

PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE BORO.

Boron Nitride Thin Film

RESUMEN

En el presente artículo realizamos una detallada revisión de trabajos de investigación sobre el nitruro de boro, en donde ponemos de manifiesto las propiedades más relevantes como son propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas. Igualmente sus potenciales aplicaciones y mostraremos algunas técnicas de crecimiento y de caracterización para el análisis de las propiedades de las películas delgadas de nitruro de boro.

PALABRAS CLAVES: Nitruro de Boro (BN), Ablación Láser, DRX, FTIR, AFM, Nanoindentación .

ABSTRACT

In this article presents a detailed review of boron nitride research, we highlight the most relevant properties such as structural morphology and mechanical properties, their potential applications and we show some growth and characterization techniques for analysis of the properties of boron nitride thin films.

KEYWORDS: Boron Nitride, Laser Ablation ,XRD, FTIR,AFM, Nanoindentation.

1. INTRODUCCIÓN

El nitruro de boro por sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, como la dureza, alto punto de fusión, baja constante dieléctrica, gran brecha de energía (6.0 eV) es uno de los compuestos más interesantes del grupo III-V [1]. Es bien sabido que el nitruro de boro forma diferentes fases que son análogas al carbono, la fase hexagonal del nitruro de boro (h-BN) se asemeja al grafito y la fase cúbica del nitruro de boro (c-BN) al diamante [2], dependiendo de la fase podemos encontrar diferentes propiedades como es la nitruro de boro en la fase hexagonal que forma hibridaciones sp^2 siendo un material que es muy útil para lubricantes , en comparación con el grafito[3], el h-BN es eléctricamente aislante debido a la no deslocalización de los enlaces π [4], la dureza de este material es aproximadamente de 15 GPa y es también muy utilizado para dispositivos optoelectrónicos, dispositivos de emisión de campo y semiconductores de alta potencia [5]. mientras que el nitruro de boro cúbico (c-BN) posee una estructura cúbica formando hibridaciones sp^3 que le permiten poseer diversas propiedades como es alta resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación, bajo coeficiente de fricción y es considerado el segundo material más duro después del diamante con una dureza de 70GPa [6], siendo este material un buen candidato para el recubrimiento de herramientas que han sido expuestas a ambientes de alto grado de desgaste como son las herramientas de corte[7], este recubrimiento duro

es muy dependiente del espesor de la película. [8] ya que para espesores mayores de 300nm permiten que las tensiones intrínsecas aumenten lo que conlleva a deformaciones y laminación en el recubrimiento [9] (esto es independiente de la técnica de crecimiento Las fases h-BN (Hexagonal) y c-BN (Cúbica) son las más importantes a nivel de investigación pero se han encontrado otras cuatro fases que presentan características similares a los materiales planteados anteriormente, estas fases son, nitruro de boro en fase ortorrómbica (o-BN), *wurtzita* (w-BN), tetragonal (t-BN) , romboedro (r-BN) y la fase amorfa (a-BN) [16] en la figura 1 podemos observar algunas estructuras de las fases del nitruro de boro , la fase tetragonal (r-BN) con un parámetro de red $a(\text{Å})= 2.5042$, $c(\text{Å}) = 9.99$ forma las mismas hibridaciones que la fase hexagonal (h-BN) que posee un parámetro de red $a(\text{Å})= 2.5043$, $c(\text{Å}) = 6.6562$ [42] estos materiales son muy utilizados como lubricantes y poseen la misma dureza [17] , la fase tipo wurtzita (w-BN) con un parámetro de red $a(\text{Å})= 2.5505$, $c(\text{Å}) = 4.210$ obtiene características muy similares al nitruro de boro en su fase cúbica c-BN que posee un parámetro de red $(\text{Å})= 3.6153$ esta semejanza se hace referencia a la dureza [18] esta fase trae una ventaja es que se puede obtener a bajas temperaturas y a altas presiones en cambio el c-BN se obtiene a bajas presiones y altas temperaturas [19], las técnicas más utilizadas para el crecimiento de este tipo de películas son las siguientes: deposición de láser pulsado (PLD) , magnetrón sputtering RF [20,21] a, epitaxia por haces moleculares [22],

WILSON STEVEN ROMÁN

Estudiante de ingeniería física
Universidad Tecnológica de Pereira
wsroman@utp.edu.co

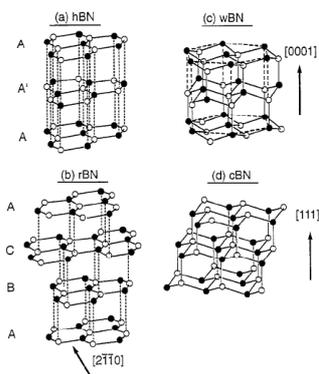


Figura 1. Estructuras de las fases c-BN y w-BN con enlaces Sp^3 también se muestra la fase h-BN y r-BN con enlaces Sp^2 .

deposición de vapor químico mostrando algunos autores que para la deposición de nitruro de boro en la fase cubica c-BN por medio de la técnica PLD se necesitan energías suficientemente altas para la formación del nitruro de boro cubico y esto también ayuda para el mejoramiento de las propiedades como es su adherencia[23]. La técnica de deposición de laser pulsado es una técnica que es muy utilizada para la deposición de películas delgadas, este proceso consiste en ablacionar un blanco *sólido* con un pulsos de alta energía[24], esta técnica permite mantener la estequiometria del blanco sobre la superficie del sustrato[25], siendo la tasa de crecimiento alta de alrededor de 1 nm por pulso. Esta técnica ofrece la posibilidad de depositar fases metaestables en consecuencia de la alta energía alcanzada durante el proceso por la expansión de las especies del plasma que viajan desde la superficie del blanco al sustrato [26,27].

2. TECNICA DE CRECIMIENTO

Las películas delgadas de nitruro de boro se han depositado por varios técnicas de crecimiento , tales como, evaporarización de haz de electrones [28,29], deposición de laser pulsado [30,31], deposición por vapor químico asistido por plasma [32,33], vaporación térmica [34], magnetrón sputtering [35] , y deposición por laser pulsado asistida por iones (PLD) [36,37], otras técnicas energéticas [38]. Esto debido a que el BN tiene una alta temperatura de fusión ($T_f > 2500$ K) [39].

2.1 EVAPORACIÓN ASISTIDA POR HACES DE ELECTRONES.

La evaporarización par haces de electrones a veces de nominado “implantación iónica” fue una de las primeras técnicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas de nitruro de boro. En 1987, Inagama et al [40] mostró que esta técnica podría crecer películas con un alto contenido de la fase cubica del nitruro de boro con las características predichas teóricamente. En una de las

muestras, el espectro de FTIR muestra esencialmente el único pico y este hace referencia al nitruro de boro en su fase cubica, ya a partir de esta confirmación de la fase c-BN se comenzó a crecer películas delgadas con estas características algunos de los grupos son referenciados [41-44] algunos de estos estudios son mostrados en [45-47].

2.2 DEPOSICIÓN DE VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA (PACVD).

La deposición por vapor químico asistido por plasma (PACVD) es considerada la primera técnica para la deposición de nitruro de boro y de más importancia para la formación de la fase cubica [48, 49], los iones de una microonda de 2.45 GHz o de un RF de (13.56MHz) en donde el plasma es extraído y acelerado al sustrato. Una variedad de gases de la fuente de la fuente/portador de esta recombinación de especies han dado una respuesta satisfactoria para el crecimiento de películas delgadas de nitruro de boro cubico. En donde se han mezclado B_2H_6 con N_2 obteniéndose muy buenos resultados [50-51] o con NH_3 [52] también se han encontrado buenos resultados con la mezcla de BH_3-NH_3 en H_2 ; $NaBH_4$ en NH_3 [68]; $HBN(CH_3)_3$ en N_2 [53] y por último $B_3H_3N_3(CH_3)_3$ en N_2 [54] . teniendo en cuenta con las investigaciones mencionadas habladas anteriormente han concluido que la mejor fuente de gas es (B_2H_6) pero este gas es tan **tóxico** como explosivo y esto fue propuesto por Weber et al [54]. Hay otro tipo de gas que no es muy tóxico ni explosivo llamado N-Trimetilborazina ($B_3H_3N_3(CH_3)_3$) una de las desventajas de utilizar este gas es que para la formación del c-BN se necesita temperaturas mayores a $750^\circ C$ pero en cambio para el gas (B_2H_6) se pueden utilizar temperaturas de al menos de $400^\circ C$ [55]. Esta técnica CVD (deposición química de vapor) en comparación con la de PVD (deposición física de vapor) es generalmente muy barata y puede recubrir zonas irregulares mejor que las técnicas de PVD, pero las desventajas de utilizar la deposición de vapor químico asistido por plasma para la síntesis de películas delgadas de nitruro de boro cubico son: (I) hay mas variables y contaminantes que la técnica PVD. (II) menos contenido de nitruro de boro cubico en comparación que las técnicas de PVD [56].(III) el riesgo de utilizar gases que son muy tóxicos y explosivos como lo es (B_2H_6).

2.3. ABLACIÓN LASER.

La técnica de deposición de láser pulsado ha sido muy utilizada para el crecimiento de películas delgadas con alta calidad que pueden tener aplicaciones en semiconductores, recubrimientos duros, biomateriales, [57, 58], una descripción detallada de esta técnica se encuentra en la referencia [59]. En la figura 2 encontramos un esquema de la técnica de ablación laser. Muchos de las investigaciones que se van a mostrar a

continuación utilizan láseres excimeros con fluencias bajas. W.Plefging et al [60], muestran que para el crecimiento de películas delgadas de nitruro de boro por medio de un láser excimer XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$) para remover material desde el blanco con fluencias bajas (2.28 J/cm^2) esto no garantiza que la estequiometría del blanco se mantenga sobre el sustrato esto generándose debido a la baja energía de las partículas e influyendo en la desorción de las partículas de nitrógeno. Para fluencias altas el estar en un estado termodinámicamente favorable para mantener la estequiometría en donde aumentaron la fluencia del láser alrededor de (10 J/cm^2), ya que teniendo en cuenta que el crecimiento de la película se caracteriza por la competencia entre las especies de BN y B-O el oxígeno se debe a la contaminación que tienen en la cámara en el momento de la deposición. Para altas fluencias y a distancias grandes entre el blanco y el sustrato se alcanza una estequiometría entre B:N de 1:1 con bajo contenido del gas de nitrógeno. Estas películas poseen un tamaño de cristalito de alrededor de $10\text{-}15 \text{ nm}$ ($\lambda = 308 \text{ nm}$) incrustadas en una matriz amorfa de BN [83]. W.Mroz et al [61] estudiaron la influencia en las propiedades estructurales y morfológicas cuando se utilizaban dos láseres un Nd:YAG (1064 nm) y un Excimer (248 nm) encontrando que el carácter de las capas dependía fuertemente del láser a utilizar, encontrando para el Nd:YAG un recubrimiento con granos tipo hojuela donde formaban nanocristales y tenían una fuerte textura encontrando que los parámetros de deposición no tenían ninguna influencia sobre la morfología superficial de la película. Para las películas depositadas con un láser excimer a una temperatura de 700°C sobre un sustrato que tiene una aleación de Ti_6Al_4 con nitruro de titanio se encontró una estructura nano-compuesta de partículas de nitruro de boro en fase w-BN localizadas en una matriz de t-BN y h-BN. Mostrando en los análisis de FTIR que a medida que aumenta la temperatura la fase hexagonal tiende a presentarse con mayor intensidad [61].

3.0 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Usualmente las propiedades estructurales de las películas delgadas de nitruro de boro son analizadas a través de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para el estudio morfológico se analizan por microscopia de fuerza atómica y se realiza un análisis de nanoindentación que nos permite obtener medidas de dureza.

3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos x consiste en la dispersión coherente que se produce del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda

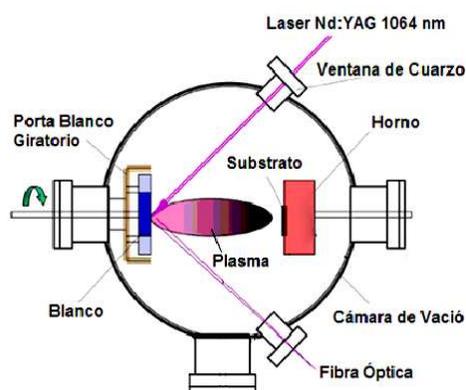


Figura 2. Esquema del proceso ablación láser. [71].

de la radiación) y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase producen la difracción de rayos X obteniéndose un difractograma. El difractograma de una muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como en el cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X. Esta técnica también puede dilucidar estructuras cristalinas de nuevos materiales. Por tanto, a partir de la medida de los ángulos de difracción se puede obtener información sobre los planos formados los diferentes átomos que constituyen el material en cuestión. Vemos como las fases del nitruro de boro pueden cambiar y surgiendo nuevas fases como función de una variable de trabajo (Presión, Temperatura, flujo de gas, distancia blanco sustrato, etc.). En la figura 3 mostramos un difractograma de las películas de nitruro de boro sintetizadas por la técnica deposición de vapor químico (CVD) en donde fueron depositadas sobre sustratos de acero inoxidable, a una temperatura variable de 250°C a 550°C observando que el pico a 26° corresponde las fases del nitruro de boro en la fase hexagonal h-BN en el plano (0002) en la posición en 42° se observaron que correspondía al nitruro de boro en su fase cubica c-BN (111), sin embargo la síntesis de los nanocristales de BN se observan tres fases: la hexagonal, cubica y ortorrómbica estas fases se presentan con mayor intensidad y distintos planos para una temperatura de 480°C , a través de la ecuación de Sherrer encontraron un valor promedio para el tamaño de cristalito de 45 nm [62].

3.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y en consecuencia sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad

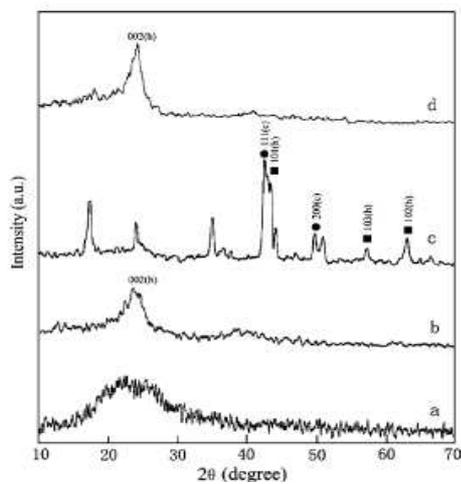


Figura 3. Difractograma de películas nanocrystalinas de Nitruro de boro por medio de la técnica deposición de vapor químico para temperaturas de a) 250°C, b) 350°C, c) 480°C, d) 500°C.

la superposición de los llamados **modos normales de vibración**, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos, se ha mostrado un poco del concepto que se utiliza para el análisis de FTIR vamos a mostrar como Xiaopeng Hao et al [63], utilizó FTIR para distinguir las hibridaciones Sp^2 que son correspondientes al nitruro de boro en su fase hexagonal y hibridaciones Sp^3 que hacen correspondencia al nitruro de boro en su fase cubica c-BN. En la figura 4 se visualiza el espectro FTIR a diferente temperatura, la banda ubicado en $1390 - 1410\text{cm}^{-1}$ está siendo referencia al h-BN en el plano BN, para $1040-1140\text{cm}^{-1}$ lo hacen atribuido al modo óptico (TO) c-BN. Observando como estos modos vibracionales presentaban una marcada variación con el aumento de la temperatura, en donde encontraron que la mejor temperatura de crecimiento fue a 480°C Para determinar la cantidad de fase de nitruro de boro en su fase cubica o hexagonal utilizan la relación que fue propuesta por Friedmann et al [64] donde solo se necesita las intensidades en el espectro FTIR ($I_{h\text{-BN}}$ y $I_{c\text{-BN}}$) estos análisis mostraron un 70% c-BN y 30% h-BN para una temperatura de 480°C [65].

3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica

W. Kulisch et al realizan un análisis del proceso de nucleación en la formación de las películas delgadas de

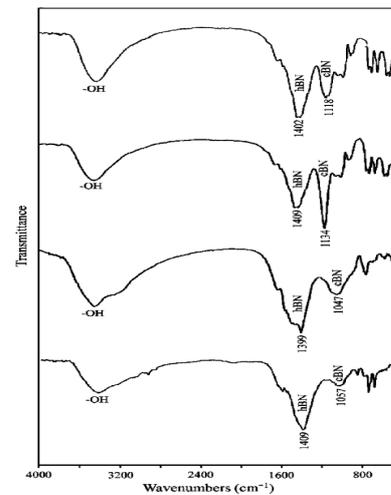


Figura 4. Espectro de FTIR de películas nanocrystalinas de Nitruro de boro crecidas por la técnica deposición de vapor químico para temperaturas de a) 250°C, b) 350°C, c) 480°C, e) 500°C.

nitruro de boro por medio de la técnica deposición de vapor químico con un acople inductivo por plasma (ICP-CVD) donde los parámetros experimentales que utilizaron fueron: temperatura de sustrato 500°C , presión residual de 10^{-3} Pa, una presión de trabajo de 2 Pa, el flujo de argón fue de 70 sccm y de nitrógeno fue de 3 sccm donde el único parámetro que variaron fue el tiempo de deposición, a través de este parámetro estudiaron a través de AFM cómo la morfología del nitruro de boro en su fase cubica tenían una fuerte dependencia con el tiempo de deposición. En la figura 5a podemos observar como para un tiempo de 4 minutos la película es muy suave con una rugosidad de 0.3nm en este estado no hay una formación de la fase cubica del nitruro de boro, para un tiempo de 5 minutos figura 5b comienza a tener presencia el nitruro de boro cubico con un 5% c-BN esto va confirmando con lo que plantea algunos autores que con el aumento del tiempo de deposición el contenido de c-BN va hacer más prominente, teniendo en cuenta que estas partículas no están homogéneamente distribuidas por la superficie, en la figura 5e podemos ver como las partículas comienzan a tener coalescencia [66]. Con el fin de explicar los resultados de estas mediciones de AFM como es, la rugosidad de la superficie, el tamaño de las partículas y número de partículas, diferencias de altura, presentaremos a continuación lo más importante que se obtuvo de estos análisis.

3.2.1.1 Rugosidad de la Superficie.

En la figura 5 presentan el contenido de nitruro de boro cubico y la rugosidad de la superficie como función del tiempo de deposición, teniendo en cuenta que para la formación del nitruro de boro cubico por medio de esta técnica se presenta después de 5min siendo el tiempo

requerido para formación de estos cristales, a medida que aumentan el tiempo de crecimiento el contenido de la fase cubica crece hasta un valor de 33% , este incremento trae como consecuencia el aumento de la rugosidad, teniendo un valor de 9.6nm para un tiempo de 16 minutos, este valor es bastante elevado para una película delgada depositada por medio de esta técnica[67]

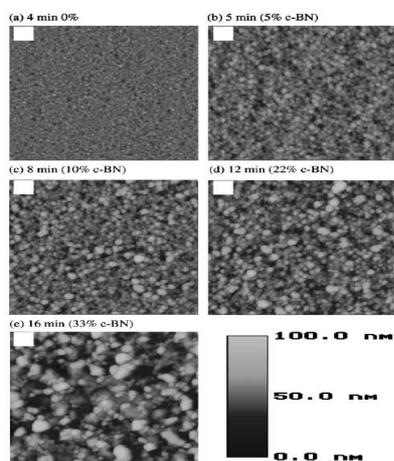


Figura 5. Medidas de AFM de películas delgadas de nitruro de boro depositadas por la técnica[88]

3.2.1.2 Numero de Partículas y su Tamaño.

Con el fin de evaluar la naturaleza de las partículas que se presentan en función del tiempo de deposición, en la figura 6 se observa que a medida que incrementa el tiempo el número de partículas es cada vez más pequeño y el tamaño de las mismas es mucho más grande y esto se debe a que en el proceso de Nucleación las partículas han desarrollado mas coalescencia.

3.2.2 Nanoindentacion

La técnica de nanoindentacion es una herramienta que durante los últimos tiempos ha sido muy utilizada para dar el grado de dureza de un material, el modulo de elasticidad, en esta última instancia de nuestra revisión vamos a mostrar por que el nitruro de boro es considerado el segundo material más duro después del diamante. Como esta característica lo hace uno de los materiales más utilizados en la industria para el recubrimiento de herramientas que son expuestas altas deformaciones. Recientemente Mirkarimiz et al [68], depositaron películas de nitruro de boro en su fase cubica por medio de la técnica PVD con un espesor de 7000 Å realizó medidas de nanoindentacion con una profundidad de 1000 Å utilizando un indentador depths-Parr [69] en donde se obtuvo un curva de carga descarga y a partir de estas encontraron que la dureza del nitruro de boro era mayor a 60 GPa, lo que nunca se esperaba era que el valor del modulo de elasticidad fuera afectado por los efectos del sustrato, utilizando el análisis de Haninsworth

[70] el método indica que el sustrato empieza afectar la medición del modulo de elasticidad cuando la penetración del indentador supera el 12% del espesor de la película.

4.0 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.P.S. Arya, A. D'Amico. *Thin Solid Film* 157 (1988) 167.
- [2] R. Teghil, V. Marotta, T.M. Di Palma. *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998) 433-436
- [3] Xiaopeng Hao, Meiyang et al. *Journal of Crystal Growth* 241 (2002) 124-128
- [4] Guenter Reisse, Steffen Weissmantel. *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 105-111
- [5] Shojiro Miyake, Mei Wang et al. *Surface & Coatings Technology* 195 (2005) 214-226.
- [6] Jinxiang Deng, Guanghua Chen. *Applied Surface Science* 252 (2006) 7766-7770.
- [7] Hitoshi Uchida, et al. *Science and Engineering A* xxx (2007) xxx-xxx
- [8] Qi He, Chengming Li, et al. *Thin Solid Films* 474 (2005) 96-102.
- [9] I. Bello, Y.M. Chong, K.M. et al. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1784-1790.
- [10] S. Matsumoto, W.J. Zhang, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1868.
- [11] S. Weissmantel, et al. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 377.
- [12] H. Walter, et al. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 110.
- [13] J. Pascallon, V. Stambouli, et al. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 325.
- [14] J. Pascallon, et al. *Solid-State Mater. Adv. Technol.* 59 (1999) 239.
- [15] X.W. Zhang, et al. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1474-1481.
- [16] P.B. Mirkarimi, et al. *Sci. Eng., R Rep.* 21 (1997) 47.
- [17] X.W. Zhang, et al. *Nat. Mater.* 2 (2003) 312.
- [18] V.F. Britun, et al., A.I. Danilenko. *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 267-276
- [19] T. A. Friedmann, et al. *Thin Solid kThns*, 237 (1994) 48-56.
- [20] G. L. Doll, J. et al. *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 6816.
- [21] Guenter Reisse, et al. *Applied Surface Science* 108 (1997) 9-15
- [22] D.J. Kester, et al. *Diamond Rel. Mater.* 3 (1994) 332.
- [23] E.W. Kreutz. *Applied Surface Science* 127-129_1998.606-613
- [24] D.B. Chrisey, G.K. Hubler Eds., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley-Interscience, New York, 1994.
- [25] V. Marotta. et al. *Applied Surface Science* 208-209 (2003) 575-581
- [26] R. Riedel, *Adv. Mater.* 6 (1994) 549.
- [27] D. Bouchier, et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* 89 (1994) 369.

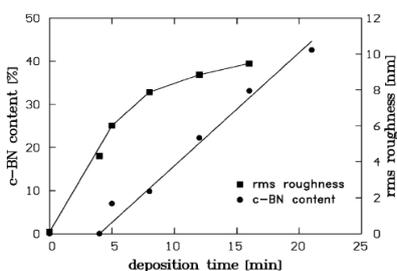


Figura 5 Contenido de c-BN (lado izquierdo) y Rugosidad de la superficie (lado derecho) como función del tiempo de deposición.

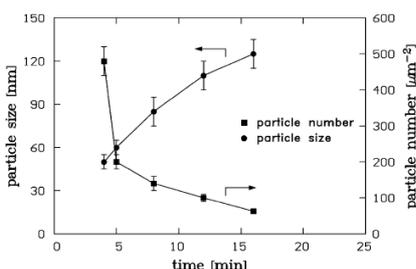


Figura 6 El tamaño de partícula (lado izquierdo) y número de partícula (lado derecho) como función del tiempo de deposición.

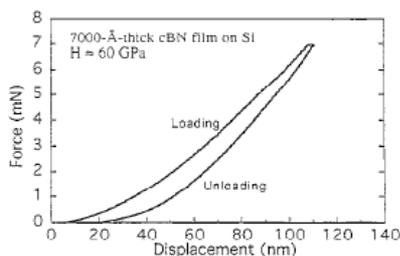


Figura 7 nanoindentación de una película de nitruro de boro cubico, con un espesor de 7000Å sobre sustrato de silicio.

- [28] D.R. McKenzie, et al, Nucl.Instrum. Meth. B 106 (1995) 90.
- [29] A. Tsukazaki et al., Nat. Mater. 4, 42 (2005)
- [30] T. Nobis, et al., Phys. Rev. Lett. 93, 103903 (2004).
- [31] M. Okamoto. Et al, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1004.
- [32] A. Chayahara, et al, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1435.
- [33] B. Cao et al., Nanotechnology 16, 2567 (2005).
- [34] C.R. Aita, in: J.J. Pouch, S.A. Alterovitz (eds.), Science Forum, Vol. 54/55, Trans Tech Publicarions, Brookfield,1990
- [35] T.A. Friedmann, Pet al, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3088.
- [36] S. Mineta, et al, Thin Solid Films 189 (1990) 125.
- [37] H. Hofsass, et al, Phys. Rev. B55 (1997) 13230.
- [38] H. Lorenz , I. Orgzall
- [39] K. Inagawa, et al. J. Vat. Sci. Technol. A 5 (1987) 2696.
- [40] D.J. Kester, KS. Ailey, R.F. Davis. K.L. More, J. Mater. Res. S (1993) .
- [41] D.R. McKenzie, et al. R.E. Collins, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 970-976.
- [42] L.B. Hackenberger, et al. J. Vat. Sci. Technol. A 12 (1994) 1569.
- [43] T. Ikeda. Y. Kawate, Y. Hirai. J. Vat. Sci. Technol. A 8 (1990) 3168.
- [44] D.J. Kester, R. Messier, J. Appl. Phys. 72 (1992) 504.
- [45] T. Ikeda, T. Satou, H. Satoh, Surf. Coat. Technol. 50 (1991) 33.
- [46] M. Murakawa, S. Watanabe, Surf. Coat. Technol. 43/44 (1990) 128.
- [47] S. Watanabe, S. Miyake, M. Murakaxva, Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 406.
- [48] P.B. Mirkarimi, unpublished work, 1996.
- [49] W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt, Thin Solid Films 254 (1995) 65.
- [50] W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt, Diamond Relat. Mater. 3 (1994) 337.
- [51] A. Chayahara, et al, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 561
- [52] M. Okamoto, Y. Utsumi, Y. Osaka, Plasma Sources Sci. Technol. 2 (1993) 1.
- [53] K.J. Liao, W.L. Wang, Phys. Stat. Sol. 147 (1995) K9.
- [54] H. Saltoh, W.A. Yarbrough, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2230.
- [55] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch, Surf. Coat. Technol. 74/75 (1995) 806.
- [56] A. Weber, et al, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 201.
- [57] A. Weber, et al, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 201.
- [58] H. Yokoyama, et al. J. Appl. Phys. 30 (1991) 344.
- [59] M.Z. Karim, D.C. Cameron, M.S.J. Hashimi, Surf. Coat. Technol. 54/55 (1992) 355.
- [60] H. Riascos, et al. Thin Solid Films 497 (2006) 1 – 6 Review
- [61] W.J. Pan, et al, Appl. Surf. Sci. 218(2003) 298.
- [62] H.Riascos, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira (2007).
- [63] W. Pflöging, et al. Diamond and Related Materials 4 (1995) 370-374
- [64] W. Mroz, et al. Major Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6438–6443
- [65] Xiaopeng et al, Journal of Materials Processing Technology 182 (2007) 134–138
- [66] P.B. Mirkarimi, et al, Mater. Sci. Eng. R21 (2) (1997) 47.
- [67] P.B. Mirkarimi, et al, J. Mater. Res. 9 (1994) 2925.
- [68] R. Freudenstein, et al, Mater. Sci. For. 287y88 (1998) 259.
- [69] . P.B. Mirkarimi, et al. Appl. Phys. 82 (1997) 1617
- [70] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [71] W.S. Roman Journal of Physics: Conference Series **167** (2009) 012004