

스퍼터링 방법으로 성장한 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피 질산화물 박막의 구조특성

이정국 · 홍순구[†]
충남대학교 신소재공학과

Structural Characterization of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Oxynitride Thin Film Grown by Sputtering

Jeongkuk Lee and Soon-Ku Hong[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received September 18, 2018 : Revised September 27, 2018 : Accepted September 28, 2018)

Abstract This study investigates the microstructural properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy (HEA) oxynitride thin film. The HEA oxynitride thin film is grown by the magnetron sputtering method using nitrogen and oxygen gases. The grown CoCrFeMnNi HEA film shows a microstructure with nanocrystalline regions of 5–20 nm in the amorphous region, which is confirmed by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). From the TEM electron diffraction pattern analysis crystal structure is determined to be a face centered cubic (FCC) structure with a lattice constant of 0.491 nm, which is larger than that of CoCrFeMnNi HEA. The HEA oxynitride film shows a single phase in which constituting elements are distributed homogeneously as confirmed by element mapping using a Cs-corrected scanning TEM (STEM). Mechanical properties of the CoCrFeMnNi HEA oxynitride thin film are addressed by a nano indentation method, and a hardness of 8.13 GPa and a Young's modulus of 157.3 GPa are obtained. The observed high hardness value is thought to be the result of hardening due to the nanocrystalline microstructure.

Key words high entropy alloy, CoCrFeMnNi, oxynitride film, structure, transmission electron microscopy.

1. 서 론

고엔트로피합금(high entropy alloy, HEA)은 5원계 이상의 다원소 합금계로서 기존의 합금과는 다르게 주원소 없이 5개 이상의 원소를 동일한 비율 또는 비슷한 비율로 합금화 했을 때 금속간화합물과 같은 중간상 없이 단상으로 얻을수 있는 새로운 합금을 말한다.¹⁻²⁾ 이와 같이 다수의 원소가 혼합되어 합금을 만드는 관계로 혼합 엔트로피가 1.5R 이상의 값을 가지기 때문에³⁾ 금속간 화합물이 형성되지 않고 단순 고용체 형태의 상을 유지하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 특히 면심입방구조(face centered cubic, FCC) 구조의 코발트크롬철망간니켈(Co

CrFeMnNi) 고엔트로피합금은 많은 연구가 진행되고 있으며⁵⁻⁸⁾ 내식성이 우수하고 고강도·고연성의 우수한 기계적 물성을 가지기 때문에 극저온재료에 적용할 수 있는 소재로 각광받고 있다.⁹⁻¹⁰⁾

고엔트로피합금에 대한 연구는 주로 아크용융법에 의한 벌크 제조법이 주를 이루나,^{6,11)} 벌크 고엔트로피합금 소재와 더불어 다양한 기판 소재에 증착 방법으로 제조하는 고엔트로피합금의 박막 제조도 특성이 우수한 금속소재를 코팅하여 응용성을 확대한다는 측면에서 꾸준히 보고되고 있으며,¹²⁻¹⁴⁾ 증착 방법에 있어서는 스퍼터링 방법이 가장 많이 사용되고 있다.¹⁵⁻¹⁶⁾ 박막 증착에 있어 스퍼터링 방법은 일반적으로 아르곤 가스를 플라즈

[†]Corresponding author
E-Mail : soonku@cnu.ac.kr (S.-K. Hong, Chungnam Nat'l Univ.)

마 발생을 위한 매개 가스로 사용하며, 금속 및 세라믹 물질의 박막 증착에 매우 광범위하게 사용되고 있다.¹⁷⁾ 이러한 스퍼터링 방법에 의한 증착에 있어서 아르곤 가스 이외에 질소 가스나 산소가스를 혼합하여 질화물 박막이나 산화물 박막을 성장하는 경우도 매우 흔히 보고되고 있다. 또한 질소 가스와 산소가스를 동시에 사용하여 질산화물 박막을 성장하는 것도 보고되고 있다.

고엔트로피합금의 스퍼터링 방법을 이용한 박막 증착에 있어서도 고엔트로피합금 질화물 박막,¹⁸⁻²⁰⁾ 산화물 박막,²¹⁻²³⁾ 질산화물 박막²⁴⁻²⁵⁾에 대한 연구가 보고되어 있으나 상대적으로 질산화물 박막에 대한 연구가 가장 적은 실정이다. 스퍼터링 방법으로 증착된 고엔트로피합금 산화물 박막이나 질화물 박막은 다양한 결정구조를 가지고 있는 것으로 보고되고 있다. 고엔트로피합금 산화물 박막의 경우 육방정계(hexagonal close packed, HCP), 입방-스피넬 상을 포함한 결정구조, 입방정(cubic), 정방정(tetragonal), 사방정(orthorhombic) 등 다양한 구조를 가지는 것으로 보고되고 있고,²¹⁻²³⁾ 고엔트로피합금 질화물 박막의 경우 비정질이나 FCC의 구조를 가지고 있는 것으로 보고된 바 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ Shieu 등은 스퍼터링 방법으로(TiVCrZrTa)_{1-x-y}N_yO_x 고엔트로피합금 질산화물 박막에 대해 보고하였는데, 이 박막은 비정질이었으며 자세한 미세구조에 대한 조사없이 반도체 성질에 집중하여 보고하였다.²⁴⁾

앞서 언급한 바와 같이 여러 고엔트로피합금의 산화물 박막, 질화물 박막, 질산화물 박막에 대하여 여러 고엔트로피 합금 물질과 조성에 대하여 보고되고 있으나 고엔트로피합금의 대표적인 합금계라고 할 수 있는 코발트크롬철망간니켈의 질산화물 박막에 대한 연구는 극히 드물다. 또한 구조재료로 쓰이는 합금에 있어 매우 중요한 특성인 미세구조에 대한 자세한 연구 또한 매우 드물다. 따라서 본 논문에서는 스퍼터링 방법으로 성장한 코발트크롬철망간니켈의 질산화물 박막의 미세구조적 특성에 대하여 보고하고자 한다.

자세한 미세구조적 특성과 결정 구조, 상(phase)의 결정을 위하여 본 논문에서는 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM), 투과전자현미경 회절 패턴 분석(transmission electron diffraction, TED) 분석과 엑스선 회절분석(x-ray diffraction, XRD)을 실시하였고, 박막의 균질성을 평가하기 위하여 주사투과전자현미경(scanning TEM, STEM)을 사용한 에너지분산분광(energy dispersive spectroscopy, EDS) 원소 매핑(element mapping) 기법을 사용하였다. 코발트크롬철망간니켈의 질산화물 박막의 조성 분석은 에너지분산분광 스펙트럼에서 구하였다. 또한 성장된 코발트크롬철망간니켈의 질산화물 박막의 기계특성을 평가하기 위하여 나노 인덴테이션 방법을 사용하

여 경도(hardness)와 탄성 계수(Young's modulus)를 구하였다.

2. 실험 방법

코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물 박막은 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 (001) 실리콘 기판 위에 성장하였다. 사용된 스퍼터링 타겟은 소결방법으로 제작된 상용 고엔트로피합금 타겟으로 조성은 Co_{0.20}Cr_{0.20}Fe_{0.20}Mn_{0.20}Ni_{0.20}으로 제작되었다. 실리콘 기판은 3 cm × 3 cm 크기로 자른 뒤 아세톤, 메탄올, 정제된 탈이온수를 사용하여 초음파세척을 한 후 질소를 사용하여 건조하였다. 고엔트로피합금 질산화물 박막은 직류 전원 파워 300 W로 60분 동안 실온에서 성장 하였다. 박막 성장 전 타겟 표면의 클리닝을 위하여 예비 스퍼터링(pre-sputtering)을 30분 동안 한 후 성장하였다. 성장 전 스퍼터링 챔버의 기본 압력은 1 × 10⁻⁶ torr였고, 질소 가스(5N 순도) 40 sccm, 산소 가스(5N 순도) 10 sccm을 흘려주어 1.5 × 10⁻² torr의 압력에서 박막을 성장하였다.

성장된 박막의 미세구조 및 상 분석은 XRD(Bruker AXS-D8 DISCOVER 모델)와 TEM(JEOL JEM-ARM 200F 모델)을 사용하여 수행하였다. TEM 시편은 집속 이온빔 시스템(focused ion beam, FIB, Helios NanoLab 모델)을 사용하여 제작하였다. 박막의 조성 분석은 STEM EDS(bruker quantax 400 모델)를 사용하여 결정하였고, 조성 균질성을 평가하기 위하여 1 nm 이하의 분해능을 가지는 구면수차 보정된 STEM에서 원소 매핑을 수행하였다. 기계적 특성 평가는 나노 인덴테이션(MTS Nano Indenter XP 모델) 분석을 통해 경도와 탄성 계수를 결정하였다. 나노 인덴테이션 분석은 berkovich 타입의 다이아몬드 팁을 사용하였고, 박막의 150 nm 깊이까지 연속적인 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 질산화물 박막의 미세 구조를 조사하기 위하여 TEM 분석을 수행하였다. Fig. 1(a)는 (001) 실리콘 기판에 성장된 질산화물 박막의 TEM 명시야상(BF-TEM) 사진이다. 박막의 두께는 680 nm이며 균일한 두께로 성장되었음을 보여준다. Fig. 1(b)는 박막과 실리콘 기판 및 계면을 포함하는 고분해능 TEM(high-resolution TEM, HRTEM)이다. 실리콘 기판과 박막 사이에 약 2 nm의 두께의 실리콘 자연산화막이 비정질 형태로 형성되어 있음을 보여준다. 성장된 박막의 미세구조는 결정성 격자 이미지(lattice image)와 비정질성 이미지가 혼합된 모습을 보여준다. 좀 더 자세한 미세구조는 Fig. 1(c)의 확

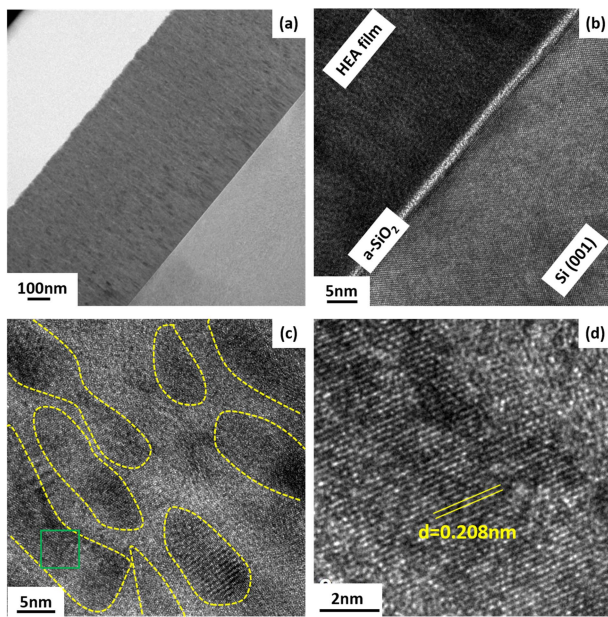


Fig. 1. (a) BF-TEM micrograph for the grown film, (b) magnified micrograph showing the amorphous Si oxide layer at the interface, (c) HRTEM micrograph from the film showing the nanocrystalline(dotted irregular regions) in amorphous-like region, and (d) magnified nanocrystalline region(lined square region of c) showing the crystalline lattice image corresponding to d-spacing of 0.208 nm.

대한 HRTEM 이미지에서 볼 수 있다. 여기서 보듯이 성장된 질산화물 박막의 미세구조는 비정질성 영역에 5~20 nm 크기의 결정성 영역이 존재하는 구조를 보여준다. Fig. 1(c)의 불규칙 모양의 점선으로 표시된 영역이 나노미터 크기의 결정성 영역을 표시한다. Fig. 1(d)는 Fig. 1(c)의 사각형으로 표시된 나노미터 크기 결정성 영역의 고배율 이미지이며 비교적 균일한 면을 가지는 격자 이미지를 보여준다. 여기서 이 면의 면간거리는 약 0.208 nm이다.

박막의 정확한 결정구조 분석을 위하여 TED 패턴 분석을 수행하였다. Fig. 2는 성장된 박막으로부터 얻은 TED 패턴을 보여준다. R1, R2, R3, ... 등으로 표시된 링 패턴을 볼 수 있으며 이는 박막이 다결정임을 의미한다. 또한 중앙의 투과빔에서 R2 링까지 상당한 수준의 백그라운드 회절 강도가 나타나는 것은 박막에 비정질 상이 존재하는 것에 기인한다. 이러한 다결정 링 패턴 형태의 회절패턴에 있어서 결정구조의 결정은 각 링에 해당되는 면간거리의 비로서 구할 수 있다.²⁶⁾ 즉, FCC 결정 구조를 갖는 경우 구조인자를 고려하여 회절이 일어나는 면을 면간거리가 큰 면부터 나열하면 (111), (200), (220), (311), (222), ... 면이며 BCC 결정 구조를 갖는 경우는 (110), (200), (211), (220), (310), ... 면이다. 이러한 회절 면의 면간거리를 각각 d_1 , d_2 , ..., d_5 라 하고

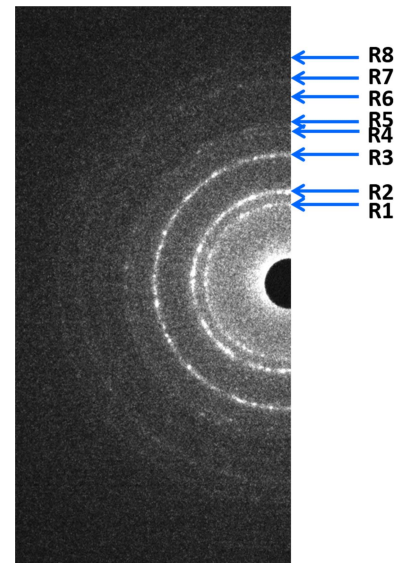


Fig. 2. Transmission electron diffraction(TED) pattern obtained from the grown oxynitride film. The pattern showed a polycrystalline ring pattern and eight rings are marked by R1~R8.

이로부터 면간거리의 비 d_1/d_1 , d_1/d_2 , ..., d_1/d_5 를 구하면 면간거리의 비는 격자상수에 관계없이 결정구조에만 의존하게 되며, FCC 결정구조인 경우는 이러한 면간거리의 비는 1, 1.155, 1.633, 1.915, 2이며 BCC 결정구조인 경우는 1, 1.414, 1.732, 2, 2.236이다.²⁶⁾

Fig. 2의 회절패턴에서 관찰된 링의 회절강도가 약하여 정확한 면간거리를 구하기 어려운 바깥쪽 회절 링들을 제외하고 비교적 회절강도가 강한 중앙에서부터 첫 번째 링 R1과 다섯 번째 링 R5까지를 고려하면 해당되는 면간거리 d_1 ~ d_5 는 각각 0.2465, 0.2058, 0.1481, 0.1264, 0.1194 nm이다. 이로부터 면간거리의 비 d_1/d_1 , d_1/d_2 , ..., d_1/d_5 의 값은 각각 1, 1.197, 1.664, 1.950, 2.0649으로 결정된다. 이로부터 성장된 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물 박막은 단상의 FCC 결정구조를 가짐을 알 수 있으며, d_1 ~ d_5 에 해당되는 면은 각각 (111), (200), (220), (311), (222) 면임을 알 수 있다. 강한 회절 강도를 가지는 투과빔에서 가까운 (111), (200), (220) 면의 면간거리로부터 결정된 격자상수는 0.419 nm이다. 균등 조성을 가지는 FCC 구조 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금의 격자상수가 0.359 nm인 것을 고려하면²⁷⁾ 본 논문의 FCC 구조 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물의 경우 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금에 비하여 격자상수가 상당히 증가하였음을 알 수 있다.

관찰된 TED 패턴의 해석으로부터 성장된 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물 박막이 격자상수가 0.419 nm인 단상의 FCC 구조를 가짐을 알 수 있었

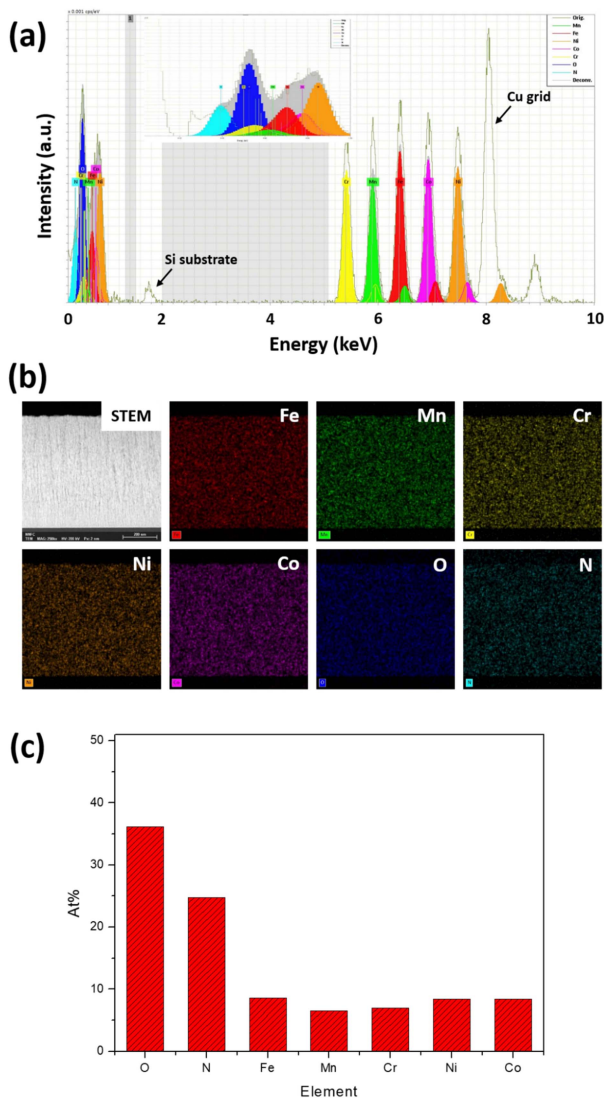


Fig. 3. (a) EDS spectrum from the grown film and (b) EDS element mapping result which showed fairly homogeneous distribution of constituting elements. (c) Composition of the constituent elements determined from the film region of the EDS map data.

으나 구성하는 각 원소 성분의 균질성을 조사하기 위하여 원소 매핑을 수행하였다. Fig. 3(a)는 EDS 스펙트럼을 보여주는데 기관 성분인 실리콘과 투과전자현미경 시편 제작 시 사용된 구리 그리드에서 검출된 Si와 Cu 피크를 제외한 5개의 금속 원소(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)와 산소(O) 및 질소(N) 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 1 nm 이하의 분해능을 가지는 구면수차 보정 STEM을 이용하여 얻은 원소 매핑 결과를 보여준다. Fig. 3(b)에 보듯이 5개의 금속 원소와 산소, 질소가 성장된 박막 전체에 비교적 균질하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이로부터 성장된 박막이 균질한 단일상을 가지는 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화

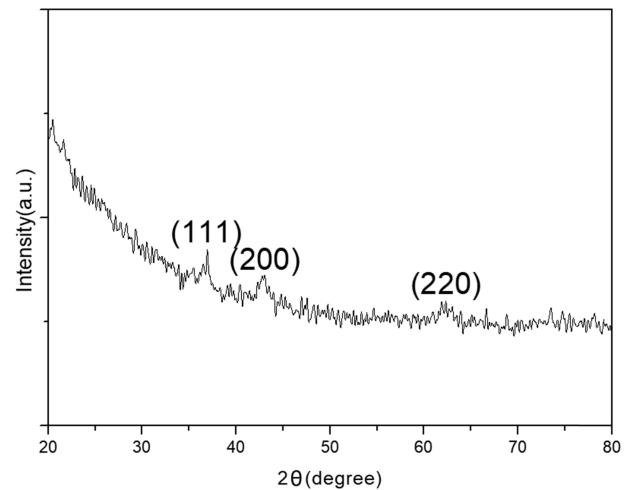


Fig. 4. XRD θ - 2θ result from the grown film. Weak diffraction peaks were observed at 2θ values of about 37.3, 43.5, and 63.0 degrees. The reflection planes for these peaks were determined to be (111), (200), and (220), respectively, based on the structure and lattice constant determined from TEM investigation.

물 임을 알 수 있으며 이는 Fig. 2의 TED 패턴 해석 결과와 일치한다. Fig. 3(c)는 EDS 원소 매핑의 박막 지역에서 구한 구성 원소들의 조성(원자 %) 결과를 보여준다. 코발트, 크롬, 철, 망간, 니켈의 조성은 8.5, 7.0, 8.6, 6.5, 8.4% 이고 산소와 질소는 각각 36.2와 24.8%이다. 5개 금속원소의 경우 코발트, 철, 니켈의 조성은 약 8.5%로 매우 균일한 반면에 크롬과 망간의 경우는 조성이 상대적으로 작는데 이는 균일한 조성의 타겟을 사용하였더라도 각 원소마다 스퍼터링율이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 한편 질산화물 박막이 아닌 순수 금속박막으로 성장한 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금박막의 경우 코발트, 크롬, 철, 망간, 니켈의 조성은 20.7, 17.8, 19.3, 19.8, 22.4%로 비슷한 조성을 보이거나 크롬의 경우 상대적으로 적은 조성을 보여준다.

Fig. 4는 질산화물 박막으로부터 얻은 XRD θ - 2θ 결과이다. 전반적인 회절 강도는 약하였으며 저각도에서 비정질성에 의한 바탕 회절 강도가 관찰되었다. 결정면에서의 회절 피크는 약 37.3, 43.5, 63.0도에서 3개의 약한 피크가 관찰되었으며 각각 면간거리로 2.408, 2.078, 1.474 nm에 해당된다. 고엔트로피합금의 질산화물에 대한 XRD 회절 패턴에 대한 데이터베이스가 없으므로 위 면간거리에 해당되는 회절면과 결정구조를 XRD θ - 2θ 결과만으로 구하는 것은 가능하지 않다. 그러나 앞서 TEM 분석을 통하여 성장된 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물 박막이 격자상수가 0.419 nm인 단상의 FCC 구조를 가짐을 결정 하였으므로 이에 바탕하여 XRD θ - 2θ 결과에서 관찰된 3개의 피크는 각각 (111),

(200), (220) 면에서 회절된 피크임을 알 수 있다.

마지막으로 고엔트로피합금의 경우 구조재료로서의 응용성이 크므로 성장한 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금 질산화물 박막의 기계적 성질을 평가하기 위하여 나노 인덴테이션 분석을 통해 경도와 탄성 계수를 결정하였다. 탄성 계수 측정 시 FCC 구조의 코발트크롬철망간니켈의 고엔트로피합금의 포아송 비(Poisson's ratio)인 0.25를 사용하였으며,²⁸⁾ 결정된 경도와 탄성 계수 값은 각각 8.13과 157.3 GPa이다. 최근에 Hadraba 등은 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금과 이트륨 산화물이 분산 강화된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금에서 3.63 GPa와 4.24 GPa의 경도를 보고하였다.²⁹⁾ 여기서 산화물이 분산 강화된 경우 경도값이 증가하는 것은 산화물 석출물의 분산과 기지상의 입자크기가 감소한 것에 기인하여 소성 변형이 어려워 지는 것으로 이해될 수 있다.²⁹⁾ 본 논문에서 성장된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막의 경도 8.13 GPa는 Hadraba 등의 결과보다 약 2배 큰 값이다. Hadraba 등의 결과에서 얻은 탄성 계수는 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금과 산화물이 분산 강화된 경우 모두 동일하게 204 GPa로 본 논문에서 성장된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막의 탄성 계수 보다 약 1.3배의 값(157.3 GPa)을 가진다. 나노 인덴테이션에서 결정된 경도는 소성 변형의 결과로부터 구해지므로 본 논문에서 성장된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막의 경도가 큰 것은 5~20 nm 크기의 결정성을 보이는 나노 스케일 미세 구조로 인하여 강화 효과가 생겨 우수한 경도 값을 보이는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막을 스퍼터링방법으로 성장하여 미세구조적 특성과 기계적 특성을 평가하였다. 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물의 경우 보고된 바가 매우 드물며, 본 논문에서는 성장된 박막의 미세구조적 특성과 더불어 결정 구조와 격자 상수를 결정하였다. 성장된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막은 비정질성 영역에 5~20 nm 크기의 나노스케일 결정성 영역이 혼재한 미세구조를 보여주었다. TED 패턴 분석으로부터 성장된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막은 단일상의 FCC 구조를 가지며 격자 상수는 0.419 nm로 결정되었다. 1 nm 이하의 분해능을 가지는 구면 수차 보정 STEM의 EDS 원소 매핑 분석결과 5개의 금속 원소와 산소 및 질소가 박막 전체에 균질하게 분포하는 것을 확인하였다. 본 논문에서 성장한 코발트크

롬철망간니켈 고엔트로피합금 질산화물 박막의 경도와 탄성 계수는 각각 8.13과 157.3 GPa로서 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금과 이트륨 산화물이 분산 강화된 코발트크롬철망간니켈 고엔트로피합금에서 보고된 경도 값의 약 2배이다, 이와 같은 큰 경도 값은 나노 스케일 미세 구조로 인한 강화 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

References

1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau and S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
2. C.-J. Tong, Y.-L. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-J. Lin and S.-Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36**, 881 (2005).
3. B. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, *High-entropy alloys*, Butterworth-Heinemann (2014).
4. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.-H. Chang, E.-P. George and R.-O. Ritchie, *Science*, **345**, 1153 (2014).
5. Y.-Y. Chen, T. Duval, U.-D. Hung, J.-W. Yeh and H.-C. Shih, *Corros. Sci.*, **47**, 2257 (2005).
6. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler and E. P. George, *Acta Mater.*, **61**, 5743 (2013).
7. J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang, X. J. Liu, T. G. Nieh and Z. P. Lu, *Acta Mater.*, **62**, 105 (2014).
8. C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen and T.-T. Shun, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**, 1465 (2004).
9. Z. Li, K.-G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe and C.-C. Tasan, *Nature*, **534**, 227 (2016).
10. K. G. Pradeep, C. C. Tasan, M. J. Yao, Y. Deng, H. Springer and D. Raabe, *Mater. Sci. Eng., A*, **648**, 183 (2015).
11. B. Schuh, F.-M. Martin, B. Volker, E. P. George, H. Clemens, R. Pippan and A. Hohenwarter, *Acta Mater.*, **96**, 258 (2015).
12. V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier and P. Gillon, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 1989 (2010).
13. Z. F. Wu, X. D. Wang, Q. P. Cao, G. H. Zhao, J. X. Li, D. X. Zhang, J.-J. Zhu and J. Z. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **609**, 137 (2014).
14. P.-C. Lin, C.-Y. Cheng, J.-W. Yeh and T.-S. Chin, *Entropy*, **18**, 308(2016).
15. Z. An, H. Jia, Y. Wu, P. D. Rack, A. D. Patchen, Y. Liu, Y. Ren, N. Li and P.K. Liaw, *Mater. Res. Lett.*, **3**, 203 (2015).
16. L. Xie, P. Brault, A.-L. Thomann, X. Yang, Y. Zhang and G. Shang, *Intermetallics*, **68**, 78 (2016).
17. C.-S. Han and S.-W. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 159 (2018).
18. T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh and M. S. Wong, *Surf. Coat. Technol.*, **188-189**, 193 (2004).
19. P.-K. Huang and J.-W. Yeh, *Thin Solid Films*, **518**, 180 (2009).

20. B. Ren, Z. X. Liu, L. Shi, B. Cai and M. X. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7172 (2011).
21. T.-K. Chen and M.-S. Wong, *J. Mater. Res.*, **23**, 3075 (2008).
22. T.-K. Chen, M.-S. Wong, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 495 (2008).
23. Y.-S. Huang, L. Chen, H.-W. Lui, M.-H. Cai and J.-W. Yeh, *Mater. Sci. Eng., A*, **457**, 77 (2007).
24. R.-S. Yu, R.-H. Huang, C.-M. Lee and F.-S. Shieu, *Appl. Surf. Sci.*, **263**, 58 (2012).
25. D.-C. Tsai, M.-J. Deng, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, E.-C. Chen, S.-Y. Chang, F.-S. Shieu, *J. Alloy. Comp.*, **647**, 179 (2015).
26. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Pearson, Upper Saddle River (2001).
27. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng., A*, **375**, 213(2004).
28. H. Najafi, A. Karimi, D. Alexander, P. Dessarzin and M. Morstein, *Thin Solid Films*, **549**, 224 (2013).
29. H. Hadraba, Z. Chlup, A. Dlouhy, F. Dobes, P. Roupcova, M. Vilemova and J. Matejicek, *Mater. Sci. Eng., A*, **689**, 252 (2017).