パルスレーザー堆積法による 傾斜組成 Cr-Al-N-O 薄膜の作製

鈴木 常生 藤ノ木和哉 浅見 廣樹 平井 誠
湯之上 隆 末松 久幸 八井 淨

長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 6 (2012), pp. 391-396
© 2012 The Japan Institute of Metals

Preparation of Compositionally Gradient Cr-Al-N-O Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Tsuneo Suzuki, Kazuya Fujinoki, Hiroki Asami, Makoto Hirai,
Takashi Yunogami, Hisayuki Suematsu and Kiyoshi Yatsui

Extreme Energy-Density Research Institute, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

Compositionally gradient chromium aluminum oxynitride (Cr-Al-N-O) thin films have been prepared through the pulsed laser deposition method. The aluminum content in metallic elements (x) ranging from 30 to 95 at% were successfully changed with position of one thin film sample. The X-ray diffraction revealed the crystal structure of the main phase to be NaCl type. The Cr-Al-N-O thin film with $x=35$ at% exhibited the highest Vickers hardness HV of 4300.

(Received December 28, 2011; Accepted March 8, 2012; Published June 1, 2012)

Keywords: compositionally gradient thin film, hard coating, chromium nitride, aluminum, pulsed laser deposition, hardness

1. 緒 言

ものの作りでは、高精度・高品質加工の実現もさることながら、同時にものを早く、安く作る必要がある。ものを早く、安く作る、つまり、製品製造コストを低減するためには、切削加工の高速化・高能率化が不可欠である。しかし、切削加工の高速化に伴い、切削工具の磨耗の誘発、切削温度の上昇が問題となる。これを防ぐために、従来では潤滑油を使用していたが、近年、その有害性が問題となっており、潤滑油を使用しないドライ加工が注目されている。しかし、ドライ加工の場合は、工具磨耗の誘発、切削温度の上昇がより顕著になるため、さらに高硬度、高耐酸化性を有するコーティング材料の開発が必要となっている。

TiN や CrN 薄膜は高硬度であり耐磨耗性、耐酸化性に優れているため、切削工具、金型などのコーティング材料として利用されている¹⁾。しかし、前述したように、切削工具などにはさらに過酷な使用条件への対応が求められている。そこで、TiN や CrN などの既存のコーティング材料に第3元素を添加することで、薄膜特性の改善が試みられている。TiN や CrN に第3元素として Si を添加した Ti-Si-N²⁻⁴⁾ や Cr-Si-N^{5,6)} は、ナノコンポジット効果により硬度、耐酸化性が TiN や CrN に比べて高くなることが報告されている。また、TiN や CrN に Al を添加した (Ti, Al)N¹⁾ や (Cr, Al)N⁷⁾ は、固溶効果により、TiN や CrN よりも高硬度を有することが報告されている。さらに、TiN や CrN に非金属元

素である C を添加した Ti(C, N) でも、薄膜特性の向上が確認されている⁸⁾。そして、これらの薄膜は切削工具や金型のコーティング材料として、すでに実用化されている。現在では、さらなる薄膜特性に改善のために、Cr-Al-N に Ti など

を添加した、4 元系化合物の研究が行われている⁹⁾。これまでに井上らは、パルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) で、CrN に第3元素として O を置換固溶させた Cr(N, O) 薄膜を作製している。Cr(N, O) 薄膜の硬度は酸素含有量の増加に伴い増加し、ビッカース硬度が 3300 程度を有することがわかっている¹⁰⁻¹²⁾。さらに平井らは、PLD 法で、Cr(N, O) 薄膜に第4元素として Al を置換固溶させた Cr-Al-N-O 薄膜を作製している。そして、Cr-Al-N-O 薄膜は、ビッカース硬度が 4000 程度であり、酸化開始温度が 900°C 程度であった。これらの値は、TiN や CrN に比べて、ビッカース硬度が 2000 程度、そして、酸化開始温度が 300°C 程度高い¹³⁾。

しかし、このような結果を得るまでには、組成の異なる Cr-Al-N-O 薄膜を 1 枚 1 枚作製し、またそれらを 1 枚 1 枚評価するといった多大な時間と労力を要した。さらに、長時間を要したにもかかわらず、現状では、組成を可能な限り変えられていないので、Cr-Al-N-O 系における最高硬度が得られたかどうか明らかでない。

この問題を解決するために、コンビナトリアル法という手法がある。コンビナトリアル法とは、1 枚の基板上に、構成元素比の異なる薄膜 (傾斜組成薄膜) を連続的に作製し、評価することにより、最適な構成比を決定する手法である。した

がって、試料の作製と分析時間および試料にかかるコストを大幅に削減できる．ところが、コンビナトリアル法では、傾斜組成薄膜の作製のために、ターゲットやマスクの位置をコンピューター等で精密に制御しながら、複数回の成膜を行う必要がある．したがって、装置のシステムおよび傾斜組成薄膜の作製過程は極めて複雑になる^{14,15)}．そこで末松らは、大強度パルスイオンビーム蒸着法(Intense, Pulsed Ion-beam Evaporation: IBE)で、マスクやターゲットの制御を行わずに傾斜組成薄膜の作製を行っている¹⁶⁾．PLD 法でも、マスクやターゲットの制御を行わない傾斜組成薄膜作製方法として、レーザーを 2 台使用し 2 つのターゲットを同時にアブレーションする方法がある．しかし、この方法には、レーザーを 2 台用意しなければならない．また、専用のチャンバーを作製しなければならないという問題がある．したがって本研究では、以下を目的とする．

(1) 1 台のレーザーを使った PLD 法により、マスクやターゲットの制御を行わず、簡単に 1 枚の基板上で Cr と Al の割合が連続的に変化する Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜を作製する．

(2) 上記傾斜組成薄膜を評価することにより、Cr-Al-N-O 系の最高硬度となる金属元素組成を明らかにする．

上記の目的のために本研究では、1 台のレーザーによる PLD 法で傾斜組成薄膜を作製するために、AlN 円板上に厚さ 8 mm の半円板 Cr₂N を張り合わせたものをターゲットとした．このようにすると、8 mm の段差の影響により、AlN および Cr₂N それぞれから発生するアブレーションプラズマの中心軸がずれる．その結果、対向する基板上に、Al および Cr の組成が傾斜的に変化した薄膜を作製できると考えた．詳細については実験方法で述べる．

2. 実験方法

PLD 実験装置の全体図を Fig. 1 に示す．フラッシュランプ励起方式の Nd:YAG レーザーを、電気光学効果 Q スイッチで、パルス幅 7 ns、繰り返し周波数 10 Hz で発生させる．レーザーの波長は波長 355 nm、エネルギー密度は 0.8

Fig. 1 Schematic of the apparatus used for thin film preparation.

J/cm²である．このパルスレーザーを、レンズおよびウインドウを介して、真空チャンバー内に導入し、入射角 45°でターゲットに照射する．ターゲットからはアブレーションプラズマが発生し、対向する基板上に薄膜が作製される．

ターゲットおよび基板周辺の拡大図を Fig. 2 に、実験条件を Table 1 に示す．基本的な実験条件は、Hirai らの文献¹³⁾を参考にした．チャンバーの真空度は 1×10^{-3} Pa である．成膜中、ターゲットは毎分 50 回の速度で回転させた．基板には単結晶の Si(100)を使用し、ターゲットの回転中心軸と基板が垂直になるように設置した．このターゲット回転中心軸と基板の交点を $r=0$ とし、基板上の座標 r を定義した．ターゲット-基板間距離は 30 mm とした．成膜時間は 10 時間とし、成膜中は基板を 450°C に加熱した．

Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜を作製するために、AlN 円板上に厚さ 8 mm の Cr₂N 半円板を接着したものをターゲットに使用した．このターゲットを回転しながら、レーザーを照射する．

AlN ターゲットにレーザーが照射された場合を Fig. 3(a) に示す．レーザーは、AlN ターゲット上の回転中心から約 7 mm 離れた場所に照射される．ここから、ターゲット面にほぼ垂直に、AlN アブレーションプラズマが発生し、対抗する基板上に AlN 薄膜が形成される．その際、AlN プラズマプルームの中心が基板上の $r=7$ の場所に照射されると思われる．したがって、基板上には、 $r=7$ が最も厚くなる様に AlN 薄膜が形成されると思われる．

次に、AlN 上の Cr₂N ターゲットにレーザーが照射された

Fig. 2 Schematic diagram for preparation of compositionally gradient thin film.

Table 1 Experimental conditions.

Condition	(1)	(2)
Distance (target-substrate) d_{ts} [mm]	38	30
Target (T)	AlN	Cr ₂ N
Substrate (S)	Si 100 (60 mm × 25 mm)	
Energy density [J/cm ²]	0.8	
Working pressure [Pa]	1×10^{-3}	
Substrate temperature [°C]	450	
Deposition time [h]	10

Fig. 3 Process of thin films deposition, (a) laser irradiation on AlN target, (b) laser irradiation on Cr₂N target.

場合を Fig. 3(b)に示す. Cr₂N ターゲットの段差が 8 mm あるため, レーザーは, 回転中心軸から約 15 mm 離れた場所に照射される. ここから, ターゲット面に垂直に, Cr₂N アブレーションプラズマが発生し, 対抗する基板上に Cr₂N 薄膜が形成される. その際, Cr₂N プラズマブームの中心が基板上的 $r=15$ の場所に照射されると思われる. したがって, 基板には, $r=15$ が最も厚くなる様に Cr₂N 薄膜が形成されると考えられる.

以上のようにして, 1 枚の基板上で Cr と Al の割合が異なる Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜が作製できると考えた.

薄膜の組成は, JEOL 製 JSM-6700F 型走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) に付属のエネルギー分散型 X 線検出器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX) で測定した. 薄膜の結晶性は, Rigaku 製 RINT2500HF⁺/PC の X 線回折装置 (X-ray diffractometer: XRD) を管電圧 50 kV, 管電流 300 mA で操作し, 0.15418 nm の Cu-K α 線を試料に照射することで評価した. 薄膜の硬さは, Akashi 製 MVK-H3 ビッカース硬さ試験機と CSIRO 社製ナノインデントアー UMIS2000 で評価した. ビッカース硬さの測定条件は, 圧子の荷重 49 mN, 荷重保持時間 30 s とした. 測定は各基板位置で 7~12 回行い, 最大値と最小値を取り除いて評価した. ナノインデントアーによる薄膜の硬度は, 最大荷重 10 mN で測定している.

3. 実験結果

本研究では, 傾斜組成薄膜を作製するために, ターゲットの配置を工夫している. このターゲットの配置を決定するために, まず AlN ターゲットによって作製された薄膜 (Al-N 薄膜) と Cr₂N ターゲットによって作製された薄膜 (Cr-N 薄膜) の膜厚分布を測定した. 実験条件は Table 1 に示した条件 (2) と同じである. レーザーは, ターゲットに対して, ターゲットの回転中心から約 15 mm の位置に照射される. Al-N 薄膜と Cr-N 薄膜の膜厚分布を Fig. 4(a) に示す. それぞれの薄膜の膜厚のピークは $r=15, 20$ mm 付近であることがわかった.

組成を傾斜させるためには, Al-N 薄膜と Cr-N 薄膜の各膜厚のピーク位置を大きくシフトさせる必要がある. このため 2 つのターゲットに段差をつけることにより, レーザーの照射位置をシフトさせた. このとき AlN ターゲット上の

Fig. 4 (a) thickness distribution of Al-N and Cr-N thin films, (b) thickness distribution prediction of Al-N and Cr-N thin films, (c) prediction of Al content in compositionally gradient Cr-Al-N-O thin film.

Fig. 5 Laser irradiation trace on AlN and Cr₂N targets.

レーザー照射痕の半径が小さくなる (Fig. 5). 段差を 8 mm に設定した場合, レーザー照射痕の全長の約 69% が Cr₂N, 残り約 31% が AlN となる (Fig. 5). 膜厚の減少およびピーク位置シフトを考慮すると, 傾斜組成薄膜の膜厚分布予想は Fig. 4(b) のようになる. Fig. 4(b) の Al-N 薄膜の膜厚と全膜厚 (Total) との比より, 作製される傾斜組成薄膜の Al 含有量は Fig. 4(c) のように予想される. 各基板位置における薄膜中の Al 含有量は, $r=0$ から $r=25$ の範囲で約 80% から約 20% まで変化し, 薄膜の膜厚は微小硬さを測定するうえで十分な膜厚が得られると考えた.

EDX による組成分析の結果を Fig. 6 に示す. Fig. 6 は, Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の金属元素中におけるアルミニウム含有量 ($x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Cr})$) の基板位置依存性である. Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の x は, 基板位置が $r=0 \sim 25$ mm まで増加するのにしたが, 95 at% から 30 at% 程度まで減少していた. よって, 本手法により作製した薄膜は, 基板位置によって金属元素組成の異なる傾斜組成薄膜であることがわかった.

Fig. 7 は, Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の各基板位置にお

Fig. 6 Dependence of Al content on substrate position of compositionally gradient Cr-Al-N-O thin film.

Fig. 7 XRD patterns of compositionally gradient Cr-Al-N-O thin film.

る XRD 図形である。また、同図下には、CrN と c-AlN の ICDD データを示す。Fig. 6 で、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の金属元素組成 x は、基板位置が 5 mm 変わるだけで最大 20 at % 程度変化している。そこで、可能な限り狭い範囲の構造を分析するために、XRD は、発散スリットの角度を最小の $1/6$ に設定して測定した。この場合、X 線の照射幅は、 $2\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で約 1 mm となる。回折ピークは、各基板位置で $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲でのみ確認された。各基板位置で確認された回折ピークは、NaCl 構造を有する CrN の 200 面に起因すると思われる。

Fig. 8 は、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜のビッカース硬度のアルミニウム含有量依存性である。Cr-Al-N-O 傾斜組成薄

Fig. 8 Dependence of Vicker's hardness on Al content.

Fig. 9 Dependence of hardness and Young's modulus on Al content.

膜のビッカース硬度 (HV) は、 x が約 35 at % の位置で極大を示し、最高約 HV 4300 を示した。そして、 x の増加にしたがって硬度が約 HV 3000 まで緩やかに減少した。よって、今回作製した Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度は、1 枚の基板上で HV 2000~4300 程度まで変化することが判明した。

Fig. 9 は、ナノインデンターで測定した Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度と弾性率のアルミニウム含有量依存性である。Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度は、ビッカース硬度と同様に約 35 at % の位置で極大を示し、最高約 45 GPa を示した。そして、ナノインデンターによる硬度測定でも、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度は、ビッカース硬度の測定結果と同様の变化を示した。また、Fig. 9 より、弾性率は硬度と相関関係にあることがわかった。

4. 考 察

今回作製した Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の金属元素中における Al 含有量 x は、基板位置が $r = 0 \sim 25$ mm まで増加する

のにしたが、95 at% から 30 at% 程度まで減少していた (Fig. 6)。また、その構造は、各基板位置における XRD の測定結果から、すべての基板位置で NaCl 構造であることが確認された (Fig. 7)。確認されたピークは、CrN の 200 面に起因するピークだと思われる。配向性については、結晶成長過程で薄膜の表面エネルギーと薄膜に発生する応力ひずみによって選択的配向性が生じることが知られている¹⁷⁾。h00 面の表面エネルギーが hkl 面に比べて低いので、200 面に配向することにより内部応力を小さくして薄膜が形成されたと考えられる。

一方、各基板位置における回折ピークの位置は、CrN の 200 面に起因するピークよりも高角度側にシフトしていることが判明した。CrN の N の位置に O が置換固溶すると、ピークは低角度側にシフトすることが知られている¹⁰⁾。したがって、Fig. 7 で確認されたピークシフトは、NaCl 構造を有する Cr-N-O の Cr の位置に Al が置換固溶し、格子定数が小さくなったためと考えられる。これは、NaCl 構造である c-AlN が、CrN よりも格子定数が小さいことからいえる。また、各基板位置によってピークシフトの度合いが異なるのは、各基板位置によって、Al 含有量が異なるためだと考えられる。よって、本手法により、1 枚の基板上で Cr と Al の割合が連続的に変化する Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の作製が可能であることがわかった。また、組成傾斜領域の幅は、ターゲットの段差と Cr₂N ターゲットの割合を変えることによって変化させることが可能だと思われる。なぜなら、ターゲットの段差を変えることで、アブレーションプラズマの発生位置を変化させることができる。そして、Cr₂N ターゲットの割合を変えることで、薄膜の金属元素組成を変化させることができるからである。

Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜のビッカース硬度は、1 枚の基板上で HV 2000~4300 程度まで変化し、 x が約 35 at% の位置で極大を示した (Fig. 8)。ビッカース硬度の測定結果とナノインデントによる硬度の測定結果が類似していることから、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度のアルミニウム含有量依存性は信頼できると考えられる (Fig. 9)。よって、Cr-Al-N-O 薄膜で、高硬度が得られる金属元素組成は、Al 含有量が 35 at% 程度の場合であることがわかった。この硬度の変動は、各基板位置で Cr と Al の割合が異なるために起こったと考えられる。Cr-Al-N-O 薄膜の高硬度化の要因として、Al と O の固溶による固溶硬化が考えられている¹³⁾。しかし、Cr-Al-N-O 薄膜の高硬度化の要因が、Al と O、どちらの効果によるものかは明確でない。なぜなら、Cr-Al-N-O 薄膜を 1 枚 1 枚作製した場合、雰囲気などの条件が厳密にはそれぞれ異なり、酸素量が一定ではないと考えられるからである。Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜は、様々な金属元素組成を同一の雰囲気中で、同時に成膜できるため 1 枚の基板上で、酸素量が一定であると考えられる。よって、金属元素組成の変化による硬度の依存性が明確にできた。

薄膜の硬度が上昇する要因として、固溶硬化のほかに、結晶粒径の減少や弾性率の上昇が挙げられる。Cr-Al-N-O 薄膜の結晶粒径は、Cr-Al-N-O 薄膜に比べ低硬度である Cr-N-O 薄膜より大きいことがわかっていて¹³⁾。よって、Cr-

Al-N-O 薄膜の硬度は、結晶粒径に依存しない。Cr-Al-N-O 薄膜の弾性率は、Fig. 9 に示すように、金属元素組成 x に対して、硬度と類似した傾向を示すことがわかった。よって、Cr-Al-N-O 薄膜はヤング率の増加にしたがい硬くなると考えられる。

最後に、Al 含有量の増加によるヤング率上昇のメカニズムを考察する。CrN に Al が固溶した (Cr, Al) N と同様に、TiN に Al が固溶した (Ti, Al) N で興味深い計算が報告されている^{18,19)}。Ti 原子の一部が Al に置換することによって、d 対称性をもつ p 軌道が存在して p-d 結合を形成する¹⁸⁾、あるいは p バンドでの Ti3d 電荷が増加し Ti-N 結合および Ti-Ti 結合を強化する¹⁹⁾ことが指摘されている。体積弾性率やヤング率は結合強度を強く反映する物理量であることが知られているが、Al の置換固溶による p-d 結合の強化が弾性率を上昇させる大きな要因であることが示唆されている²⁰⁾。(Cr, Al) N 系は (Ti, Al) N 系と結合が類似しているため、(Cr, Al) N でも p-d 結合の強化が弾性率の向上に結びつくと考えられる。さらに本研究である酸素を含んだ Cr-Al-N-O では、Cr-Al-N よりも Cr-Cr 結合に寄与する価電子数が多いため、Al 置換固溶による Cr-Cr 結合の強化も十分に期待できる。Cr-Al-N-O では、このようにしてヤング率が向上し、高硬度化されていると考えられる。

5. 結 言

本研究では、PLD 法で Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の作製を試みた。そして、作製した傾斜組成薄膜について、組成、結晶性、硬度、を評価したところ、以下のような結論を得た。

(1) Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の金属元素中の Al 含有量 x は、基板位置が $r=0\sim 25$ mm まで増加するのにしたがい、95 at% から 30 at% 程度まで減少した。したがって、今回作製した薄膜は、基板位置によって金属元素組成の異なる傾斜組成薄膜であることが証明できた。

(2) XRD の結果から、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜は、NaCl 構造を有することが明らかとなった。また、基板位置 $r=0\sim 25$ mm の範囲で、NaCl 構造に起因する回折ピークの位置が異なったのは、Cr-N-O 相の Cr の位置に Al が置換固溶しているためと考えられる。

(3) Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜のビッカース硬度は、基板位置 $r=0\sim 25$ mm の範囲で HV 2000~4300 程度まで変化した。

(4) ナノインデントによる硬度と弾性率の測定の結果、Cr-Al-N-O 傾斜組成薄膜の硬度は、ビッカース硬度と同様の变化を示した。また、硬度とともに弾性率も上昇していることが確認された。

(5) Cr-Al-N-O 薄膜で、高硬度が得られる金属元素組成は、Al 含有量が 35 at% 程度の場合であることがわかった。

文 献

- 1) T. Ikeda and H. Satoh: Thin Solid Films **195** (1991) 99-110.
- 2) F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Gareme, J. P.

- Rivière, A. Cavaleiro and E. Alves: *Surf. Coat. Technol.* **133–134** (2000) 307–313.
- 3) I. Park and K. H. Kim: *Journal Materials Processing Technol.* **130–131** (2002) 254–259.
- 4) S. H. Kim, J. K. Kim and K. H. Kim: *Thin Solid Films* **420–421** (2002) 360–365.
- 5) E. Martinez, R. Sanjinès, A. Karimi, J. Esteve and F. Lèvy: *Surf. Coat. Technol.* **180–181** (2004) 570.
- 6) J. H. Park, W. S. Chung, Y.-R. Cho and K. H. Kim: *Surf. Coat. Technol.* **188–189** (2004) 425.
- 7) U. Bardi, S. P. Chenakin, F. Ghezzi, C. Giolli, A. Goruppa, A. Lavacchi, E. Miorin, C. Pagura and A. Tolstogousov: *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005) 1339–1349.
- 8) L. Karlsson, L. Hultman and J.-E. Sundgern: *Thin Solid Films* **371** (2000) 167–177.
- 9) K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara and K. Hanaguri: *Surf. Coat. Technol.* **174–175** (2003) 620–626.
- 10) J. Inoue, H. Saito, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *Trans. of Mat. Res. Soc. J.* **28** (2003) 421–424.
- 11) J. Inoue, H. Asami, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *IEEEJ Trans. on Fund. Mat.* **124** (2004) 496–500.
- 12) T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *Thin Solid Films* **515** (2006) 2161–2166.
- 13) M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 947–954.
- 14) X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen and P. G. Schlitz: *Science* **268** (1995) 1738–1740.
- 15) H. Koinuma: *Solid State Ionics* **108** (1998) 1–7.
- 16) H. Suematsu, T. Honzawa, M. Hirai, T. Suzuki, W. Jiang and K. Yatsui: *Trans. of Mat. Res. Soc. J.* **28** (2003) 425–428.
- 17) J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo and N. Croitoru: *Thin Solid Films* **197** (1991) 117–128.
- 18) J. Petrů, J. Klíma and P. Herzig: *Z. Phys., B Condens. Matter* **76** (1989) 483–486.
- 19) D. Vogtenhuber-Pawelczak, P. Herzig and J. Klíma: *Z. Phys., B Condens. Matter* **84** (1991) 211–219.
- 20) Y. Makino: *Surf. Coat. Technol.* **193** (2005) 185–191.