

# MIKROSTRUKTURNE NEPRAVILNOSTI TRDIH PVD-PREVLEK

Peter Gselman, Peter Panjan

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

ZNANSTVENI ČLANEK

## POVZETEK

Čeprav so se trde zaščitne PVD-prevleke izkazale za enega izmed najučinkovitejših načinov povečanja produktivnosti odrezovalnih postopkov, še njihov potencial ni popolnoma izkoriščen, saj je v njih veliko mikrostrukturnih nepravilnosti, kot so poroznost, vključki in predvsem defekti. Ti defekti negativno vplivajo na zelene lastnosti prevlek, zato se različne raziskovalne skupine že vrsto let trudijo zmanjšati njihovo pogostnost. Do sedaj jim je uspelo ugotoviti, kateri so najpogostejši vzroki za nastanek defektov, kot tudi kako le-ti vplivajo na topografijo površine. Bistveni izsledki so zbrani v tem članku.

**Ključne besede:** PVD-defekti, trde PVD-prevleke, ionsko jedkanje, naprševanje

## Microstructural imperfections of hard PVD coatings

### ABSTRACT

Hard PVD coatings have been proved as one of the most successful methods for enhancing the cutting process productivity, however, their potential is not yet fully exploited because they contain several microstructural imperfections, such as porosity, inclusions and above all, growth defects. These defects have a negative influence on required coating properties, therefore many research groups have been trying to minimize their concentration. So far, they have been successful in realizing, what are the most common reasons for their appearance, as well as in understanding the mechanism of their influence on topography. The most important findings are reported in this paper.

**Keywords:** growth defects, PVD hard coatings, ion etching, sputtering

## 1 UVOD

V trdih prevlekah, ki jih pripravimo z PVD-postopki nanašanja (naparevanje, naprševanje), je veliko mikrostrukturnih nepravilnosti [1–4]. Mikrostrukturne nepravilnosti na nanonivoju so posledica strukturnih napak med rastjo kristalov (dislokacije, meje). Morfološke nepravilnosti na submikrometrski skali so povezane z nukleacijskimi mehanizmi. Odvisno od parametrov nanašanja lahko raste prevleka z grobozrnato ali fino-zrnato mikrostrukturo. Število nukleacijskih mest lahko ustvarimo z ionskim jedkanjem. Čim bolj intenzivno je jedkanje, več je nukleacijskih mest in bolj gladka je površina prevleke.

Mikrostrukturne nepravilnosti na mikrometrski skali so posledica mikrometrskih topografskih nepravilnosti na površini podlag (jamice, vršički) in vgajevanja mikrometrskih delcev (ostanki nečistoč na površini podlag, delci, ki se ustvarijo v napravi za nanos v vseh fazah nanašanja) v rastočo prevleko. O mikrostrukturnih nepravilnostih na makroskali pa govorimo, kadar morfologijo prevleke določajo nepra-

vilnosti na podlagi, ki imajo makroskopske dimenzije (raze, grebeni, brazde, utori, kraterji večjih dimenzij).

Posledica mikrostrukturnih nepravilnosti so poroznost in povečana hrapavost prevleke. Njihov vpliv na fizikalno-kemijske in tribološke lastnosti je znatno, zato so predmet številnih raziskav. Prve raziskave nodularnih defektov v optičnih prevlekah so iz leta 1969 [5]. Takrat so opazili, da so nodularni defekti tista mesta v optičnih prevlekah, ki so najbolj izpostavljena poškodbam, kadar so prevleke izpostavljene močnemu curku laserske svetlobe. Razlog je v tem, da nodularni defekti zaradi svoje oblike delujejo kot zbiralne leče, zato je na teh mestih intenziteta svetlobe veliko večja kot v okolici [6, 7].

V trdih PVD-prevlekah različni defekti (nodularni, jamice) negativno vplivajo na korozijsko obstojnost, omočljivost, oprijemljivost, trenje in obrabno obstojnost prevleke. Zato si raziskovalci prizadevamo, da bi gostoto takšnih defektov minimizirali. Da bi to lahko naredili, moramo razumeti vzroke za njihov nastanek.

## 2 RAST PVD-PREVLEK

Da bi razumeli, kaj vse povzroči nastanek mikrostrukturnih nepravilnosti v PVD-prevlekah, si moramo do podrobnosti ogledati fizikalno-kemijske in druge procese, ki vodijo do njihovega nastanka.

Nanašanje PVD-prevlek je tristopenjski proces: najprej v izviru razgradimo (uparimo) masivno snov na atome, jih v obliki atomskih curkov prenesemo skozi vakuum do trdnih podlag, kjer jih kondenziramo v obliki tanke plasti. Ta na videz preprost tehnološki postopek spremljajo različni fizikalno-kemijski pojavi, ki potekajo hkrati ali zaporedoma v trdni, tekoči in plinski fazi. Ti procesi so: uparitev (razprševanje, izparevanje, sublimacija), adsorpcija, nastajanje kali in kondenzacija na podlagah (rast zarodkov, koalescenca), prekristalizacija, kemijske reakcije nastajajoče prevleke s podlago in preostalim plinom. Vsi ti procesi potekajo močno neravnotežno (prenasičenost uparjenih par, podhladitev podlag), zato se v prevleko vgradi veliko število strukturnih napak (točkastih defektov, dislokacij).

Rast prevlek je zelo odvisna od vrste in topografije materiala podlage (hrapavost, vključki, delci nečistoč), kemijskega stanja površine podlage (sestava, kontaminacija), napak na površini (npr. razpoke, raze), izplinjavanja podlag med segrevanjem, preferenčnih nukleacijskih mest in stabilnosti površine. Pomembni

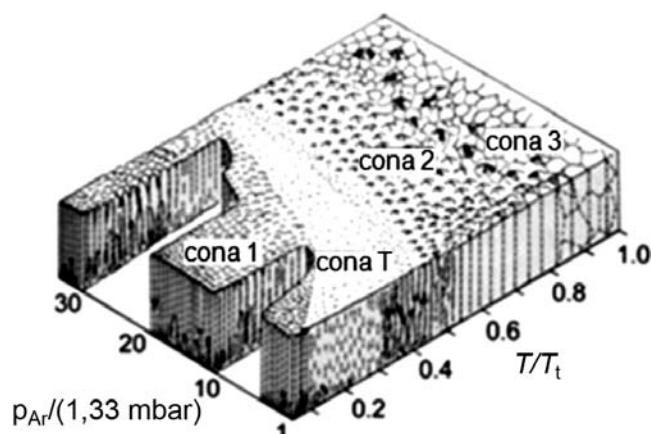
dejavniki so še temperatura podlag, kinetična energija uparjenih delcev, stopnja njihove ionizacije in električni potencial na podlagah. Na rast vpliva tudi preostali plin v vakuumski posodi, ki se vgrajuje v prevleko in jo onesnažuje. Preostali plini desorbirajo iz vakuumske posode, iz tarče oz. lončka za izparevanje, iz črpalk, iz zraka, ki vdira iz okolice skozi netesnosti. Posebej na rast prevlek vplivajo plini, ki jih pri reaktivnem nanašanju (naparevanju, naprševanju) namenoma dodajamo, da bi zagotovili rast prevleke z želeno kemijsko sestavo.

Drugi sklop parametrov, ki vplivajo na rast prevleke, so delovne razmere pri nanašanju: temperatura podlag, hitrost nanašanja, kotna porazdelitev uparjenih atomov, čistota preostale atmosfere v vakuumski posodi, obstreljevanje rastoče prevleke z energijsko bogatimi delci. Trde PVD-prevleke rastejo s kondenzacijo atomov na podlagi. Mikrostruktura prevleke pa ni odvisna samo od vrste materiala, temperature podlage in tlaka delovnega plina (argon), ampak tudi od gostote toka in energijske porazdelitve vseh delcev, ki obstreljujejo rastočo prevleko. Vsi ti parametri vplivajo na volumensko in površinsko difuzijo, na nastajanje točkastih defektov, amorfizacijo ali rekristalizacijo in nukleacijo. Povečanje površinske migracije adsorbiranih atomov lahko dosežemo na več načinov, npr. s povečanjem temperature podlage, z zmanjšanjem tlaka delovnega plina, povečanjem električne napetosti na podlagah (t. i. *bias*).

### 3 MIKROSTRUKTURA PVD-PREVLEK

Mikrostruktura PVD-prevlek je torej odvisna od številnih dejavnikov [3, 4, 8]. Mochvan in Demchishin [5] sta prva naredila **pasovni model mikrostrukture** (PMM), s katerim sta pokazala, kako so strukturni pasovi odvisni od razmerja temperatur nanašanja ( $T_p$ ) in temperature tališča ( $T_t$ ) izbrane snovi  $F = T_p/T_t$ .

Pozneje je Thornton dopolnil njun model tako, da je upošteval vpliv tlaka delovnega plina ( $P$ ) na mikrostrukturo in v pravokotnem polju, omejenem s koordinatama  $P$  in  $F$ , identificiral štiri pasove z različnimi mikrostrukturami. V prvem pasu, kjer je razmerje  $F = T_p/T_t < 0,3$ , raste porozna prevleka z odprto stebričasto mikrostrukturo (**slika 1**). Na površini imajo stebri obliko kupole. Takšna rast je posledica majhne gibljivosti atomov, ki prispejo na površino podlage, in efekta geometrijskega senčenja. Kristalna zrna rastejo v smeri, ki se sklada s smerjo vpadnih atomov. V coni 2 ( $0,3 < T_p/T_t < 0,5$ ) rastejo gosto zloženi stebričasti (vlaknasti) kristali. Velikost zrn raste z razmerjem  $T_p/T_t$  in praviloma se raztezajo čez vso debelino prevleke. Površina stebričastih zrn je gladka. Takšna rast je že posledica površinske difuzije atomov. V coni T ( $T_p/T_t \leq 0,5$ ) se premer stebričastih zrn zaradi volu-



**Slika 1:** Strukturni diagram con prevlek, narejenih z naprševanjem, ki ga je predlagal Thornton [9]

menske difuzije ali rekristalizacije poveča. Taka prevleka je bolj gosta, njena površina bolj gladka, kristalna zrna pa imajo stebričasto obliko. Pri še višji temperaturi (cona 3) igra pomembno vlogo volumenska difuzija, zato so za mikrostrukturo tega pasu značilna ekvialna zrna.

Struktura prevlek je torej zelo odvisna od gibljivosti atomov, ki prispejo na površino podlage. Energijo, ki jo atomi potrebujejo za površinsko difuzijo, prejmejo bodisi od vroče podlage (termična energija) ali od visokoenergijskih delcev iz izvira za nanašanje ali plazme, s katerimi obstreljujemo rastočo prevleko. Povečana gibljivost je lahko tudi rezultat kemijskih reakcij, ki potekajo v prevleki.

Obstreljevanje rastoče prevleke z energijsko bogatimi ioni ima zelo močan vpliv na njeno mikrostrukturo. S povečevanjem energije ionov se zmanjša poroznost na mejah stebričastih zrn, gostota defektov pa se poveča. Pri dovolj intenzivnem obstreljevanju z ioni je gostota defektov zadosti velika, da se prekine stebričasta rast, hkrati pa se pojavijo nova nukleacijska mesta za nastanek novih zrn. Poleg energije ionov pa je pomembna tudi gostota toka ionov. Z večjo gostoto ionov se poveča gibljivost atomov na površini, poveča se število novih nukleacijskih mest. Hkrati se kristalna zrna razširijo, ker vpliv povečane gibljivosti atomov prevlada vpliv povečanega števila nukleacijskih mest. Z ionskim obstreljevanjem spremenimo tudi teksturo prevleke. Ta je tehnološko pomemben parameter, saj je večina njenih lastnosti odvisna od kristalografske smeri.

Na rast prevlek pomembno vpliva kotna porazdelitev vpadnih atomov. Ta je značilna za vsak sistem za nanašanje posebej. Če je izvir za uparitev točkast, razdalja med izviro in podlago pa velika, je kotna porazdelitev v izbrani točki podlage majhna, vendar pa zelo različna na različnih mestih podlag. Če pa uparjeni atomi izhajajo iz izvira z veliko površino,

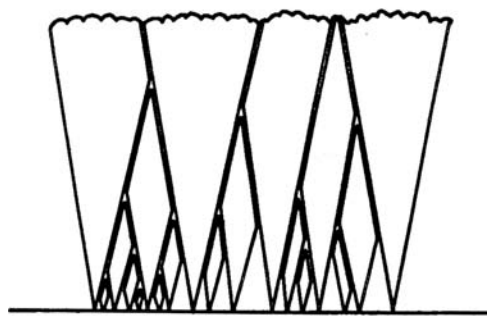
potem je kotna porazdelitev v izbrani točki podlage velika in različna za različna mesta na podlagi. Z ustreznim vpetjem in rotacijo podlag lahko zagotovimo homogeno gostoto in kotno porazdelitev uparjenih atomov.

Stebričasta morfologija prevleke, ki raste na gladkih podlagah, je posledica preferenčne rasti zrn z različno kristalografsko orientacijo. Zrna z različno orientacijo rastejo različno hitro, ker gibljivost atomov na kristalnih ravninah z različno orientacijo ni enaka (slika 2). Čim manjša je površinska difuzija atomov, večja je hitrost rasti. Posledica različne hitrosti rasti je, da se z debelino prevleke kontinuirano spreminja njena morfologija, tekstura in topografija njene površine. Zato z debelino narašča tudi hrapavost, ki je primerljiva z velikostjo kristalnih zrn.

Za mikrostrukturo prevleke ob meji s podlago so značilna naključno orientirana majhna zrna. Nekatera od teh, ki imajo ustrezno orientacijo, rastejo hitreje in prehitijo preostale. Širijo se kot stebričasta zrna v obliki črke V (stožčasta morfologija). Na mejah med stebričastimi zrnji je veliko praznin, ki so posledica geometrijskega senčenja med rastjo prevleke. Na rast kristalnih zrn močno vpliva dodatek zlitinskih elementov, dopantov ali nečistoč.

Morfologija prevleke pa ni odvisna samo od gibljivosti atomov na površini rastoče prevleke, ampak tudi od hrapavosti površine podlage. Če je površina podlage hrapava, potem je sprememba vpadnega kota atomov vzrok za nastanek zapletene morfologije. Na konico vršičkov hrapave površine prispejo atomi iz vseh smeri, in če je gibljivost atomov majhna, raste prevleka na tem mestu hitreje kot v sosednjih »dolinah«. Atomi od izvira do podlage potujejo premočrtno, zato vršički zastirajo »doline« (geometrijsko senčenje). Prevleke, ki rastejo na hrapavih podlagah, imajo v splošnem tudi manjšo gostoto. Stebričasto rast opazimo tako v kristaliničnih kot amorfni prevlekah. Posamezno stebričasto zrno ni enovit kristal (monokristal), pač pa je sestavljen iz manjših ekviaksialnih zrn ali pa je v celoti amorfen.

Tudi izbira vrste podlage ima velik vpliv na mikrostrukturo prevleke [11, 12, 13]. Vzemimo za primer



Slika 2: Shematski prikaz stebričaste morfologije [10]

nanos trde TiN-prevleke na podlago iz večfaznega materiala (npr. hitroreznega jekla). Hitrorezno jeklo vsebuje karbidne vključke vrste MC (M je v osnovi vanadij) in  $M_6C$  (M sta v osnovi molibden in volfram), ki so vgrajeni v martenzitno osnovo, v kateri pa so še ostanki zaostalega avstenita. Velikost karbidnih vključkov je v območju od 1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$ , volumenski delež pa 10–20 %. Mikrostruktura TiN-prevleke na takšni podlagi je zato nehomogena, saj je nukleacija in začetna rast zelo odvisna od lokalne strukture hitroreznega jekla. Na martenzitni osnovi in karbidih  $M_6C$  raste TiN-prevleka z gosto stebričasto mikrostrukturo. Premer stebrov, ki rastejo na martenzitni osnovi, je blizu meje s podlago približno dvakrat večji od tistih, ki rastejo na karbidih  $M_6C$ . Razlika v mikrostrukturi z debelino postopno izgine.

Na karbidih MC pa raste prevleka epitaksialno. Kristalno zrno se v nekaterih primerih (odvisno od temperature podlage) razteza skozi celotno debelino prevleke. Faza MC ima enako kristalno strukturo kot TiN (ploskovno centrirana kubična – *fcc*). Neujemanje mrežnih parametrov je manj kot 1,6-odstotno. Epitaksialna rast trde TiN-prevleke na karbidnih zrnih MC izboljša njeno oprijemljivost na podlago. Zato se z večjo koncentracijo karbidnih zrn MC na površini poveča tudi oprijemljivost [14].

#### 4 MIKROSTRUKTURNE NEPRAVILNOSTI NA MIKRO- IN MAKRONIVOJU

V prejšnjem poglavju smo opisali, kako parametri nanašanja PVD-prevlek (temperatura, hitrost nanašanja, tlak, ionsko obstreljevanje) vplivajo na mikrostrukturo in topografijo PVD-prevlek.

Poleg opisanih fizikalno-kemijskih procesov, ki povzročijo nastanek stebričaste strukture PVD-prevlek s specifično topografijo površine na submikronivoju, pa obstaja še vrsta procesov, ki vodijo do nastanka mikrostrukturnih defektov na mikro- in makronivoju. Tako najdemo v prevlekah veliko t. i. nodularnih defektov in drobnih luknjic (angl. *pinhole*). Za nastanek nodularnih defektov so odgovorne vse tiste nepravilnosti na površini podlage, ki so večje od 0,1  $\mu\text{m}$  (vršički, raze), in zlasti majhni delci submikrometerske velikosti, ki ostanejo na površini podlag po čiščenju (prah, ostanki polirnega sredstva, nečistoče) ali pa nastanejo med procesom nanašanja prevleke. V nadaljevanju bomo opisali, kaj so izviri takšnih nepravilnosti na površini podlag in kje vse so izviri tujih delcev, ki se vgradijo v prevleko.

##### 4.1 Površina orodnih jekel po poliranju

Določene topografske nepravilnosti se pojavijo na površini podlag iz orodnih jekel že v fazi brušenja in



Slika 3: Shematski prikaz površinskih napak orodij, nastalih med poliranjem in brušenjem

poliranja. Pogost problem je »prepoliranje«. Ta pojem uporabimo za stanje, ko se začne po določenem času poliranja gladkost površine jekla slabšati. Razlog sta bodisi t. i. »pomarančnolupinski« pojav (angl. *orange-peel effect*) ali pa jamičasti pojav (angl. *pitting*) [13].

Pomarančnolupinski pojav nastane pri poliranju jekla, če je tlak polirnega orodja velik in če so časi poliranja dolgi. Pri tem velja, da je trša faza v jeklu manj občutljiva za velike pritiske in da se mehkejša faza polira hitreje (slika 3), zato se na površini pojavijo vršički in vdolbine. Čas poliranja, pri katerem se pojavi »prepoliranje«, je odvisen od trdote materiala, ki ga poliramo. Najpogostejša reakcija večine operaterjev na pojav »prepoliranja« je nadaljevanje poliranja v upanju, da bodo površino popravili. V resnici pa jo samo še poslabšajo. Problem »prepoliranja« rešimo samo tako, da poškodovano površino najprej zbrusimo z brusnim papirjem, ki smo ga uporabili dva koraka pred poliranjem, nato pa nadaljujemo bolj fino brušenje in poliranje, vendar pri manjšem pritisku kot pri predhodnem poliranju.

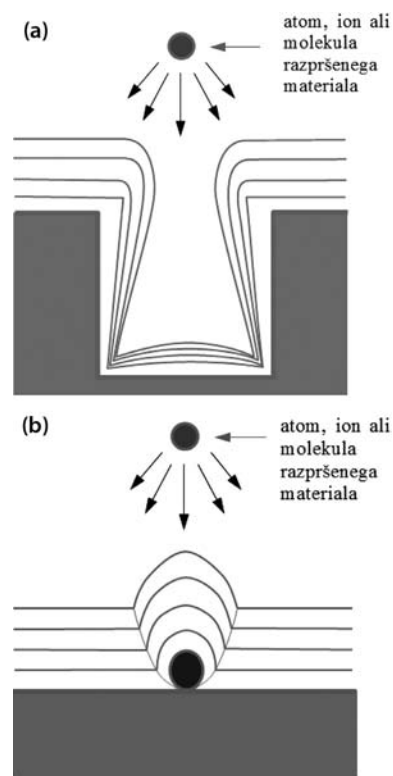
Druga težava, ki se pogosto pojavi med poliranjem, je t. i. jamičasti efekt. Med poliranjem se na površini pojavijo majhne jamice, katerih velikost je primerljiva z velikostjo karbidnih in drugih vključkov. Jamice nastanejo, ker se trdi in krhki vključki oksidov in karbidov med poliranjem iztrgajo s površine orodja (slika 3). Čim daljši je čas poliranja in čim večji je tlak, več jamic (iztrganin) nastane na površini. Njihova gostota je odvisna tudi od čistote jekla, orodja za poliranje in vrste abraziva.

Eden od razlogov, zakaj nastanejo jamice, je v razliki med trdoto vključka in matrice. Ker je trdota vključkov večja od trdote matrice, je med poliranjem hitrost odstranjevanja slednje večja od hitrosti odstranjevanja vključkov. Vključki zato štrlijo s površine. Kadar je stična površina med vključkom in matrico majhna, se vključki zaradi velikih strižnih sil iztrgajo s podlage in za seboj pustijo jamico. Ta problem je bolj izrazit, kadar je značilna velikost zrn diamantne paste manjša od 10  $\mu\text{m}$  in kadar uporabimo mehko polirno orodje (npr. klobučevino). Kadar uporabimo diamantno pasto z velikostjo zrn 10  $\mu\text{m}$  in manj, ne smemo

uporabiti mehkega polirnega orodja, pritisk med poliranjem mora biti čim manjši, čas poliranja pa čim krajši.

Vse topografske nepravilnosti na površini podlage se prenesejo na površino prevleke. Zaradi geometrijskega senčenja postanejo še bolj izrazite (slika 4). Če je razmerje med globino in premerom jamice preveliko, potem prevleka ne prekrije jamice. Na tem mestu je v prevleki drobna luknjica (*pinhole*). Na mestih karbidov pa opazimo vršičke.

Poleg karbidnih vključkov pa najdemo v jeklih tudi veliko nekovinskih vključkov, ki imajo drugačno (večjo ali manjšo) trdoto od osnove, zato se tudi na teh mestih pojavijo drobni kraterji oz. vršički (slika 3). Najpogostejši nekovinski vključki so na osnovi MnS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ter različni mešani oksidi. Takšne vključke



Slika 4: Shematski prikaz nastanka defekta zaradi geometrijskega senčenja na: (a) vdolbini in (b) izboklini oz. tujem delcu

najdemo v vseh jeklih. Nastanejo v fazi izdelave jekla in se jim ne moremo v celoti izogniti. Njihova koncentracija na površini jekla je približno 1–2-odstotna.

Na površini poliranih orodnih materialov ostane tudi veliko drobnih delcev. To so lahko drobni odrezki na osnovi železa, ki se oprimejo na površino namagnetene podlage. Zato je zelo pomembno, da pred kemijskim čiščenjem v ultrazvočni kopeli podlage razmagnetimo. Na površini podlag so tudi ostanki polirne paste, ki se ujamejo na mestih, kjer so iz podlage med brušenjem ali poliranjem iztrgani karbidi (slika 3).

Površino orodij, ki so bila izdelana z žično ali potopno erozijo, praviloma peskamo z glinico, zato da odstranimo t. i. belo plast. V tej fazi se lahko na mejah kristalnih zrna ujamejo drobna zrna peskalnega sredstva. Verjetnost za to se zmanjša, če izberemo optimalne parametre peskanja (peskalni material, tlak, vpadni kot, povprečna velikost zrn peskalnega materiala) za izbrano jeklo. Velja pravilo, da mora biti velikost zrn peskalnega sredstva primerljiva z velikostjo kristalnih zrn v jeklu. Če so manjša, potem obstaja večja verjetnost, da se ujamejo na mejah kristalnih zrn jekla, če pa so prevelika, obstaja nevarnost, da bo prišlo do plastične deformacije površine jekla, še zlasti, če je tlak peskanja velik [15, 16].

Takoj po mehanski predobdelavi (brušenju, honanju, poliranju ali lepanju) moramo površino očistiti in odstraniti ostanke abraziva, procesnih tekočin in ostankov obdelave. Površine morajo biti brez nečistoč, kot so ostanki čistil, prstni odtisi, maziva, hladilna sredstva, rja, opilki, vosek, lepilni trak, barva, silikon, prah, plastika, obloge in tuji delci, kar še posebej velja za slepe luknje. Nečistoče najbolj učinkovito odstranimo tako, da površino orodja obrišemo z bombažno krpo, nato pa ga v grobem kemijsko očistimo z etanolom v ultrazvočni kopeli. V nasprotnem primeru se polirna sredstva skupaj z drobnimi nečistočami zasušijo na površini orodnega materiala in jih je v kasnejši fazi zelo težko odstraniti. Takoj po čiščenju površine orodja jo moramo zaščiti proti rjavenju z lahkim oljem. Uporabiti je treba hidrofobne vodotopne korozijske inhibitorje na osnovi olj. Konzervacijsko sredstvo ne sme vsebovati silikona. Uporaba pretiranih količin olja ni primerna. Olje se mora odstraniti s standardnim alkalnim postopkom čiščenja brez puščanja ostankov.

#### 4.2 Površina orodnih jekel po kemijskem čiščenju

Pred nanosom PVD-prevlek moramo podlage, na katerih so olja, prstni odtisi in druge nečistoče, kemijsko očistiti. Za čiščenje se najpogosteje uporabljajo alkalni detergenti pri temperaturi okrog 60 °C. Sledi izpiranje podlag s sanitarno vodo in izpiranje z desti-

lirano vodo. Slednja mora biti zelo čista. Vsi mikroskopsko majhni delci iz vode kontaminirajo površino podlag. Na njihovih mestih se pojavijo nodularni defekti v prevleki, ki imajo tudi desetkrat večji premer. Vodo očistimo tako, da gre najprej skozi mehanske filtre (5 µm in 3 µm), nato skozi kolono z aktivnim ogljem, kolono s kationsko in anionsko smolo. Nazadnje gre voda še skozi kolono z UV-žarnico. UV-svetloba prepreči nastajanje alg in mikroorganizmov v vodi. Te se v vodi pojavijo, kadar ultrazvočna naprava ni dlje časa v uporabi (npr. konec tedna).

S časom uporabe se aktivno oglje, kationska in anionska smola onesnažijo, zato je čiščenje vode manj učinkovito. Čistoto vode nadzorujemo tako, da merimo njeno električno prevodnost. Ko naraste nad neko kritično vrednost, moramo oglje in smole zamenjati oz. regenerirati [17].

Po izpiranju z deionizirano vodo moramo podlage posušiti z vročim in zelo čistim zrakom. Ker so v stisnjemem zraku ostanki olj, vode in prašni delci, moramo tudi zrak očistiti in osušiti. Očistimo ga z ustreznimi filtri. Z vročim zrakom (90 °C), ki ga pod pritiskom skozi šobe usmerimo na podlage, le-te osušimo.

Praviloma jih takoj po čiščenju šaržiramo v napravo za nanos prevlek, sicer pa je priporočljivo, da jih damo v vakuumski sušilnik ali vsaj v navaden sušilnik, ki je na temperaturi okrog 40 °C. Očiščene podlage moramo shraniti v čistem prostoru in naj ne pridejo v stik z drugimi površinami, še zlasti ne, če gre za polimere. Za pasivno shranjevanje so najpriročnejše steklene posode, ki jih po napolnitvi izčrpamo (ekikatorji). Za aktivno shranjevanje očiščenih podlag pa so najprimernejši prostori z ozonom ali izvirom ultravijolične svetlobe.

Pravilna priprava, ravnanje in hranjenje očiščenih podlag imajo izjemen vpliv na kakovost prevlek. Zato je prvi korak k zmanjšanju kontaminacije podlag ureditev procesnih prostorov, to je prostorov, kjer se nahajajo podlage in kjer se odvija proces njihovega čiščenja in nanašanja prevleke. Iz teh prostorov je treba odstraniti vse nepotrebne vire onesnaženja.

Naslednji vir nečistoč, tako prašnih delcev kot raznih aerosolov, je samo osebje, zaposleno pri pripravi podlag in nanašanju prevlek. Zaposleni ne smejo uporabljati izdelkov, ki proizvajajo prašne delce ali izdelke, ki oddajajo pare, kot so kreme za roke, obraz ipd. Izviri onesnaževanja so tudi obleke ljudi, ki med premikanjem v prostoru oddajajo velike množine delcev.

Kontaminacijo podlag zmanjšamo tudi z upoštevanjem nekaterih tehnoloških zahtev. V splošnem velja, da morajo biti podlage čim manj časa izpostavljene nekontrolirani okolici. Zato je treba vse neobhodno

potrebne postopke kemijskega čiščenja s hlapnimi kemikalijami opravljati v dobro odsesanih delovnih prostorih. Med postopkom čiščenja jih je treba držati v prijemalnih iz materiala, ki se ga da z lahkoto čistiti. Ravnanje z očiščenimi podlagami naj bo vedno z orodji (prijemala, pincete) iz primerne materiala. Kadar to ni mogoče, je treba uporabljati take rokavice, ki nimajo vlaken in iz katerih čistilne raztopine ne morejo ekstrahirati nekaterih snovi. Naslednji korak k preprečevanju kontaminacije podlag je uporaba majhnih »čistih« delovnih površin (miz, pultov, digestorijev, brezprašnih komor) s filtriranim zrakom [18].

#### 4.3 Površina orodnih jekel po šaržiranju

Velik izvir prašnih delcev je vakuumsko komora za nanašanje PVD-prevlek. V primeru, ko v njih nanašamo trde PVD-prevleke, se na nosilcih podlag, ščitih, izvrih za nanašanje in drugih komponentah v komori naberejo debeli nanosi iz predhodnih šarž. Ker so v njih velike notranje in termične napetosti, se debele plasti krušijo in padajo na nosilec podlag in na dno vakuumске posode (slika 5). Ta proces je zlasti intenziven v fazi segrevanja komore na delovno temperaturo (okrog 450 °C) in med ohlajanjem. Razlog je v razliki termičnih raztezkov prevleke in podlage.

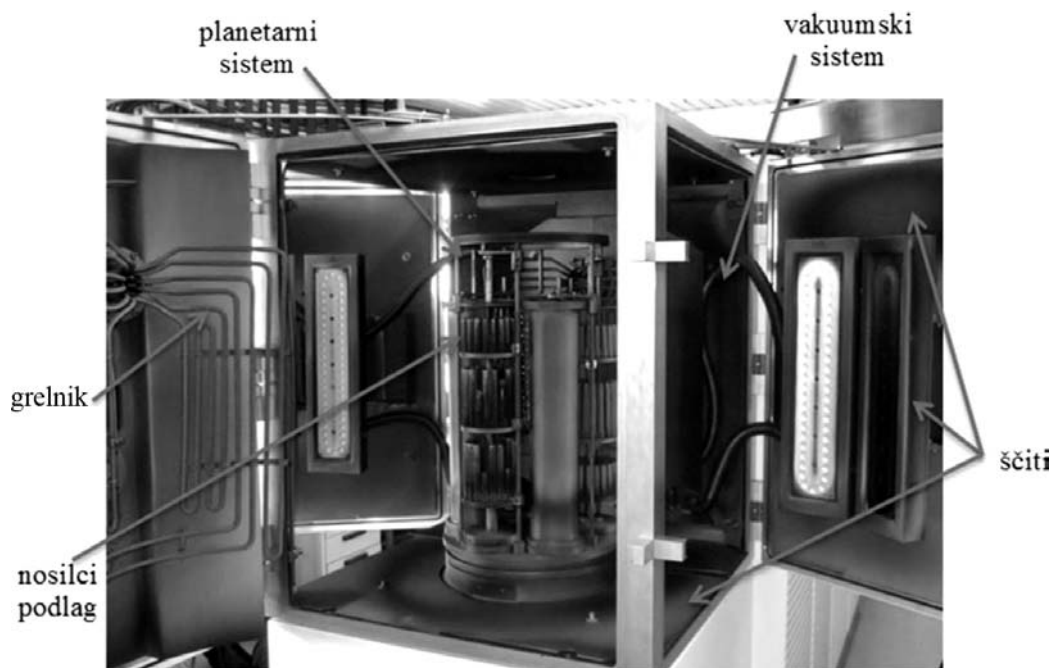
Med nanašanjem debelejših prevlek se nanosi krušijo tudi zaradi velikih tlačnih napetosti, ki naraščajo linearno z debelino oz. s časom nanašanja. Pred šaržiranjem podlag v vakuumsko posodo moramo le-to temeljito očistiti, nosilce podlag, ščite in druge komponente, na katerih se nabira nanos, pa občasno speskati. Druga možnost, ki se prakticira, pa je, da

naredimo vzdrževalni nanos tanke plasti čiste kovine, v kateri tlačne napetosti niso zelo velike. Ta kovinska plast ublaži učinek notranjih in termičnih napetosti.

Med šaržiranjem moramo uporabljati zaščitne rokavice (bombažne ali iz lateksa), da ne kontaminiramo podlag. Priporočljivo je, da preden zapremo vakuumsko komoro, s curkom čistega zraka ali dušika odstranimo prašne delce, ki so med šaržiranjem padli na površino podlag.

Obstaja velika nevarnost, da se prašni delci, ki so ostali na dnu vakuumске komore, v fazi grobega črpanja (do 100 mbar) usedejo na podlage. To se zgodi, če je hitrost črpanja z atmosferskega tlaka do približno 100 mbar (grobi vakuum) velika [19]. V tem primeru se pojavi turbulentni tok v komori, ki dvigne prah z dna posode. Temu problemu se izognemo tako, da vakuumski sistem opremimo z ventilom, ki se samodejno pripre, ko je v komori grobi vakuum oz. se odpre, ko je tlak nižji od 100 mbar.

Črpanju do visokega vakuuma sledi segrevanje podlag do delovne temperature, ki je v primeru trdih prevlek 450 °C. Segrevamo lahko z infrardečimi grelniki ali z elektroni iz termoionskega plazemskega loka. Zlasti v prvem primeru obstaja velika nevarnost, da se s površine grelnikov zaradi termičnega raztezanja odkrušijo delci nanosa. Drobci le-tega lahko padejo na podlage. Sicer pa med pregrevanjem podlag na visoki temperaturi pride do desorpcije vlage. Pri tem se desorbira tudi vlaga z nosilcev, ščitov in drugih komponent vakuumске komore. Pomembno je, da se izplinjevanje zgodi pred začetkom nanašanja prevleke. Če bi se to zgodilo med nanašanjem, bi se plast kontaminirala.



Slika 5: Prikaz odprte komore naprševalnika z označenimi viri onesnaženja podlag

#### 4.4 Površina orodnih jekel po ionskem jedkanju

Ionsko jedkanje je zadnja faza čiščenja orodnih jekel pred nanosom trde prevleke [12, 20, 21]. Z ionskim jedkanjem odstranimo adsorbirane nečistoče in vrhnjo plast podlage debeline približno eno do dve desetinki mikrometra. Tako očiščena površina je prvi pogoj za dobro oprijemljivost prevleke. Oprijemljivost se izboljša tudi zato, ker se zaradi jedkanja poveča efektivna kontaktna površina med prevleko in podlago in ker se na površini podlage tvorijo dodatna nukleacijska jedra, na katerih začne rasti prevleka.

Pri obstreljevanju površine trdne snovi z inertnimi ioni, ki imajo relativno veliko energijo, nastane izbijanje atomov tarče (podlage). Vsak ion argona izbije enega ali več atomov podlage. Razpršitveni koeficient, ki je merilo hitrosti razprševanja (jedkanja), je odvisen od vrste podlage, energije, vpadnega kota in mase ionov. Različni materiali se torej različno hitro jedkajo. V večkomponentnih materialih, kakršna so npr. orodna jekla, zato nastanejo topografske spremembe na njihovi površini. Tako se npr. molibden-volframova karbidna zrna v orodnem jeklu jedkajo hitreje kot železna matrica, vanadij karbidna in krom karbidna zrna pa počasneje. Tudi hitrosti jedkanja na mestih nekovinskih vključkov so precej drugačne od tiste za osnovni material (slika 3).

Zato se na mestih, kjer je jedkanje hitrejše, pojavijo plitve luknjice; na mestih, ki se jedkajo počasneje pa plitvi vršički. Tudi kristalna zrna v železni matrici, ki imajo različno orientacijo, se jedkajo z različno hitrostjo. Vse to so razlogi, da se hrapavost površine podlage po ionskem jedkanju v primerjavi s polirano poveča za več kot dvakrat.

V praksi se uporabljajo različni načini ionskega jedkanja. Jedkamo lahko z ioni inertnega delovnega plina (argona, kripton) iz plazme. Podlage so lahko na enosmernem (DC), izmeničnem potencialu v srednjefrekvenčnem področju (MF) ali radiofrekvenčnem (RF) potencialu. Stopnjo ionizacije delovnega plina in s tem intenzivnost jedkanja povečamo, ča ga uvajamo skozi plazmo v votli anodi. Govorimo o t. i. »booster-skem« jedkanju. Slaba stran tega načina jedkanja je, da v votli anodi nastanejo preboji. Na mestu preboja se sestavni deli, ki so iz bakra in tantala, stalijo in delovni plin odnese nastale mikrokapljice do podlag. Na mestih kapljic po nanosu prevlek nastanejo nodularni defekti (s premerov okrog 10  $\mu\text{m}$ ), ki poslabšajo adhezijo prevlek.

V napravah, kjer za nanos prevlek uporabljamo izvire s katodnim lokom, se za jedkanje površin uporablja kovinske ione. Najpogosteje se uporabljajo kromovi ioni, medtem ko je uporaba drugih ionov (npr. titan, aluminij) omejena zato, ker pri teh izviri izhaja

veliko drobnih mikrokapljic, ki se ujamejo na površino podlag.

Topografske spremembe, ki so nastale na površini podlag med ionskim jedkanjem, se po nanosu prevlek prenesejo tudi na njeno površino.

#### 4.5 Površina orodnih jekel po nanosu trde PVD-prevleke

Tudi v fazi nanašanja PVD-prevlek nastanejo topografske spremembe, ki so odvisne od samega postopka nanašanja in od vgrajevanja različnih defektov. Znano je, da se pri nanašanju trdi PVD-prevlek s postopkom naparevanja s katodnim lokom hrapavost bistveno poveča (tudi za 10-krat). Pri tem postopku se material upari delno v obliki atomov, delno v obliki mikrokapljic. Mikrokapljice so tiste, ki znatno povečajo hrapavost. V manjšem obsegu se mikrokapljice pojavijo tudi pri drugih postopkih nanašanja prevlek. Vzrok so električni preboji v vakuumski komori, ki so najpogosteje posledica nečistoč na tarčah in nosilcih podlag.

Mikrokapljice pa niso edini razlog za povečanje hrapavosti. Le-ta se poveča tudi zaradi najrazličnejših defektov, ki nastanejo v prevleki iz različnih razlogov. Najpogosteje nastanejo zato, ker se različni mikroskopsko majhni delci, ki ostanejo na površini orodja v fazi čiščenja, šaržiranja v prašnih prostorih, ali tisti, ki se iztrgajo z notranje stene vakuumske posode in vpenjal, prekrijejo s trdo prevleko. Kot je bilo že omenjeno, se tlačne napetosti v prevlekah nanosa, ki se nanašajo na nosilec podlag, ščite in druge komponente vakuumske komore, povečujejo s časom nanašanja. Kadar presežejo neko kritično vrednost, prevleke razpokajo in se spontano luščijo.

Poleg makroskopskih delcev, ki zaradi gravitacije padejo na dno vakuumske posode, nastane tudi veliko (sub)mikroskopsko majhnih delcev. Le-ti so razpršeni v prostor. Pri prehodu skozi plazmo se lahko pozitivno naelektrijo, zato jih električna napetost (angl. *bias*) potegne na podlage. Elektrostatske sile so pri mikroskopsko majhnih delcih veliko močnejše od gravitacije. Delci, ki se ujamejo na podlage, jih rastoča prevleka prekrije in zaradi efekta geometrijskega senčanje na teh mestih nastane nodularni defekt.

Čim daljši je čas nanašanja, tem večja je koncentracija takšnih delcev in večja je koncentracija nodularnih defektov v prevleki. Veliko takšnih delcev nastane zlasti, kadar nastane preboj na nosilec ali druge komponente, na katerih je debela plast nanosa. Na mestu preboja se prevleka zelo segreje, zato se znatno povečajo tudi termične napetosti. Te pa so vzrok, da prevleka razpoka.

Pri magnetronskih izviri je težava neenakomerna erozija materiala tarče. Tarča se najhitreje jedka na

mestih, kjer sta magnetno polje in posledično gostota plazme največja. Med nanašanjem nastane ponovni nanos materiala iz tega dela tarče v okolico njegovega oboda. Ponovno nanosen material na tem mestu je zelo porozen, zato so na tem področju pogosti preboji (slika 6). Posledica prebojev je nastanek drobnih delcev. Večina od njih potuje v smeri podlag, kjer jih prevleka prekrije [19].

Preboji so pogostejši tudi v primeru, če uporabimo tarče, narejene s tehnologijo prahov. Te imajo manjšo gostoto od tistih, ki jih naredimo s klasičnim postopkom. Ker so torej nekoliko porozne, se v pore ujamejo plini. Ko začnemo razprševanje, se tarča segreje in ujeti plini začnejo intenzivno izhajati iz nje. Ker tlak na teh mestih zelo naraste, nastanejo preboji in posledično mikrokapljice. Preboji lahko nastajajo tudi med nosilci podlag in nekovinskimi vključki tarč. Nekovinski vključki v večini primerov niso prevodni materiali, zato se pri razprševanju nabijajo, ko pa naboj doseže kritično vrednost nastane preboj. Tudi v tem primeru skozi vključek steče velik električni tok, ki upari vključek kot tudi okoliški material tarče (slika 6). Uparjeni material z velikostjo delcev do 5  $\mu\text{m}$  se odloži na stene vakuumske posode. Majhen del pa se vgradi v prevleko orodij in poslabša njihovo kakovost.

Ne smemo pozabiti še en izvira mikroskopsko majhnih delcev. Da bi zagotovili enakomeren nanos prevlek na orodja s komplicirano geometrijo, jih namestimo na nosilec podlag, ki zagotavlja večkratno rotacijo (v splošnem trikratno). To pomeni, da imamo na nosilcu veliko gibljivih delov. Ker proces nanašanja poteka v visokem vakuumu in pri visoki temperaturi, se vrtljivi deli praviloma ne mažejo (izjemoma z trdimi mazivi). Zaradi trenja nastane na kontaktnih vrtljivih delov veliko drobnih (železnih) delcev, ki se lahko ujamejo na površino podlag in kasneje prekrijejo s prevleko (slika 5).

Drobni (sub)mikrometrski delci, ki nastanejo na opisanih načinih, so »kali«, iz katerih zraste nodularni defekt. Na mestih teh »kali« raste prevleka neodvisno od okolice in iz geometrijskih razlogov hitreje tako v smeri pravokotno na podlago kot tudi v lateralni smeri.

Oblika nodularnega defekta in meja med njim ter okoliško prevleko je odvisna od geometrije »kali«. Če ima »kal« gladko morfologijo, potem nastane nodularni defekt v obliki stožca. Če pa ima kompleksno obliko, potem nastane nodularni defekt nepravilne oblike. Iz ene kali nastane en nodularni defekt, če pa se blizu skupaj nahajata dve ali več kali, potem se nodularni defekti »zlijejo« v defekt, sestavljen iz več stožcev.

Ko se sosednja dela prevleke z vključka in okolice stakneta, se ne zlijeta, saj se kristlografske smeri v kristalnih zrnih ne ujemajo. Zaradi efekta senčenja je meja med defektom in okoliško prevleko zelo porozna. Vež z okolico je zelo šibka, zato se nekateri od nodularnih defektov iztrgajo iz prevlek in za sabo pustijo luknjo (*pinhole*). Vzrok za izbitje so velike tlačne napetosti v prevleki. Iz geometrijskih razlogov je smer rezultante teh napetosti na mestu defekta pravokotno proč od podlage. Luknje, ki tako nastanejo, lahko segajo do podlage, in to so tista mesta v prevleki, kjer nastane jamičasta korozija.

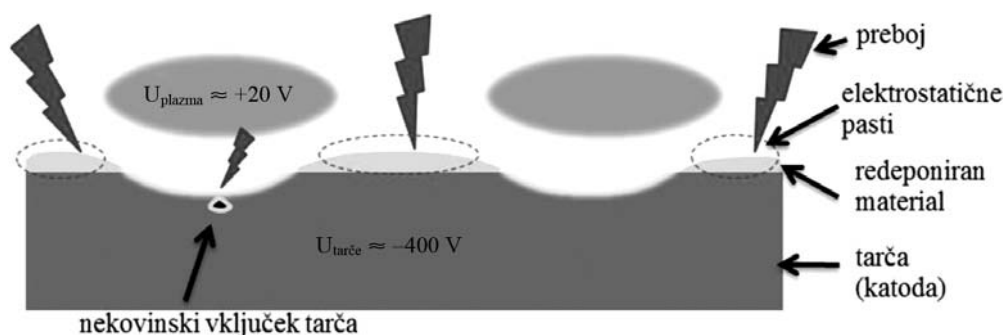
Kot smo že omenili, nastanejo drobne luknjice tudi na mestih, kjer so bili iz podlage med brušenjem in poliranjem iztrgani karbidi. Jamičasta korozija pogosto nastane tudi po poroznih mejah med nodularnim defektom in podlago, seveda v primeru, kadar ta zraste s kali na podlagi.

## 5 DELITEV DEFEKTOV PVD-PREVLEK GLEDE NA NJIHOVO MORFOLOGIJO

Defekte v trdih PVD-prevlekeh lahko razdelimo glede na njihov nastanek ali morfologijo. V praksi se je najbolj uveljavila delitev glede na morfologijo. Tako ločimo kraterje, nodularne defekte in pore.

### 5.1 Kraterji

Kraterji nepravilne oblike spadajo v skupino največjih defektov. Njihov premer je od 5  $\mu\text{m}$  do nekaj 10  $\mu\text{m}$  (slika 7). Nastanejo lahko na dva načina. Del kraterjev nastane na velikih vdolbinah na površini

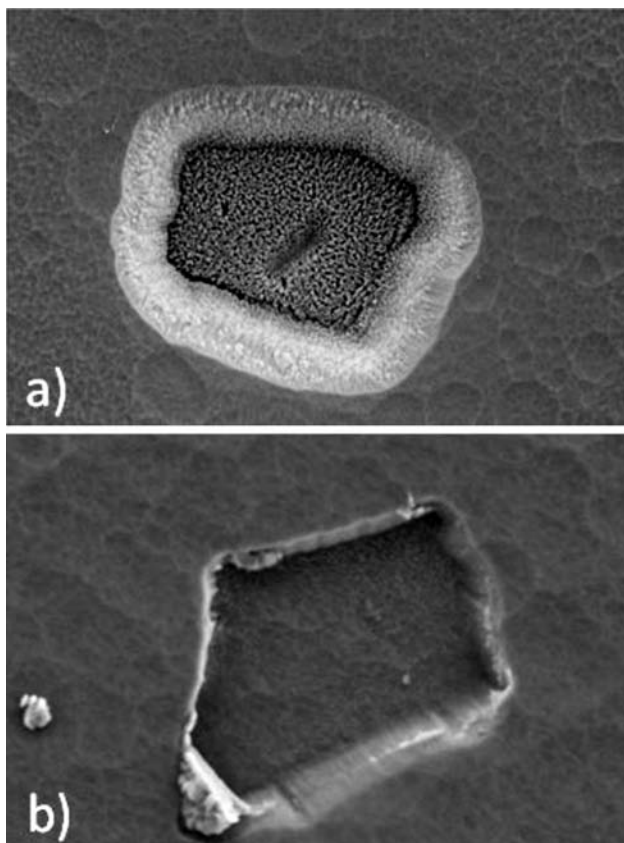


Slika 6: Shematski prikaz nastanka prebojev na prečnem prerezu tarče [22]

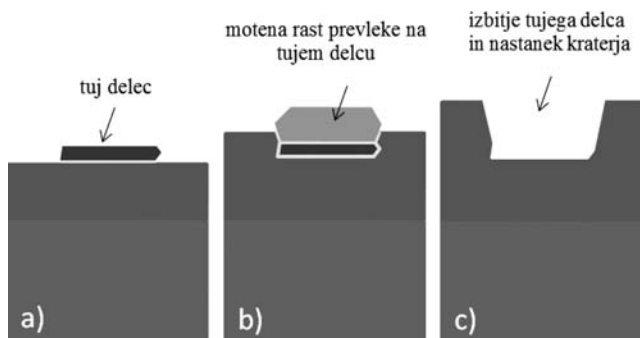


podlage, kjer so se v fazi mehanske priprave iztrgali karbidi (slika 7a).

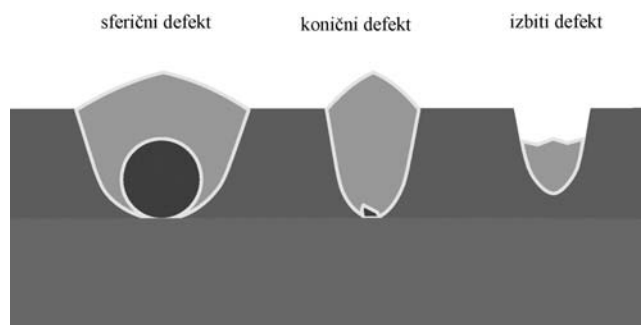
Druga vrsta kraterjev nastane na tistih mestih, kjer se med jedkanjem, segrevanja ali nanosa na vzorec odložijo koščki tuje plasti ( $> 5 \mu\text{m}$ ). Le-ta se najpogosteje zaradi termičnih napetosti odluči s površine grelnikov. Naneseni koščki plasti se slabo povežejo z okoliškim materialom prevleke. Zato se med procesom nanosa zaradi slabe oprijemljivosti in tlačnih notranjih napetosti spontano iztrgajo (sliki 7b in 8).



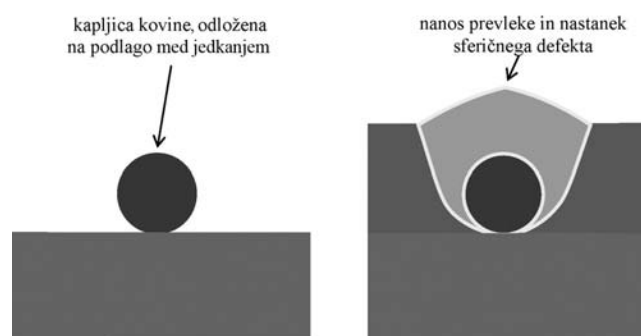
**Slika 7:** Kraterji v PVD-prevlekah: (a) primer kraterja, ki je nastal kot posledica vdolbine na površini podlage, in (b) primer kraterja, ki je nastal zaradi iztrganja tujega delca med nanosom PVD-prevleke



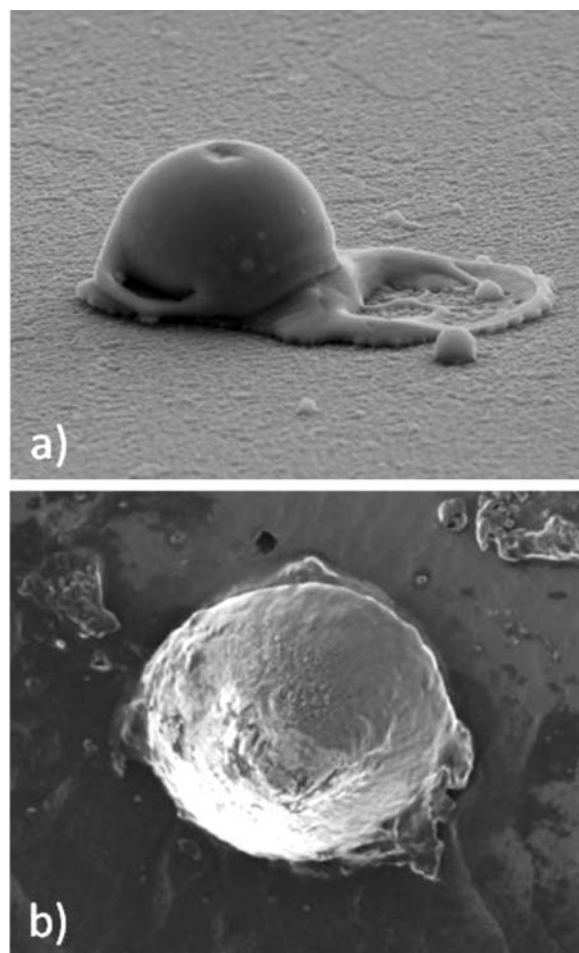
**Slika 8:** Shematski prikaz nastanka kraterja v PVD-prevleki: (a) na rastočo prevleko prileti tuj delec; (b) rast prevleke na tujem delcu in naraščanje notranjih napetosti; (c) izbitje tujega delca ob preseženi kritični vrednosti notranjih napetosti in nastanek kraterja



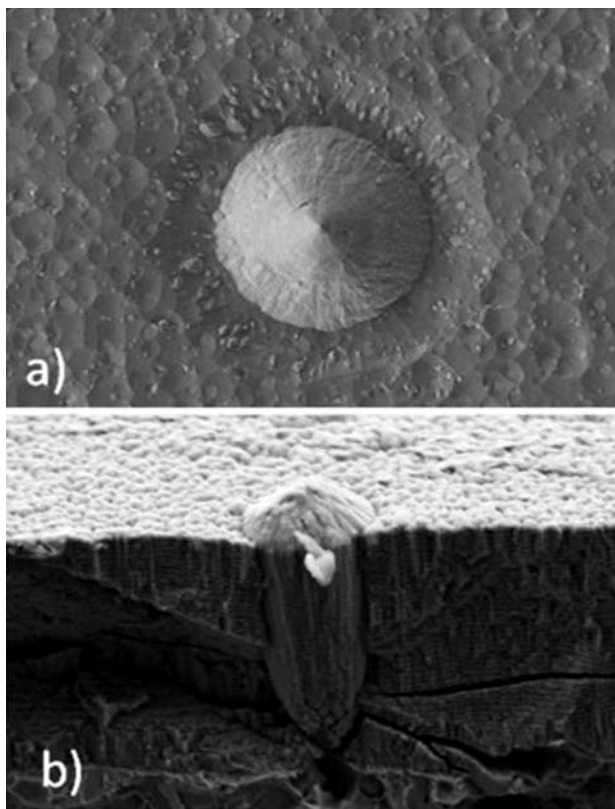
**Slika 9:** Shematski prikaz treh vrst nodularnih defektov



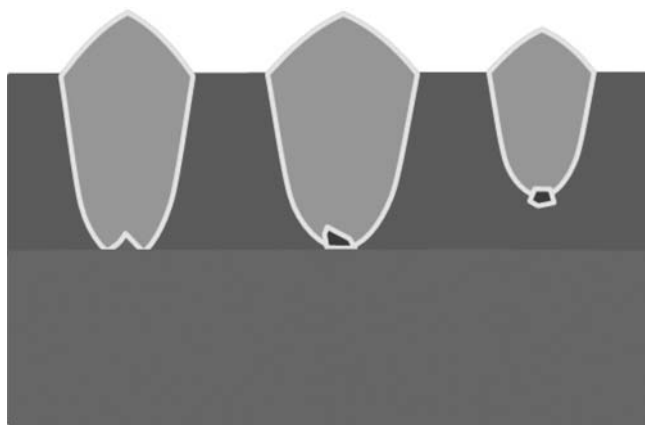
**Slika 10:** Shematski prikaz nastanka defekta v obliki sferične kapljice



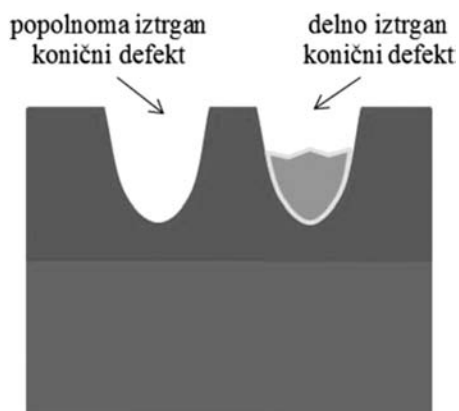
**Slika 11:** SEM-posnetek kapljice: (a) raztaljena kovina po jedkanju površine ter (b) po nanosu PVD-prevleke in s tem nastanku defekta v obliki sferične kapljice



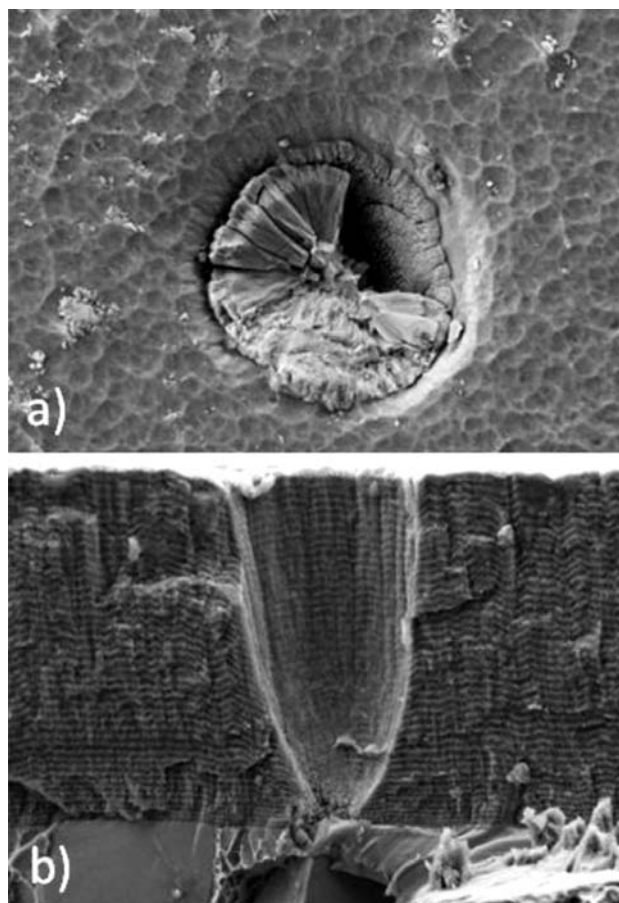
Slika 12: SEM-posnetek koničnega defekta: (a) pogled od zgoraj in (b) s prečnega prereza



Slika 13: Shematski prikaz vrst koničnih defektov



Slika 14: Shematski prikaz globokega in plitkega izbitega defekta



Slika 15: Primer izbitega defekta z (a) delno in (b) popolno iztrganim koničnim defektom

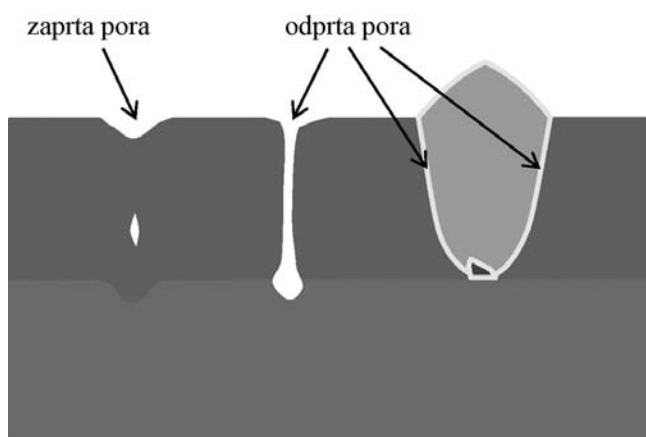
## 5.2 Nodularni defekti

Nodularne defekte delimo po obliki na sferične, konične in izbite defekte (slika 9). Razlikujejo se po vzroku nastanka, skupna pa jim je velikost, ki je v območju od 1  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ .

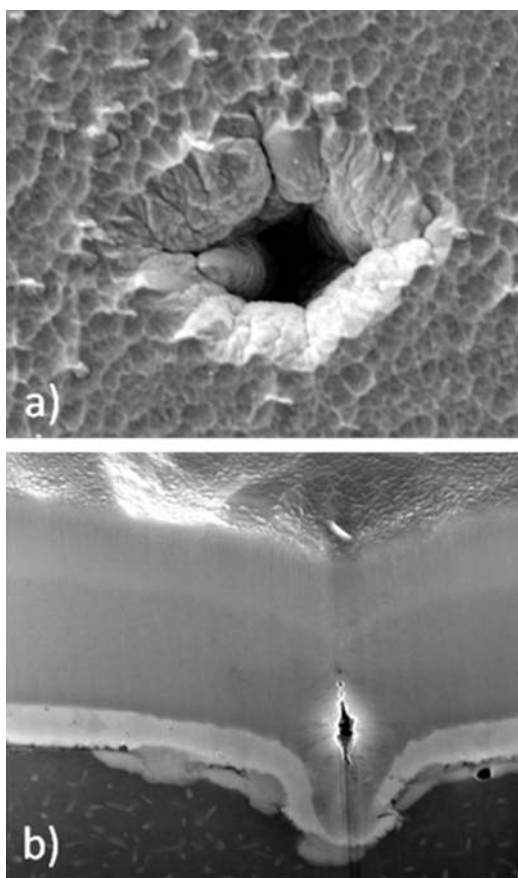
Defekti v obliki **sferične kapljice** nastanejo na mikrokapljicah (večjih od 1  $\mu\text{m}$ ). Te mikrokapljice nastanejo zaradi prebojev med postopkom jedkanja ali nanašanja (sliki 10 in 11a). V procesu nanašanja pa se prekrijejo s prevleko (slika 11b). Premer sferičnih defektov je od 1  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ .

Velikost **koničnih defektov** ne presega 5  $\mu\text{m}$ . Ime so dobili po konični obliki glave defekta z vrhom premera okoli 1  $\mu\text{m}$  (slika 12). Nastanejo na zelo majhnih delcih (0,05–1  $\mu\text{m}$ ), ki so ostali na površini podlag po čiščenju, ali na tistih, ki se odložijo na podlago med črpanjem, segrevanjem, ionskem jedkanju ali pa med procesom nanašanja prevleke (slika 13).

**Izbiti defekti** so v osnovi konični, pri katerih je prišlo do spontanega iztrganja konične glave ali celotnega defekta zaradi notranjih napetosti v prevleki (sliki 14 in 15).



Slika 16: Shematski prikaz zaprte in odprte pore



Slika 17: Primer pore: (a) odprta in (b) zaprta

### 5.3 Pore

Luknjice manjše od 1  $\mu\text{m}$ , ki se raztezajo skozi celotno prevleko, imenujemo pore. Nastanejo zaradi napak na površini podlage. Ena izmed prevladujočih površinskih napak podlag so vdolbine s premerom velikostnega reda mikrometra. Široke in plitke vdolbine motijo rast prevleke le na začetku procesa, saj ob določeni debelini prevleke le-ta zapre poro, nakar raste nemoteno (slika 16). Takšne PVD-defekte imenujemo zaprte pore (angl. *keyholes*, slika 17b).

Ozke in globoke vdolbine pa motijo rast prevleke skozi ves proces. Pri tem nastanejo odprte pore (*pinholes*), ki segajo skozi vso debelino prevleke (sliki 16 in 17a). Odprte pore se pojavljajo tudi na meji med nodularnim defektom in prevleko (slika 16).

## 6 SKLEP

Čeprav PVD-prevleke rastejo v vakuumu, se med njihovo pripravo vanje vgrajuje veliko tujih delcev, ki povzročajo rast PVD-defektov. Vir teh delcev je lahko prah, nečistoče na površini vzorcev, preboji med jedkanjem in nanosom ter luščenje že nanesenih plasti s komponent vakuumskega sistema. Nukleacijska mesta defektov so tudi površinske napake podlag. To so najrazličnejše vdolbine in izbokline na površini vzorca, ki poleg tujih delcev prav tako povzročajo geometrijsko senčenje. Ta efekt nastane zaradi rotacije vzorcev med procesom nanosa prevlek. Tako tok uparjenega materiala, ki sicer skozi vakuum potuje premočrtno, ni vedno pravokoten na površino podlage. V času nepravokotnega toka uparjenega materiala vdolbine, izbokline in tuji delci na površini podlage s svojo obliko zastirajo pot uparjenim molekulam, ionom in atomom in tako motijo rast prevlek. Območje, kjer je rast prevleke motena, ima porozno mikrostrukturo, s tem pa tudi slabše fizikalno-kemijske in tribološke lastnosti.

## 7 LITERATURA

- [1] D. M. Mattox, *Surf. Coat. Technol.*, 81 (1996), 8
- [2] D. M. Mattox, *SVC Bulletin*, spring 2009, 30
- [3] D. M. Mattox, *Handbook of Physical vapor deposition (PVD) processing*, Noyes Publ., Westwood, 1998
- [4] R. F. Bunshah, *Handbook of hard coatings*, Noyes Publ., New Jersey, 2001, 108–180
- [5] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.*, 28 (1969) 4, 653
- [6] R. J. Tench, R. Chow, M. R. Kozlowski, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (1994) 5, 2808
- [7] X. Liu, D. Li, Y. Zhao, X. Li, J. Shao, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010), 3783
- [8] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Green, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2003) 5, S117
- [9] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 4, 666
- [10] R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol.*, 3 (1986) 4, 490
- [11] U. Helmersson, J. E. Sundgren, J. E. Green, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 3
- [12] A. P. Eghasarian, J. G. Wen, I. Petrov, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007), 054301
- [13] [www.uddeholm.com/files/polishing-english.pdf.pdf](http://www.uddeholm.com/files/polishing-english.pdf.pdf), zadnjič dostopano 1. 12. 2013
- [14] U. Helmersson, H. T. G. Hentzell, L. Hultman, M. K. Hibbs, J. E. Sundgren, *AIP Conference Proceedings*, 149 (1986), 79
- [15] P. Panjan, *Vakuumist*, 23 (2003) 4, 27
- [16] P. J. Slikkerveer, P. C. P. Bouten, F. H. in 't Veld, H. Scholten, *Wear*, 217 (1998), 237
- [17] P. Panjan, *Vakuumist*, 18 (1998) 2, 28
- [18] J. Gasperič, M. Maček, *Vakuumist*, 18 (1998) 1, 30
- [19] G. S. Selwyn, C. A. Weiss, F. Sequeda, C. Huang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (1997) 4, 2023
- [20] H. M. Babriel, H. H. Kloos, *Vakuum Technik*, 8 (1984), 242
- [21] E. Taglauer, *Appl. Phys. A*, 51 (1990), 238
- [22] A. Anders, *Thin solid films*, 502 (2006) 1–2, 22–28