

Estudio de las propiedades estructurales y morfológicas en bicapas DLC/BN depositadas por PLD

W. S. Román⁽¹⁾, H. Riascos⁽¹⁾ y A. García-Castro⁽²⁾

(1) Grupo Plasma, Láser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda la Julita, A.A.097, Pereira –Colombia.

(2) Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Libramiento Norponiente #2000, Fracc. Real de Juriquilla. C.P. 76230, Querétaro, México

E-mail : hriascos@utp.edu.co

RESUMEN

Películas delgadas de carbón tipo diamante (DLC) y nitruro de boro, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio en forma de bicapas usando la técnica de deposición por láser pulsado. La deposición se realizó con un láser Nd:YAG de 1064 nm (en el infrarrojo), energía de 500mJ por pulso, 9ns de duración del pulso y tasa de repetición de 10 Hz. Usando blancos de nitruro de Boro (99.999%) y grafito pirolítico (99.99%) se crecieron bicapas de DLC/BN respectivamente. Las capas de DLC se crecieron en atmósfera de Argón, mientras que las de BN se crecieron en atmósfera de Nitrógeno. La presión del gas de trabajo se varió entre 1,33 Pa a 5,33 Pa. La fluencia del láser y la temperatura del sustrato se mantuvieron constantes a 2 J/cm² y 150 °C respectivamente. Para determinar la influencia de la presión del gas ambiente sobre las propiedades físicas y químicas, se caracterizaron las películas mediante difracción de rayos X en haz rasante (GIXRD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), la morfología de las películas se estudio mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), las propiedades mecánicas se analizaron mediante nanoindentación y el espesor fue en promedio de 2,5 µm, determinado con perfilometría.

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras clave: Depósito por láser pulsado, Nitruro de Boro, Carbono tipo Diamante, Microscopia de Barrido.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de nitruro de boro (BN) y de carbono tipo diamante (DLC), durante los últimos tiempos ha despertado un gran interés debido a su amplia gama de propiedades que presentan estos dos materiales. Debido a sus propiedades tribológicas (alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, alta dureza) las películas de DLC son muy utilizadas en aplicaciones ópticas, electrónicas, como recubrimientos duros en herramientas de corte [1,2]. Las desventajas de estas películas son su baja adherencia y su reacción química con los materiales ferrosos, lo que limita el rango de aplicación [3,4].

Mientras que el nitruro de boro no posee durezas tan elevadas como el DLC pero no reacciona químicamente con los materiales ferrosos. Por otro lado, el Nitruro de boro presenta un gran número de estructuras cristalinas, “o-BN (Ortorrómica), w-BN (Wursita), h-BN (Hexagonal), c-BN (Cúbica), t-BN (Tetraédrica)” y la fase amorfa a-BN [5], las que permiten que las películas de BN tengan una gran variedad de propiedades útiles en aplicaciones industriales, siendo las estructuras h-BN y c-BN de las más importantes en las aplicaciones industriales.

La estructura h-BN no presenta durezas elevadas (aproximadamente de 9 GPa) por lo que es utilizada como lubricante seco, en dispositivos de emisión de campo [6], en óptica por su transparencia en el infrarrojo, en aplicaciones como semiconductores para altas temperaturas [7] y es mucho más resistente a la oxidación que el grafito. La fase cúbica (c-BN) presenta excelentes propiedades tribológicas como son: bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste, alta dureza (50 GPa) [8], y es considerado el segundo material más duro después del diamante, siendo muy utilizado en la industria de recubrimientos duros para herramientas de corte, también posee una alta conductividad térmica, es resistente a la oxidación para temperaturas superiores a 1100 °C [9]. Las películas delgadas en la fase c-BN pueden ser dopadas para presentar características de películas semiconductoras tipo n ó p con aplicaciones en dispositivos electrónicos de altas temperaturas [10].

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto de la presión sobre las propiedades estructurales y morfológicas de las películas en forma de bicapas de DLC/BN, depositadas por la técnica Depósito por Láser Pulsado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de boro (BN) en forma de bicapas se realizó mediante ablación láser, usando un láser pulsado Nd:YAG, spectra physics serie INDI 30 con una longitud de onda de 1064 nm, una energía del pulso de 500 mJ, duración de pulso de 9 ns, y tasa de repetición de 10 Hz. Mediante una lente de vidrio, de distancia focal 24,5 cm, se enfoca el haz del láser sobre la superficie del blanco, en un ángulo de 45° respecto a la normal de la superficie del blanco. El blanco y el sustrato se encuentran enfrentados y a una distancia de 6,5 cm entre ellos. La figura 1, muestra el esquema del proceso de ablación láser, el cual se llevo a cabo en una cámara de vacío de acero inoxidable con varios puertos, la cual se evacua mediante una bomba de paletas y una bomba turbo-molecular con una velocidad de evacuación de 50 l/s. El depósito de las películas se realizó después de alcanzar una presión residual de 20×10^{-5} Pa. La presión del gas de trabajo se vario entre 1,33 Pa a 5,33 Pa, la fluencia del láser y la temperatura del sustrato se mantuvieron constantes a 2 J/cm^2 y 150 °C respectivamente [11].

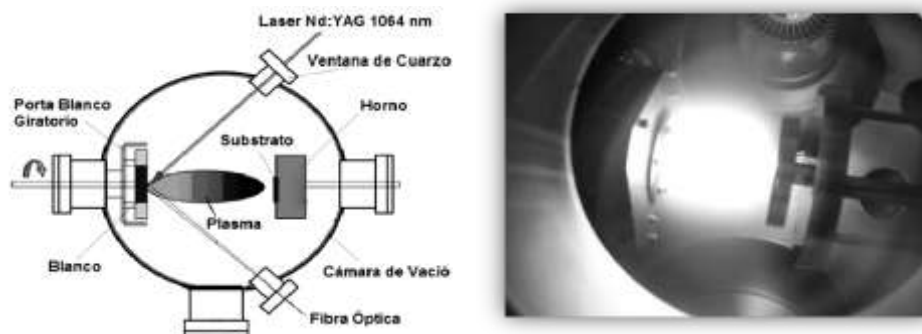


Figura 1. Esquema experimental y foto del sistema de Deposición por Láser Pulsado (PLD)

Para el estudio de las propiedades de las bicapas DLC/BN en función de la presión de gas ambiente, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización. La estructura cristalina se determinó usando Difractómetro Rigaku Dmax-2100 dotado de goniómetro vertical, con ánodo de cobalto ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) y filtro de Fe en el modo de haz rasante. El análisis de los enlaces para las películas fue realizado mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro spectrum GX, pelkin-elmer rango de ($400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. El estudio de la morfología, se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-35C y se midieron los espesores con un perfilómetro

Dektak 8000 de punta de diamante. Los análisis de las propiedades mecánicas fueron realizados por medio de la técnica de nanoindentación con carga variable, usando un nanoindentador Hysitron Ubi1 con una punta de diamante tipo Berkovich.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la variación de la presión del gas ambiente sobre las películas de DLC/BN, estas se crecieron a 3 diferentes valores de presión, 1,33 Pa, 2,67 Pa y 5,33 Pa, dejando constantes todos los demás parámetros de deposición. Por perfilometría se midió el espesor de las películas, obteniéndose un valor aproximado de 2,5 μm .

3.1. Análisis de Difracción de Rayos X

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de las bicapas (DLC/BN) obtenidas por la técnica deposición de láser pulsado (PLD). En el difractograma aparecen las reflexiones en los planos (002) y (102) correspondientes a la fase h-BN, con máximos de intensidad en 26.82°, 44.2° respectivamente [12,13]; los planos (220) y (200) asociados a la fase c-BN con sus intensidades respectivas en 31.14° y 55.11° [14,15] y los planos (111) y (220) asociados al diamante con intensidades en 44.7° y 76.42° respectivamente, como se observa en la figura 2b [16,17].

El tamaño promedio del cristalito de las películas se determinó con la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \varphi_{hkl}} \quad (1)$$

En la ecuación de Scherrer: K es la constante de Scherrer, λ la longitud de onda del difractómetro de rayos X, y β_{hkl} es la anchura del pico en la altura media expresada en radianes. El tamaño del cristalito disminuye desde 98 a 23 nm con el incremento de la presión del gas ambiente.

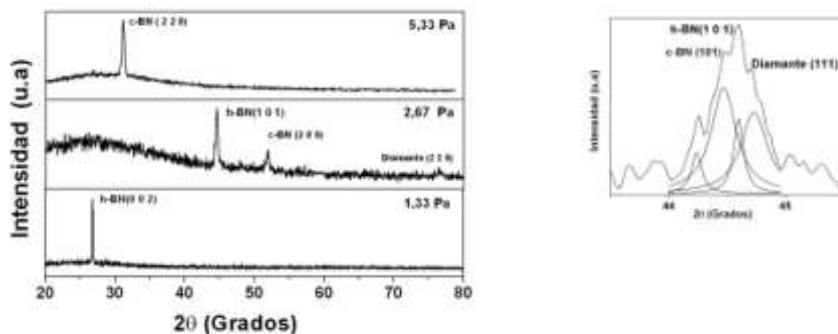


Figura 2. Difractograma para las bicapas de DLC/BN depositadas por ablación láser. El recuadro de la izquierda es la ampliación del pico h-BN (1 0 1) con la deconvolución en varias componentes.

La figura 2 muestra los difractogramas para las bicapas depositadas a 3 diferentes valores de presión del gas ambiente. A la presión de 1,33 Pa se observa reflexiones en un solo plano, que corresponde a la fase hexagonal del nitruro de boro (h-BN) [18]. A 2,33 Pa se observan la formación de las fases h-BN, c-BN y la fase cristalina del carbono (Diamante). A la presión de 5,33 Pa, en el difractograma se observa que la estructura de la bicapa es c-BN. Por otro lado, para los diferentes valores de presión del gas ambiente, el análisis de Difracción de Rayos X (DRX), se aprecia un ligero corrimiento en los picos y en sus respectivas intensidades.

En resumen, el análisis DRX muestra una gran influencia de la presión del gas ambiente en la formación de las estructuras de las bicapas DLC/BN.

3.2. Análisis de FTIR

Varios modos activos en el infrarrojo, asociados con la estructura de las películas, se revelan en los espectros FTIR de las bicapas DLC/BN depositadas sobre sustratos de vidrio a dos valores de presión, como se muestran en la figura 3. Los picos más relevantes están asociados con las vibraciones correspondientes a bandas de absorción de energía en los modos activos de doblamiento simétrico (bending), correspondientes a los enlaces (B-N-B) ubicados en 645cm^{-1} ; la banda correspondiente al modo simétrico (stretching) centrada en 800 cm^{-1} asociada al enlace B-N en su fase cristalina hexagonal (h-BN) [18,19]; la banda ubicada en 1100 cm^{-1} está relacionada con el modo stretching B-N en su fase cúbica [20], la banda ubicada en 982 cm^{-1} corresponde al nitruro de boro en la fase wurtsita (w-BN) [21]; en 1282 cm^{-1} se encuentra una banda asociada a una mezcla de hibridaciones sp^2/sp^3 de enlaces sencillos del carbono (C-C) [22], la banda alrededor de 1378 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} se asocia al enlace entre el carbono y el hidrogeno con hibridaciones sp^3 , teniendo en cuenta que la presencia de las bandas asociadas con los enlaces tetrahedrales CH_3 y CH en el espectro infrarrojo ponen en evidencia que se trata de películas de diamante de alta calidad estructural [22,23], para las bandas ubicadas en 2345 cm^{-1} asociadas al enlace entre el carbono y el oxigeno cuya presencia puede ser debido a la contaminación que sufre las muestras al ser extraídas de la cámara de vacío y su correspondiente caracterización.

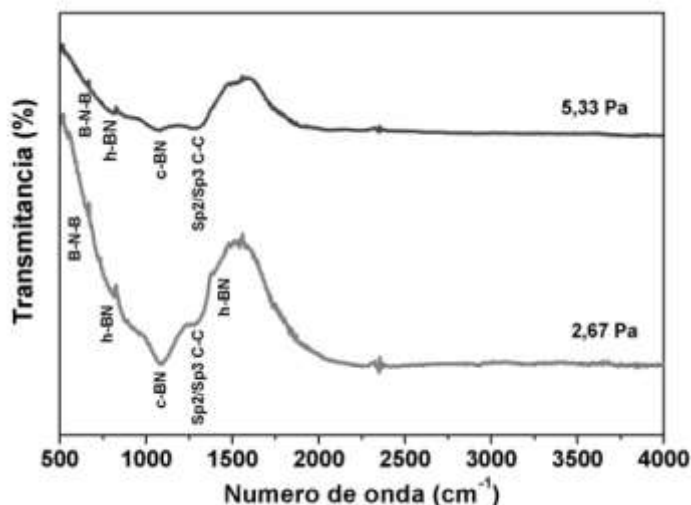


Figura 3. Espectro FTIR para las bicapas de DLC/BN depositadas por ablación láser, a dos diferentes presiones del gas ambiente y una fluencia del láser 2 J/cm^2 .

En la figura 4 se muestra el espectro infrarrojo para las películas crecidas a una presión de $2,67\text{ Pa}$, en el que se observa las bandas ubicadas 1100 cm^{-1} (c-BN), 982 cm^{-1} (w-BN), 645cm^{-1} (B-N-B) y las bandas del carbono ubicadas en 1278 cm^{-1} y 1387 cm^{-1} correspondientes a enlaces simple carbono-carbono(C-C) con hibridaciones sp^2/sp^3 y al (CH_3) , (CH) con hibridaciones sp^3 . La intensidad de estas bandas disminuye para una presión de $5,33\text{ Pa}$. Particularmente se observa que para la capa de DLC la banda asociada a $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ desaparece y la estructura de esta capa es amorfa, la cual influye en la estructura cristalina de la capa BN. Estos resultados confirman los obtenidos en el análisis previo de DRX.

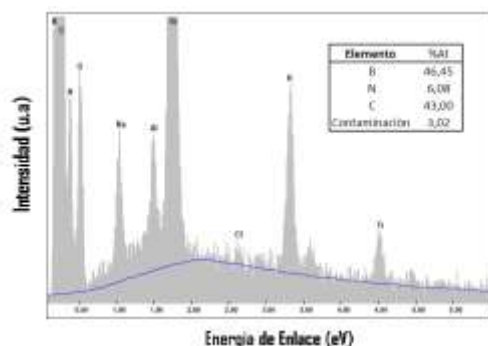


Figura 4. Composición química para una bicapa [DLC/BN] depositada a 2.67 Pa y 150 °C.

3.3. Análisis de EDX

En la figura 4 se muestra la composición química, obtenida por EDS, de la bicapa de DLC/BN, depositada a 2,67 Pa, 150 °C y $2\text{J}/\text{cm}^2$ sobre sustrato de vidrio, obteniéndose un 43,00 at. % de carbono, 46,45 at. % de boro y 6,08 at% de nitrógeno. Además, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno, aluminio, sodio, titanio, potasio, silicio con valores de 2,38 at.%, 0,12 at.%, 0,22 at%, 0,07 at%, 0,21at% y 1,46 at% respectivamente. Las cantidades de oxígeno, aluminio, sodio, titanio, potasio, silicio están asociadas a la atmósfera en el interior de la cámara, así como a la contaminación de la muestra durante su correspondiente caracterización.

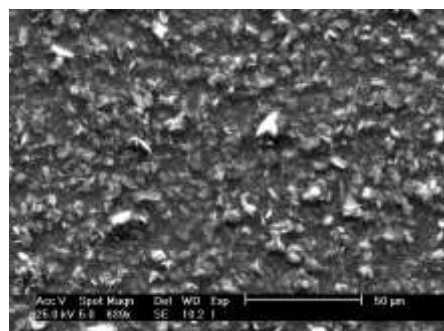
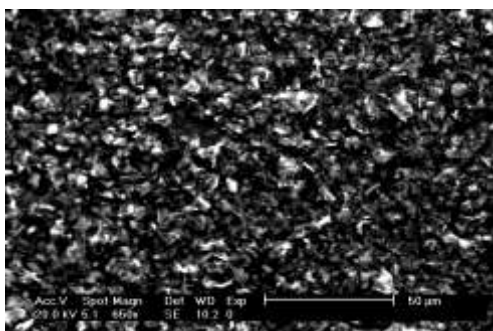


Figura 5 Micrografías SEM para las bicapas de DLC/BN depositadas por ablación láser

3.4. Análisis de SEM

En la figura 5a y 5b muestran las micrografías de las bicapas DLC/BN depositadas a 150 °C, $2\text{J}/\text{cm}^2$ y dos diferentes presiones 2,67 Pa y 5,33 Pa, respectivamente. Para una presión de 2,67 Pa podemos observar una superficie muy irregular con tamaños de granos de alrededor de algunos micrómetros, esto se puede explicar a través de dos factores, la energía con la cual llega el haz del láser a la superficie del blanco es muy alta arrancando macropartículas que generan irregularidades en la superficie de la película, y a los altos esfuerzos internos generados dentro de las muestras como consecuencia de la formación de la fase amorfa y las fases cristalinas hexagonal y cúbicas del nitruro de boro [24]. Para la presión de 5,33 Pa, la superficie de la muestra es menos rugosa, aunque se observan algunas aglomeraciones que causan la formación de grandes islas con los granos de pequeño tamaño generando a su vez una superficie poco uniforme. De lo anterior se infiere que dentro del material disminuye los esfuerzos internos y permitiendo una mejor difusión de las partículas dentro de la superficie de la película.

3.5. Análisis de Nanoindentación.

Las propiedades mecánicas de las bicapas DLC/BN depositadas a una presión de 5,33 Pa y a una temperatura de sustrato de 150 °C fueron analizadas a través de la técnica de nanoindentación. Para obtener valores de dureza confiables, sin que sea afectada por la dureza del sustrato [25], el máximo de la profundidad de penetración fue establecido por debajo del 10 % del espesor de la película (aproximadamente de 2,5µm). Las medidas de indentación se realizaron en diferentes partes de la superficie de la muestra para una mayor confiabilidad de la medida, la carga aplicada fue de 9 mN. La figura 6 muestra la curva de carga y descarga, con un ajuste de Oliver y Pharr [26], donde se calculó parámetros importantes de la bicapa tales como la resistencia a la deformación plástica, módulo de elasticidad reducido, la recuperación a la deformación y rigidez. La recuperación a la deformación fue determinada como está definida por Zheng et al [27].

$$R(\%) = \frac{h_{\max} - h_f}{h_{\max}} \times 100\% \quad (2)$$

Donde h_{\max} y h_f son el desplazamiento a la carga máxima y el desplazamiento residual. Encontramos que la resistencia a la deformación para las películas en forma de bicapas es del orden de 67 % para una profundidad de 121 nm. Se determinó el módulo de elasticidad reducido que fue del orden de 147 GPa. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos por trabajos previos [28]. A través de los análisis de dureza (H) y módulo de elasticidad reducido (E_r) podemos determinar la resistencia del material a la deformación plástica con la siguiente relación H/E_r , para las películas delgadas [DLC/BN], la resistencia a la deformación fue de 0,08, este resultado está muy cercano al valor de los materiales considerados convencionalmente duros los cuales poseen un valor aproximado de 0,1, la rigidez se determinó con la ecuación modificada de Sneddon [22].

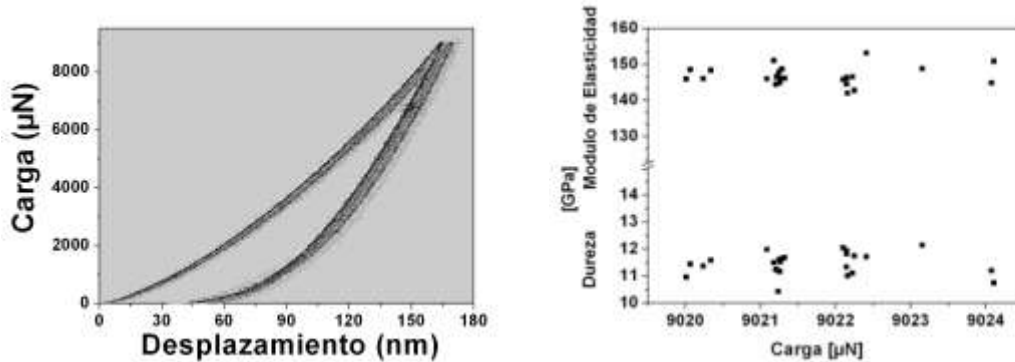


Figura 6. Grafica de Nanoindentación de carga y descarga donde el valor máximo de carga fue de 1000 µN para una bicapa [DLC/BN] depositada a 5.33 Pa y a 150°C.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

Donde A es el área de contacto del indentador bajo carga, la cual depende de su geometría y la profundidad de contacto. El módulo de elasticidad reducido (E_r) está definido por el módulo de Young y la razón de poisson del material y algunos parámetros del indentador. La rigidez fue de 147,200 µN/nm y la dureza del material fue de 12 GPa, esta medida pudo ser afectada por la alta rugosidad que presenta la bicapa [24]. En la figura 6b se observa el comportamiento del material cuando se le aplica la misma carga sobre diferentes partes de la superficie, mostrando que los

valores contienen una dispersión por lo que se puede afirmar que no hay ninguna influencia del sustrato sobre las propiedades mecánicas de las bicapas [DLC/BN].

4. CONCLUSIONES

En los análisis de difracción de rayos x se observó la estructura policristalina de las muestras con una dirección preferencial (0 0 2) y (1 0 2) de la película de nitruro de boro (h-BN), (2 2 0) y (2 0 0) correspondientes a c-BN y (2 0 0), (1 1 1) los cuales se asocian al diamante. Además se comprobó la formación de la estructura amorfa de la película delgada de DLC probablemente debido a la influencia del sustrato (Vidrio) que definitivamente influye en la microestructura de la película.

Las superficies de la bicapa crecidas a diferentes presiones son muy irregulares, poco uniformes, con granos de tamaños de algunos micrómetros, lo que indica que al interior de las bicapas hay grandes esfuerzos.

La deformación plástica para las bicapas DLC/BN es del orden de 0,08; valor que concuerda con los valores calculados para materiales convencionalmente duros. Se determinó el módulo de elasticidad reducido, 147 GPa, la rigidez del material de 147.200 $\mu\text{N}/\text{nm}$, la dureza alcanzó un valor de 12 Gpa y la recuperación del material fue de 67%.

REFERENCIAS

1. Ko-Wei Weng, Sheng Han, Ya-Chi Chen and Da-Yung Wang, "Characteristics of diamond-like carbon film deposited by filter arc deposition" *Journal of materials processing technology*, Vol 203 (2008) p. 117-120.
2. L. Balogh, S. Nauyoks, T.W. Zerda, C. Pantea, S. Stelmakh, B. Palosz and T. Ungàr, "Structure of diamond-silicon carbide nanocomposites as a function of sintering temperature at 8 GPa", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 487 (2008), p.180-188.
3. T. Utsumi, Y. Oka, E. Fujiwara and M. Yatsuzuka, "Effect of a hard supra-thick interlayer on adhesion of DLC film prepared with PBIID process", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. Vol. 257 (2007), p. 706-709.
4. X. He, W. Li and H. Li, "Enhancement of tribological properties by dynamic mixing of diamond-like carbon/Mo films on steel", *Mater. Sci. Eng.* Vol. 31 (1995), p 269-274.
5. P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty and D. L. Medlin, "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis", *Materials Science and Engineering*, Vol. 21 (1997), p. 47-100.
6. Tadao Yuki, Shuichi Umeda and Takashi Sugino, "Electrical and optical characteristics of boron carbon nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition". *Diamond and Related Materials* Vol. 13 (2004), p. 1130-1134.
7. K. Noret, H.S. Yang and T. Yoshida, "Electrical characterization of p-type cubic boron nitride/n-type silicon heterojunction diodes", *Diamond & Related Materials*, Vol. 14 (2005), p. 1297-1301.
8. Hans Oechsner, "Growth conditions of the cubic phase cBN in boron nitride films", *Thin Solid Films*, Vol. 515 (2006), p. 33-38.
9. L. Vel, G. Demazeau and J. Etoumeau, "Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications", *Mater. Sci. Engin.* Vol. 10 (1991), 149-164.
10. Noor Mohammad, "Electrical characteristics of thin film cubic boron nitride", *Solid-State Electronics*. Vol. 46 (2002), p. 203-222.
11. W.S. Román, H. Riascos, J.C. Caicedo, R. Ospina and L. Tirado-Mejía. "Nanostructures based in boro nitride thin films deposited by pld onto Si/Si₃N₄/DLC substrate". *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 167 (2009), p. 012004.

12. Haruyuki Yasui, Kaoru Awazu, Noriaki Ikenaga and Noriyuki Sakudo, "Synthesis and characterization of BN thin films prepared by plasma MOCVD with organoboron precursors" *Vacuum* 83 (2009), p. 582-584.
13. W.S. Román, H. Riascos, J.C. Caicedo, L. Tirado-Mejía and R. Ospina, "Efecto de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades de las bicapas DLC/BN obtenidas por deposición de láser pulsado (PLD)". *Revista Latino america de Metalurgia Materiales*. 2009, S1(4) p. 1527-1530.
14. C.Y. Zhang, X.L. Zhong, J.B. Wang and G.W. Yang. "Room-temperature growth of cubic nitride boron film by RF plasma enhanced pulsed laser deposition". *Chemical Physics Letters*. Vol. 370 (2003), p. 522-527.
15. J. Zhang, Q. Cui, X. Li, Z. He, W. Li, Y. Ma, Q. Guan, W. Gao and G. Zou, "Plasma induced sp^2 to sp^3 transition in boron nitride", *Chemical Physics Letters*. Vol. 399 (2004), p. 451-455.
16. X.M. Meng, W.Z. Tang, L.F. Hei, C.M. Li, S.J. Askari, G.C. Chen and F.X. Lu. "Application of CVD nanocrystalline diamond films to cemented carbide drills". *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 26 (2008), p. 485-490.
17. P.Y. Lim, F.Y. Lin, H.C. Shih, V.G. Ralchenko, V.P. Varnin, Yu.V. Pleskov, S.F. Hsu, S.S. Chou and P.L. Hsu. "Improved stability of titanium based boron-doped chemical vapor deposited diamond thin-film electrode by modifying titanium substrate surface". *Thin Solid Films*. Vol. 516 (2008), p. 6125-6132.
18. T. Goto and T. Hirai. "Study of amorphous CVD Si₃N₄-BN composites". *J. Mater. Sci. Lett*. Vol. 7 (1988), p. 548-550.
19. F.H. Lin, C.K. Hsu, T.P. Tang, P.L. Kang and F.F. Yang. "Thermal-heating CVD synthesis of BN nanotubes from trimethyl borate and nitrogen gas". *Mater Chem and Phys*. Vol. 107 (2008), p. 115-121.
20. X. Haoa, M. Yub, D. Cui, X. Xu, Q. Wang and M. Jiang. "The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 241 (2002), p. 124-128.
21. T.A. Friedmann, K.F. McCarty, E.J. Klaus, J.C. Barbour, W.M. Clift, H.A. Johnsen, D.L. Medlin, M.J. Mills and D.K. Ottesen, "Pulsed laser deposition of BN onto silicon (100) substrates at 600 °C". *Thin Solid Films*, Vol. 237 (1993), p. 48-56.
22. J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering*, Vol. 37, 4 (2003), p. 129-281.
23. B. Dishler, "Proceedings of EMRS Symposium", *Editions de Physique*, Vol. 17 (1987), p. 189-193.
24. R. Teghil, V. Marotta and T.M. Di Palma, "Laser ablation and deposition of boron nitride in a vacuum and in the presence of N, and NH", *Surface and Coatings Technology IOO*, Vol. 101. (1998), p.433-436.
25. P.B. Mirkarimi, "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis". *Materials science and Engineering*. Vol. 21, 2 (1997), p. 47 -100.
26. W. Oliver and G.M. Pharr, "Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". *J. Mater. Res*. Vol. 7(6) (1992), p 1564-1580.
27. W.T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K.Z. Xing, E. Broitman, W.R. Salaneck, J.E. Greene and J.-E. Sundgren, "Reactive magnetron sputter deposited CN_x: Effects of N₂ pressure and growth temperature on film composition, bonding, and microstructure", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol 14 (5) (1996), p. 2696-2701.
28. I.N. Sneddon, "The distribution of surface stress necessary to produce a penny-shaped crack of prescribed shape", *J. Eng. Sci*. Vol.7 (1969), p. 863-873.