

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL PLASMA GENERADO EN EL CRECIMIENTO DE PELICULAS DE WCN POR LA TECNICA DE ARCO PULSADO

L.C. Agudelo-Morimitsu^(1,3), E. Restrepo-Parra⁽²⁾, R. Ospina-Ospina⁽¹⁾, P.J. Arango⁽¹⁾,
J. M. Velez-Restrepo⁽³⁾.

(1) Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales, COLOMBIA.

(2) PCM Computational Applications, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales,
COLOMBIA.

(3) Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín,
COLOMBIA.

E-mail: lxtina@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se propone el estudio y análisis de los parámetros característicos del plasma generado en la producción de recubrimientos de WCN por la técnica de arco pulsado repetitivo, empleando un blanco de Carburo de Tungsteno (WC) y una mezcla de argón nitrógeno como gas de llenado. En la cámara están ubicados dos electrodos enfrentados, uno de ellos está formado por el cátodo con blanco de WC (6N) y el otro es el ánodo con sustratos de acero inoxidable 304. El estudio se realizó variando el número de pulsos en 1, 2, 3 y 4. Los recubrimientos de WCN fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD) para identificar las fases presentes en el sistema. La descarga es caracterizada experimentalmente por medio de la técnica de Espectroscopia Óptica de Emisión (OES). Los resultados se analizan con el fin de obtener información sobre las reacciones de las especies en el plasma, la temperatura electrónica y la densidad de electrones.

Palabras clave: Recubrimientos, OES, XRD, WCN.

ABSTRACT

In this work, a study and analysis of the plasma characteristic parameters generated in the WCN coatings production by means of the repetitive pulsed arc technique employed a target of Tungsten Carbide (WC) and a mixture of argon and nitrogen as a filled gas. Into the chamber, two opposite electrodes are placed, one with the target of WC (6N) and the other is formed by the substrates of 304 stainless steel. This study was carried out varying the number of pulses in 1, 2, 3 and 4. The WCN were characterized by the XRD Diffraction technique in order to identify the phases present in this system. The discharge was characterized experimentally by the Optical Spectroscopy Emission (OES) technique. Results were analyzed in order to obtain information about the reactions in the plasma, electron temperature and density.

Keywords: Coatings, OES, XRD WCN.

Tópico 5: Materiales Compuestos

1. INTRODUCCIÓN

Los carburos y nitruros de metales de transición tienen potenciales aplicaciones como materiales resistentes a la corrosión, barreras en electrodos semiconductores así como recubrimientos duros [1, 2]. Esto se debe a que estos materiales presentan una combinación de excelentes propiedades

mecánicas (dureza y módulo de Young) alto punto de fusión, buena estabilidad química y alta conductividad [3, 4]. Durante las últimas décadas, las películas delgadas de WCN (carbonitruro de tungsteno) se han empleado en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas. Las excelentes propiedades mecánicas acopladas con su característica químicamente inerte y buenas propiedades de barrera de difusión hacen que las películas delgadas de WCN sean apropiadas como recubrimientos protectores y barreras de difusión en dispositivos microelectrónicos [5, 6]. Hasta ahora la técnica más empleada para producir recubrimientos de WCN ha sido la técnica de deposición física de vapor [7-9]. Sin embargo, no existen muchos reportes a cerca del empleo de técnicas de deposición física en fase vapor (PVD) en la producción de estos materiales, excepto algunos reportes sobre producción de WCN empleando la técnica de deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés atomic layer deposition) [10, 11]. El problema de emplear técnicas PVD se debe no solo a la dificultad de evaporar cátodos altamente refractarios como WC y WN sino también en obtener reacciones químicas con gases como nitrógeno y acetileno. Por lo tanto, es necesario emplear técnicas energéticas tales como deposición por laser pulsado (PLD por sus siglas en inglés pulsed laser deposition) y arcos en vacío. En los arcos en vacío, una descarga de alta corriente se genera por electrones conductores inmersos en vacío o en una cámara de muy baja presión. El cátodo genera un chorro de plasma metálico intenso que contienen iones con energía cinética con un rango entre 20 y 100 eV, en presencia de un gas reactivo tal como nitrógeno, acetileno u oxígeno. De esta manera se pueden producir óxidos, nitruros o carburos [12-14]. Sin embargo, no existen reportes sobre recubrimientos de WCN producidos por técnicas de arco.

Por otro lado, también es interesante estudiar el comportamiento del plasma y las reacciones químicas presentes durante el crecimiento, tratando de conocer las reacciones químicas generadas en el proceso de formación de las películas de WCN. Debido a que la técnica de espectroscopia óptica de emisión (OES). Esta es una técnica no invasiva empleada en la caracterización de especies presentes en la fase gaseosa, que poseen líneas y bandas con posiciones y formas características [15-18]. Los espectros de emisión contienen una gran cantidad de información que es relativamente fácil de obtener [19]. Debido a la necesidad de estudiar el comportamiento del plasma y la falta de reportes a cerca de las características del plasma en recubrimientos de WCN, estamos interesados en llevar a cabo la caracterización del plasma por medio de OES.

El objetivo de este trabajo es producir recubrimientos de WC_xN_y empleando la técnica de arco pulsado repetitivo en vacío, estudiando su estructura cristalina y morfología. Además, la espectroscopia óptica de emisión (OES) es empleada para determinar las características del plasma como composición elemental, temperatura y densidad electrónica. Además, de identificar algunas posibles reacciones químicas generadas en el plasma.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se depositaron recubrimientos de WCN empleando la técnica de arco pulsado repetitivo en vacío, dentro de una cámara de reacción fabricada de acero inoxidable. Dentro de la cámara se ubicaron dos electrodos enfrentados, el cátodo que contiene el blanco de carburo de tungsteno WC (6N) y el ánodo confirmado por los sustratos de acero inoxidable 304. Los sustratos fueron pulidos y limpiados empleando una cuba ultrasónica. Se diseñó una fuente de alta potencia para generar pulsos con diferentes tiempos activos y pasivos, con el fin de producir descargas eléctricas entre los electrodos. El voltaje y la corriente de la descarga fueron 280 V y 100 A. el tiempo activo está limitado al mínimo valor necesario para el proceso de formación del arco, bajo ciertas condiciones de trabajo tales como: material del blanco, presión y gas de trabajo. El tiempo activo del arco puede tomar cualquier valor teórico, sin embargo, es necesario tomar en cuenta que el valor mínimo está sujeto al tiempo de extinción del arco bajo ciertas condiciones de trabajo (principalmente el material del blanco y el gas de trabajo). Inicialmente, la cámara de reacción fue evacuada hasta una presión

de 10^{-3} Pa. Luego las capas de WCN fueron depositadas sobre los sustratos variando el número de pulsos en una mezcla de argón y nitrógeno (1:1) a 300 Pa y 280 V entre los electrodos. Los tiempos activos y pasivos fueron 1s y 2s respectivamente. Los sustratos fueron calentados a una temperatura de 200 °C durante el proceso de deposición.

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (XRD) empleando un difractor Bruker AXS, modelo D8 Advance. Se empleó una fuente de rayos X de Cu $K\alpha$, con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y un monocromador secundario de grafito. Para la caracterización de las películas se empleó incidencia de haces rasantes. Los patrones de difracción se tomaron con un ángulo de incidencia de 2° y un rango de barrido 2θ entre 30° y 80° con un paso de 0.02° . Los espectros de emisión fueron tomados empleando un espectrómetro de emisión óptica de alta resolución HR4000 el cual incluye una rejilla de difracción HC1 de 1200 líneas/mm y una ranura de entrada de 20 μm . los espectros fueron capturados en un rango entre 100 y 1200 nm, con una resolución de 1 nm.

3. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

Para la determinación de las características del plasma tales como temperatura de excitación (T_{exc}), temperatura electrónica (T_e) y densidad electrónica (n_e) se emplean diferentes métodos espectroscópicos como se presenta a continuación:

3.1 Relación entre intensidades de líneas de igual grado de ionización:

La intensidad de una línea espectral está dada por la expresión $I_{21} = N_2 A_{21} h \nu_{21}$ [20], siendo N_2 densidad de partículas que se encuentran en el estado 2, A_{21} el coeficiente de Einstein, h la constante de Planck, ν_{21} la frecuencia de la línea $\nu_{21} = hc/\lambda_{21}$ debida a la transición entre los niveles 2 y 1, c la velocidad de la luz y λ_{21} la longitud de onda de la transición. La densidad de partículas del estado 2 se puede escribir como:

$$N_2 = N \frac{g_2}{U(T)} e^{-E_2/kT_{exc}} \quad (1)$$

N es el número total de partículas, g_2 y E_2 son el peso estadístico y la energía del nivel 2 respectivamente, k es la constante de Boltzmann, T_{exc} es la temperatura promedio de los electrones en el estado de energía 2, también denominada temperatura de excitación y $U(T) = U$ es la función de partición. Se tiene entonces que la intensidad está dada por:

$$I_{21} = \frac{Nhc}{U} \frac{g_2 A_{21}}{\lambda_{21}} e^{-E_2/kT_{exc}} \quad (2)$$

N , h , c y U son los mismos para todas las líneas atómicas de cada especie del espectro. Realizando algunas operaciones algebraicas y tomando $K_1 = Ln \frac{I_{21} \lambda_{21}}{Nhc}$ se tiene la expresión

$$Ln \left(\frac{I_{21} \lambda_{21}}{g_2 A_{21}} \right) + K_2 = - \frac{E_2}{kT_{exc}} \quad (3)$$

Si se realiza la gráfica de $y=mx$ empleando las expresiones

$$y = Ln \left(\frac{I_{21} \lambda_{21}}{g_2 A_{21}} \right) \wedge x = E_2 \text{ y } m = - \frac{1}{kT_{exc}} \text{ con } T_{exc} = \frac{1}{km} \quad (4)$$

De la pendiente se obtiene T_{exc} . Este método es ampliamente empleado en la literatura [21-23].

3.2 Relación línea-continuo para determinar T_e .

La distribución de Saha se puede escribir como [24]:

$$\frac{n_e n_i}{n} = \left(\frac{2U_{ion}}{U} \right) \frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \times \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_{ion}} \right) \quad (5)$$

Siendo E_i la energía de ionización, ΔE_i el potencial mínimo de ionización, n , n_{ion} y n_e las densidades de las partículas neutras, los iones y los electrones respectivamente, m_e la masa del electrón y T_{ion} , la temperatura de los iones del plasma. Tomando $N=n$, despejando n/U de (5) y la expresión que describe la intensidad de una línea espectral, se tiene que la intensidad de la línea se puede escribir como

$$I_{21} = \frac{h^2 c A_{21} g_2}{2 \lambda_{21} U_i} \frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^3} \times n_e n_{ion} T_{ion}^{3/2} \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_{ion}} - \frac{E_2}{k T_{exc}} \right) \quad (6)$$

El continuo de un espectro está definido por la expresión [20].

$$\varepsilon_c = \left(\frac{16\pi e^6}{3c^3 4\pi m_e^3 k^{1/2}} \right) \frac{n_e n_{ion}}{T_e^{1/2}} \times \xi \left[1 - G_{ff} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_{21} k T_e} \right) \right] \quad (7)$$

En condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE), se puede considerar que $T_{ion} = T_e$ [25].

Dividiendo (6) entre (7) se tiene:

$$\frac{I_{21}}{\varepsilon_c} = 2.005210^{-5} \frac{A_{21} g_2}{U_{ion}} \frac{\lambda_{21}}{T_e} \times \frac{\exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_e} \right) \exp\left(-\frac{E_2}{k T_{exc}} \right)}{\left[\xi \left(1 - G_{ff} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_{21} k T_e} \right) \right) \right]} \quad (8)$$

Con el fin de simplificar se pueden designar dos funciones f_1 y f_2 de la siguiente forma

$$f_1 = \frac{I_{21}}{\varepsilon_c} \xi \left(1 - G_{ff} \exp\left(\frac{hc}{\lambda_{21} k T_e} \right) \right) \quad (9)$$

$$f_2(T_e) = 2.005210^{-5} \frac{A_{21} g_2}{U_{ion}} \frac{\lambda_{21}}{T_e} \exp\left(\frac{E_2}{k T_{exc}} \right) \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_e} \right) \quad (10)$$

Se puede determinar T_e a partir del intercepto entre estas las funciones representadas en las ecuaciones (9) y (10). Este método se ha reportado en la literatura por Sola et al. [26].

3.3 Relación entre intensidades de líneas de diferente grado de ionización

Para obtener la densidad electrónica se emplea la relación entre dos líneas que pertenecen al mismo elemento pero que tienen diferente grado de ionización. Sean dos líneas I_{pq} , de un elemento neutro, debida a la transición entre los niveles de energía p y q e I_{rs} del mismo elemento ionizado una vez, debida a la transición entre los niveles de energía r y s . La relación entre sus intensidades, de está dada por:

$$\frac{I_{pq}}{I_{rs}} = \frac{g_q A_{pq} \lambda_{rs} n U_{ion}}{g_s A_{rs} \lambda_{pq} n_{ion} U} e^{-\frac{E_r - E_q}{k T_e}} \quad (11)$$

De la ecuación de Saha se obtiene:

$$\frac{nU_{ion}}{n_e U} = \frac{2}{n_e} \frac{(2m_e k)^{3/2}}{h^3} T_e^{3/2} e^{-E_i/kT_e} \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (11) y despejando n_e se tiene que:

$$n_e = \frac{g_q A_{qp} \lambda_{rs} I_{rs}}{g_r A_{rs} \lambda_{qp} I_{qp}} \frac{2\pi m_e k^{3/2} T_e^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{E_r - E_i - E_q}{kT_e}\right) \quad (13)$$

g_q y g_r son los pesos estadísticos, A_{qp} y A_{rs} son los coeficientes de Einstein, λ_{qp} y λ_{rs} son longitudes de onda m_e es la masa del electrón, k es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, E_r y E_s son los niveles superiores de las dos líneas y E_i es el mínimo potencial de ionización. Esta es la expresión final empleada para determinar la densidad electrónica n_e . Esta técnica ha sido empleada por diversos autores [27].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

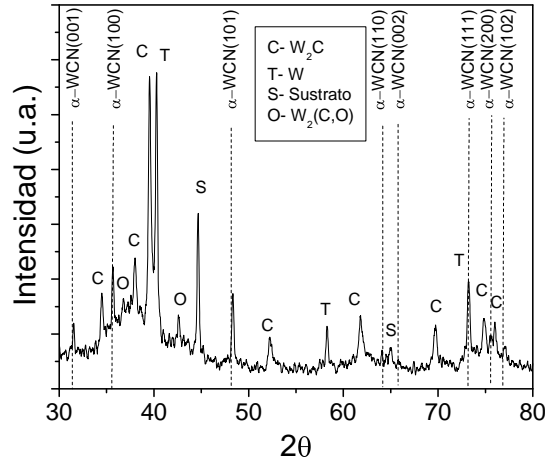


Figura 1. Patrón de difracción del la película crecida con una descarga pulsada empleando 4 pulsos.

La figura 2 muestra el patrón de difracción para una película de WCN crecida con cuatro pulsos. Esta figura se identifica las fases presentes y su orientación cristalográfica. En esta figura se puede observar una gran variedad de fases como son W, $W_2(C,O)$ y en especial la fase α -WCN (hexagonal) reportada por Y. D. Su et al y R. Ospina et al [28, 29]. La fase α -WCN presentó diferentes orientaciones como (100), (200) y (111) entre otras y parámetros de red $a=2.9050 \pm 0.004$ Å y $c= 2.8398 \pm 0.004$ Å.

La figura 3(a) presenta los espectros ópticos de emisión tomados al plasma para 1, 2, 3 y 4 descargas. En estos espectros se pueden identificar diferentes especies como se muestra en la tabla 1. En esta figura se puede ver un incremento en la intensidad a medida que se aumenta el número de pulsos. Esto se debe a que el plasma conserva algún grado de excitación y de ionización una vez se ha terminado cada pulso, y de esta manera la energía entregada por el nuevo pulso se puede invertir en nuevas ionizaciones y excitaciones. Ahora bien, una vez se han identificado las especies presentes en el plasma y teniendo en cuenta que los gases de llenado son argón y nitrógeno y que el cátodo es de WC, se pueden determinar algunas reacciones presentes durante la descarga como se muestran en la tabla 2.

Con el fin de obtener T_{exc} se emplean las ecuaciones (4). A partir de la pendiente de estas curvas mostradas en la figura 3(b) se determina T_{exc} para plasmas generados a diferente número de pulsos.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3. Esta temperatura está de acuerdo con reportes de la literatura para este tipo de descargas [30]. Se observa además un incremento en la temperatura de excitación con el aumento de número de pulsos. Esto se debe a que el sistema conserva energía después de cada pulso. Para la obtención de S_e se utilizaron las expresiones (9) y (10).

La figura 4(a) y la tabla 4 presentan las líneas espectrales y los datos empleados en este cálculo. En la figura 3(b) se muestra el intercepto de las dos expresiones para el caso de 4 pulsos. La tabla 3 contiene los resultados obtenidos para T_e estos valores están dentro del rango reportado para descargas en arco [31]. Por último, se llevó a cabo el cálculo de n_e utilizando la expresión (13). La tabla 5 muestra los parámetros empleados y sus correspondientes valores. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos, que son del mismo orden de los reportados en la literatura [31]. Nuevamente se observa un incremento de n_e con el número de pulsos, pues cada pulso deja una ionización remanente una vez se termina.

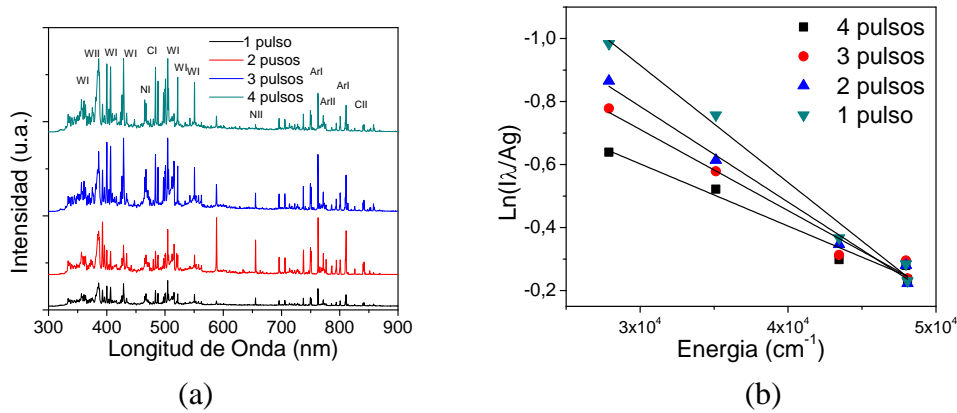


Figura 2 (a) espectros tomados variando el número de pulsos (b) Graficas de la ecuación (3).

Tabla 1. Algunas especies y sus longitudes de onda (λ) identificadas en el plasma.

Especie	λ (nm)	Especie	λ (nm)	Especie	λ (nm)
W I	356.34	W II	403.77	Ar II	758.9
W I	360.7	Ar I	750.8	Ar II	801.75
W I	400.07	Ar I	763.5	NII	456.47
W II	348.18	Ar I	772.37	CII	840.8

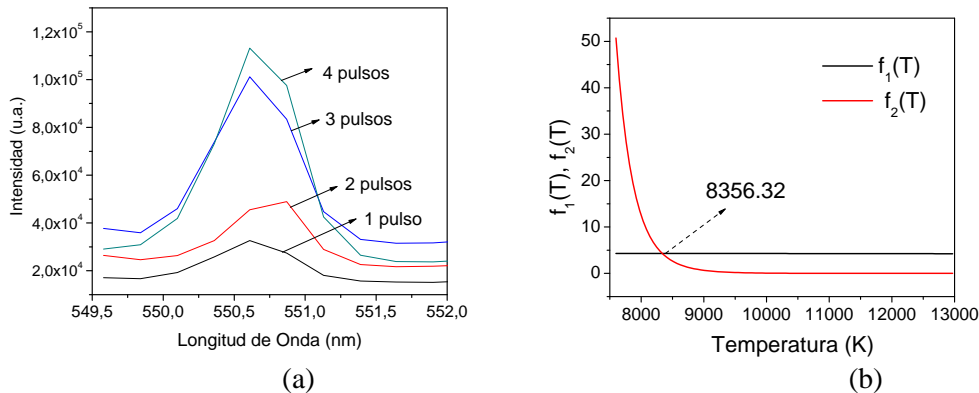


Figura 3 (a) líneas espectrales empleadas para el cálculo de la temperatura electrónica (b) intercepto de las ecuaciones (9) y (10) para la obtención de T_e en el caso de la descarga producida a 4 pulsos.

Tabla 2. Algunas reacciones presentes en el plasma (ae – alta energía y be – baja energía).

Precursor	Producto	Precursor	Producto	Precursor	Producto
WC + e _{ae}	WI + CI+e _{be}	Ar+e _{ae}	ArI+e _{be}	N ₂ +e _{ae}	2N+e _{be}
WI + e _{ae}	WII+2e	ArI+e _{ae}	ArII+2e	NI+e _{ae}	NII+2e

Tabla 3. Parámetros del plasma calculados a partir de los espectros ópticos de emisión

No. Pulsos	T_{exc} (eV)	T_e (eV)	n_e (x10 ¹³ m ⁻³)
1	0.23±0.05	0.47±0.03	1.7±0.2x10 ²¹
2	0.41±0.04	0.54±0.04	3.1±0.3x10 ²¹
3	0.47±0.03	0.65±0.02	5.3±0.5x10 ²¹
4	0.61±0.05	0.72±0.03	7.9±0.3x10 ²¹

Tabla 4. Parámetros empelados para el cálculo de T_e

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
λ (nm)	550.334	E_{ion} (J)	1.278x10 ⁻¹⁸	ΔE_{ion} (J)	5x10 ⁻²¹
ϵ_c (cuentas.)	25941.7 (4 pul.)	U_{ion} (adim.)	776.2 (4 pul.)	I	61926.2 (4 pul.)
	33561.2 (3 pul.)		604.47 (3 pul.)		47179.67 (3 pul.)
	23542.7 (2 pul.)		519.6 (2 pul.)		16345.85 (2 pul.)
	15963.7 (1 pul.)		234.65 (1 pul.)		11225.68 (1 pul.)
A_{I_2} (s)	2.14x10 ⁷	E_2 (J)	9.545x10 ⁻¹⁹	G_{ff} (adim.)	1.1 (adim.)
g_2 (adim)	5	ζ (adim.)	1.8 (adim.)		

Tabla 5. Parámetros empelados para el cálculo de n_e

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
I_{qp}	63287 (4 pulsos)	I_{rs}	47628 (4 pulsos)
	58861 (3 pulsos)		42536 (3 pulsos)
	52931 (2 pulsos)		37829 (2 pulsos)
	47358 (1 pulso)		33650 (1 pulso)
A_{qp} (s)	1.724x10 ⁷	A_{rs}	1.15x10 ⁶
g_q (adim)	7	g_r	2
λ_{qp}	400.87	λ_{rs}	385.1577
E_q	5.54 x10 ⁻¹⁹	E_r	7.77 x10 ⁻¹⁹
E_i	1.278x10 ⁻²²		

5. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio espectroscópico del plasma generado en la producción de recubrimientos de WCN empleando la técnica de arco pulsado repetitivo, para diferente número de pulsos. Por medio de técnicas espectroscópicas se determinaron T_{exc} , T_e y n_e . Se observó un incremento de estos parámetros con el número de pulsos debido a la energía remanente que quedaba en la descarga después de cada pulso. Los valores obtenidos son similares a los reportados en la literatura.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Colciencias) por el apoyo económico para el desarrollo de este trabajo, a través de la convocatoria Nacional para Estudios de Doctorado Nacional en Colombia Año 2006.

REFERENCIAS

- [1] R. Fujita, Y. Gotoha, M.Y. Liaob, H. Tsujia, J. Ishikawa, *Vacuum* 80 (2006) 832-835.
- [2] S. K. R. Patil, N.S. Mangale, S.V. Khare, S. Marsillac, *Thin Solid Films* 517 (2008) 824-827.
- [3] T. Polcar, N. M. G. Parreira, A. Cavaleiro, *Wear* 262 (2007) 655-665.
- [4] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971
- [5] Y. D. Su, C. Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8164-8170
- [6] S. H. Kim, S. S. Oh, K. B. Kim, D. H. Kang, W. M. Li, S. Haukka, M. Tuominen, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4486.
- [7] K. A. Gesheva, E. S. Blakhov, G. I. Stoyanov, G. D. Beshkov, M. Marinov, *Ceramics International* 22 (1996) 87.
- [8] K. E. Elers, S. Saanila, W. -M. Li, P. J. Soininen, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja, W. F. A. Besling, *Thin Solid Films* 434 (2003) 94.
- [9] D. Kim, O. H. Kim, T. Anderson, J. Koller, L. McElwee-White, L.-Ch. Leu, J. M. Tsai, D. P. Norton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (2009) 943.
- [10] A. Martin-Hoyas, C. M. Whelan, J. Shuhmacher, K. Maex, J. P. Celis, *Microelec. Eng.*, 83 (2006) 2068-2071.
- [11] H. Volders, Z. Tökei, H. Bender, B. Brijs, R. Caluwaerts, L. Carbonell, T. Conard, C. Drijbooms, A. Franquet, S. Garaud, I. Hoflijk, A. Moussa, F. Sinapi, Y. Travaly, D. Vanhaeren, G. Vereecke, C. Zhao, W.-M. Li, H. Sprey, A.M. Jonas, *Microelec. Eng.* 84 (2007) 2460.
- [12] M. H. Shiao, F. S. Shieu, *Thin Solid Films* 386 (2001) 27.
- [13] D. M. Sanders, D.B. Boercker, S. Falabella, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 18 (1990) 883.
- [14] H. Bruzzone, H. Kelly, A. Márquez, D. Lamas, A. Ansaldi, C. Oviedo, *Plasma Source Sci. Technol* 5 (1996) 582.
- [15] Q. X. Zhao, F. Bian, Y. Zhou, Y. F. Gao, S. B. Wang, L. Ma, Z. Yan, B.T. Liu, *Mat. Letter* 62 (2008) 4140.
- [16] Y. Y. Chang, Sh.-J. Yang, Y.-H. Liu, D.-Y. Wang, *thin Solid Films* 16 (2008) 5536.
- [17] K. S. Suraj, P. Bharathi, V. Prahlad, S. Mukherjee, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 301.
- [18] J. Romero, A. Lousa, *Vacuum*, 81 (2007) 1421.
- [19] J. L. Andujar, E. Pascual, G. Viera, E. Bertran, *Thin Solid Films* 317 (1998) 120.
- [20] M Larijani, F Le normand, O Crégut, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4051-4059.
- [21] J. A. Aguilera, C Aragón, *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 1861-1876.
- [22] P. Stavropoulos, C. Palagas, G. N. Angelopolos, D. N. Papamantellos, S. Couris, *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 1885-1892.
- [23] B. Le Droffoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. Von Kaenel, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 987-1002.
- [24] F. Jin, J. Zeng, J. Yuan, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 109 (2008) 2707-2714.
- [25] L. A. García, A. O. Pulzara, A. Devia, E. Restrepo, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 23 (2005) 551-553.
- [26] A. Sola, M. D. Calzada, A. Gamero, *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 (1995) 1099-1110.
- [27] M. Ivkovic, S. Jovicévic, N. Konjevic, *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 591-605.
- [28] Y.D. Su, C.Q. Hu, M. Wen, C. Wang, D.S. Liu, W.T. Zheng, *J. Alloy Compds* 486 (2009) 357.
- [29] R. Ospina, H. A. Castillo, V. Benavides, E. Restrepo, Y.C. Arango, D. F.Arias, A. Devia, *Vacuum*, 346 (2006) Review.
- [30] E. Restrepo-Parra, J. C. Riaño-Rojas, A. F. Serna-Morales, D. Cardenas-Peña, F. A. Prieto-Ortiz, *Dyna.* 76 (2009) 205-215.
- [31] Jerome Remy, Ludovic Biennier and Farid Salama, *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003) 295-301.