

# Estudio comparativo de monocapas de Al-N y Cr-N como recubrimientos duros sobre acero Aisi D3

G. CABRERA, F. TORRES, J. C. CAICEDO

Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

C. AMAYA

Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-Astin Sena, Cali, Colombia.

N. A. DE SÁNCHEZ

Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales - GCIM, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia.

A. MENDOZA

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

P. PRIETO

Centro de Excelencia en Nuevos Materiales - CENM, calle 13 No. 100-00, edificio 320, espacio 1026, Cali, Colombia.

Artículo recibido: 06/10/2008  
Evaluación: 10/10/2008  
Aprobado: 24/10/2008

## Resumen

Se depositaron recubrimientos de nitruro de aluminio (AlN) y nitruro de cromo, sobre sustratos de silicio (100) y de acero Aisi D3, mediante un sistema multiblanco magnetron *sputtering* con r.f. (13,56 MHz), a partir de un blanco de Al y Cr de alta pureza (99,99%) en una atmósfera compuesta de Ar/N<sub>2</sub>. Con el fin de estudiar de manera comparativa sus propiedades tribológicas, las muestras se sometieron a estudios de composición química, estructural y de respuesta tribológica. Se analizaron la cristalinidad y la composición química mediante difracción de rayos X (XRD), observando una orientación preferencial para AlN correspondiente a la dirección (002). De los análisis por FTIR se encontraron modos activos alrededor de 680 cm<sup>-1</sup> asociados a los enlaces Al-N y modos activos alrededor de 550 cm<sup>-1</sup> asociados a los enlaces Cr-N. Se observaron recubrimientos de AlN y CrN. Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudiaron la morfología y la textura; de los resultados de AFM, se analizó el tamaño de grano con valores de 74 ± 4 nm para el AlN y 56 ± 4 nm para el CrN. En este estudio tribológico se realizaron pruebas de *pin on disk* y rayado, donde se encontró que el coeficiente de fricción para la película de CrN fue 1,2 veces menor que el de la película de AlN, y la carga crítica para el CrN fue de 1,5 veces mayor que para el AlN; las huellas de rayado se observaron por microscopía óptica, revelando las diferencias existentes entre los dos recubrimientos, lo cual confirma la diferencia físico-mecánica de

estos dos recubrimientos, que es relevante cuando se aplican en dispositivos industriales de uso mecánico-tribológico, como los moldes de inyección de polímero.

**Palabras claves:** nitruro de aluminio, nitruro de cromo, magnetron *sputtering* reactivo, propiedades tribológicas.

## Abstract

Aluminum (AlN) and chromium nitride (CrN) thin films were deposited on silicon (100) and steel substrate Aisi D3 by magnetron sputtering by using a r.f. (13,56 MHz) multi-target system, from Al and Cr high purity (99,99%) targets in an Ar/N<sub>2</sub> atmosphere, with the purpose to study the micro structural, crystallographic arrangement and the tribological response. The cristalinity and the chemical composition were analyzed; by XRD that determined the preferential orientation (100) direction for AlN and the (111) direction for CrN. FTIR analysis showed the active modes around 680 cm<sup>-1</sup> associated to the active Al-N bonds and 550 cm<sup>-1</sup> associated to the active Cr-N bonds. Atomic Force Microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were use to study the morphology and texture; AFM results reveals grain sizes with values of 74 ± 4 nm for the AlN coating and 56 ± 4 nm for the CrN coating. Tribological study was made by using pin on disk and scratch tests, where it was founded that the friction coefficient for

the CrN coating was 1.2 times less than the AlN coating, and the critic load for the CrN was 1.5 times higher than the AlN coating; the scratch paths were observed by optical microscopy revealing the differences existents between both coatings, which confirms the mechanical difference between this two systems. These type of coatings showed excellent characteristics for mechanical and tribological applications, like in molds for polymer injection.

**Keywords:** aluminum nitride, chromium nitride, reactive magnetron sputtering, tribological properties.

## INTRODUCCIÓN

Situaciones en las cuales hay superficies en contacto y movimiento relativo presentan efectos de fricción, desgaste y lubricación. A nivel industrial, estos efectos se evidencian en procesos de corte, engranajes, válvulas, rodamientos, conducción corrosiva de gases, etc. La mayoría de estas aplicaciones se asisten actualmente por aceros endurecidos con recubrimientos duros. En particular, los recubrimientos de nitruro de titanio fueron de los primeros materiales empleados sobre las herramientas de aplicación tribológica. El continuo desarrollo de nuevos materiales para recubrimientos ha conducido al mejoramiento de las propiedades mecánicas y a la prolongación de la vida útil de las herramientas. Entre los recubrimientos prometedores como alternativa para el recubrimiento de aceros están los nitruros base cromo, como el  $\text{Cr}_2\text{N}$  y el CrN, los cuales se emplean en la actualidad sobre herramientas de aplicación mecánica [1]. Muchas técnicas se han utilizado para la deposición de recubrimientos de CrN, entre ellas por deposición en fase de vapor reactiva. Entre las principales características de películas depositadas por esta técnica, el CrN se puede mencionar que posee buena dureza, alta tenacidad y un coeficiente de fricción comparable con el TiN (cuando está en contacto con acero). Por otro lado, la alta estabilidad química y térmica de este material, así como una temperatura de oxidación alrededor de 700 °C, hacen que este material sea apropiado para aplicaciones de trabajo en caliente [2]. Por otra parte, se ha despertado interés por los recubrimientos de nitruro de aluminio (AlN) debido a propiedades como estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, dureza alrededor de 20 GPa, conductividad térmica de  $320 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  y temperatura de fusión alrededor de 3.000 °C. Debido a las propiedades del AlN, este material se utiliza en capas aislantes, además de recubrimientos duros y anticorrosivos [3]. En

este trabajo se evaluaron propiedades físicas y químicas de monocapas de AlN y CrN depositadas sobre sustratos de acero Aisi D3, y se identificó cuáles poseen mejores características para emplearlos como recubrimientos duros de herramientas y dispositivos industriales fabricados en este acero.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se fabricaron los recubrimientos de CrN y AlN sobre sustratos de silicio (100) y acero Aisi D3 utilizando la técnica magnetron *sputtering* reactivo en la planta piloto del CDT Astin (Sena, regional Valle). El sistema empleó una fuente r.f. (13.56 MHz), blancos de Cr y Al de 10 cm de diámetro y pureza del 99,9%. La deposición se realizó a una potencia r.f. de 350 W sobre el blanco de Cr y 400 W sobre el blanco de Al para generar CrN y AlN, respectivamente, un voltaje bias de -50 V, temperatura del sustrato de 250 °C y una relación de gases  $\text{Ar}/\text{N}_2$  (92%/8%) a una presión de  $2 \times 10^{-3}$  mbar para ambos recubrimientos. Para reducir posibles contaminaciones de las muestras se realizó un proceso estándar de limpieza de la cámara a una presión base de  $1,4 \times 10^{-6}$  mbar por medio de una bomba turbomolecular, y los sustratos de acero se sometieron a un proceso de pulido al espejo y limpieza de *presputtering*. La deposición de los recubrimientos se hizo de manera simultánea sobre un sustrato de silicio y uno de acero, los cuales se utilizaron en los diferentes procesos de caracterización que se mencionan a continuación: difracción de rayos X (XRD) para realizar un análisis estructural de los recubrimientos, con un difractómetro Panalytical X'Pert PRO con radiación de  $\text{Cu K}_\alpha$  a temperatura ambiente en el modo de haz rasante; Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para analizar el tipo de enlaces presentes, la cual se realizó en un espectrómetro Shimatzu 8000 ( $600 - 3.500 \text{ cm}^{-1}$ ), con fuente cerámica tipo Nerst.

Una vez confirmada la deposición del material en las fases requeridas (CrN y AlN), se procedió a realizar un estudio morfológico del material. Este análisis incluyó la evaluación del tamaño de grano y rugosidad, y características de homogeneidad superficial. Las primeras se realizaron con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Asylum Research MFP-3D<sup>®</sup>, mientras que las características superficiales se determinaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Phenom

FEI) equipado con una luz óptica con un rango de magnificación de 525-24.00X y un detector de alta sensibilidad (multimodo) para electrones retrodispersados.

Finalmente, se hicieron pruebas mecánicas con un tribómetro Microtest, *MT 4001 - 98*, usando como patrón deslizante una bola de acero 100 Cr6 de 6 mm de diámetro y una carga aplicada de 0,5 N con longitud total de recorrido de 1.000 m; y de adherencia de las capas por aplicación de pruebas de rayado (*Scratch Test*) en un equipo de *Scratch Test* Microtest *MTR2* con la asistencia de un microscopio óptico Olympus *PME-3* para analizar los tipos de fallas de adherencia a una longitud de rayado de 6 mm y una carga máxima de 90 N.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades de cada una de las películas se evalúan a través de diferentes técnicas, cuyo resultado y análisis se presenta a continuación:

### Análisis de XRD

La estructura cristalográfica de la película de AlN se obtuvo por difracción de rayos X en el modo de haz rasante. En la figura 1a se muestra el difractograma conseguido para un recubrimiento depositado sobre silicio (100). Aquí se pueden observar orientaciones preferenciales para el AlN correspondientes a reflexiones de los picos de Bragg de los planos (100) con un

alto grado de cristalinidad en  $2\theta=33,185^\circ$ ; otras reflexiones de baja intensidad para el AlN se han presentado para los planos (002) en  $2\theta=35,5^\circ$  y (101) en  $2\theta=35,5^\circ$ , asociados a la fase hexagonal tipo (*w-AlN*). Dado que el difractograma se ha obtenido con la técnica de haz rasante, y que a las condiciones de crecimiento, los picos (100) y (002) pueden tener igual intensidad, concluimos que la dirección privilegiada de crecimiento es la (002) por ser reducida en este diagrama. Adicionalmente se observan algunos picos correspondientes al  $Al_2O_3$  en el plano (006) a  $2\theta=40,53^\circ$  y (113) a  $2\theta=24,81^\circ$  y  $2\theta=52,05^\circ$ . La presencia de  $Al_2O_3$  es asociada al oxígeno residual en la cámara de vacío. También se observan picos correspondientes al Al (*buffer layer*) en la dirección (200) [4-6].

En la figura 1b se observa la estructura cristalográfica de la película de CrN obtenida por difracción de rayos X en el modo de haz rasante, difractograma obtenido para un recubrimiento depositado sobre silicio (100). Se observan orientaciones para el CrN correspondientes a reflexiones de los picos de Bragg en los planos (111) para  $2\theta=33,65^\circ$ , el cual presenta una alta cristalinidad debido a la intensidad del pico, mientras que el plano (200) para  $2\theta=42,85^\circ$  prácticamente no es observable, picos que están asociados a la fase fcc del CrN [7]. Lo anterior sugiere que la dirección (200) es la dirección preferencial de crecimiento en esta película. Como es de esperarse, para las presiones de trabajo está presente también la fase hexagonal del  $Cr_2N$ , del cual se observan los planos (111), (112) y (300) para  $2\theta=41,01^\circ$ ,  $2\theta=52,46^\circ$  y  $2\theta=66,85^\circ$ , respectivamente

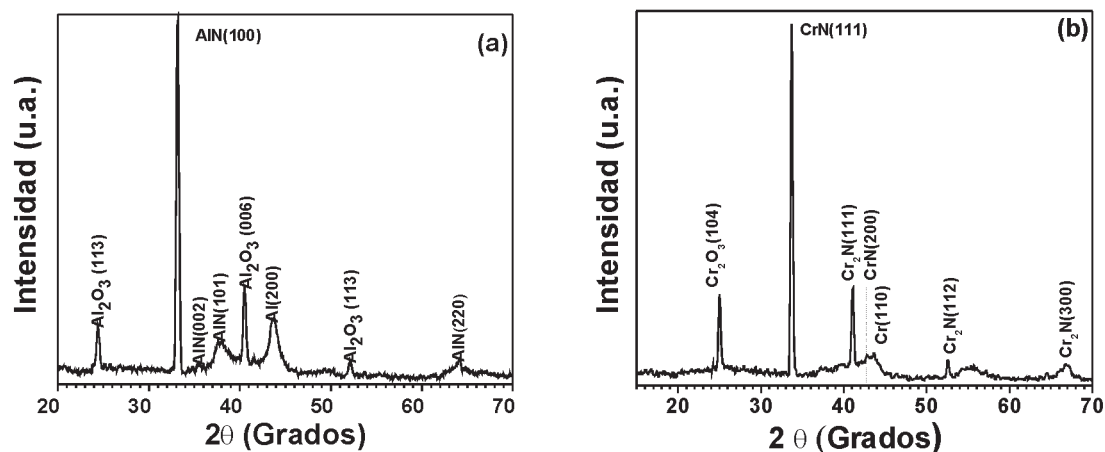


Figura 1. Patrón XRD obtenido para recubrimientos depositados con  $-50$  V sobre silicio (100) a) AlN y b) CrN.

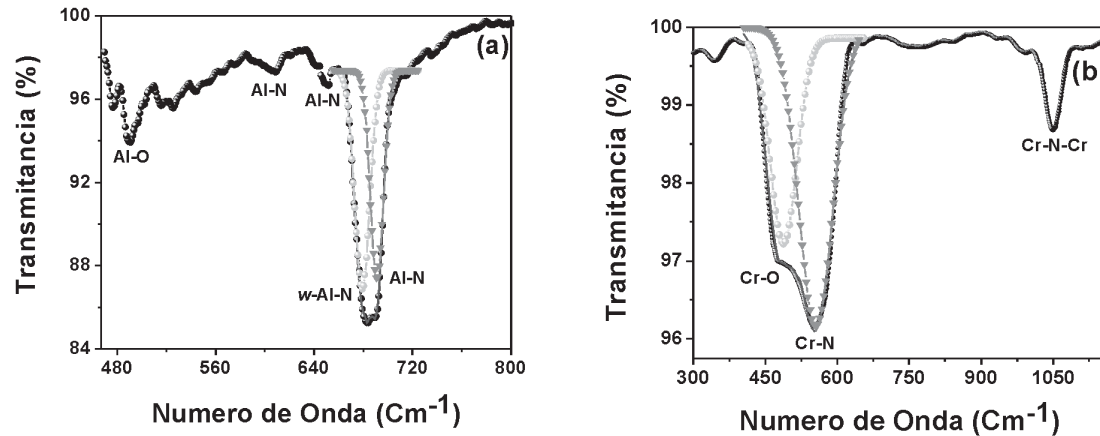


Figura 2. Espectro de FTIR obtenido para recubrimientos depositados con  $-50$  V sobre silicio (100), a) AlN y b) CrN.

[8]. Además, se observan algunos picos correspondientes a los planos (110) asociados al Cr (*buffer layer*) [7] y (104) para el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es un resultado del oxígeno residual en la cámara de vacío [9,10].

#### Análisis de FTIR

Para realizar el análisis de FTIR, el recubrimiento de AlN se depositó sobre un sustrato de Si (100). Los espectros de FTIR se tomaron en el modo de transmitancia. En la figura 2a se presenta un espectro en el rango de  $468$  a  $800$   $\text{cm}^{-1}$ ; después de las respectivas deconvoluciones se observan modos activos en el infrarrojo, principalmente una banda estrecha centrada en  $680$   $\text{cm}^{-1}$ , el cual se puede atribuir a la contribución del modo fonónico  $E_1(\text{TO})$  del w-AlN [11], así como también la presencia de cuatro bandas alrededor de  $485$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $520$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $615$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $655$   $\text{cm}^{-1}$  y  $691$   $\text{cm}^{-1}$ , asociados a los enlaces Al-O, característicos de un alargamiento simétrico (*stretching*) [12], Al-N de fases no estequiométricas ( $\text{Al}_x\text{N}_y$ ) [13], al modo fonónico  $A_1(\text{TO})$  del AlN hexagonal y al modo fonónico LO del AlN hexagonal [13, 14], respectivamente.

En la figura 2b se observa un espectro de FTIR para el recubrimiento de CrN, depositado sobre un sustrato de Si (100). Los espectros de FTIR se tomaron en el modo de transmitancia en el rango de  $300$  a  $1.150$   $\text{cm}^{-1}$ ; después de las respectivas deconvoluciones se observan modos activos en el infrarrojo, principalmente una banda estrecha centrada en  $550$   $\text{cm}^{-1}$ , el cual puede asociarse a los enlaces Cr-N; además aparece

una segunda banda intensa, centrada en  $450$ , correspondiente al enlace Cr-O proveniente de la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [15]. Finalmente, se observa una banda de baja intensidad centrada en  $1.050$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a los enlaces Cr-N-Cr. La formación de los óxidos de cromo puede corresponder a contaminación durante el proceso de formación de la película [16,17].

#### Perfilometría y análisis SEM

En la figura 4, partes a) y b), se muestran las gráficas de perfilometría realizada sobre los recubrimientos de AlN y CrN. De las medidas de espesor de los recubrimientos:  $1,8$   $\mu\text{m}$  y  $4,1$   $\mu\text{m}$  para el AlN y CrN, respectivamente, se observa una razón entre las tasas de deposición efectiva  $t_c$  de  $1:2,3$ , teniendo en cuenta que  $t_c$  es la diferencia entre el material que alcanza la superficie del sustrato y el material que se extrae nuevamente de la superficie. Por lo anterior, y dado que las condiciones a las cuales se han sometido los sustratos, en ambos casos, son iguales, se sugiere en este trabajo que la diferencia en las tasas de deposición se origina en la cantidad de material que alcanza el sustrato, o en otras palabras, en la cantidad de material que se remueve del blanco. En el caso del Cr, se observa entonces una mayor remoción de material del blanco que en el caso del Al.

En las imágenes SEM (figura 4) aparecen superficies altamente homogéneas a escala microscópica para los recubrimientos de AlN y CrN. Este aspecto es fundamental para el recubrimiento de herramientas de aplicación tribológica, dado que en la mayoría de los casos las fallas mecánicas se inician a esta escala.

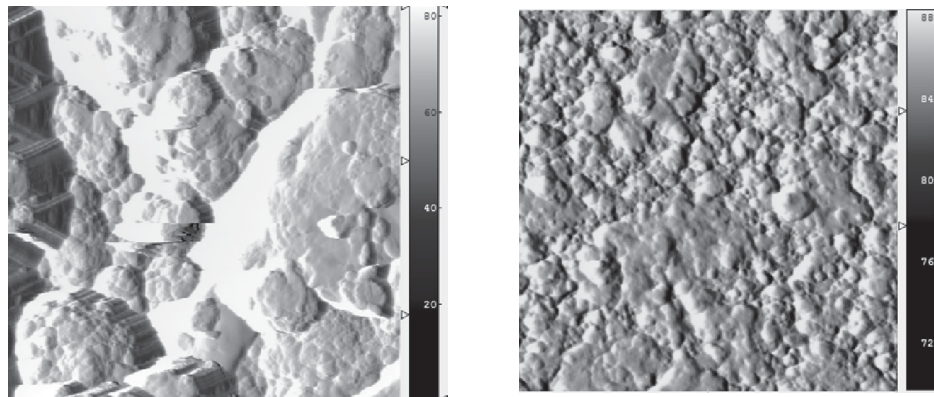


Figura 3. Imágenes de AFM ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) obtenidas para recubrimientos depositados sobre acero Aisi D3, a) AlN y b) CrN.

#### Análisis superficial a escala nanométrica

La superficie de los recubrimientos de AlN y CrN se observó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), con el fin de determinar las características morfológicas de los recubrimientos. El área analizada fue de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  y se empleó la técnica en modo no contacto. En la figura 3, partes a) y b), se muestra la superficie para los recubrimientos de AlN y CrN, depositados sobre acero Aisi D3. El tamaño del grano y la rugosidad se calculó mediante el *software* estadístico para imágenes (SPIP). Para el caso del tamaño de grano, la película de AlN presentó un valor de  $74 \pm 4\ \text{nm}$ , y la película de CrN registró un valor de  $39 \pm 2\ \text{nm}$ . Para el caso de la rugosidad la película de AlN exhibió un valor de  $56 \pm 4\ \text{nm}$  y la película de CrN presentó un valor de  $39 \pm 2\ \text{nm}$ . De lo anterior podemos observar

que la superficie de la película de CrN muestra una superficie más regular respecto a la película de AlN, lo cual se refleja en los valores del tamaño de grano y rugosidad.

#### Análisis de fricción

El comportamiento tribológico de los recubrimientos de AlN y CrN se evaluó mediante el ensayo de *pin-on-disc*. En la figura 5 se muestra el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los recubrimientos depositados sobre acero Aisi D3. Se puede observar en los dos casos un comportamiento típico al comienzo del recorrido. Esta etapa, conocida como etapa de asentamiento [18], está presente en distancias de recorrido entre 0 y 100 m. Dado que las dos

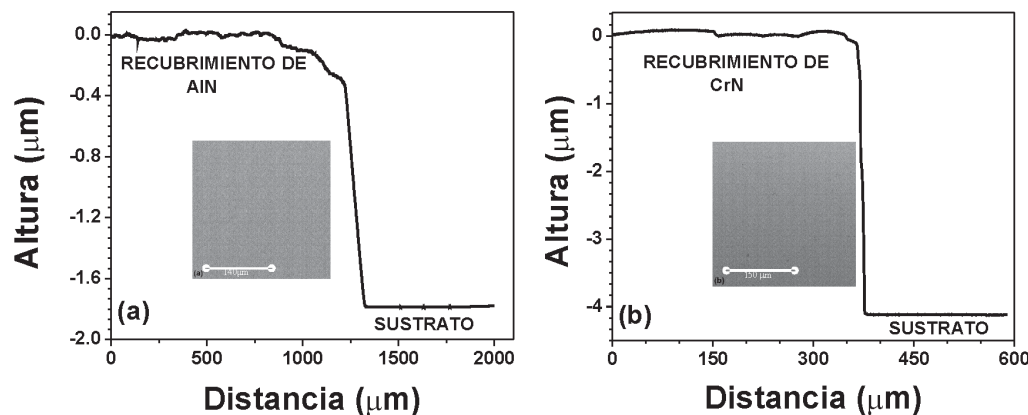


Figura 4. Curvas de perfilometría y SEM obtenidas para recubrimientos depositados con  $-50\text{V}$  sobre silicio (100), a) AlN y b) CrN.

superficies están sujetas a la fricción de deslizamiento y desgaste, se puede esperar que la composición química superficial se modifique a causa de las interacciones entre las superficies en contacto. Básicamente, estas interacciones llevan a la transferencia de material y, en consecuencia, a la formación de una capa conocida como capa de transferencia, la cual tiene efectos bien conocidos sobre la fricción y el desgaste [19]. En esta etapa el coeficiente de rozamiento se reduce y se hace constante, el área de contacto pierde rugosidad y la fricción tiende a disminuir, situándose en un régimen de estado estable. Como se ve a continuación, la capa de transferencia se hizo presente en los dos recubrimientos para distancias superiores a 100 m (figura 5). En este régimen se esperan efectos adicionales que generan mecanismos de desgaste abrasivos y adhesivos sobre el recubrimiento [20].

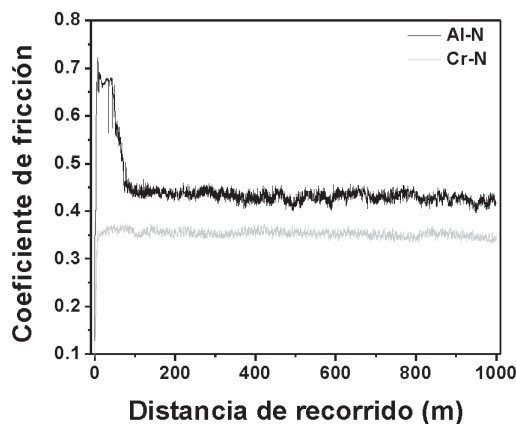


Figura 5. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para los recubrimientos de CrN y AlN.

Para la película de AlN, el coeficiente de fricción alcanzó un valor estable de 0,43 y el coeficiente de fricción para la película de CrN con un valor de 0,35, observando así un coeficiente de fricción menor para la película de CrN.

#### Análisis de rayado

La adherencia de los recubrimientos se estudió mediante la aplicación de una prueba de rayado o *Scratch Test*. En la figura 6 se muestran las curvas del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada (entre 0 N y 90

N) sobre los recubrimientos de AlN y CrN, y se identifican dos cargas críticas, sobre cada muestra. La primera correspondiente a la carga crítica en zona de daño cohesivo (Lc1) y la carga crítica correspondiente a la zona de la falla adhesiva (Lc2), donde la mayoría de la película se ha desprendido del sustrato. Una carga crítica Lc1 se observa alrededor de 15 N y 5 N para las películas de AlN y CrN, respectivamente. La carga crítica Lc2 se observa claramente en el caso de la película de AlN, con un valor de 25 N. En el caso del CrN se observa un deterioro de la película de manera continua, es decir, donde el incremento rápido del rozamiento no está presente. De la imagen es claro que a valores cercanos a 25 N, el recubrimiento de AlN se ha delaminado en un alto porcentaje, mientras que la superficie de CrN sufre un desgaste paulatino hasta una carga crítica de 28 N en la película de CrN, lo que indica que el CrN resiste mayores cargas antes que se presente la falla por delaminación. Se observa además que la carga crítica a la cual ocurre el fallo adhesivo de la película de AlN es menor que la presentada por la película de CrN, pudiéndose también identificar las primeras variaciones del coeficiente de fricción para ambos materiales. Esta variación corresponde a una deformación elástica de la película [21, 22].

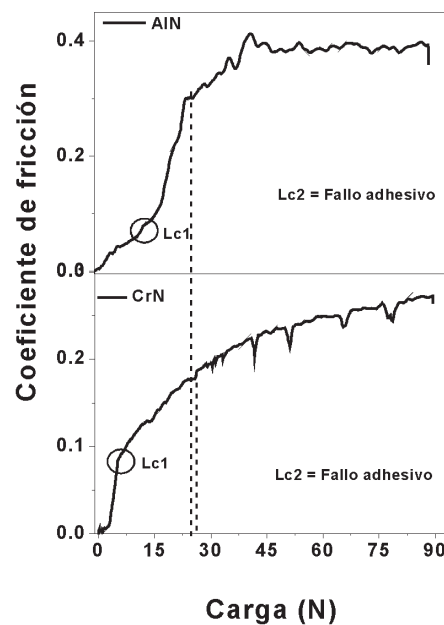
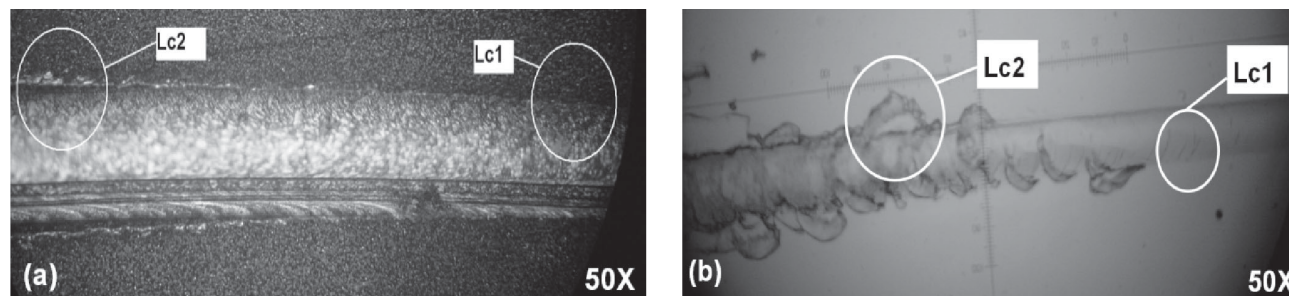


Figura 6. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para los recubrimientos de AlN y CrN.



**Figura 7.** Imágenes de microscopía óptica donde se muestran el daño cohesivo (Lc1) y el daño adhesivo (Lc2) para recubrimientos depositados sobre acero Aisi D3, a) AlN, b) CrN.

A partir de las imágenes de microscopía óptica, se realizó una valoración cualitativa de la huella de rayado en los recubrimientos de AlN y CrN (figura 7, partes a y b). En ese sentido se analizó la huella dejada por el indentador del *scratch test*. El análisis de las huellas de rayado para los recubrimientos permite estimar en forma cualitativa el daño del recubrimiento en la zona de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) y, a su vez, determinar cuantitativamente la carga máxima que soporta el recubrimiento antes de delaminarse por completo del sustrato [23].

## CONCLUSIONES

Se depositaron recubrimientos duros tipo monocapas de Al-N y Cr-N sobre sustratos de silicio y acero Aisi D3, lográndose determinar mediante XRD la fase hexagonal w-AlN, y de la fase cúbica del CrN y mediante FTIR los enlaces característicos en estos dos materiales.

Se estableció que el coeficiente de fricción disminuyó hasta en un 19% para la película de CrN comparada con la película de AlN, debido a la alta rugosidad mostrada por el recubrimiento de AlN respecto de la mostrada por el recubrimiento de CrN según los resultados de AFM. Una mayor rugosidad permite generar mayor cantidad de partículas en la etapa de asentamiento de la prueba de desgaste, aumentando así el coeficiente de fricción.

En la tabla 1 se presentan algunos de los valores característicos obtenidos en este estudio.

Los valores de carga crítica en las zonas de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) se utilizaron como indicativo indirecto del grado de adherencia en ambos recubrimientos con el sustrato de acero Aisi D3. Los

**Tabla 1**  
Propiedades observadas en recubrimientos de CrN y AlN

Propiedades	CrN	AlN
Coefficiente de fricción	0,42	0,35
Estructura /Orientación privilegiada	Cúbica / 200	w-AlN / 002
Grosor de la película	4,1 $\mu\text{m}$	1,8 $\mu\text{m}$
Tamaño de grano	39 $\pm$ 4 nm	74 $\pm$ 4 nm
Rugosidad	39 $\pm$ 2 nm	56 $\pm$ 4 nm
Carga crítica - daño cohesivo (Lc1)	5	15
Carga crítica - adhesiva (Lc2)	28	25

resultados indicaron que la carga crítica para el CrN fue de 1,5 veces mayor que para el AlN, mostrando nuevamente su superioridad, como recubrimiento, frente al AlN. Esta conclusión se confirmó mediante el análisis de las huellas de desgaste por microscopía óptica. Los anteriores resultados demuestran que ambos tipos de recubrimiento son apropiados para aplicaciones industriales, como los moldes de inyección, ya que permiten incrementar la vida útil de aceros de uso industrial, como el acero Aisi D3, con los cuales se fabrica este tipo de elementos. En las condiciones de deposición utilizadas en nuestro estudio el recubrimiento más apto sería el CrN, debido al alto desempeño mecánico mostrado.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales - CENM, con el contrato RC-043-2005 suscrito con Colciencias.

## REFERENCIAS

- [1] Berg, Gunter et al. (1996). *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 184-191.
- [2] Hones, P. et al. (1998). *Thin Solid Films*, 332, 240-246.
- [3] M. Pakala & R.Y. Lin (1996). *Surface and Coatings Technology*, 81, 233-239.
- [4] Figueroa, U. et al. (2005). *Surface and Coatings Technology*, 200, 1768-1776.
- [5] Mohri, S. et al. (2008). *Diamond and Related Materials*, 17, 1796-1799.
- [6] Chu, A.K. et al. (2003). *Thin Solid Films*, 429, 1-4.
- [7] Han, Z. et al. (2003). *Surface and Coatings Technology*, 162, 189-193.
- [8] Wei, G. et al. (2001). *Thin Solid Films*, 398-399, 460-464.
- [9] Lu, F.-H. & Chen, H.-Y. (2001). *Thin Solid Films*, 398-399, 368-373.
- [10] Chen, H.-Y. & Lu, F.-H. (2006). *Thin Solid Films*, 515, 2179-2184.
- [11] Zhang, J.X. et al. (2005). *Surface and Coatings Technology*, 198, 68-73.
- [12] Antsiferov, V.N. et al. (2002). *Vibrational Spectroscopy*, 30, 169-173.
- [13] Li, L. et al. (2003). *Journal of Crystal Growth*, 258, 268-271.
- [14] Shukla, G. & Khare, A. (2008). *Applied Surface Science*, 255, 2057-2062.
- [15] Suzuki, T. et al. (2002). *Thin Solid Films*, 407, 118-121.
- [16] Brundle, C. Richard, Evans, Jr., Charles A. & Wilson-Butterworth-Heinemann, Shaun. *Encyclopedia of Materials Characterization*.
- [17] Marco, D.A. et al. (1998). *J. Mater. Chem.*, 8, 1875-1880.
- [18] Polcar, T. et al. (2007). *Surface and Coatings Technology*, 201, 5228-5235.
- [19] Rigney, D.A. (2000). *Wear*, 245, 1.
- [20] Archard, J.F. (1953). *Journal of Applied Physics*, 24, 981-988.
- [21] Lee, J.H. et al. (2000). *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 220-226.
- [22] Figueroa, U. et al. (2005). *Surface and Coatings Technology*, 200, 1768-1776.
- [23] Aldrich-Smith, G. et al. (2005). *Surface and Coating Technology*, 197, 336-344.