

# LIGAÇÕES INTERFACIAIS EM FILMES NANOMÉTRICOS DE TiN/Ti EM AÇO AISI M2 NITRETADO A PLASMA<sup>1</sup>

Flávio Kieckow<sup>2,5</sup>

Carlos Fortis Kwietniwski<sup>3</sup>

Israel Baumvoï<sup>3,4</sup>

Telmo Roberto Strohaecker<sup>5</sup>

Afonso Reguly<sup>5</sup>

Marco DurloTier<sup>2</sup>

## Resumo

Conduziu-se uma investigação para esclarecer os mecanismos envolvidos no ganho de adesão e/ou desempenho produzidos pela nitretação a plasma prévia (sem formação de camada de compostos) em ferramentas de aço rápido AISI M2 revestidas com TiN/Ti. Os resultados têm indicado que o efeito de endurecimento observado na camada nitretada (zona de difusão) é uma consequência da precipitação de nitretos de ferro e cromo. Esses nitretos exercem influência na nucleação e crescimento do filme de TiN e sobre a capacidade de suportar carga do substrato; ambos estão relacionados com o desempenho tribológico do composto. A nitretação a plasma associada com a camada intermediária de Ti também tem contribuído para reduzir parcialmente os óxidos e hidróxidos presentes na interface, possibilitando assim ligações químicas mais fortes. Além disso, o nitrogênio do substrato promove maior interdifusão na interface, intensificando a formação de nitretos e alargando essa região. Esses efeitos podem ser relacionados com o aumento da adesão e do desempenho observados nas ferramentas com tratamento dúplex.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma; Adesão; Dúplex; XPS.

## INTERFACIAL MIXING IN TiN/Ti NANOSTRUCTURES ON PLASMA NITRIDED AISI M2 TOOL STEEL

### Abstract

An investigation to highlight the mechanism of the adhesion or performance improvement produced by bright plasma nitriding prior to TiN/Ti deposition on AISI M2 high-speed steel substrate was carried out. The results have indicated that the hardening effect observed in the diffusion case is a consequence of iron and chromium nitrides precipitation. These nitrides exert influence on the nucleation and growth of the TiN film and on the load gearing capacity of the substrate; both these phenomena are related with the tribologic performance of the composite. The plasma nitriding associated with a Ti interlayer has reduced partially the oxides and hydroxides in the interface, producing bonding stronger. Moreover, the nitrogen in the substrate promotes interdiffusion causing an enlargement of the coating/substrate diffuse interface. These effects may be related with the enhanced adhesion and improved performance observed in duplex treated AISI M2 tool steel.

**Key words:** Plasma nitriding; Adhesion; Dúplex; X-ray photoelectron spectroscopy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Departamento das Engenharias e Ciência da Computação, Universidade Regional Integrada, Santo Ângelo, Brasil.

<sup>3</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil.

<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

<sup>5</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

## Introdução

O tratamento dúplex tem sido usado nos últimos quinze anos para prolongar a vida em serviço de componentes e de ferramentas industriais. Especificamente para ferramentas de corte e conformação, a nitretação a plasma seguido de deposição física de vapor (PVD) de um revestimento duro é uma das combinações mais utilizadas [1-3]. Estudos prévios têm demonstrado que a nitretação a plasma sem formação de camada de compostos (bright nitriding), produz uma camada de difusão que fornece uma transição mais gradual na dureza e nas tensões residuais entre o revestimento duro e o substrato [4-6]. Outras investigações também mostraram os benefícios da nitretação a plasma do aço ferramenta antes da deposição do revestimento [4,7-10]. Poucas delas, entretanto, indicam que além da sustentação da carga, a nitretação a plasma é capaz de produzir um substrato mais apropriado quimicamente para a deposição do revestimento [11,12]. Em outras palavras, poucos pesquisadores estudaram o efeito do nitrogênio do substrato sobre a interdifusão e sobre as ligações químicas nas regiões interfaciais revestimento-substrato, mesmo sabendo-se que ambos os efeitos têm uma influência positiva na adesão do revestimento [13].

Uma camada intermediária de Ti também pode ser depositada entre o revestimento de TiN e o substrato de aço [2,12] para melhorar a adesão. Espera-se, que ligações interfaciais e formação de compostos sejam desenvolvidos próximo a interface TiN/Ti e Ti/substrato de aço. Assim, embora a capacidade de suportar carga do substrato seja um fator chave para o sucesso da aplicação de um tratamento dúplex, acredita-se que a presença de uma camada intermediária de Ti, bem como a natureza química das interfaces, podem exercer um papel importante na determinação da adesão dos revestimentos de TiN sobre substratos de aço rápido. Logo, é relevante considerar a redistribuição dos elementos químicos na interface produzidos pela nitretação a plasma. Reportamo-nos aqui a investigação dos fenômenos do transporte atômico e das reações químicas que ocorrem nas regiões de interface da estrutura TiN/Ti/aço nitretado, visando contribuir para o entendimento da melhorada adesão desta estrutura quando aplicado a ferramentas de corte e conformação. Acredita-se que os mecanismos da adesão resultam dos fenômenos físico-químicos originados na região interfacial em uma escala nanoscópica, assim, estruturas nanométricas e métodos de resolução subnanométricos foram usados neste trabalho.

Portanto, o objetivo deste trabalho é a caracterização da camada de difusão, da superfície revestida e da região interfacial da estrutura TiN/Ti/HSS M2, tentando correlacionar transformações metalúrgicas e propriedades de adesão induzidas pelo processo de nitretação a plasma sobre o filme depositado. Embora os filmes de TiN e Ti usados neste trabalho sejam muito mais finos do que aqueles de interesse prático, espera-se que a natureza das interfaces em uma escala nanoscópica observadas aqui reproduza aquelas existentes em revestimentos reais.

## Materiais e Métodos

As amostras do aço rápido AISI M2 foram temperadas e revenidas para uma dureza final de 850 HV. Depois da preparação mecânica da superfície até  $R_a < 0.1 \mu\text{m}$ , os espécimes foram limpos e desengraxados com vibração ultra-sônica em acetona e *sputtered* com hidrogênio para limpeza final e ativação da superfície. A nitretação a plasma foi conduzida em uma unidade DC de parede fria, usando os

seguintes parâmetros: mistura gasosa de 5% de N<sub>2</sub> em balanço com H<sub>2</sub>, temperatura de 400 °C, pressão de trabalho de 4 mbar e tempo de nitretação de 30 minutos. Nessas condições de processo não há formação de camada de compostos (camada branca) no aço utilizado, mas apenas camada de difusão [8].

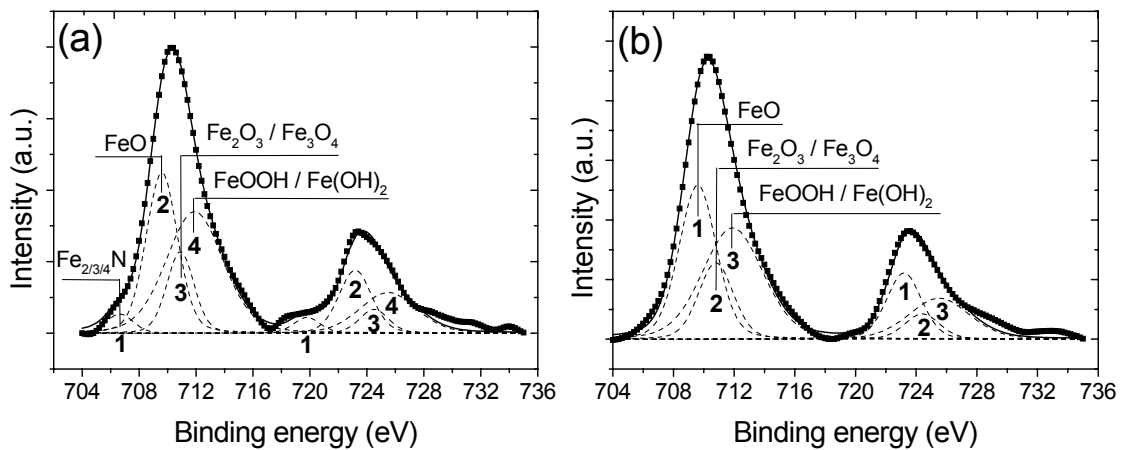
O revestimento duro de TiN com camada intermediária de Ti foi depositado por *sputtering* sobre amostras nitretadas e não-nitretadas a partir de um alvo de Ti, sem *sputtering* prévio do substrato. A pressão de Ar para a deposição do Ti foi de 3x10<sup>-3</sup> mbar e a pressão do N<sub>2</sub> para o TiN foi de 2x10<sup>-4</sup> mbar. O substrato foi mantido a temperatura ambiente durante a deposição. A espessura total dos revestimentos de TiN/Ti foram mantidos entre 5 e 15 nm. O perfil atômico do N na estrutura depositada foi determinado por reação nuclear ressonante (*Narrow Resonant Nuclear Reaction Profiling – NRP*), com resolução melhor que 1 nm. O método NRP [14,15] é baseada na existência muito estreita ( $\Gamma_R \sim 100$  eV), isolada e intensa ressonância induzida por prótons com energias entre 100-500 keV em isótopos elementares, com produtos que podem seletivamente ser detectados. A ressonância aqui trabalha como um filtro da energia. Usando este filtro e o fato que prótons perdem energia conforme eles penetram na matéria, é possível obter o perfil de um isótopo selecionado da amostra a partir do aumento progressivo da energia do próton além de E<sub>R</sub> (curva de excitação).

As ligações químicas foram obtidas por meio de espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*). A análise foi realizada dentro de uma câmara em ultra-alto vácuo, sem *sputtering* na superfície da amostra antes da análise. Os fotoelétrons foram coletados a partir da amostra em ângulos de 60° e de 15°. Este procedimento permite variar o caminho médio livre dos fotoelétrons, permitindo a análise numa região mais superficial (detecção a 60°) e numa região mais profunda (detecção a 15°) [16]. A energia de ligação foi referenciada a linha C 1s do carbono adventício em 284.8 eV. Para o ajuste das curvas dos espectros foram utilizadas as funções Gaussian/Lorentzian (80/20), com fundo Shirley. A fonte de raios-X usada foi o Al K $\alpha$  (1486.6 eV) e a energia dos fotoelétrons foi analisada com resolução típica de 0.9 eV.

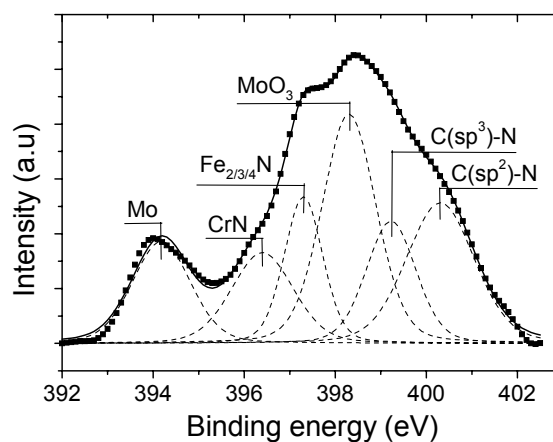
## Resultados e discussão

A Figura 1 mostra as regiões do Fe 2p para o substrato de aço nitretado e não nitretado. É bem aceito que os nitretos do ferro não causam deslocamentos significativos de energia nos picos metálicos do fotoelétron do Fe 2p [17]. Não obstante, o ombro na energia de ligação (BE) 706.7eV do substrato nitretado pode ser atribuído ao Fe<sub>(2/3/4)</sub>N e, como os dois substratos foram analisados nas mesmas circunstâncias, este ombro pode ser razoavelmente identificado como nitreto de ferro [18,19]. No procedimento de simulação de curvas é identificado os picos do FeO [20], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [21-24] em 709.6 e 710.8 eV, bem como, os hidróxidos do ferro (ligações Fe-OH), tais como (Fe(OH)<sub>2</sub> e FeOOH) com BE de 711.9 eV [25,26].

As regiões do N 1s para o substrato nitretado são mostradas na Figura 2. O componente em 396.9 eV pode ser atribuído ao CrN e ao Cr<sub>2</sub>N [28-30]. Os nitretos de ferro apresentam BE em torno de 397.2 eV [31-33]. Os componentes com BE mais elevadas foram atribuídos as ligações C-N (C(sp<sup>3</sup>)-N em 399.3 eV e C(sp<sup>2</sup>)-N em 400.3 eV [34]. Os outros picos podem ser justificados pela presença do molibdênio (Mo) na liga metálica [35].



**Figura 1** – Espectro XPS Fe 2p do substrato nitretado (a) e não nitretado (b).

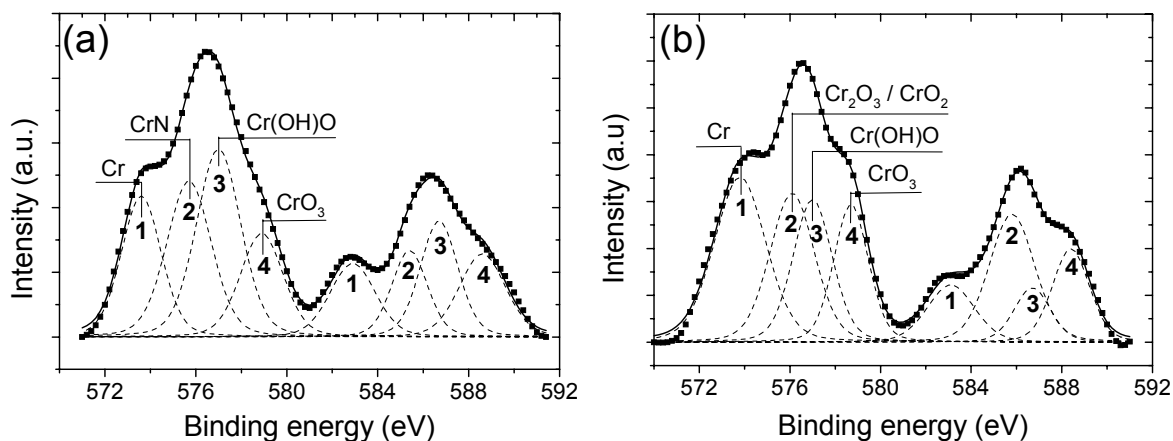


**Figura 2** – Espectro XPS N 1s do substrato nitretado.

São mostradas na Figura 3 as regiões do fotoelétron do Cr 2p. Além do cromo metálico, foram identificados óxidos de cromo, a saber,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{CrO}_3$  [34,36]. A presença de nitretos na amostra do aço nitretado, principalmente o CrN, também é citada em outros trabalhos prévios [28,30,36].

Jaeger et al [1] estudando a nitretação a plasma do HSS S6-5-2 foram capazes de produzir uma zona de difusão com a fase- $\gamma'$  finamente distribuída. Por outro lado, Höck et al [4] estudando a nitretação a plasma do mesmo aço afirmaram que o nitrogênio está ligado principalmente na forma de nitretos de cromo. Abisset e co-autores [13], estudando a nitretação a plasma do dúplex de dois aços de baixa liga, em tratamento com formação de apenas uma zona de difusão, revelaram em suas análises XPS óxidos de cromo e nitretos de cromo. Eles afirmam que a precipitação de nitretos de cromo é a causa principal do efeito de endurecimento induzido pela nitretação.

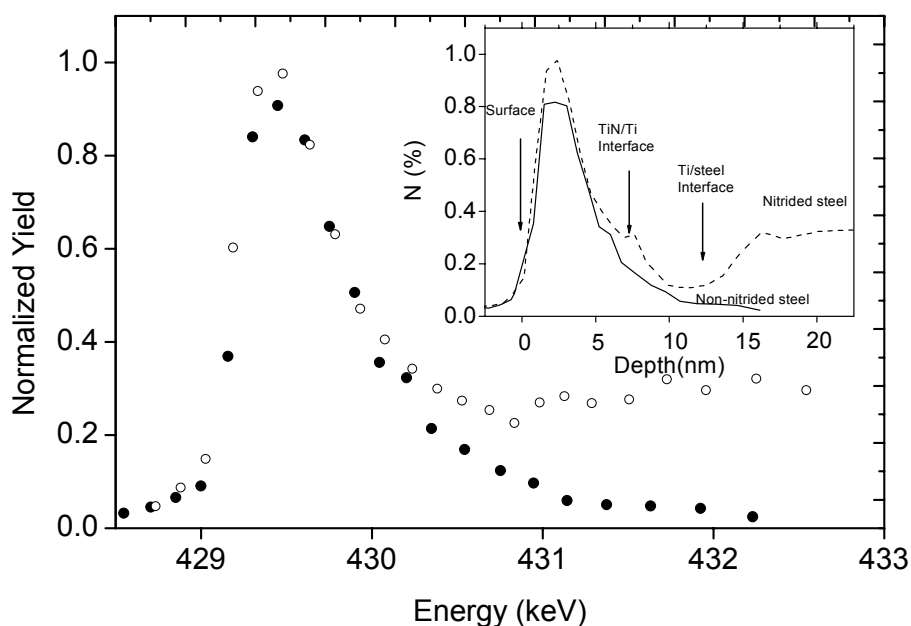
Conseqüentemente, baseado nos resultados XPS e na literatura, pode-se afirmar que nitretos de cromo e de ferro têm precipitado durante a nitretação a plasma do HSS AISI M2. Durante a nitretação a plasma, o nitrogênio em solução sólida na fase- $\alpha$  desestabiliza carbeto complexos e induz a precipitação de nitretos na matriz, sendo responsável, junto com defeitos de rede, pelo efeito de endurecimento observado na zona de difusão. Indubitavelmente, esses efeitos podem aumentar a capacidade de suportar carga do aço ferramenta, produzindo uma transição mecânica mais gradual entre o revestimento duro e o substrato.



**Figura 3** – Espectro XPS Cr 2p do substrato nitretado (a) e não nitretado (b).

As regiões do Cr 2p (Figura 3) evidenciam que uma parte substancial da área espectral atribuída aos óxidos de cromo no substrato não nitretado é substituída pela formação de nitretos de cromo na amostra nitretada. Assim, a nitretação a plasma modifica a região próxima à superfície do substrato de aço, tendendo a reduzir a concentração de óxidos e induzindo a formação de nitretos.

O perfil do nitrogênio na bicamada de TiN/Ti (Figura 4), depositada sobre o substrato de aço nitretado e não nitretado, foi determinada por NRP usando a estreita ressonância do  $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$  em 429 keV. As curvas de excitação mostradas podem ser simuladas [37] para se obter os perfis de concentração do N, também inseridos na Figura 4.

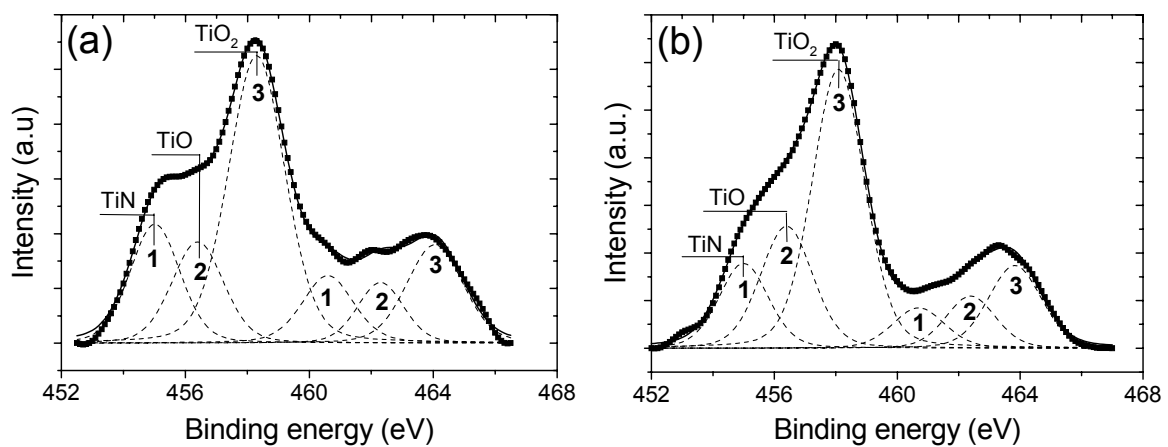


**Figure 4** – Curva de excitação do  $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$  próximo a ressonância em 429 keV para a estrutura TiN/Ti/HSS nitretado (símbolo vazio) e TiN/Ti/HSS não nitretado (símbolo sólido). O correspondente perfil do  $^{15}\text{N}$  é mostrado no gráfico inserido.

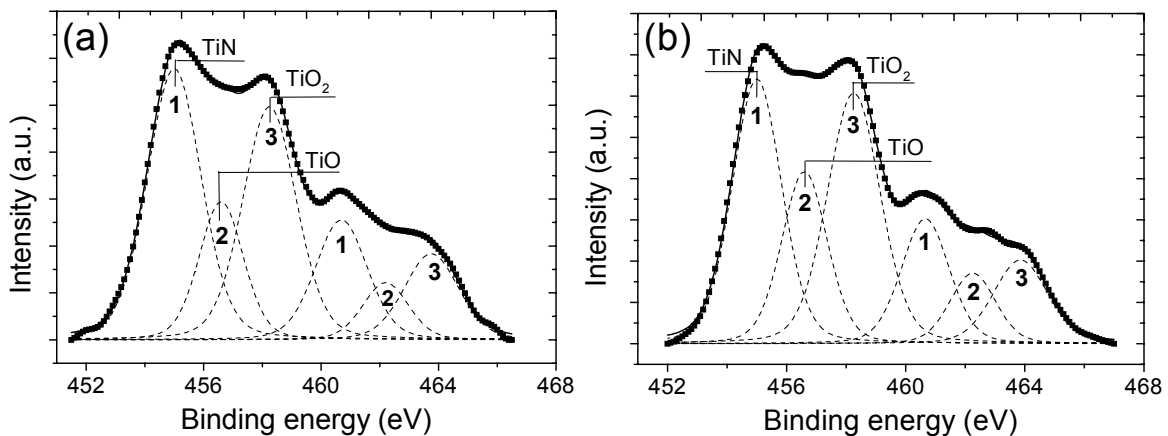
A natureza gradual da distribuição do N na profundidade é vista aqui claramente ao longo da estrutura inteira, na interface TiN/Ti e Ti/substrato de aço nitretado. Este perfil de profundidade do N mostra que a nitretação do aço antes da deposição produz um alargamento da interface de difusão revestimento-substrato,

que, de acordo com Ohring [38] e Pan et al [12], pode melhorar a adesão. Este resultado é ainda mais importante se considerarmos que nenhum aquecimento foi aplicado ao substrato durante o processo de deposição por *sputtering*.

Regiões do fotoelétron do Ti 2p da bicamada de TiN/Ti depositado sobre o aço nitretado e não nitretado são apresentadas na Figura 5, para superfície-sensitiva (detecção a 60°), e na Figura 6, para *bulk*-sensitivo (detecção a 15°). Os espectros mostram que o TiN coexiste com a presença do TiO<sub>2</sub> e do TiO [38-40], embora a presença de oxinitretos de Ti não possa ser descartada. Os óxidos de titânio predominam na análise superfície-sensitiva, consistente com a natureza gradual da concentração do N na região próxima a superfície na bicamada TiN/Ti sobre o aço, mostrada na Figura 4. A concentração relativa de TiN na amostra nitretada, nesse modo de análise (superfície-sensitiva), é mais elevada do que na amostra não nitretada, o que também pode ser confirmado no perfil de nitrogênio da Figura 4.



**Figure 5** – Espectro XPS do Ti 2p da bicamada do filme fino sobre substrato HSS nitretado (a) e não nitretado (b) em ângulo de detecção de 60°.



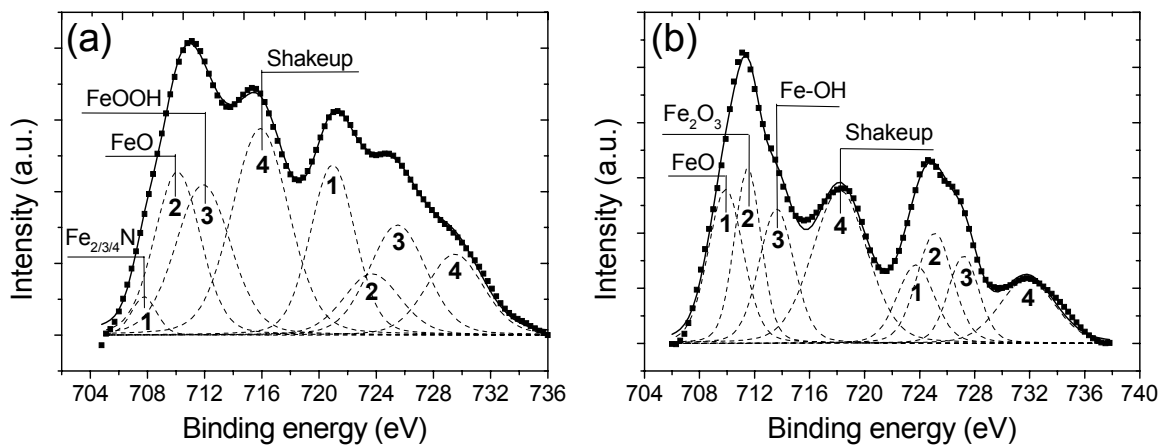
**Figure 6** – Espectro XPS do Ti 2p da bicamada do filme fino sobre substrato HSS nitretado (a) e não nitretado (b) em ângulo de detecção de 15°.

Na análise do filme no modo *bulk*-sensitivo, que privilegia a interface Ti/HSS, há maior concentração relativa de TiN e não há evidência de Ti metálico. Nessa análise, embora em concentração um pouco menor, ainda há uma alta quantidade de óxidos de titânio, confirmando a afinidade química do titânio com o oxigênio devido a alta concentração de oxigênio na superfície da amostra antes do revestimento (as amostras não foram *sputtered*), e com o nitrogênio do substrato

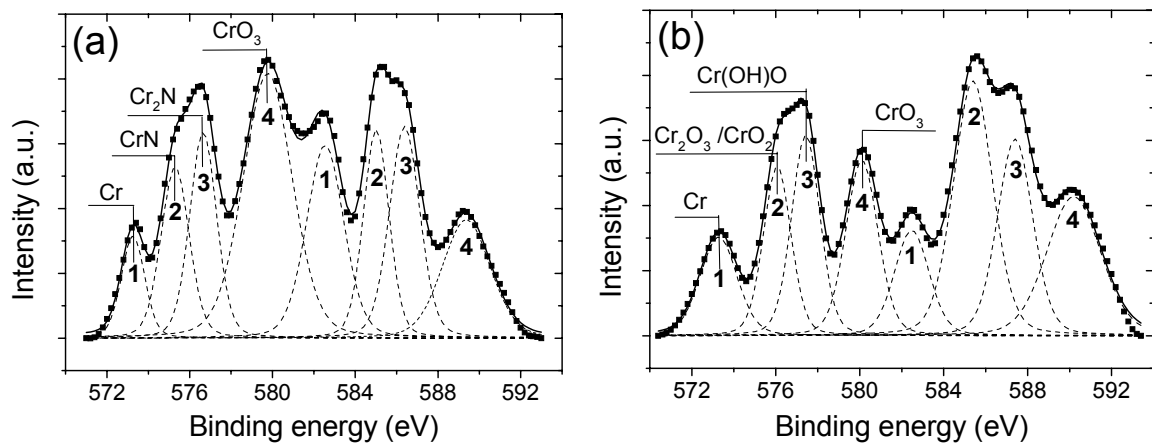
nitretado. A maior concentração de TiN e  $TiN_xO_y$  confirmam a interdifusão do N na estrutura TiN/Ti/HSS nitretado, consistente com o resultado mostrado na Figura 4.

As regiões do fotoelétron Ti 2p também mostram que o nitretação a plasma do substrato intensifica a formação de TiN em detrimento dos óxidos de titânio. As regiões do fotoelétron O 1s, não mostradas aqui, confirmam a presença de oxinitretos de Ti e indicam que eles estão mais concentrados próximos a superfície. Além disso, indicam uma menor quantidade relativa de  $H_2O$  adsorvida.

Finalmente, as Figuras 7 e 8 mostram as regiões do Fe 2p e do Cr 2p do filme TiN/Ti sobre o aço rápido M2 nitretado e não nitretado para o modo de análise *bulk*-sensitivo (detecção a  $15^\circ$ ). Na região dos fotoelétrons do Fe 2p observa-se um forte aumento da área espectral relativa do componente nitreto de ferro em relação ao substrato nitretado não revestido (Fig.1). Da mesma forma os fotoelétrons da região do Cr 2p mostram uma maior quantidade relativa de nitretos de cromo comparado ao substrato nitretado não revestido (Fig.3), inclusive há indício da presença do  $Cr_2N$ , não distinguido na amostra nitretada não revestida. Por outro lado, a percentagem relativa da área espectral dos óxidos e hidróxidos, tanto de ferro como de cromo, diminuiu significativamente na amostra nitretada e revestida, comparada com aquela que foi somente nitretada.



**Figure 7** – Espectro XPS do Fe 2p da bicamada do filme fino sobre substrato HSS nitretado (a) e não nitretado (b) em ângulo de detecção de  $15^\circ$ .



**Figure 8** – Espectro XPS do Cr 2p da bicamada do filme fino sobre substrato HSS nitretado (a) e não nitretado (b) em ângulo de detecção de  $15^\circ$ .

## Conclusões

Os resultados descritos aqui indicam que os óxidos e os hidróxidos de Fe e de Cr são os compostos dominantes nas regiões superficiais do substrato de aço rápido AISI M2 nitretado e não nitretado. A incorporação do nitrogênio no substrato durante a nitretação a plasma tem a tendência de reduzir a concentração de óxidos e hidróxidos metálicos (evidenciado principalmente no elemento cromo) e induzir a precipitação de nitretos.

Em regiões mais superficiais do substrato revestido por TiN/Ti, os óxidos de titânio dominam sobre o TiN, e talvez sobre oxinitretos. Outros autores [36,41,42] já haviam observado a oxidação do TiN para  $TiO_2$  em temperatura ambiente e em temperaturas maiores que 400 °C. Oxinitretos e TiO também foram observados [39,43]. Em regiões mais profundas, há uma diminuição na concentração dos óxidos, sendo o TiN o composto dominante. Para o substrato revestido e nitretado, há uma clara indicação que o nitrogênio do substrato aumenta a presença de nitretos de Ti, Fe e Cr, presentes no sistema TiN/Ti/HSS nitretado analisado. Além disso, a combinação do substrato nitretado com a camada intermediária de titânio intensifica a redução relativa de óxidos e de hidróxidos metálicos nessa interface.

Como proposto previamente por Anjing et al, citado por Abisset et al [13], uma camada fina de óxido na superfície do substrato pode diminuir a adesão dos revestimentos de TiN. De acordo com Pan et al [12], uma das principais razões para aplicar uma camada intermediária de Ti é melhorar a resistência a adesão do filme de TiN através da redução ou remoção da camada de óxidos. No nosso caso, a nitretação intensificou esse efeito e induziu a formação de mais nitretos, possibilitando assim um ganho de adesão entre o revestimento e o substrato. A presença de nitretos de ferro e de cromo na superfície do aço pode influenciar na nucleação e crescimento do filme, enquanto a presença do nitrogênio em solução sólida pode promover interdifusão e ligações químicas mais fortes na interface, proporcionando assim uma interface mais larga e com melhores propriedades adesivas. De fato, a Figura 5 mostra uma distribuição não abrupta do nitrogênio na interface revestimento/substrato, suportando a idéia de melhorar a adesão, relaxar as tensões e proporcionar uma melhor transição de propriedades mecânicas nessa região.

## Referências bibliográficas

- [1] G. Jaeger, I. Endler, K. Bartsch, M. Heilmaier and A. Leonhardt. **Surface and Coatings Technology**, 150 (2002) 282.
- [2] B. Podgornik. **Surface and Coatings Technology**, 146-147 (2001) 318.
- [3] O.H. Kessler, F.T. Hoffmann and P. Mayr. **Surf. Coat. Tech.**, 108-109 (1998) 211.
- [4] K. Höck, G. Leonhardt, B. Bücken, H.-J. Spies and B. Larisch. **Surface and Coatings Technology**, 74-75 (1995) 339.
- [5] K. Höck, H.-J. Spies, B. Larisch, G. Leonhardt and B. Bücken. **Surface and Coatings Technology**, 88 (1996) 44.
- [6] K.-T. Rie. **Surface and Coatings Technology**, 112 (1999) 56.
- [7] N. Dingremont, E. Bergmann and P. Collignon. **Surface and Coatings Technology**, 72 (1995) 157.
- [8] C. Kwietniewski, W. Fontana, C. Moraes, A. da S. Rocha, T. Hirsch and A. Reguly. **Surface and Coatings Technology**, 179 (2004) 27.
- [9] B. Navinsek, P. Panjan and F. Gorenjak. **Surf. and Coat. Tech.** 137 (2001) 255.



- [10] J. Nickel, A.N. Shuaib, B.S. Yilbas and S.M. Nizam. **Wear**, 239 (2000) 155.
- [11] J. Michalski, Ellina Lunarska, T. Wierzchon and S. AlGhanem. **Surface and Coatings Technology**, 72 (1995) 189.
- [12] Wu-Ling Pan, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang. **Surface and Coatings Technology**, 110 (1998) 111.
- [13] S. Abisset, F. Maury, R. Feurer, M. Ducarroir, M. Nadal and M. Andrieux. **Thin Solid Films**, 315 (1998) 179.
- [14] B. Maurel, G. Amsel, and J. P. Nadai. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 197 (1982) 1.
- [15] I.J.R. Baumvol. **Surface Science Reports**, 36 (1999) 1.
- [16] S. Hofmann. **J. Vac. Sci. Technol. A** 4 (6), Nov/Dec 1986.
- [17] M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman and J. Vereecken. **Applied Surface Science**, 144-145 (1999) 78.
- [18] S.L.T. Anderson and R.F. Howe. **Journal of Phys. Chem.**, 93 (1989) 4913.
- [19] I. Alphonso, A. Chainani, P.M. Raole, B. Ganguli and P.I. John. **Surface and Coatings Technology**, 150 (2002) 263-268.
- [20] Mills P., Sullivan J.L. **J. Phys. D.** 16, 723 (1983).
- [21] Hawn D.D., DeKoven B.M. **Surf. Interface Anal.** 10, 63 (1987).
- [22] R.H. Jutte, B.J. Koi, M.A.J. Somers, E.J. Mittemeijer. **Oxid. Met.** 48 (1997) 87.
- [23] L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. **Surface and Coatings Technology**, 183 (2004) 10-17.
- [24] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre. **Surf. Science** 572 (2004) 217-227.
- [25] Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A. **Chem. Mater.** 2, 186 (1990).
- [26] McIntyre N.S., Zetaruk D.G. **Anal. Chem.** 49, 1521 (1977).
- [27] K.-L.Chang, S.-C. Chung, S.-H. Lai, H.-C. Shih. **Appl. Surf. Sci.** 236 (2004) 406.
- [28] Q.G. Zhou, X.D. Bai, X.W. chen, D.Q. Peng, Y.H. Ling, D.R. Wang. **Appl. Surf. Sci.** 211 (2003) 293.
- [29]. H. Tsujimura, T. Goto, Y. Ito. **Mater. Sci. Eng. A** 355 (2003) 315.
- [30] Nishimura O., Yabe K., Iwaki M. **J. Elec. Spect. Relat. Phenom.** 49, 335 (1989).
- [31] Sung-Pill Hong, Ki-Ho Kim. **Surf. and Coat. Tech.** 122 (1999) 260-267.
- [32] X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, S.S. Yu, W. XU, S.H. Meng, X.D He, J.C. Han, C.Q. Sun, B.K. Tay. **Appl. Surf. Sci.** 220 (2003) 30-39.
- [33] X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, S.S. Yu, L.L. Wang. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 283 (2004) 282-290
- [34] S. Meskinis, M. Andrulėvicius, V. Kopustinskis, S. Tamulevicius. **Appl. Surf. Sci.** xxx (2005) xxx-xxx. Article in Press.
- [35] Sarma D.D., Rao C.N.R. **J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.** 20, 25 (1980).
- [36] F.Esaka, K.Furuya, H.Shimada, N.Matsubayashi, H.Sato, A. Nishijima, A.Kawana, H.Ichimura, T.Kikuchi. **J. Vac. Sci. Tech. A** 15(5), Sep/Oct 1997.
- [37] R.M.C. de Almeida and I.J.R. Baumvol. **Surface Science Reports** 43 (2003) 1.
- [38] Ohring, M. **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press, Harcourt Brace & Company Publishers, 704 p., San Diego, CA, EUA, 1992.
- [39] K.S. Robinson and P.M.A. Sherwood, **Surf. Interface Anal.** 6, 261 (1984).
- [40] C. Ernsberger, J.Nickerson, A.E. Miller, J. Moulder. **J. Vac. Sci. Technol. A** 3(6), Nov/Dec 1985.
- [41] P. Prieto and R.E. Kirby. **J. Vac. Sci. Technol. A** 13(6), Nov/Dec 1995.
- [42] N.V. Hieu and D. Lichtman. **Appl. Surf. Sci.** 20, 186 (1984).
- [43] A.Ermolieff, M.Girard, C.Raoul, C.Bertrand, T.Duc. **Appl. Surf. Sci.** 21, 65 (1985).