

비대칭 마그네트론 스퍼터로 증착된 비정질 탄소박막의 트라이볼로지 특성에서 CrC 삽입층 효과에 대한 연구

김필중, 박용섭^a

조선이공대학교 전자과

CrC Interlayer Effect on Tribological Properties of Amorphous Carbon Deposited by UBMS Method

Phil Jung Kim and Yong Seob Park^a

Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received July 30, 2018; Revised August 18, 2018; Accepted August 23, 2018)

Abstract: We investigated the tribological properties of amorphous carbon (a-C) films deposited with CrC interlayers of various thicknesses as the adhesive layer. A-C and CrC thin films were deposited using the unbalanced magnetron (UBM) sputtering method with graphite and chromium as the targets. CrC films as the interlayer were fabricated under a-C films, and various structural, surface, and tribological properties of a-C films deposited with various CrC interlayer thicknesses were investigated. With various CrC interlayer thicknesses under a-C films, the tribological properties of CrC/a-C films were improved; the increased film thickness exhibited a maximum high hardness of over 27.5 GPa, high elastic modulus of over 242 GPa, critical load of 31 N, residual stress of 1.85 GPa, and a smooth surface below 0.09 nm at the condition of 30-nm CrC thickness.

Keywords: Cr doped amorphous carbon, Unbalanced magnetron sputtering, Hardness and elastic modulus, Adhesion, Residual stress

1. 서론

고체 표면에 박막을 증착하면 내마모성, 윤활성, 내부식성, 광학 특성, 전기적 및 열적 특성을 비롯한 다양한 특성을 향상시킬 수 있다. 특히 경질, 저마찰 및 내식성 박막 코팅은 임플란트의 마모 및 윤활성 개선, 외과 및 치과기구의 관절 및 윤활성, 관상 동맥 및 요로의 스텐트, 관상 동맥 및 관절 내강의 내마모성을 포함한 다양한 생물 의학 응용 분야에 사용되고 있다.

a. Corresponding author; yongspark@cst.ac.kr

다이아몬드상 탄소(DLC) 및 사면체 탄소(ta-C), 질화 티타늄(TiN), 티타늄 알루미늄 질화물(TiAlN), 탄화 티타늄(TiC), 이산화 티타늄(TiO₂), 질화 크롬(CrN) 및 알파 알루미나(α -Al₂O₃) 등의 소재는 내마모성과 마모에 대한 내성뿐 아니라 보철물에 대한 접착력, 생체 적합성, 열 안정성 및 내부식성도 갖는 생체 적합 소재이다 [1-4].

이 중 다이아몬드상 탄소박막(DLC)과 수소화된 비정질 탄소박막(a-C:H)은 높은 경도, 내마모성과 낮은 마찰 계수 등 우수한 물리적 특성을 갖고 있어, 보호 코팅의 재료로써 널리 사용되고 있다. 그러나 박막 코팅의 두께가 증가될수록 필름 성장 중에 높은 내부 압축 응력을 초래하기 때문에 코팅의 박리 및 파손을 가져오며, DLC 박막은 기판에 대한 접착성이 좋지 않아서

실제 다양한 적용이 제한된다 [5-7]. 따라서 탄소 기반 박막이 트라이볼로지(tribology) 코팅 중 생체 의료 분야에 적용을 확대하기 위해서는 이러한 제한 사항을 극복할 필요가 있다. 이 문제를 해결할 수 있는 가장 가능성이 높은 방법으로는 압축 응력을 줄일 수 있는 금속 함유 DLC막(Me-DLC)을 사용하는 것이며 [8,9], 또한 금속함유 탄소박막을 접착층으로 사용하는 것이다. 본 연구에서는 가능성이 높은 접착층으로써 경사 조성(금속 또는 금속 합성 중간층)을 갖는 전이층을 사용하였다. CrC 박막은 비정질탄소(a-C) 박막과 기판 사이 중간 경사 층간으로 제안되었으며, a-C 박막과 CrC 박막은 흑연과 크롬 타겟이 포함된 UBMS (unbalanced magnetron sputtering) 방법으로 제작되었다 [1-6, 10-15]. 또한, CrC 박막의 두께가 증가함에 따라 변화되는 CrC/a-C 박막의 구조적·표면적, 트라이볼로지 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

CrC/a-C 박막은 직경 10.16 cm의 99.99% 순수 흑연(C) 타겟과 직경 5.08 cm의 크롬(Cr) 타겟 99.98%의 2개의 타겟을 포함한 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering, UBMS) 장치를 이용하여 2×2 cm 크기의 p형 (100) 실리콘 (4~8 Ω cm) 기판 위에 제작하였다. 박막 증착 전 챔버내 기본 압력은 약 0.003 Pa이며, CrC와 a-C 박막 증착을 위한 공정압력은 15 sccm 아르곤(Ar) 스퍼터링 가스를 주입하여 약 0.4 Pa 값으로 설정하였다. 삽입층인 CrC 층 제작을 위해 흑연과 크롬 타겟 전력(target power density)은 각각 30 W/cm²와 5 W/cm²를 인가하였고, a-C 증착을 위해 흑연 타겟 전력을 30 W/cm²를 인가하였다. 또한 박막의 고속 성장을 위한 음의 DC 바이어스 전압은 -100 V를 인가하였다. 모든 a-C 박막은 150 nm의 두께로 증착하였고, CrC 박막의 0에서 40 nm까지 두께로 변화시켜 증착하였다. 증착된 모든 박막의 두께와 원자구성 비율, 표면 특성은 FE-SEM (FESEM: Hitachi, S-4700)과 EDS 분석, atomic force microscope (AFM: PSIA corp., XE-200)을 이용하여 측정하였고, 박막의 구조적 특성은 microRaman system (Jobin Yvon, Lab Ram Hr: excitation wavelength of 514 nm)을 이용하여 측정하고 고찰하였다. 박막의 경도 및 탄성계수는 CSM (continuous stiffness method) 옵션이 적용된 상용 나노인덴터(MTS, nano-indenter II)를 사용

하였고, 박막의 잔류응력(residual stress)은 잔류응력 테스터(residual stress tester) (J&L Tech. JLCST022)를 이용하여 측정하였다. 또한, 증착된 박막의 접착력 값과 마찰 계수는 나노스크래치테스터(nano-scratch tester) (J & L Tech. JLST022)를 사용하여 측정하였다 (다이아몬드 팁을 사용하였으며, 정상 하중을 35 N으로 증가시키고, 스크래치 속도 v 및 스크래치 거리를 각각 0.2 mm/s 및 5 mm 값으로 유지하였다).

3. 결과 및 고찰

그림 1은 비대칭마그네트론 스퍼터링 장치로 증착된 a-C (without CrC) 박막과 CrC/a-C 박막의 단면 FESEM 이미지를 나타내며, 그림에서 확인할 수 있듯이, a-C 박막은 어떠한 결함이 없는 치밀한 비정질 특성을 보이고 있고, CrC/a-C 박막의 경우 CrC 박막 부분에서는 Cr 도핑에 의한 기둥구조를 보이고 있으며, 위에 증착된 a-C 박막의 경우는 여전히 치밀한 비

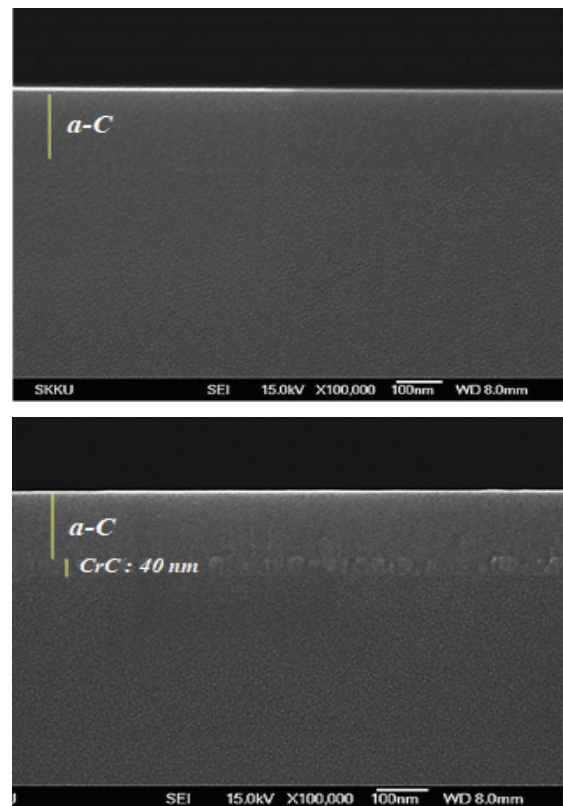


Fig. 1. Cross-sectional FESEM images of CrC/a-C thin films deposited with CrC interlayer thicknesses of 0 nm and 40 nm.

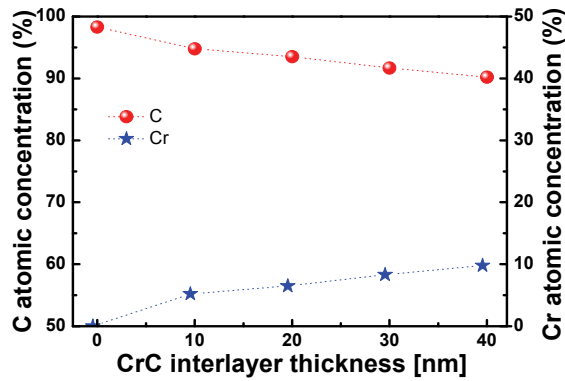


Fig. 2. C and Cr concentration in CrC/a-C thin films fabricated with the increase of CrC interlayer thickness.

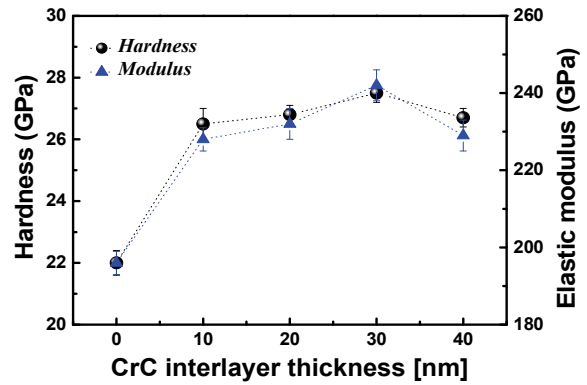


Fig. 4. Hardness and elastic modulus of CrC/a-C thin films fabricated with the increase of CrC interlayer thickness.

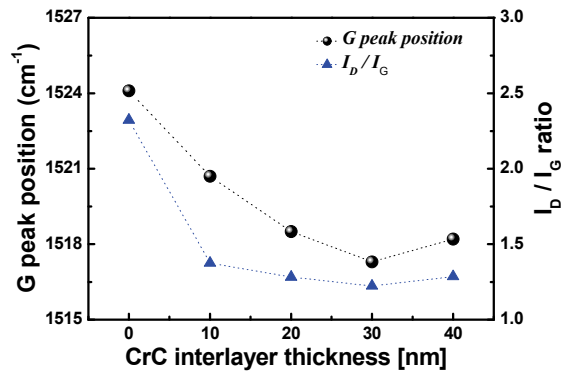


Fig. 3. Variation of G-peak and I_D/I_G ratio obtained from Raman spectrum for CrC/a-C films prepared at various CrC interlayer thicknesses.

정질 구조를 보인다. 삽입층인 CrC의 경우 박막 증착 시 인가된 DC 바이어스 전압에 의한 높은 에너지를 얻은 Cr 이온의 이온이식(ion bombardment)에 의한 영향으로 기동 구조가 형성되었다고 판단된다.

그림 2는 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/a-C 박막 내에 포함된 탄소 및 크롬 원자 비율을 나타낸다. 결과에서 보듯이, UBMS 방법으로 제작된 CrC/a-C 박막은 거의 탄소 원자로 구성되어 있지만 삽입층인 CrC 두께가 증가함에 따라 CrC/a-C 박막 내 크롬 원자 비율이 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 크롬 원자 비율은 CrC층의 두께가 40 nm까지 증가함에 따라 0에서 9.8%까지 증가하였다. 이러한 결과는 삽입층인 CrC에 포함된 Cr 원자의 증가와 관계됨을 알 수 있다.

그림 3은 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/a-C 박막의 Raman 스펙트럼 결과에서 Gaussian curve fitting된 결과를 나타낸다. Raman 스펙트럼 fitting

결과로부터 D 피크와 G 피크 두 개의 넓은 밴드는 각각 1,337 cm⁻¹와 1,524 cm⁻¹의 위치에서 확인되었으며 [10-16], 삽입층인 CrC층의 두께가 증가할수록 박막의 G 피크 위치는 1,523.9 cm⁻¹에서 1,518.9 cm⁻¹의 낮은 주파수로 이동하였고, I_D/I_G 비율 값은 2.5에서 1.24까지 변화하였다.

비정질 탄소를 위한 Tunistra-Koenig relationship에 따르면, Raman 스펙트럼 결과에서 작은 I_D/I_G 비율 값은 박막 내 큰 비율의 sp³ 결합과 상대적인 높은 경도 특성을 의미한다. 본 결과에서도 G 피크의 변화와 I_D/I_G 비율 변화에 의해 삽입층인 CrC층의 두께가 증가함에 따라 박막 내 sp³ 결합 비율이 증가되었다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 삽입층 CrC 박막 두께가 30 nm에서부터는 G 피크 위치는 높은 주파수로 이동하였고, I_D/I_G 비율 값은 약간 증가되었다. 즉 CrC층의 두께가 40일 경우 30 nm일 경우보다 박막 내 sp³ 결합 비율이 상대적으로 감소되었다. 이러한 결과는 박막 두께가 증가될수록 증착시간의 증가로 에너지를 얻은 이온들의 리스퍼터링과 이온이식이 활성화되기 때문에 박막 표면에서 온도가 상승하여 생긴 결과라고 판단된다. 일반적으로, Beeman et al. [17]에 따르면, G 피크 위치가 더 낮은 주파수로 이동하면 박막 내 sp³ 결합 원자 수가 증가되는 것을 의미하여, 탄소기반 소재의 물리적 특성 향상이 기대된다. 결론적으로, 삽입층인 CrC 박막 두께를 30 nm까지 증가시킬수록 박막 내 G 피크의 위치가 더 낮은 주파수로 이동하였고, I_D/I_G 비율의 감소는 박막의 물리적 특성이 다이아몬드 상 특성으로 개선되었다는 것을 나타내며, 박막 내 경도 특성 증가를 가리키는 무질서도의 증가를 의미한다.

그림 4는 삽입층 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/

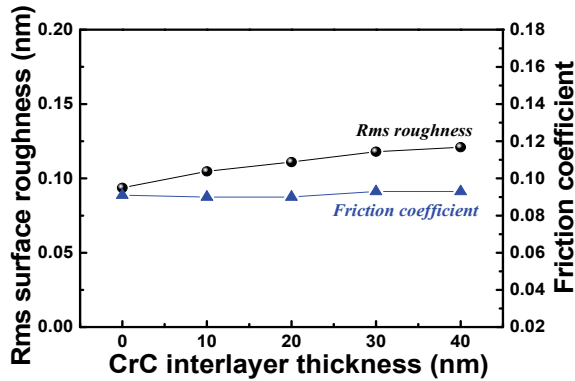


Fig. 5. Rms surface roughness and friction coefficient of CrC/a-C thin films deposited with the increase of CrC interlayer thickness.

a-C 박막의 경도와 탄성계수 값의 변화를 나타낸다. UBMS 방법으로 증착된 a-C 박막의 경도와 탄성계수는 각각 22 GPa와 196 GPa 값을 나타낸다. 삽입층인 CrC 박막 두께가 증가됨에 따라 박막의 경도와 탄성계수 값은 각각 27.5 GPa 및 242 GPa까지 증가하였다. a-C 박막과 기판 사이에 CrC 중간층을 삽입하게 되면, 삽입된 CrC층에 의해 비정질 특성의 a-C 박막과 결정형 기판 사이에서 Cr 원자가 가지고 있는 결정성과 C 원자가 가지고 있는 비정질성이 혼재되어 격자의 불일치를 점차적으로 피할 수 있게 되고, 구조적으로 나노 결정/비정질이 혼합된 구조를 형성하여 박막의 경도와 탄성계수 향상에 기여하게 된다 [18,19]. 특히 박막 성장하는 동안 인가된 음의 DC 바이어스 전압에 의해 이온들의 에너지가 증가하여 CrC 기둥형 구조를 형성하고 비정질 특성이 a-C 박막이 기판과 접촉 특성을 향상시켜 전체적으로 CrC/a-C 박막의 트라이볼로지 특성인 경도와 탄성계수 특성을 향상시키게 된다 [20,21]

그림 5는 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/a-C 박막의 표면 거칠기 값과 마찰계수 값의 변화를 나타낸다. 그림으로부터, UBMS 장치로 제작한 a-C 박막의 경우 표면 거칠기 값은 0.09 nm 값을 나타내며, 아주 부드럽고 우수한 표면 거칠기 값을 나타낸다. 또한 삽입층인 CrC 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기 값이 약간 증가하였다. 증착된 CrC/a-C 박막의 경우 CrC층의 두께가 증가해도 거의 0.1 nm 값을 가지며 많은 변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 삽입층인 CrC층이 나노결정과 비정질 특성을 동시에 유지하지만 CrC/a-C 박막의 표면 거칠기 값은 공정 방법과 최상층의 표면 특성에 크게 의존한다는 것을 나타낸다. 또한 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/a-C

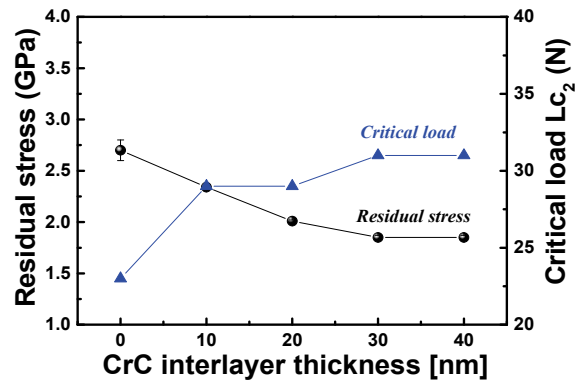


Fig. 6. Residual stress and change of critical load value of CrC/a-C thin films deposited with the increase of CrC interlayer thickness.

박막의 마찰계수 값 역시 약 0.09 값을 나타내었으며, 표면 거칠기 값의 변화와 같이 a-C 최상층의 두께와 표면 특성의 영향을 받는다고 판단된다. 결론적으로 CrC/a-C 박막의 낮은 표면 거칠기 값과 낮은 마찰계수 값은 박막 증착 시 작용되는 음의 DC 바이어스 전압에 의한 같은 에너지의 이온들의 스퍼터링 효과로써 이온이식과 리스퍼터링의 영향으로 판단된다 [25-27].

그림 6은 CrC 박막 두께에 따라 증착된 CrC/a-C 박막의 잔류응력과 접착 특성을 나타내는 임계하중 값의 변화를 나타낸다. 결과에서 보듯, a-C 박막은 약 2.7 GPa의 잔류응력 값과 23 N의 임계하중 값을 나타내었다. 삽입층인 CrC층의 두께가 증가함에 따라 CrC/a-C 박막의 잔류응력은 1.82 GPa까지 감소하였고, 임계하중 값은 31 N까지 증가하였다. 일반적으로 스퍼터링된 탄소박막의 경우 박막의 잔류응력은 스퍼터링 타겟 파워에 의한 이온의 에너지와 밀접한 관련이 있다. 다시 말해 이온에너지가 증가하면 박막의 경질화되면서 박막의 잔류응력을 증가시킨다 [10,22]. 본 연구에서는 스퍼터링 타겟 파워는 일정하게 하여 박막을 증착하였기 때문에 거의 유사한 잔류응력 값이 도출되어야 한다. 그러나 삽입된 CrC층의 두께가 증가할수록 잔류응력은 감소하고 접착 특성은 향상되었다. 이러한 결과는 삽입된 CrC층이 구조적으로 기판과 최상층과의 격자구조 차이를 줄였을 것이라 판단된다. 다시 말해, CrC 삽입층이 비정질인 a-C 박막과 결정질인 기판 사이에 성장 시 에너지를 얻은 탄소와 크롬 금속 원자가 스퍼터링되어 기판에 이온이식과 리스퍼터링을 활발하게 하여 기판과의 결합력을 향상시키고 내부 응력을 낮추는 역할을 하였다 [18,24,28]. 본 연구에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 a-C층

과 CrC 삽입층을 증착 시 일어나는 스퍼터링 효과에 의하여 이온에너지가 증가하고 C와 Cr 원자 사이의 결합력을 개선되어 박막의 표면 밀도 향상을 향상시키고, 균일한 박막을 성장시킬 수 있으며 [20,23], 중간층으로써 CrC층은 기판과 최상층의 접착력을 향상시켜 물리적 특성을 향상시킬 수 있는 방법이 된다.

4. 결론

흑연과 크롬의 두 개의 타겟을 가지는 비대칭 마그네트론 스퍼터링(UBMS) 장치를 이용하여 최상층인 a-C 박막과 삽입층으로 CrC 박막을 증착하였다. 삽입층인 CrC 박막의 두께 변화에 따라 증착한 CrC/a-C 박막들의 구조적, 표면적, 트라이볼로지 특성들을 고찰하였다. CrC 삽입층의 두께가 증가함에 따라 CrC/a-C 박막의 트라이볼로지 특성인 경도와 탄성계수, 잔류응력과 접착 특성들은 향상되었다. 또한 CrC/a-C 박막의 표면 거칠기 값과 마찰계수 값 등은 CrC 두께의 변화보다는 최상층인 a-C 박막의 특성이 크게 영향을 미쳤다고 판단된다. 이러한 실리콘 기판의 결과들을 바탕으로 a-C 박막을 생체 적합 소재를 응용하기 위해 삽입층인 CrC층은 가능성이 높은 중간 접착층이라고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 2017년 중소기업기술정보진흥원 기술혁신개발사업(부여번호 S2500439)의 지원을 받아 진행되었습니다.

REFERENCES

- [1] B. Kržan, F. Novotny-Farkas, and Jože Vižintin, *Tribol. Int.*, **42**, 229 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.06.011>]
- [2] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng.*, **37**, 129 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)]
- [3] P. K. Bachmann, H. Lade, D. Leers, D. U. Wiechert, and G.S.A.M. Theunissen, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 799 (1994). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90272-0](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90272-0)]
- [4] N. Sasvvides and T. J. Bell, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 146 (1985).
- [5] C. Donnet, *Surf. Coat. Technol.*, **80**, 151 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02702-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02702-5)]
- [6] C. P. Klages and R. Memming, *Mater. Sci. Forum*, **52**, 609 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.609>]
- [7] K. Bewilogua, C. V. Cooper, C. Specht, J. Schröder, R. Wittorf, and M. Grischke, *Surf. Coat. Technol.*, **127**, 224 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00666-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00666-6)]
- [8] A. A. Voevodin, C. Rebholz, J. M. Schneider, P. Stevenson, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **73**, 185 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02381-6](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02381-6)]
- [9] D. P. Monaghan, D. G. Teer, P. A. Logan, I. Efeoglu, and R. D. Arnell, *Surf. Coat. Technol.*, **60**, 525 (1993). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90146-F](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90146-F)]
- [10] Y. S. Park, B. Y. Hong, S. J. Cho, and J. H. Boo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 939 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.3.939>]
- [11] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **72**, 085401 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085401>]
- [12] Y. Y. Chang, D. Y. Wang, and W. T. Wu, *Thin Solid Films*, **420**, 241 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00801-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00801-5)]
- [13] C. Corbella, E. Bertran, M. C. Polo, E. Pascual, and J. L. Andújar, *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 1828 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.012>]
- [14] A. Anders, *Phys. Rev. E*, **55**, 969 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.969>]
- [15] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 361 (1994). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90186-4)]
- [16] A. A. Voevodin, M. A. Capano, S.J.P. Laube, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, *Thin Solid Films*, **298**, 107 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09145-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09145-6)]
- [17] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M. R. Anderson, *Phys. Rev. B*, **5**, 4951 (1972).
- [18] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorliceck, and L. Jastrabik, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1076 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00525-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00525-2)]
- [19] N. Popović, Ž. Bogdanov, B. Gončić, S. Zec, Z. Rakočević, M. Zlatanović, and D. Peruško, *Thin Solid Films*, **459**, 286 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.130>]
- [20] J. Bulíř, M. Novotný, M. Jelínek, T. Kocourek, and V. Studnička, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 708 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.087>]
- [21] K. Yamamoto and K. Matsukado, *Tribol. Int.*, **39**, 1609 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.01.004>]
- [22] C. Liu, G. Q. Li, W. Gou, Z. X. Mu, and C. W. Zhang, *Chin. Phys. Lett.*, **21**, 2249 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0256-307X/21/11/048>]
- [23] C. Weissmantel, *Thin Solid Films*, **92**, 55 (1982). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90187-0)]

- [24] D. Sheeja, B. K. Tay, C. Q. Sun, and Y. Q. Fu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **38**, 421 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021807312324>]
- [25] K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, and M. Weber, *Thin Solid Films*, **447**, 142 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01088-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01088-5)]
- [26] Y. T. Pei, D. Galvan, and J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.*, **53**, 4505 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.045>]
- [27] B. Yang, Z. H. Huang, C. S. Liu, Z. Y. Zeng, X. J. Fan, and D. J. Fu, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5812 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.150>]
- [28] Š. Meškinis, M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, V. Kopustinskas, K. Šlapikas, J. Jankauskas, and B. Čižiūtė, *Vacuum*, **80**, 1007 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.008>]