



유도결합 플라즈마 파워가 VN 코팅막의 미세구조, 결정구조 및 기계적 특성에 미치는 영향에 관한 연구

전성용*, 이소연

목포대학교 신소재공학과

Effect of Inductively Coupled Plasma on the Microstructure, Structure and Mechanical Properties of VN Coatings

Chun Sung Yong*, Lee So Yeon

Department of Advanced Materials Science and Engineering Mokpo National University,
Mokpo 58554, Korea

(Received August 9, 2016 ; revised August 24, 2016 ; accepted August 26, 2016)

ABSTRACT

The effects of ICP (Inductively Coupled Plasma) power, ranging from 0 to 200 W, on the crystal structure, microstructure, surface roughness and mechanical properties of magnetron sputtered VN coatings were systematically investigated with FE-SEM, AFM, XRD and nanoindentation. The results show that ICP power has a significant influence on coating microstructure and mechanical properties of VN coatings. With the increasing of ICP power, coating microstructure evolves from a porous columnar structure to a highly dense one. Average crystal grain size of single phase cubic fcc VN coatings was decreased from 10.1 nm to 4.0 nm with increase of ICP power. The maximum hardness of 28.2 GPa was obtained for the coatings deposited at ICP power of 200 W. The smoothest surface morphology with Ra roughness of 1.7 nm was obtained from the VN coating sputtered at ICP power of 200 W.

Keywords : Inductively Coupled Plasma, VN coatings, Nanocrystalline, Grain size, Crystal structure

1. 서 론

질화 티탄(TiN), 질화 크롬(CrN), 질화 티탄알루미늄(TiAlN) 및 질화 바나듐(VN) 과 같은 전이금속을 활용한 다기능 질화물 코팅막은 낮은 마찰 계수, 내식성, 높은 경도와 같은 우수한 물리결정화학적 특성으로 인해 최근 수년간 많은 주목을 받고 있다[1-4]. 그 중에서도 질화 바나듐(VN) 은 로드 베어링 표면 보호용 도구, 치아 의료용 임플란트, 컴퓨터 하드 디스크, 마이크로 전자 기계 시스템과

같은 분야에서 단일상, 다층상, 다결정상의 코팅막 형태로 다양한 응용 예가 보고되고 있다[5-11]. 본 연구에서는 높은 이온 밀도와 낮은 증착 온도에서 균일한 두께와 우수한 기계적 물성을 가진 코팅막을 제작할 수 있는 유도결합 플라즈마(ICP) 의 생성과 응용에 주목하였다. 유도결합 플라즈마는 일반적으로 RF전원을 이용하여 원형의 코일형상의 안테나에 인가함으로써 플라즈마가 생성된다. 그리고 유도소자인 코일형상의 안테나를 통해 에너지가 안테나 내부의 하전입자로 쉽게 전달되며 내부전극이나 ECR (Electron Cyclotron Resonance) 과는 달리 직류 자기장 인가가 필요 없을 뿐만 아니라 비교적 대형의 피처리물의 플라즈마 처리에도 활용할 수 있기 때문에 널리 주목 받고 있다[12]. 현재까지 보

*Corresponding Author : Chun Sung Yong

Department of Advanced Materials Science and Engineering
Mokpo National University
Tel : +82-61-450-2495 ; Fax : +82-61-450-2490
E-mail : sychun@mokpo.ac.kr

고된 VN 코팅막의 대표적인 제작방법으로 플라즈마 용사, DC 스퍼터 및 펄스 DC마그네트론 스퍼터를 들 수 있다[12-14]. 본 연구실에서는 최근 수년간 유도결합 플라즈마 보조 마그네트론 스퍼터를 이용하여 플라즈마 파워증감에 따라 미세구조, 결정구조 등과 같은 물성이 변화할 수 있다는 연구 논문을 발표한 바 있다[15-16]

그러나 현재까지 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터를 이용하여 VN 코팅막을 제작하고 플라즈마 파워가 코팅막의 결정상, 우선배향성과 잔류응력에 미치는 영향에 대해서는 거의 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있는 유도결합 플라즈마 파워가 VN 코팅막의 미세 구조적, 물리결정화학적 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 특히 유도결합 플라즈마 VN 코팅막을 제작하고 플라즈마 파워가 코팅막의 결정립 크기, 표면 및 단면 미세구조, 잔류응력, 3차원적 모폴러지 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 주목하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Si(100) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 에틸알코올에서 각각 10분간 세척을 실시한 후 건조하였다. 본 실험에서 사용한 코팅장비는 유도결합 플라즈마 발생을 위한 RF 코일을 내부에 삽입하기 때문에 유전체 창이 필요 없고 챔버 내부에 직접 장착할 수 있어 대형화에 유리한 장점을 갖는 내부 삽입형 유도결합 플라즈마를 이용한 DC 마그네트론 스퍼터 법으로 VN 코팅막을 제조하였다. 출발원료로는 직경 3", 두께 1/4", (순도= 99.9%)의 V 타겟과 초고순도의 N₂와 Ar 가스를 사용하였고 Ar 과 N₂주입량은 각각 31 sccm과 5 sccm으로 고정하였다. 증착 시 기판과 타겟 간 거리는 60 mm 로 유지하고, 균일한 증착을 위해 기판을 약 10 rpm 의 속도로 회전시켰다. 챔버의 초기압력은 로터리 펌프와 터보분자펌프를 사용하여 챔버초기 압력을 약 1.3×10^{-3} Pa까지 배기시켰으며 진공도의 측정은 이온 게이지와 바라트론 게이지를 이용하였다. 또한 증착 전에 타겟과 기판의 세척을 위해 Ar 플라즈마를 발생시켜 처리하였다 증착 시간은 유도결합 플라즈마 파워 50 W, 100 W, 200 W 에서 동일하게 30분 실시하였다. 얻어진 나노결정질 VN 코팅막의 결정구조, 우선 배향성 및 반가폭 등의 분석을 위해 고분해능 XRD (PAN analytical사 / X'pert pro MRD)를 사용하였고, FE-SEM (Hitachi

사/ S-3500N) 을 이용하여 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 3차원적 모폴러지와 표면 거칠기 측정을 위해 Auto Probe Atomic Force Microscopy (AFM) (Digital Instruments사 / Nanoscope a) 을 이용하였다. 코팅막의 나노경도 측정은 정밀 경도시험기인 나노인덴터 (MTS System사 / MTS XP)를 이용하였다. 경도는 Berkovich 다이아몬드 압자를 이용하여 30번의 실험을 통한 평균값으로 구하였다. 나노인덴터 측정 간격은 이미 실행된 경도 측정 팁에 영향을 받지 않기 위해 5 μ m 이상을 유지 하였다. 또한 모재에 영향을 끼치지 않는 범위에서 경도를 측정하기 위해 압입 깊이는 코팅막의 두께의 10% 정도로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

유도결합 플라즈마가 코팅막의 결정구조, 우선배향성, 잔류응력, 표면 및 단면 미세구조, 평균 결정립 크기, 3차원 모폴러지, 표면 거칠기 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하기 위해 유도결합 플라즈마 파워를 0 W부터 50 W, 100 W, 200 W 로 변화시키며 VN 코팅막을 제작하였다.

3.1 결정구조 및 우선배향성

유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터로 제작된 VN 코팅막의 X선 회절분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 모든 코팅막에서 단일상의 입방정계 면심입방구조(cubic fcc)의 VN 코팅막이 생성되었다. 성막 중 유도결합 플라즈마 파워 증가에 의해 얻어진 VN 코팅막의 결정상은 VN 단일상으로 변화가 없었으나 우선배향성에는 다음과 같은 변화가 관찰되

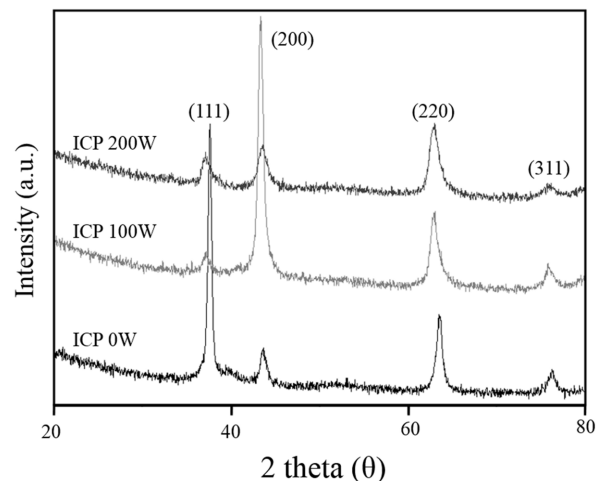


Fig. 1. XRD data of VN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

Table 1. XRD data of VN coatings for ICP assisted sputtering

VN	Peak position				
	(311)				
ICP power (W)	0	50	100	200	Standard
2θ (°)	76.32	75.96	75.61	75.44	77.29

었다. 모든 VN 코팅막에서 cubic fcc (111)면, (200)면, (220)면, (311)면의 피크가 관찰되었다(JCPDS 25-1252). 그러나 유도결합 플라즈마를 이용한 코팅막에서는 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 0 W에서 (111)면의 피크, 100 W에서 (200)면 피크, 200 W에서 (220)피크에서 상대적으로 강한 X선 상대강도가 관찰되었다. 즉 유도결합 플라즈마의 파워 증가에 의해 VN 코팅막의 우선배향성은 (111)면, (200)면, (220)면 순으로 변화하였다. 이러한 공정변수에 따른 코팅막의 결정구조 및 우선배향성의 변화는 다수 보고된 바 있으나 이때 대부분의 공정변수로는 코팅 중 Ar/N₂의 혼합비, 외부자기장 인가 축 방향변화 및 기판바이어스 전압 등을 들 수 있다. 코팅 중 유도결합 플라즈마 파워가 VN 코팅막 내에 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위해 유도결합 플라즈마 파워에 따른 (311) 면 X선 피크의 2θ 값의 변화를 표 1에 나타냈다. VN 회절 피크의 포지션 변화에 미치는 영향을 쉽게 표현하기 위해 JCPDS 카드 (#25-1252)로부터 구한 (311)면의 표준 2θ값도 함께 표시했다. 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라서 (311)면의 측정 2θ값은 JCPDS 카드의 표준 2θ값보다 연속적으로 감소함을 알 수 있다. 이러한 2θ 값의 저 각으로의 이동은 잔류응력의 압축응력의 증가에 기인한다고 보고되고 있다. 일반적으로 PVD 프로세스를 이용하여 제작된 코팅막에는 상당량의 잔류응력이 존재하기 때문에 내마모성과 경도가 증가하나 반면 접착력은 감소한다.¹⁷⁾ 이러한 PVD 프로세스를 이용하여 제작된 코팅막에 존재하는 압축응력은 Ar⁺ 이온 포격에 의해 생성된 점 결함과 밀접한 관계를 갖는다. 주상구조를 갖지 않는 치밀한 미세구조를 갖는 코팅막을 제작하기 위해서는 이온 포격이 요구되며 이러한 이온 포격 효과는 결정립 크기의 미세화 및 부착력 향상에 커다란 영향을 미친다. 압축응력의 정량분석을 실시하지 않았기 때문에 절대값을 알 수 없으나 그림 2의 결과로부터 본 실험에서 얻어진 VN 코팅막 내부에는 상당량의 압축응력이 존재한다고 사료된다.

3.2. 미세구조

유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터로 제작된

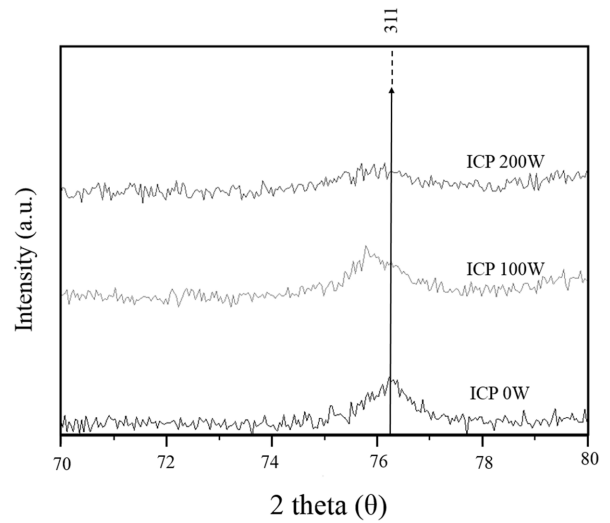


Fig. 2. XRD patterns of maximum peak with shift toward low angles in relationship to the increasing of applied ICP powers.

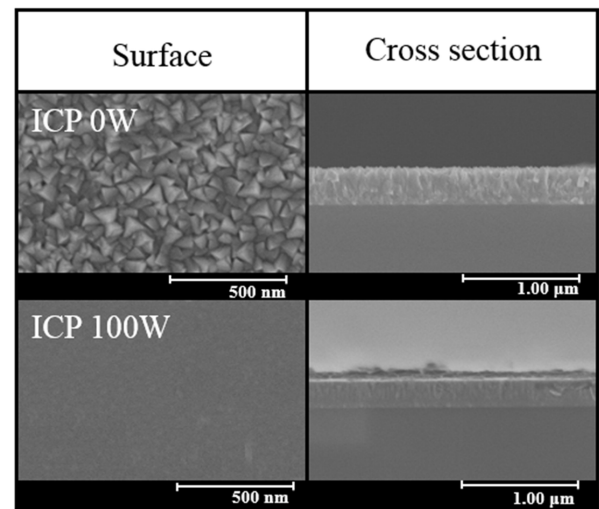


Fig. 3. Surface and cross-section FE-SEM image of VN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

VN 코팅막의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 표면과 단면사진을 그림 3에 나타내었다. 우선 유도결합 플라즈마 파워 0 W로 제작된 VN 코팅막의 경우 표면에서는 다수의 기공을 포함한 큰 결정립과 거친 표면이, 단면에서는 기판 표면부터 막 표면까지 전형적인 다공성 주상구조의 미세구조가 관찰되었으며 유도결합 플라즈마 파워 100 W에서 마그네트론 스퍼터로 제작된 VN 코팅막의 표면의 경우 치밀한 미세 결정립과 매끄러운 표면이, 단면에서는 다공성 주상구조는 사라지고 기판 표면부터 막 표면까지 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. 이렇듯 고이온화율과 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있는 유도결합 플라즈마 마그네트론 스

퍼터를 이용한 결과 스퍼터된 입자의 높은 이온화율과 고밀도 플라즈마에 의해 입자의 운동에너지는 증가하고 기판 표면에서의 이동도(adatom mobility)가 향상되어 코팅막이 형성될 때 공극의 생성을 줄여 치밀한 코팅막이 형성되었다. 그 결과 VN 코팅막의 평균 결정립 크기는 감소하였고 또한 미세구조는 치밀해졌다고 사료된다.

3.3. 평균 결정립의 미세화

그림 4에 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터로 제작된 VN 코팅막의 평균 결정립 크기의 변화를 나타냈다. 코팅막의 결정립 크기는 전자현미경에 의한 측정뿐만 아니라 X선 회절 분석 피크의 반가폭 크기로도 보다 평균적이며 정확한 계산이 가능한데 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다. 본 연구에서 평균 결정립 크기는 Scherrer법[18]을 이용하여 계산하였고 그 식은 다음 (1)과 같다.

$$t = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (1)$$

이 식에서 B는 Bragg 피크의 반가폭이며, K는 결정 모양에 따른 상수, λ 는 X-ray의 파장, θ 는 Bragg 각을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 코팅 시 유도결합 플라즈마의 이용과 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 VN 코팅막의 평균 결정립 크기는 유도결합 플라즈마 파워 0 W에서 10.1 nm, 200 W에서 4.0 nm로 약 60% 감소함을 알 수 있다. 따라서 나노 사이즈의 입자크기를 갖는 VN 코팅막의 미세구조를 제어하는 기술로서 유도결합 플라즈마 파워 변화는 매우 중요한 공정변수임을 알 수 있다. 이러한 전이금속 질화물 코팅막의 결정립 크기의 나노화 원인으로서는 최근 연구논문에 따르면 ECR (Electron Cyclotron resonance) 도입 혹은 유도결합 플라즈마 도입이 따른 결과라고 보고되고 있다. 특

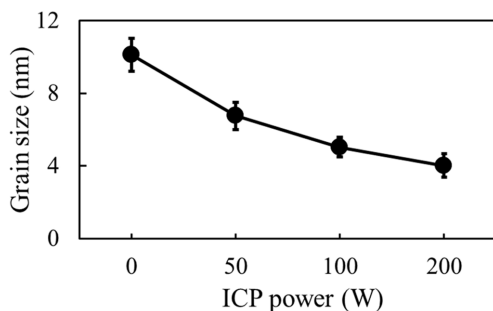


Fig. 4. Crystal grain size of VN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

히 위와 같은 고밀도/고이온화 플라즈마의 도입은 증성입자 대비 이온 유량비 (flux ratio, J_i/J_N) 증가시켰고 결과적으로 코팅막 결정립의 미세화와 물성 향상에 기여했다고 사료된다. 특히 유도결합 플라즈마 파워증가에 따른 이온 유량 밀도 (ion flux density)의 상승이 코팅막의 미세구조 특히 주상구조, 밀도, 표면 모폴러지 및 우선배향성 등의 물성을 향상시킬 수 있다고 보고된바 있다[19].

3.4. 3차원 모폴러지 및 표면 거칠기

유도결합 플라즈마 파워가 VN 코팅막의 3차원 모폴러지와 표면 거칠기에 미치는 영향을 밝히기 위해 비접촉식 AFM 분석을 실시하였고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 코팅 시 유도결합 플라즈마 파워 증가가 VN 코팅막의 표면 거칠기 (R_a)에 미치는 결과를 비교하면 유도결합 플라즈마 파워에 따라 모폴러지와 표면 거칠기가 크게 변화함을 알 수 있다. 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터로 제작된 VN 코팅막이 종래의 유도결합 플라즈마 파워 0 W로 코팅한 VN 코팅막보다 매우 평탄해짐을 알 수 있다. 예를 들면 유도결합 플라즈마 파워 0 W와 200 W에서 제작된 VN 코팅막의 표면 거칠기(R_a)는 각각 9.3 nm, 1.7 nm로 유도결합 플라즈마 파워에 따라 최대 약 80% 까지 감소하였다. 이러한 유도결합 플라

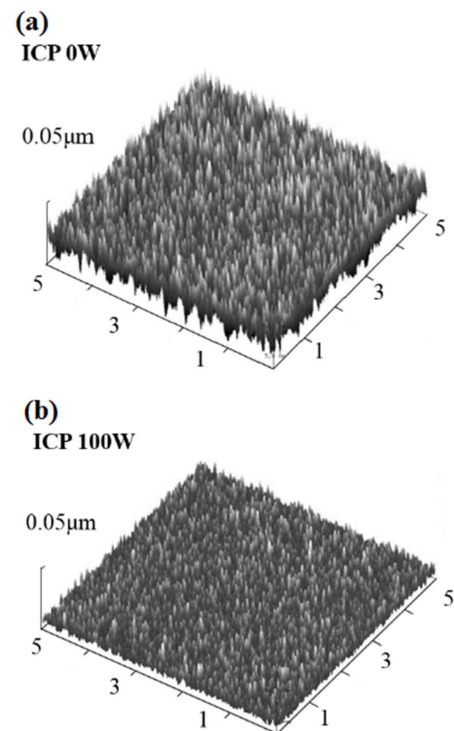


Fig. 5. AFM surface morphologies of VN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

즈마 마그네트론 스퍼터법으로 제작된 VN 코팅막의 표면 평탄화 및 표면 거칠기 감소의 원인으로서는 고밀도의 플라즈마 생성에 의한 이온 에너지의 증가에 따른 가속화된 이온들의 흡착원자의 이동도와 핵 생성 밀도의 증가를 들 수 있다. 특히 본 연구실에서는 고밀도, 고이온화 플라즈마 생성이 코팅막의 표면 거칠기 감소는 밀접한 관계를 갖는다는 연구논문을 최근 보고하였다. 유사한 결정구조를 갖는 전이금속 질화물인 NbN을 예로 들면 유도결합 플라즈마 파워에 따라 코팅막의 표면 거칠기는 최대 약 67%까지 감소하였다[16].

3.5. 나노인덴테이션 경도 및 영률

유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터로 제작된 VN 코팅막의 기계적 경도를 나노인덴테이션 장비를 이용하여 얻어진 평균 나노인덴테이션 경도(Nano-indentation hardness) 분석결과를 그림 6에 나타내었다. 수백 nm 의 두께를 갖는 얇은 코팅막의 경도 측정은 기존의 마이크로 비커스 경도계로는 불가능할 뿐만 아니라 인덴테이션 크기효과(Nano-indentation size effect) 로 인해 정밀한 측정이 매우 어려운 실정이다[20]. 따라서 1 μm 미만의 두께를 갖는 코팅막의 정밀한 나노인덴테이션 경도 측정을 위해 압자의 인가하중은 5nm 으로 고정하였으며, 압입 깊이가 얕을수록 측정된 경도 값이 증가하는 경향을 보이는 인덴테이션 크기 효과를 배제하기 위하여 측정 위치는 전체 막 두께의 1/10 지점으로 평균화하였다. 그림에서 알 수 있듯이 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 VN 코팅막의 나노인덴테이션 경도는 연속적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 유도결합 플라즈마 파워 0 W에서 제작된 나노결정질 VN 코팅막의 나노인덴테이션 경도는 12.3 GPa 이었으나 유도결합 플라즈마 파워 200 W에서 제작된 VN 코팅막의 나노인덴테이션 경도는 28.2 GPa 로 유도결합 플라즈마 파워 0 W

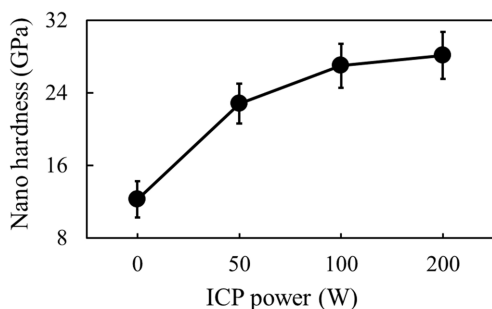


Fig. 6. Nanoindentation hardness of VN coatings deposited using ICP assisted sputtering with various ICP powers.

법으로 제작된 코팅막에 비해서 약 230 % 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 유도결합 플라즈마의 사용 및 파워증가에 따른 기계적 물성의 향상은 Ar^+ 이온의 이온포격, 중성 원자 및 분자의 지속적인 충돌로 인한 코팅막의 결정립 미세화와 같은 Hall Petch효과, 압축응력 증가와 같은 내부응력 변화 등과 같은 복합적인 요소에 의해 얻어졌다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터를 이용하여 단일상의 나노결정립 VN 코팅막을 제작하였다. 특히 유도결합 플라즈마 파워가 코팅막의 결정립 미세화 및 나노화와 3차원 모폴러지와 같은 표면 및 단면 미세구조의 변화뿐만 아니라 결정구조, 우선배향성, 나노인덴테이션 경도와 같은 물리결정화학적 특성에 미치는 결과를 관찰했다. 유도결합 플라즈마 파워 0 W와 200 W에서 제작된 VN 코팅막은 각각 10.1 nm 부터 4.0 nm로 평균 결정립 크기의 미세화, 9.3 nm부터 1.7 nm로 표면 거칠기(Ra)의 평탄화, 12.3 GPa 부터 28.2 GPa로 나노인덴테이션 경도의 기계적 특성 향상을 나타내었다. 모든 코팅조건에서 단일상의 입방정계 면심입방구조 나노결정립 VN 코팅막이 얻어졌으나 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 (111)면, (200)면, (220)면 순으로 우선배향성이 변화하였다. 또한 유도결합 플라즈마 파워 증가에 따라 VN 코팅막의 미세구조는 거친 표면과 다량의 기공을 포함한 주상구조의 미세구조로부터 치밀하고 매끄러운 표면과 주상 입계가 사라진 치밀한 미세구조가 관찰되었다.

References

- [1] S. Y. Chun, "A Comparative Study of TiN Coatings Deposited by DC and Pulsed DC Asymmetric Bipolar Sputtering," *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **44** (2011) 179-184.
- [2] S. Y. Chun and J. W. Beak, "A Comparative Study of CrN Coatings Deposited by DC and Asymmetric Bipolar Pulsed DC Sputtering," *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **47** (2) (2014) 86-92.
- [3] S. Y. Chun and T. Y. Lee, "A Comparative Study of TiAlN Coatings Deposited by DC and Pulsed DC Asymmetric Bipolar Magnetron Sputtering," *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **47** (2014) 168-173.
- [4] U. Wiklund, B. Casas and N. Stavlid, "Evaporated vanadium nitride as a friction material in dry sliding against stainless steel," *Wear* **261** (2006) 2-8.

- [5] A. Matthews, S. Franklin and K. Holmberg, "Tribological coatings: contact mechanisms and selection," *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** (2007) 5463-5475.
- [6] F. Rose, B. Marchon, V. Rawat, D. Pocker, Q.-F. Xiao and T. Iwasaki, "Ultrathin TiSiN overcoat protection layer for magnetic media," *J. Vac. Sci. Technol.* **A29** (2011) 051502.
- [7] M. Hoseini, A. Jedenmalm and A. Boldizar, "Tribological investigation of coatings for artificial joints," *Wear* **264** (2008) 958-966.
- [8] S. H. Kim, D. B. Asay and M. T. Dugger, "Isolated Congenital Alveolar Synecchia: Review of Literature and Case Report: A Case Report," *Nano Today* **2** (2007) 22-29.
- [9] S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, "Industrial applications of superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 5063-5073.
- [10] U. Wiklund, S. Rubino, K. Kádas, N. V. Skorodumova, O. Eriksson and S. Hedberg, "Experimental and theoretical studies on stainless steel transfer onto a TiN-coated cutting tool," et al. *Acta Mater.* **59** (2011) 68-74.
- [11] W. -D. Münz, D. B. Lewis, P. E. Hovsepian, C. Schönjahn, A. Ehiasarian and I.J. Smith, "Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings," *Surf. Eng.* **17** (2001) 15-27.
- [12] Fangfang Ge, Ping Zhu, Fanping Meng, Qunji Xue and Feng Huang, "Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides: The case of magnetron sputtered dense and highly oriented VN coatings," *Surf. Coat. Technol.* **248** (2014) 81-90.
- [13] J. C. Caicedo, G. Zambrano, W. Aperador and L. Escobar-Alarcon, "Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films," *E. Camps Appl. Surf. Sci.* **258** (2011) 312-320.
- [14] O. Storz, H. Gasthuber, M. Woydt "Tribological properties of thermal-sprayed Magn'eli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1})," *Surf.Coat.Technol.* **140** (2001) 76-81.
- [15] S. Y. Chun, "Effect of Inductively Coupled Plasma on the Microstructure, Structure and Mechanical Properties of NbN Coatings," *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **48** (2015) 205-210
- [16] S. Y. Chun, "A Comparative Study of Superhard TiN Coatings Deposited by DC and Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering," *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **46** (2013) 55-60.
- [17] G. Abadias, "Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings," *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 2223-2235.
- [18] B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction, 3rd Edition," Prentice-Hall, (2001) **5** 167-176
- [19] Ulf Helmersson, Martina Lättemann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, Jon Tomas Gudmundsson, *Thin Sol. Films* **513** (2006) 1-24.
- [20] A. A. Elmustafa and D. S. Stone, "Nanoindentation and the indentation size effect: Kinetics of deformation and strain gradient plasticity," *J. Mech. Phys. Sol.* **51** (2003) 357-381.