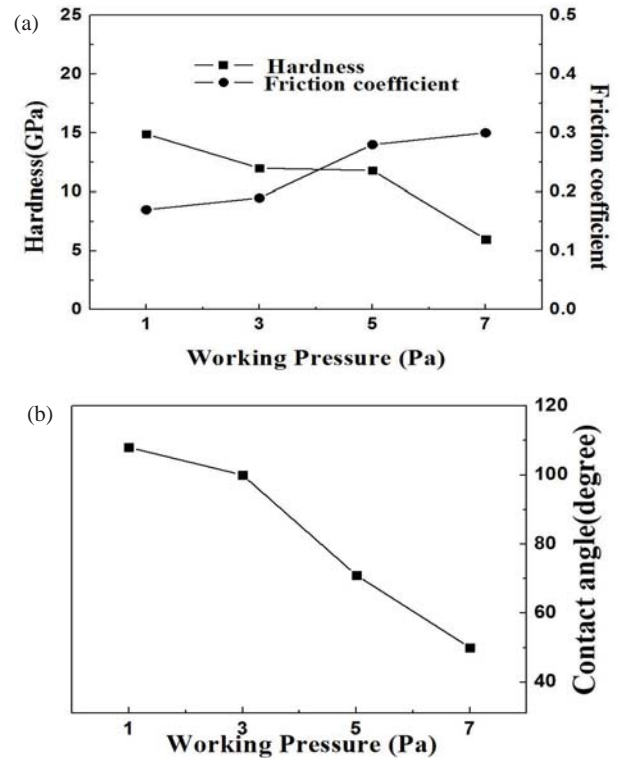


Fig. 7. A schematic diagram of the density of TiN thin films formed (a) without and (b) with ion bombardment.

#### 4. 결론

본 연구에서는 약 3  $\mu\text{m}$  두께의  $TiN_x$  박막들이 고주파 마그네트론 스퍼터링 기술에 의해 유리기판 위에 증착되었다. 증착 동안 활성화 가스로서는 질소( $N_2$ ) 가스를 유입하였다. 이는  $TiN_x$  박막들이 순수한  $N_2$  플라즈마에 의해 증착되었음을 의미한다.

이렇게 성장된  $TiN_x$  박막의 구조적, 기계적 특성을 증착동안 유입된 질소 압력의 함수로 조사하였다. 1 Pa에서 7 Pa의 다양한 질소 분위기에서 성장된  $TiN_x$  박막은 XRD 연구로부터 3 Pa미만의 질소 분위기에서 증착될 경우, TiN 박막의 배향은 3 Pa 이상에서 성장된 박막들에 비하여 증착하는 동안 보다 강한 압축 응력(compressive stress)을 받는 것으로 확인되었다. 압축 응력의 원인은 성장하는 박막에 대한 이온 폭격(ion bombardment) 때문인 것으로 해석된다. 따라서 3 Pa 이하에서는 증착하는 동안 강한 이온 폭격으로 인해  $TiN_x$  박막은 (111) 배향에서 낮은 표면 에너지를 선호하는 것으로 확인 되었다.  $TiN_x$  (200) 배향은 질

소 압력에 의해 영향을 받지 않는 반면에, 박막은 질소 압력이 감소하여 증착될 때 강한 TiN (111) 배향이 발견된다. 작업 압력에 강하게 의존하는 본 실험의 증착 조건에서 성장된 TiN<sub>x</sub> 박막의 가장 높은 경도와 가장 작은 마찰 계수는 1 Pa의 질소 분위기에서 증착된 필름에 대해 각각 16 GPa 및  $\mu=0.17$ 이었다. 마찰의 계수의 감소는 격자 수축 및 발수 표면을 수반하는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 논문은 2016년 하반기 중소기업청의 재원으로 융복합 기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. S2448757). 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(No. 2015 H1C1A1035619).

### REFERENCES

- [1] U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz, and H. A. Jehn, *Surf. Coat. Technol.*, **60**, 389 (1993). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90119-9](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90119-9)]
- [2] J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90333-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90333-5)]
- [3] M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid Films*, **93**, 397 (1982). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90145-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90145-6)]
- [4] M. Stoiber, J. Wagner, C. Mitterer, K. Gammner, H. Hutter, C. Lugmair, and R. Kullmer, *Surf. Coat. Technol.*, **174**, 687 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00353-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00353-0)]
- [5] F. Vaz, P. Machado, L. Rebouta, P. Cerqueira, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, E. Alves, K. Pischow, and J. de Rijk, *Surf. Coat. Technol.*, **174**, 375 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00711-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00711-4)]
- [6] S. J. Bull, D. S Rickerby, and A. Jain, *Surf. Coat. Technol.*, **41**, 269 (1990). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(90\)90138-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90138-3)]
- [7] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **163**, 451 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00642-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00642-4)]
- [8] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, *Thin Solid Films*, **197**, 117 (1991). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M)]
- [9] S. Y. Chun, *J. Korean Phys. Soc.*, **52**, 1227 (2008).
- [10] M. GoTo, A. Kasahara, M. Tosa, J. Hobely, M. Kishimoto, K. Yoshihara, and H. Fukumura, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **20**, 1458 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1487873>]
- [11] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J. E. Sundgren, and J. E. Greene, *Thin Solid Films*, **169**, 299 (1989). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90713-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90713-X)]
- [12] H. Ljungcrantz, L. Hultman, and J. E. Sundgren, and L. Karlsson, *J. Appl. Phys.*, **78**, 832 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.360272>]
- [13] L. Hultman, U. Helmersson, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **61**, 552 (1987). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.338257>]