

Effect of composition on the structural and thermal properties of TiZrN thin film

Byoung Su Choi, Ji Hun Um*, Min Jun Seok*, Byeong Woo Lee**, Jin Kon Kim* and Hyun Cho*[†]

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

***Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan 49112, Korea*

(Received January 15, 2021)

(Revised February 3, 2021)

(Accepted February 3, 2021)

Abstract The effect of chemical composition on the structural and thermal properties of TiZrN thin films was studied. As the Zr fraction in the deposited $Ti_xZr_{1-x}N$ ($x = 0.87, 0.82, 0.7, 0.6,$ and 0.28) increased, microstructural changes consisted of reduction in the grain size and a gradual transition from columnar structure to granular structure were observed. In addition, it was also confirmed that a gradual crystal phase transition from TiN to TiZrN has occurred as the Zr fraction increased up to 0.4. After heat treatment at $900^\circ C$, $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ and $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ layers were converted to a form in which rutile phase TiO_2 and $TiZrO_4$ oxides coexist, while $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ layer was converted to $TiZrO_4$ oxide. Among the five compositions of TiZrN films, the $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ showed the best high temperature stability and produced a significant enhancement in the thermal oxidation resistance of Inconel 617 through suppressing the surface diffusion of Cr caused by thermal oxidation of the Inconel 617 substrate.

Key words TiZrN film, rf magnetron sputtering, Film composition, Structural properties, Thermal properties

TiZrN 박막의 조성이 구조적 특성 및 열적 특성에 미치는 영향

최병수, 엄지훈*, 석민준*, 이병우**, 김진곤*, 조현*[†]

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 50463

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

**한국해양대학교 해양신소재융합공학과, 부산, 49112

(2021년 1월 15일 접수)

(2021년 2월 3일 심사완료)

(2021년 2월 3일 게재확정)

요약 화학적 조성이 TiZrN 박막의 구조적 특성 및 열적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 증착된 $Ti_xZr_{1-x}N$ ($x = 0.87, 0.82, 0.7, 0.6, 0.28$) 박막에서 Zr 분율이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하고 주상 구조에서 입계상 구조로 점진적으로 변화하는 미세구조 변화가 관찰되었다. 또한 XRD 분석을 통해 Zr 분율이 0.4까지 증가할 때 TiN 상에서 TiZrN 상으로의 점진적인 결정상 전이가 일어났음을 확인하였다. $900^\circ C$ 온도에서의 열처리 이후 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ 과 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 박막은 rutile 상 TiO_2 와 $TiZrO_4$ 산화물이 공존하는 형태로 전환된 반면에 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막은 $TiZrO_4$ 산화물로 변화함을 확인하였다. 다섯 가지 조성의 TiZrN 박막 중에서 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막이 가장 우수한 고온 안정성을 나타내었고, Inconel 617 기판의 열산화에 의해 발생하는 Cr의 표면 확산을 억제하는 열산화 저항성 향상 효과가 가장 우수함을 확인하였다.

1. 서론

이원계 전이금속 질화물인 질화티타늄(TiN)은 지난 수십년 동안 다양한 기계 가공 및 절삭 공구의 경도, 내마

모성, 내부식성을 크게 향상시키는 대표적인 하드 코팅 소재로 널리 활용되어 왔다. 기계 및 공구 산업 분야에서 널리 사용되는 TiN 코팅은 rf/dc magnetron sputtering, ion plating, cathodic arc deposition 등의 물리적 기상증착법(physical vapor deposition)을 사용하여 1~4 μm 두께의 박막 형태로 증착되고, 약 2300 Hv 정도의 경도와 ~0.55-0.65 범위의 마찰계수 특성을 나타내는 것으로 알

[†]Corresponding author
E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

려져 있다. 특히 TiN 박막은 고유한 gold color를 나타내기 때문에 금속 및 플라스틱 제품의 심미적 기능 향상을 위한 장식용 코팅으로도 활용되고 있다[1-4].

최근 하드 코팅 공구를 사용하는 가공 환경의 변화에 따라 고경도, 저마찰 등의 우수한 기계적 특성 외에 피삭재 가공 시 마찰에 의한 온도 상승으로 발생하는 열산화(thermal oxidation)에 대한 안정성이 하드코팅 소재의 성능을 나타내는 중요한 지표로 부각되었다[5-7]. 이러한 추세에 따라 TiN 코팅의 열산화 저항성에 대한 연구가 진행된 결과 TiN 코팅은 500°C 이하의 제한된 온도 영역에서만 피삭재 가공 중에 일어나는 열산화에 대한 안정성을 유지할 수 있다고 보고되었다[8-10]. 이로 인해 이전보다 더 높은 온도의 작업온도 환경에서도 안정적으로 사용할 수 있는 드릴링 및 절삭 공구용 하드 코팅에 대한 공구산업의 기술적 요구를 충족하지 못하는 문제에 직면하게 되었다. 이러한 한계를 극복할 수 있는 기술적 해결법의 하나로 이원계 TiN 격자 내의 Ti 원자를 aluminum(Al), chromium(Cr), zirconium(Zr) 등의 금속 원자로 부분 치환한 Ti-Me-N 삼원계 질화물(ternary nitrides) 코팅 소재가 제안되었다.

대표적인 삼원계 질화물인 TiCrN, TiAlN이 기존 TiN보다 더 향상된 경도, 내마모 특성뿐만 아니라 더 우수한 열산화 저항성을 나타낸다는 연구결과가 보고되었고, 이들 삼원계 질화물 코팅소재의 상용화가 이루어졌다[11-13]. TiCrN, TiAlN의 뒤를 이어 TiN 격자 중의 Ti 자리 일부를 Zr로 치환한 삼원계 질화물인 TiZrN에 대한 관심이 높아졌고, 많은 관련 연구가 진행되고 있다. 최근에 진행된 연구를 통해 TiZrN 코팅층이 기존 TiN에 비해 고용 강화 기구(solid solution hardening mechanism)에 의한 경도 향상과 안정한 산화물 형성에 의한 열산화 저항성 향상을 나타낸다고 알려졌다[14-16]. 또한 Si 기반 반도체 소자에 나노미터 스케일의 TiZrN 박막을 적용하였을 때, Si 반도체와 Cu 전극층 사이의 고온 확산을 억제하는 확산 차단(diffusion barrier) 특성이 기존 TaN 박막에 비해 더 우수하다는 보고도 있었다[17].

본 연구에서는 다섯 가지의 서로 다른 조성을 가지는 TiZrN 박막을 반응성 rf magnetron sputtering 법으로 증착하였고, 화학적 조성이 TiZrN 박막의 구조적 특성 및 열적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

경면 연마된 (100) Si 및 Inconel 617(Ni-22Cr-12.5Co-9Mo-1Al) 기판에 Ar과 N₂ 혼합 가스를 사용한 반응성 rf magnetron sputtering 공정으로 TiZrN 박막을 증착하였다. 박막 증착의 출발물질로 서로 다른 다섯 가지 조

성을 가지는 TiZr 합금 target을 사용하였다. 박막 증착 시 Ar 가스와 N₂ 가스를 5:1의 비율로 혼합한 혼합기체를 sputtering gas로 사용하였고, 기판 온도는 450°C, 압력은 1×10^{-2} Torr, rf power는 200 W, 증착 시간은 6시간으로 각각 유지하였다. 서로 다른 조성으로 증착된 TiZrN 박막의 조성, 결정상, 표면 및 단면 미세구조 등의 구조적 특성을 X-선 회절(XRD)과 energy dispersive spectroscopy(EDS)가 장착된 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 비교 분석하였고, FE-SEM 단면 관찰을 통해 측정된 박막의 두께는 약 1.9~3.3 μm 범위의 분포를 나타내었다. 조성에 따른 TiZrN 박막의 열적 특성을 비교하기 위하여 Inconel 617 기판에 다섯 가지의 서로 다른 조성으로 증착된 TiZrN 시편을 600, 700, 800, 900, 1000°C, 대기 중에서 열처리하였다. 이 때 승온 속도는 5°C/min으로 고정하였고, 각각의 목적 온도에서 24시간 동안 열처리하였다. XRD와 FE-SEM을 이용하여 열처리에 따른 각 시편의 결정상 및 표면 형상 변화를 분석하였다. 마지막으로 재료의 열산화 저항성을 평가하는 데 널리 사용되는 thermal cyclic oxidation 법을 적용하여 TiZrN 박막의 열산화 저항성을 조사하였다. Inconel 617 기판 전면에 약 2 μm 두께의 TiZrN 박막을 증착한 후 1000°C, 대기 중에서 최장 48시간까지 12시간 단위로 열처리 및 냉각을 반복하는 thermal cyclic oxidation을 진행하였다. 각각의 열처리 cycle이 완료된 후 고온 산화 부식에 따른 시편의 단위 면적당 중량 변화(mass change) 측정을 통해 각 시편의 열산화 저항성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 다섯 가지의 서로 다른 조성을 가지는 TiZr 합금 target을 사용하여 Si 기판 상에 증착된 TiZrN 박막의 표면 및 단면을 FE-SEM으로 관찰한 이미지를 나타내었다. 각각의 SEM 이미지 아래에 표기된 TiZrN 박막의 조성은 박막 표면의 EDS 분석을 통해 확인하였다. 다섯 가지 조성들 중에서 Zr 분율이 가장 낮은 Ti_{0.87}Zr_{0.13}N 박막의 표면은 가로 길이가 약 1~2 μm 정도 크기를 갖는 각진(faceted) 형태의 입자들이 불규칙하게 겹쳐진 형태로 이루어져 있음을 알 수 있다. 함께 제시된 단면 이미지는 Ti_{0.87}Zr_{0.13}N 박막이 기판 표면으로부터 수직 방향으로 성장할 때 주상 구조(columnar structure)로 성장되었음을 보여주고 있다. 이러한 주상 구조는 target로부터 sputtering된 원자들이 기판 표면에 충돌한 후 표면에 안착한 흡착 원자들(adatoms)의 표면 이동도(surface mobility)가 낮아서 성장 핵(growth nuclei)들이 기판 전면에 걸쳐 균일하게 형성되지 못할 때 전형적으로 관찰

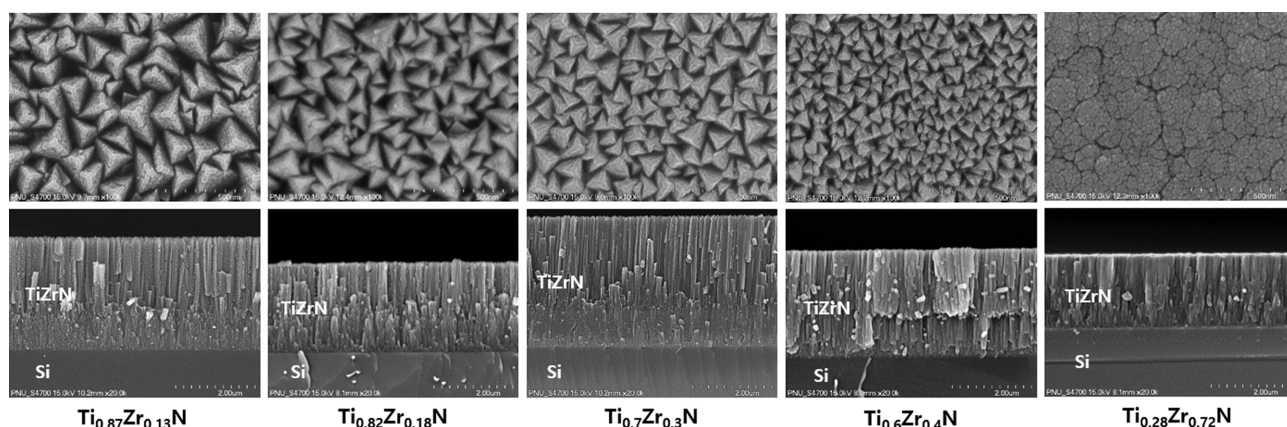


Fig. 1. Surface and cross-sectional SEM micrographs of as-grown TiZrN/Si films with different compositions.

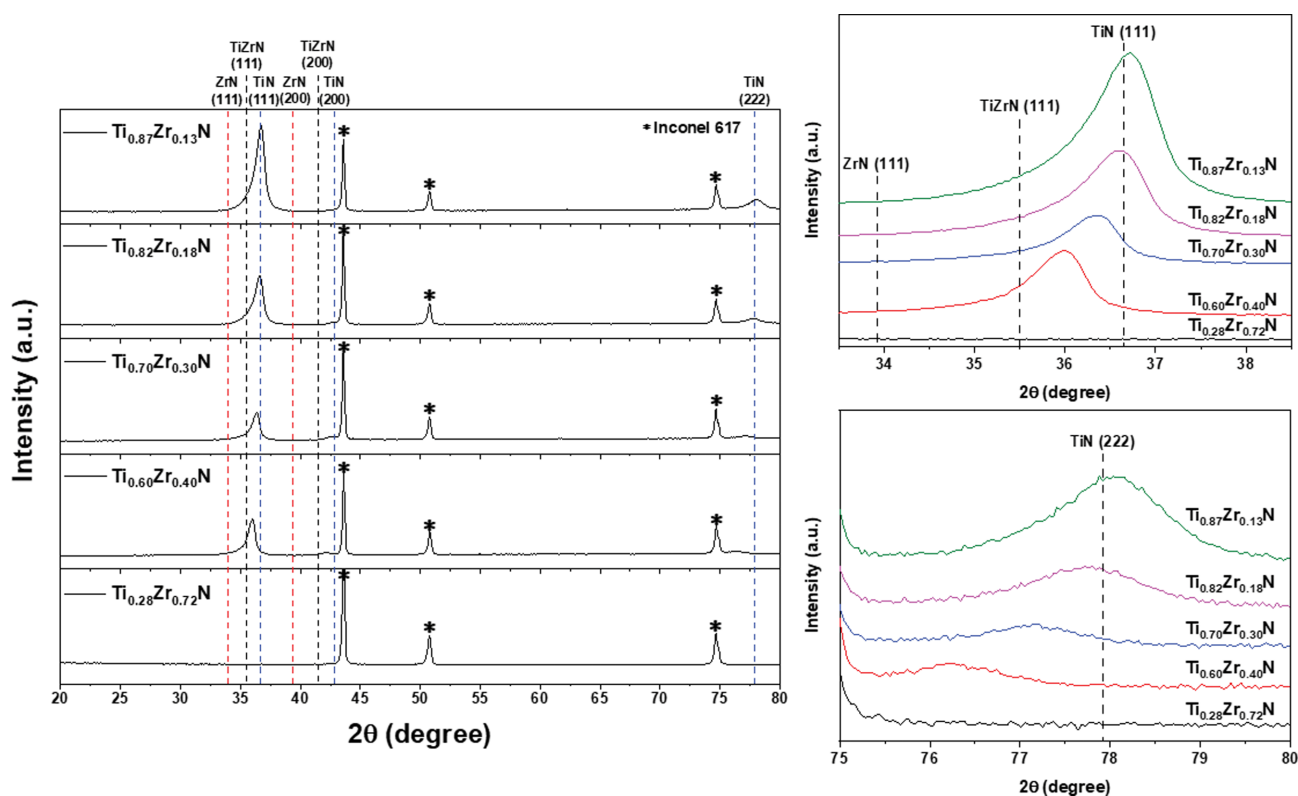


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-grown TiZrN/Inconel 617 films with different compositions.

되는 미세구조이다. 그러나, TiZrN 박막 조성 중 Zr 분율이 증가함에 따라 입자의 크기 및 각 column의 직경이 계속적으로 감소하였고, 주상 구조로부터 입계상 구조(granular structure)로의 미세구조 전이가 점진적으로 일어났음을 확인할 수 있다. 또한 입자들 간의 공극(inter-granular void)이 감소함에 따라 더 치밀한 형태의 표면으로 전환되었음을 알 수 있다. 이러한 미세구조 변화는 TiZrN 박막 중 Zr의 분율이 증가함에 따라 기판 표면에 흡착된 원자의 표면 확산이 증진되는 동시에 재핵생성(re-nucleation)이 활성화되었기 때문으로 생각된다.

이러한 결과는 Monte-Carlo simulation을 통해 TiZrN 박막 증착시 Zr의 분율이 증가함에 따라 기판 표면에 충돌하는 원자의 에너지가 증가하고, 기판 표면에서 박막 성장이 시작되는 핵생성 기점에서 흡착 원자의 표면 확산이 향상된다고 보고한 G. Abadias 등의 연구결과와 일치한다[18].

서로 다른 조성으로 Inconel 617 기판 상에 증착된 TiZrN 박막의 X선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. TiZrN 박막의 조성별 회절 패턴 비교를 통해 두 가지 사항을 확인할 수 있었다. 첫째, Zr 분율이 증가함에 따

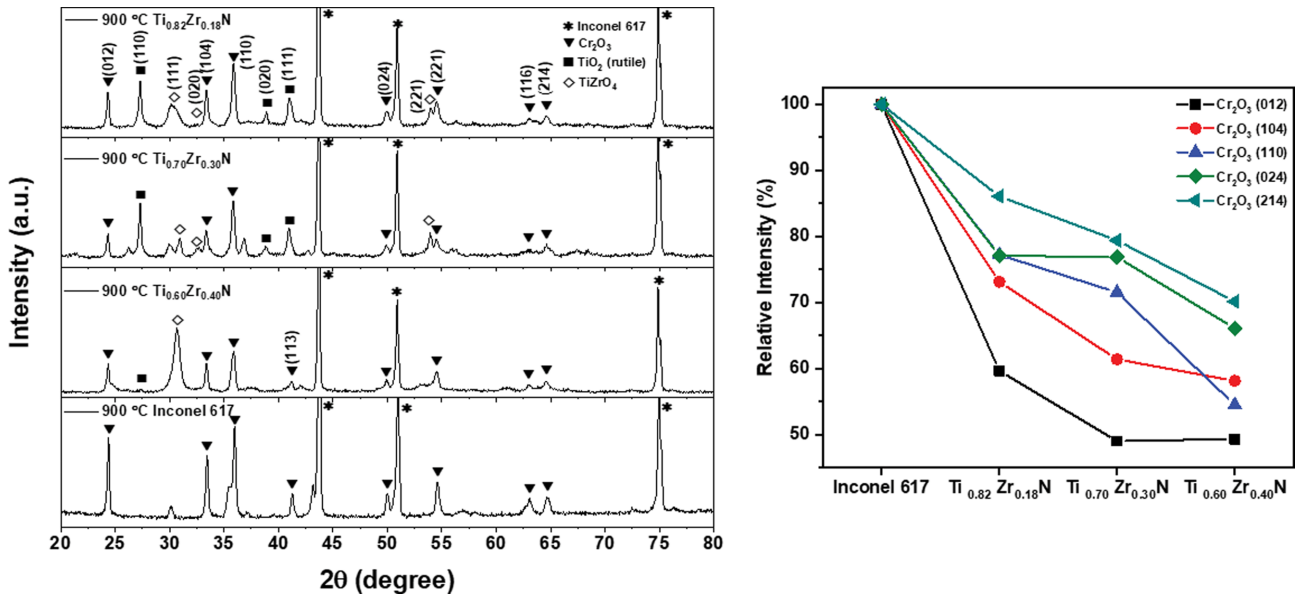


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiZrN/Inconel 617 films with different compositions after annealing at 900°C, in air for 24 h.

라 시편에서 관찰된 주 peak가 회절각 36.7° 근처에서 나타나는 TiN (111) peak으로부터 회절각 35.5° 근방의 TiZrN (111) peak으로 점진적으로 이동하였음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 TiN 격자 중의 Ti 원자가 더 큰 원자 반경을 가지는 Zr 원자로 치환되는 비율이 증가함에 따라 격자 팽창이 발생하는 동시에 TiN 상으로부터 TiZrN 상으로의 전환이 발생하였음을 확인하였다. 또한, Zr 분율이 증가함에 따라 TiN (222) peak의 강도가 계속적으로 감소하였는데, Zr 분율 증가에 따라 TiZrN 박막이 (111)면으로 우선 배향되어 성장되는 성향이 증가하였음을 알 수 있었다. 가장 높은 Zr 분율을 가지는 $Ti_{0.28}Zr_{0.72}N$ 박막에서는 Inconel 617 기판의 회절 peak만 검출되었는데, 이는 증착된 박막의 결정성이 낮기 때문으로 판단된다.

Figure 3은 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$, 그리고 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막의 열적 특성을 조사하기 위하여 900°C 온도, 대기중에서 24시간 동안 열처리한 후 분석한 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. Ni-Cr 기반 내열 금속인 Inconel 617을 고온에서 열산화 처리하면 주요 성분 중 하나인 Cr이 입계 확산(grain boundary diffusion)을 통해 표면으로 이동하게 되고, 표면 영역에 고온 부식 반응물인 brittle한 Cr_2O_3 산화물이 생성된다. 이는 Fig. 3의 제일 아래에 제시된 X-선 회절 패턴에서 확인 가능한데, 고온 열산화 반응을 통해 생성된 Cr_2O_3 산화물은 쉽게 부서러지는 crust 형태로 존재하기 때문에 Inconel 617의 고온 안정성에 심각한 열화(degradation)를 유발한다. 세 가지 조성 중 가장 낮은 Zr 분율을 가지는 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ 박막의 경우, 900°C 온도에서의 열산화 처리에 의해 진행된 박막의 열분해 및 산화반응을 통해 표면에 rutile 상 TiO_2

와 $TiZrO_4$ 산화물이 생성되었음을 알 수 있다. 조금 더 높은 Zr 분율을 가지는 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 박막도 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ 박막의 경우와 유사한 결과를 보여주고 있다. 그러나 900°C 온도에서 열산화 처리된 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막 표면에서는 rutile 상 TiO_2 peak의 강도가 매우 미약한 수준으로 감소한 반면에 가장 높은 강도의 $TiZrO_4$ 산화물 peak가 관찰되었다. 이를 통해 TiZrN 박막의 열산화 반응을 통해 표면에 생성된 산화물이 Zr 분율 증가에 따라 rutile 상 TiO_2 와 $TiZrO_4$ 두 가지 산화물이 공존하는 상태에서 Ti와 Zr이 동등한 분율로 이루어진 $TiZrO_4$ 산화물로 변화함을 확인하였다. 또한 우측에 제시된 바와 같이 표면에서 검출된 Cr_2O_3 peak 강도를 비교할 때, TiZrN 박막 조성 중 Zr 분율이 증가함에 따라 Inconel 617 기판의 고온 안정성 열화를 유발하는 Cr 표면 확산에 의한 Cr_2O_3 생성을 억제하는 효과가 향상되었음을 알 수 있다.

$Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$, 그리고 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막 시편을 800, 900, 1000°C 온도, 대기 중에서 각각 24시간 동안 열처리한 후 시편의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 이미지를(배율 $\times 10,000$) Fig. 4에 나타내었다. 순수 Inconel 617 기판의 경우, 열처리 온도 800°C부터 표면 영역으로의 Cr 입계 확산 및 산화 반응이 진행됨에 따라 생성된 Cr_2O_3 산화물 층이 결정립계 영역을 따라 집중적으로 분포하는 돌출부(hill)가 관찰되었다. 반면에 세 가지 조성의 TiZrN 박막이 증착된 시편 표면은 800°C 열처리 이후 큰 변화 없이 평탄한 표면을 유지하고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도를 900°C로 증가시켰을 때 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 조성에서는 입자간 공극이 조금 증가한 것 외에 현저한 표면 형상 변화가 나타나지 않은 반면에 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ 조성에서는 표면에 다량의 열산화 생성물이 존재하는 현저

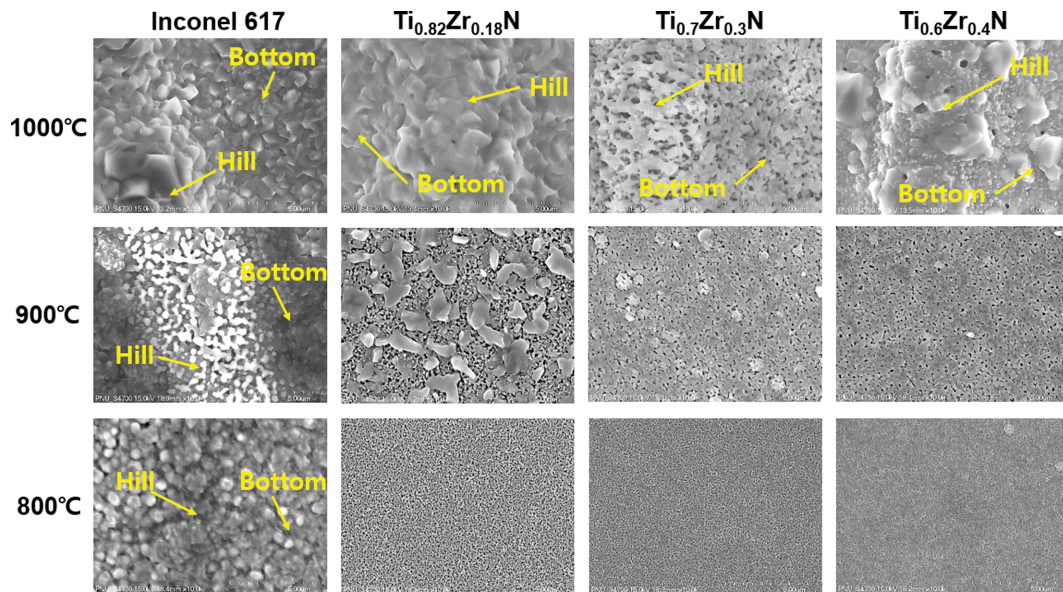


Fig. 4. Surface SEM micrographs of TiZrN/Inconel 617 films with different compositions after annealing at 800~1000°C, in air for 24 h.

한 표면 형상 변화가 관찰되었다. $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 박막 표면에서도 입자간 공극 증가 및 열산화 생성물 형성이 관찰되었으나 형성된 양이 $Ti_{0.82}Zr_{0.18}N$ 조성보다 더 적음을 알 수 있다. 이 결과로부터 Zr 분율 0.4의 조성을 가지는 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막이 최소한 900°C 온도까지는 열처리 이전과 거의 동일한 표면 형상을 안정적으로 유지하고 있음을 확인하였다. 이후 열처리 온도를 1000°C로 증가시켰을 때에는 세 가지 조성 모두 열산화 생성물이 집중적으로 형성된 돌출부와 그렇지 않은 기저면(bottom)으로 이루어진 표면으로 변화하였다.

Figure 5에 Inconel 617 기판의 전체 표면에 $Ti_{0.87}Zr_{0.13}N$, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$, 그리고 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막이 코팅된 시편을 1000°C, 대기 중에서 12시간 단위 주기의 열처리 및 냉

각을 반복적으로 진행한 thermal cyclic oxidation 과정에서 각 시편의 중량 변화(mass change)를 측정된 결과를 제시하였다. 열산화 저항성 향상 정도를 비교하기 위하여 TiAlN 박막을 코팅하지 않은 순수 Inconel 617 기판에 대해서도 동일한 시험을 진행하였다. 우선 측정된 모든 시편들 모두 열산화 반응에 의한 표면 산화물 생성으로 인해 중량이 증가하는(mass gain) 경향성을 나타내었다. 세 가지 박막 조성 중 $Ti_{0.87}Zr_{0.13}N$ 박막이 증착된 시편이 가장 큰 중량 증가를 나타내었고, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 박막 적용 시편은 Inconel 617 기판과 거의 유사한 결과가 얻어졌다. 반면에 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막을 적용한 시편은 $Ti_{0.87}Zr_{0.13}N$ 및 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ 박막이 코팅된 Inconel 617, 그리고 순수 Inconel 617 기판보다 현저하게 낮은 중량 증가를 나타내었다. 이를 통해 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막의 열산화 반응에 의해 표면에 생성되는 $TiZrO_4$ 산화물이 Inconel 617 기판의 열산화에 의해 발생하는 Cr의 표면 확산을 억제하는 열산화 저항성 향상 효과가 가장 우수함을 확인하였다.

4. 결 론

반응성 rf magnetron sputtering 방법으로 다섯 가지의 조성을 가지는 $Ti_xZr_{1-x}N$ ($x = 0.87, 0.82, 0.7, 0.6, 0.28$) 박막을 증착하였고, 증착된 박막의 구조적 및 열적 특성에 대한 조성의 영향을 조사하였다. Zr 분율이 증가함에 따라 기판 표면에 안착한 흡착 원자의 표면 확산 및 재핵 생성 증진에 의해 TiZrN 박막의 결정립 크기가 감소하고 주상 구조에서 입계상 구조로 점진적으로 변화하였다.

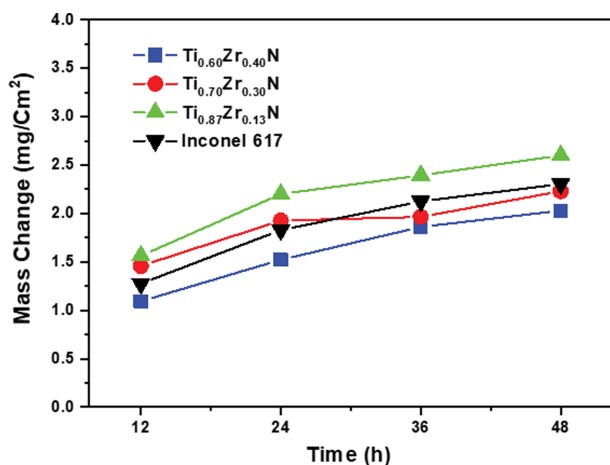


Fig. 5. Mass change curves for bare, $Ti_{0.87}Zr_{0.13}N$ -, $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ -, and $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ -coated Inconel 617 samples after thermal cyclic oxidation at 1000°C as a function of test time.

미세구조 변화와 함께 TiN (111) peak으로부터 TiZrN (111) peak으로 이동하는 결정상 전이가 일어남을 확인하였다. 고온 산화분위기에서의 열처리 이후 Zr 분율 증가에 따라 표면에 형성된 열산화 생성물이 TiO_2 와 $TiZrO_4$ 두 가지 산화물이 혼합된 형태에서 $TiZrO_4$ 산화물로 변화함을 확인하였다. $Ti_{0.6}Zr_{0.4}N$ 박막은 $900^\circ C$ 온도까지 열처리 이전과 거의 동일한 표면 형상을 안정적으로 유지하였고, 열산화 반응에 의해 표면에 생성되는 $TiZrO_4$ 산화물이 Inconel 617 기판의 열산화에 의해 발생하는 Cr의 표면 확산을 억제함으로써 Inconel 617 기판의 열산화 저항성을 크게 향상시킴을 확인하였다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] S. Hogmark, S. Jacobson and M. Larsson, "Design and evaluation of tribological coatings", *Wear* 246 (2000) 20.
- [2] M. Azadi, A.S. Rouhaghdam and S. Ahangarani, "A review of titanium nitride and titanium carbide single and multilayer coatings deposited by plasma assisted chemical vapor deposition", *Int. J. Eng. Trans. B* 29 (2016) 677.
- [3] A.P. Serro, C. Completo, R. Colaco, F. Santos, C.L. Silva, J.M.S. Cabral, H. Araujo, E. Pires and B. Sarago, "A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiCN, as coatings for biomedical applications", *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3701.
- [4] J. Ishii, Y. Karuyama, S. Kawamura, N. Horikawa and Y. Iwai, "Tribological performance evaluation of (111) preferred oriented TiN duplex coatings", *Wear* 267 (2009) 2173.
- [5] H.M. Kim, S.C. Choi, N.C. Cho, H.I. Lee and K. Choi, "Application of ultra-high-temperature ceramics to oxidation-resistant and anti-ablation coatings for carbon-carbon composite", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29 (2019) 283.
- [6] H. Cho and B.W. Lee, "High temperature properties of surface-modified Hastelloy X alloy", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 183.
- [7] Y. Yin, L. Hang, S. Zhang and X.L. Bui, "Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium-aluminum nitride materials-A perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications", *Thin Solid Films* 515 (2007) 2829.
- [8] H.Y. Chen and F.H. Lu, "Oxidation behavior and titanium nitride films", *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 1006.
- [9] N.C. Saha and H.G. Tompkins, "Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study", *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3072.
- [10] H. Cho, D.M. Lee, J.H. Lee, K.H. Bang and B.W. Lee, "Enhancement in the thermal oxidation resistance of a Ni-Cr-base superalloy using ceramic coatings", *J. Ceram. Proc. Res.* 8 (2007) 453.
- [11] B.W. Lee, J.H. Koo, J.C. Park and H. Cho, "Evolution of high temperature stability of Inconel 617 by surface modification", *Met. Mater. Int.* 18 (2012) 661.
- [12] K.H. Lee, C.H. Park, Y.S. Yoon and J.J. Lee, "Structure and properties of $(Ti_xCr_{1-x})N$ coatings produced by the ion-plating method", *Thin Solid Films* 385 (2001) 167.
- [13] P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou and Y.G. Shen, "Structure and mechanical properties of titanium-aluminum nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 245.
- [14] Kh. Bouamama, P. Djemia, D. Faurie and G. Abadias, "Structural and elastic properties of single-crystal and polycrystalline $Ti_{1-x}Zr_xN$ alloys: A computational study", *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S138.
- [15] A. Kameneva and V. Karmanov, "Physical and mechanical properties of the $Ti_xZr_{1-x}N$ thin films", *J. Alloys Compd.* 546 (2013) 20.
- [16] S. Jeon, J. Ryu, H.G. Shin, J. Lee and H. Lee, "Local atomic structures and degradation behaviors of $Ti_{1-x}Zr_xN$ coatings under laser thermal shock", *Mater. Charact.* 131 (2017) 374.
- [17] C.L. Huang, C.H. Lai, P.H. Tsai, Y.L. Kuo, J.C. Lin and C. Lee, "Thermal stability, adhesion and electrical studies on $(Ti_xZr_{1-x})N_x$ thin films as low resistive diffusion barriers between Cu and Si", *Electron. Mater. Lett.* 10 (2014) 551.
- [18] G. Abadias, L.E. Koutsokeras, A. Siozios and P. patsalas, "Stress, phase stability and oxidation resistance of ternary Ti-Me-N (Me=Zr, Ta) hard coatings", *Thin Solid Films* 538 (2013) 56.