

EFFECT OF Ti:Zr RATIO ON THE STRUCTURAL, HYDROPHILIC AND BIOCOMPATIBLE PROPERTIES OF TiZrN THIN FILMS

Pham Thi Mai Phuong¹, Nguyen Dang Tuyen¹, Tran Ba Duc¹, Nguyen Thi Thu Hien²,
Pham Van Huan², Pham Anh Tuan², Pham Hung Vuong¹, Nguyen Duy Cuong^{1*}

¹Hanoi University of Science and Technology, ²Electric Power University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 06/10/2023 Revised: 23/11/2023 Published: 24/11/2023 KEYWORDS TiZrN thin films Sputtering Ti:Zr atomic ratio Electrical property Mechanical property	In this article, we investigated the influence of the Ti/Zr ratio on the structural properties, water wettability, and cell compatibility of TiZrN thin films fabricated by sputtering method. All TiZrN thin films were deposited at room temperature under working pressure of 5 mtorr by dc-magnetron sputtering. By varying the Ti/Zr ratio through adjusting the sputtering power of the Zr source, we observed changes in the surface morphology, crystallinity, and water wettability of the TiZrN films. Increasing the Zr sputtering power resulted in a significant decrease in crystallinity and surface roughness. The contact angle increased from 65° to 81°, and the surface roughness decreased from 5.53 nm to 1.42 nm. All the films exhibited good compatibility with BHK cells. After 72 hours of culturing, the BHK cells proliferated and adhered to most positions on the surface of the TiZrN films. This indicates that TiZrN films have great potential for applications in biomedical implants.

NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ Ti:Zr LÊN CÁC ĐẶC TÍNH CẤU TRÚC, ĐẶC TÍNH ƯA NƯỚC VÀ TÍNH TƯƠNG THÍCH SINH HỌC CỦA MÀNG MỎNG TiZrN

Phạm Thị Mai Phương¹, Nguyễn Đăng Tuyền¹, Trần Bá Đức¹, Nguyễn Thị Thu Hiền²,
Phạm Văn Huân², Phạm Anh Tuấn², Phạm Hùng Vương¹, Nguyễn Duy Cường^{1*}

¹Đại học Bách khoa Hà Nội, ²Trường Đại học Điện lực

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 06/10/2023 Ngày hoàn thiện: 23/11/2023 Ngày đăng: 24/11/2023 TỪ KHÓA Màng mỏng TiZrN Phún xạ Tỷ lệ nguyên tử Ti/Zr Đặc tính điện Đặc tính cơ	Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ Ti/Zr lên đặc tính cấu trúc, đặc tính ưa nước và tính tương thích tế bào của màng mỏng TiZrN được chế tạo bằng phương pháp phún xạ. Tất cả các màng TiZrN đều được lắng đọng ở nhiệt độ phòng dưới áp suất 5 mtorr sử dụng nguồn phún xạ một chiều. Sự thay đổi tỷ lệ Ti/Zr bằng cách thay đổi công suất phún xạ nguồn Zr đã làm thay đổi hình thái học bề mặt, độ kết tinh và đặc tính ưa nước của các màng TiZrN. Khi tăng công suất Zr, độ kết tinh và độ ráp bề mặt đã giảm rõ rệt. Góc dính ướt đã tăng từ 65° lên 81°, độ ráp bề mặt giảm từ 5,53 nm xuống 1,42 nm. Tất cả các màng đều cho thấy khả năng tương thích với tế bào BHK khá tốt. Sau 72 giờ nuôi cấy, các tế bào BHK đã phát triển và bám lên hầu hết các vị trí trên bề mặt của các màng TiZrN. Điều này cho thấy rằng, các màng TiZrN rất có tiềm năng cho ứng dụng trong cấy ghép y sinh.

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8921>

* Corresponding author. Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

TiZrN là một hợp chất nitride ba nguyên tố gồm titan (Ti), zirconium (Zr) và nitơ (N). Trong những năm gần đây vật liệu này được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm do một số tính chất độc đáo về độ bền cơ học, độ dẫn điện và khả năng tương thích sinh học khiến nó trở thành ứng cử viên tiềm năng cho nhiều ứng dụng công nghiệp khác nhau [1] – [3]. TiZrN đặc biệt hấp dẫn để sử dụng làm vật liệu phủ do độ cứng cao, khả năng chống mài mòn và chống ăn mòn tốt [4] – [6]. Các tính chất cơ học và ma sát của màng mỏng TiZrN là do liên kết kim loại mạnh giữa các nguyên tử kim loại chuyển tiếp và nitơ. Liên kết này cung cấp một độ cộng hóa và ổn định cao cho vật liệu, dẫn đến độ cứng và khả năng chống mài mòn cao. Sự tồn tại đồng thời của Ti và Zr trong vật liệu đã hình thành sự liên kết Ti – Zr làm cho vật liệu có độ cứng và khả năng chịu nhiệt được tăng cường [7], [8].

Một trong những ứng dụng tiềm năng của lớp phủ TiZrN là trong lĩnh vực dụng cụ cắt [9], [10]. Trong các ứng dụng làm vật liệu phủ, vật liệu dụng cụ phải có độ cứng cao, khả năng chống mài mòn và bền dẻo, đồng thời có khả năng chịu được nhiệt độ và áp lực cao. Lớp phủ TiZrN đã được chứng minh đáp ứng được các yêu cầu này [11], [12], là một vật liệu phủ hấp dẫn thay thế các vật liệu dụng cụ truyền thống như cacbua và gốm.

Ngoài dụng cụ cắt, lớp phủ TiZrN cũng có thể được sử dụng trong ngành hàng không vũ trụ [13] – [15]. Độ cứng và khả năng chống mài mòn cao của TiZrN làm cho nó trở thành vật liệu hấp dẫn để sử dụng trong các thành phần bị tác động bởi áp lực cao và mài mòn, chẳng hạn như cánh quạt turbine và ổ đỡ. Khả năng chống ăn mòn cao của TiZrN cũng làm cho nó trở thành ứng viên tiềm năng để sử dụng trong môi trường khắc nghiệt, chẳng hạn như các ứng dụng trong ngành hàng hải và dầu khí.

Mặc dù vật liệu TiZrN có những tính chất ưu việt và có tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhưng vẫn còn nhiều thách thức phải được giải quyết để hoàn toàn khai thác tiềm năng của nó. Một trong những thách thức đó là phát triển các kỹ thuật phủ phù hợp để chế tạo các lớp phủ TiZrN chất lượng cao, với thành phần và độ dày đồng đều. Kỹ thuật phun xạ là một trong những phương pháp hiệu quả để chế tạo lớp phủ TiZrN với các tính chất mong muốn.

Một thách thức khác là hiểu rõ các cơ chế cơ bản điều khiển các tính chất của TiZrN. Ví dụ, hiệu ứng của thành phần và cấu trúc vi mô lên các tính chất cơ học và đặc tính điện của màng TiZrN vẫn chưa được hiểu rõ. Cần tiếp tục nghiên cứu để làm rõ các cơ chế này và tối ưu hóa các tính chất của lớp phủ TiZrN cho các ứng dụng cụ thể.

Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ Ti:Zr lên các đặc tính cấu trúc, đặc tính điện, tính ưa nước và tính tương thích tế bào của các màng TiZrN được chế tạo bằng phương pháp phun xạ.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo màng mỏng TiZrN

Các màng mỏng TiZrN được lắng đọng trên đế thủy tinh ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp phun xạ. Các đế thủy tinh với kích thước 5 cm x 5 cm và dày 2 mm được làm sạch trước khi đưa vào buồng phun xạ. Quá trình làm sạch bề mặt đế kính như sau: cho đế kính vào dung dịch acetone và rung siêu âm 10 phút; sau đó cho vào nước khử ion và tiếp tục rung siêu âm 10 phút. Quá trình này được lặp lại 2 lần. Cuối cùng là dùng súng nitơ để làm khô bề mặt mẫu. Thiết bị phun xạ được sử dụng để chế tạo màng TiZrN là của hãng Dada tại Viện ITIMS, Đại học Bách khoa Hà Nội. Các bia phun xạ Ti và Zr được mua từ hãng Ultimate Materials Technology (UMAT, Đài Loan). Đường kính các bia Ti và Zr là 2 inch. Độ sạch các bia phun xạ Ti và Zr đều là 99,999%. Tất cả các mẫu đều được lắng đọng ở áp suất 5 mtorr và thời gian phun xạ là 30 phút. Chi tiết các thông số phun xạ của màng TiZrN được trình bày ở trong Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện phún xạ các màng mỏng TiZrN

Điều kiện phún xạ	Thông số
Khoảng cách bia đến đế	8 cm
Áp suất ban đầu	5×10^{-7} torr
Áp suất phún xạ	5 mTorr
Nhiệt độ	Nhiệt độ phòng
Nguồn phún xạ	dc (nguồn một chiều)
Công suất	Zr: 40, 60, 80, 100 W Ti: 100W
Tỉ lệ $N_2/(N_2+Ar)$	20%
Thời gian phún xạ	30 phút

2.2. Các phép đo phân tích

Cấu trúc tinh thể của các màng TiZrN được nghiên cứu trên máy nhiễu xạ tia x (D2 Phaser, Bruker) sử dụng bức xạ Cu-K α_1 , $\lambda = 1.54178$ Å. Đặc tính hình thái học bề mặt được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM, (JSM-7600F, JEOL). Hình ảnh và độ ráp bề mặt các mẫu được đo trên kính hiển vi lực nguyên tử (AFM: PicoPlus Atomic Force Microscopy). Đặc tính ưa nước của màng được đo bằng hệ OCA 50 system (DataPhysics Instruments GmbH). Tính tương thích tế bào được nghiên cứu bằng cách thử nghiệm mẫu màng trong môi trường nuôi cấy in vitro sử dụng tế bào thận chuột (BHK) ở thời gian nuôi cấy là 72h. Mẫu sau thời gian nuôi cấy được nhuộm màu sử dụng phalloidin 555. Mẫu sau khi nhuộm màu được quan sát trên kính hiển vi laser quét hội tụ đồng tiêu FV3000, Olympus, Nhật Bản.

3. Kết quả thảo luận

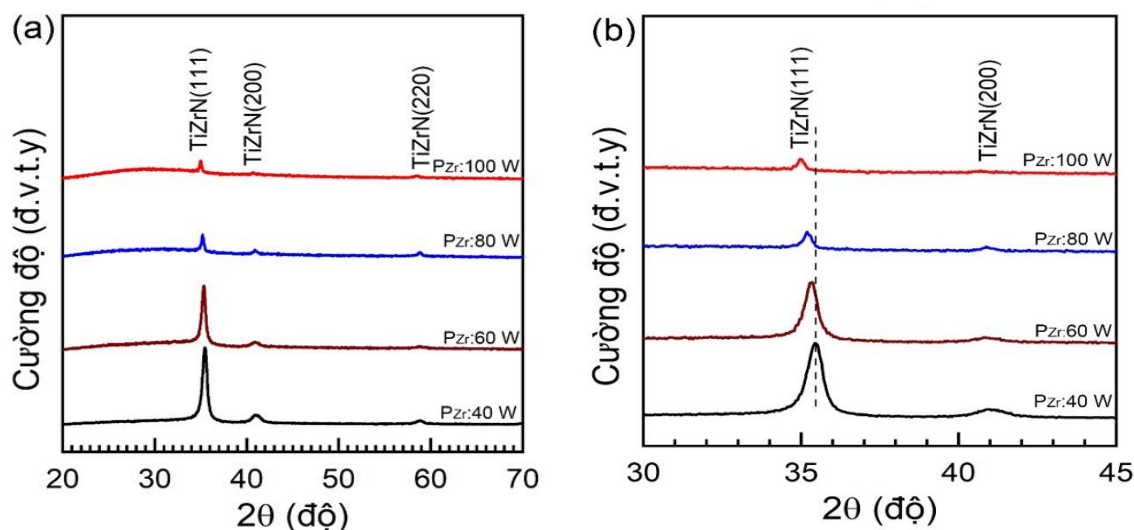
3.1. Đặc trưng cấu trúc màng TiZrN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia x của các màng TiZrN được phún xạ với các công suất nguồn Zr khác nhau. Đối với màng TiZrN được phún xạ với công suất 40W, Màng TiZrN thu được có cấu trúc lập phương tâm mặt với các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí $35,45^\circ$; $41,01^\circ$ và $58,87^\circ$. Đây là các định hướng của các mặt phẳng mạng tinh thể (111), (200) và (220) của pha (Ti,Zr) $_1N_1$ (JCPDS card no.89-5214) [16]. Các đỉnh nhiễu xạ của các pha thứ cấp như TiN và ZrN không được nhìn thấy trong các màng. Điều này chỉ ra rằng các màng đã phún xạ là hoàn toàn đơn pha của TiZrN. Thêm nữa, các đỉnh nhiễu xạ có hình dạng khá sắc nét, điều này chỉ ra rằng các màng TiZrN có độ kết tinh tương đối tốt. Khi tăng công suất phún xạ của nguồn Zr lên 60, 80 và 100 W, cường độ các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng giảm dần. Điều này cho thấy là khi tăng hàm lượng Zr trong màng thì độ kết tinh có xu hướng giảm dần.

Để quan sát sự ảnh hưởng của công suất phún xạ lên cấu trúc mạng TiZrN thì đỉnh (111) đã được phóng đại lên như Hình 1(b). Kết quả chỉ ra rằng khi tăng công suất nguồn Zr thì các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về phía góc 2θ bé hơn làm cho kích thước hạt tinh thể bé hơn. Điều này được giải thích như sau: bán kính ion của $Ti^{4+} = 74,5$ pm bé hơn bán kính của $Zr^{4+} = 86$ pm [17]; theo công thức nhiễu xạ Bragg (1):

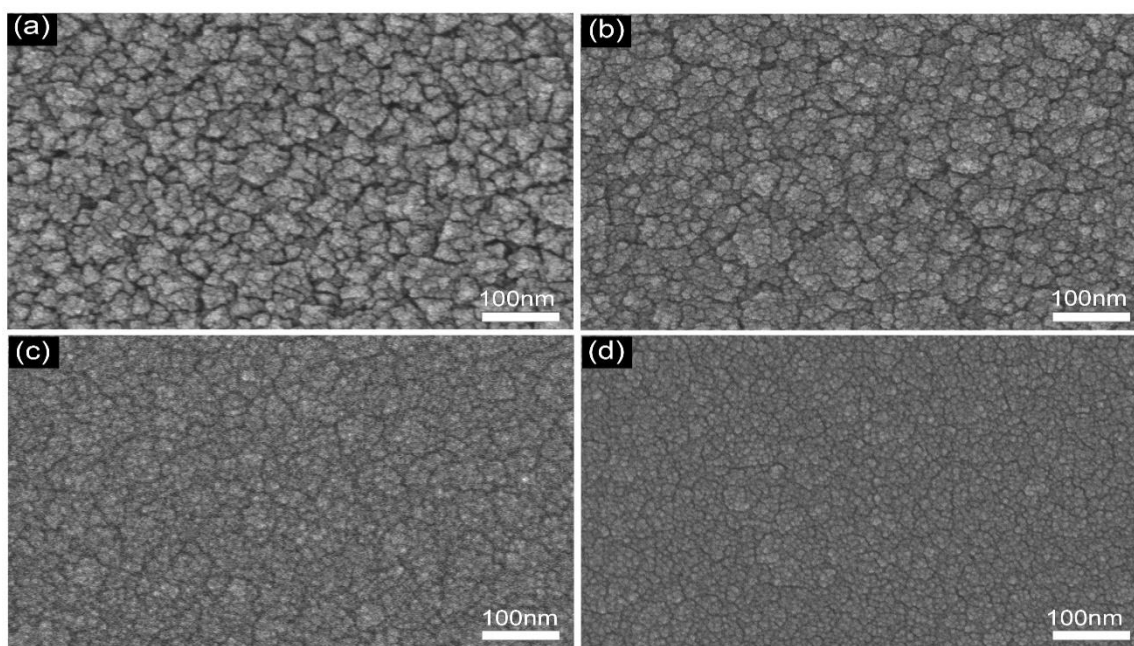
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

ở đây d là khoảng cách giữa hai mạng tinh thể liên tiếp, θ là góc nhiễu xạ, λ là bước sóng tia x, và n là bậc nhiễu xạ; n λ là hằng số. Theo công thức (1) thì d tăng sẽ làm cho θ giảm. Do bán kính của ion Zr^{4+} lớn hơn của Ti^{4+} cho nên khi tăng hàm lượng Zr trong mạng nền TiZrN thì vị trí góc nhiễu xạ sẽ có xu hướng dịch về phía góc 2θ bé hơn. Xu hướng dịch chuyển này hoàn toàn phù hợp với kết quả đã thu được như đã trình bày ở trên Hình 1(b). Các đỉnh nhiễu xạ của (111), (200) và (220) của mẫu được phún xạ ở công suất 100 W dịch sang các vị trí $2\theta = 34,97^\circ$; $40,52^\circ$; $58,39^\circ$.



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia x của các màng TiZrN được phún xạ ở các công suất nguồn Zr khác nhau

3.2. Đặc trưng hình thái bề mặt màng TiZrN

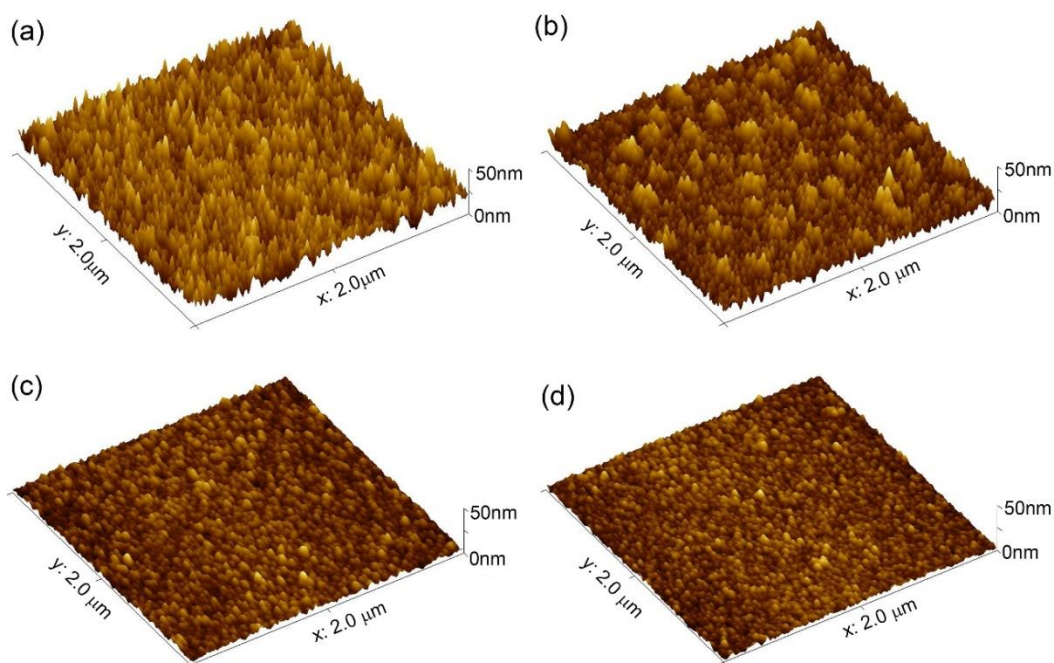


Hình 2. Ảnh FE-SEM bề mặt của các màng TiZrN được phún xạ ở các công suất nguồn Zr khác nhau: (a) 40 W, (b) 60 W, (c) 80 W và (d) 100 W

Hình 2 là ảnh FE-SEM bề mặt của màng mỏng TiZrN được phún xạ ở các công suất nguồn Zr khác nhau. Ta có thể nhận thấy được rõ ràng hình thái bề mặt màng khác nhau phụ thuộc vào công suất nguồn Zr. Khi công suất nguồn Zr bằng 40 W, bề mặt màng được cấu tạo bởi các hạt tinh thể lớn từ 20-50 nm (Hình 2(a)), điều này cho thấy sự kết tinh tốt của màng phù hợp với kết quả XRD ở Hình 1. Khi nâng công suất lên 60 W, bề mặt màng mịn hơn, các hạt tinh thể bé hơn với kích thước từ 10-30 nm (Hình 2(b)), điều này cho thấy sự kết tinh của màng TiZrN bị suy giảm, do đó cường độ đỉnh nhiễu xạ của màng cũng thấp hơn khi công suất nguồn Zr bằng 40 W. Khi nâng công suất lên 80 W (Hình 2(c)) và 100 W (Hình 2(d)), bề mặt màng có xu hướng liên tục và các hạt tinh thể bé hơn. Sự thay đổi này liên quan tới cấu trúc pha vật liệu: khi công suất Zr

cao gây nên biến dạng mạng tinh thể, do đó khả năng kết tinh của màng bị suy giảm. Điều này cũng chứng minh được sự suy giảm cường độ đỉnh nhiễu xạ trong giản đồ XRD của các màng TiZrN với các công suất nguồn Zr từ 40 W đến 100 W.

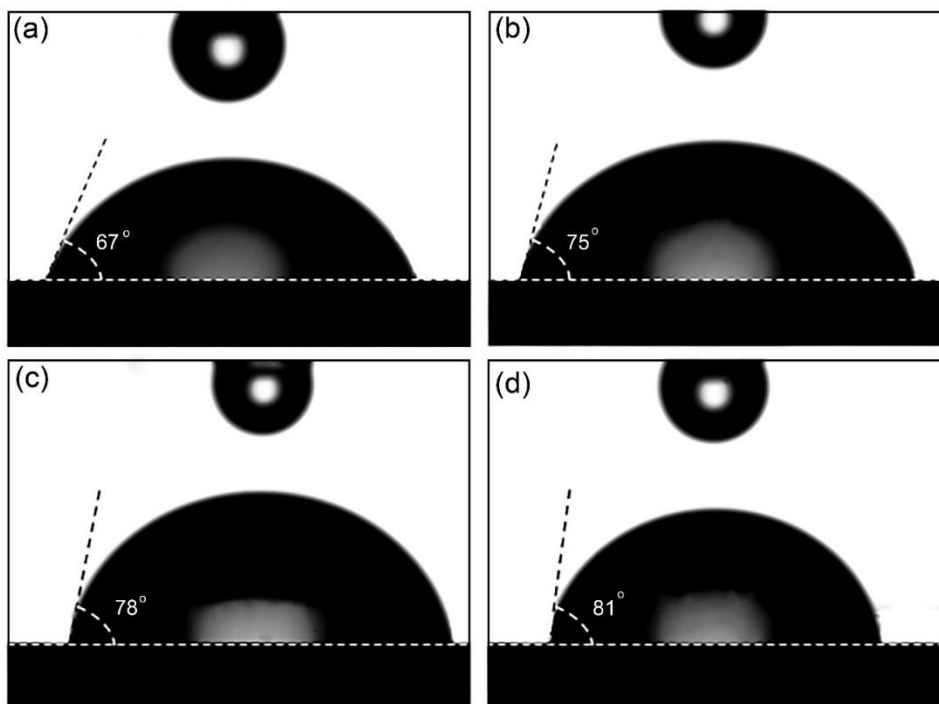
Để đánh giá độ nhám bề mặt về mặt định lượng, các màng đã chế tạo được đo đạc bằng AFM và kết quả được thể hiện trong Hình 3. Màng TiZrN với công suất nguồn Zr 40 W (Hình 3(a)) cho thấy bề mặt tương đối thô ráp, độ nhám trung bình $R_{rms} = 6,84$ nm. Khi công suất nguồn Zr tăng lên 60 W, độ nhám bề mặt R_{rms} giảm còn 5,53 nm (Hình 3(b)), hình ảnh AFM cũng cho thấy bề mặt màng đã đỡ thô ráp hơn so với mẫu trước đó. Khi công suất nguồn Zr đạt 80 W (Hình 3(c)) và 100 W (Hình 3(d)), có thể thấy rằng bề mặt mẫu bằng phẳng, trơn nhẵn hơn. Độ nhám trung bình lúc này lần lượt bằng 1,99 và 1,42 nm. Bằng cách so sánh các giá trị độ nhám trung bình với cường độ của các đỉnh nhiễu xạ tia X ở Hình 1 và ảnh bề mặt màng FE-SEM ở Hình 2, nhận thấy rằng cường độ đỉnh nhiễu xạ cực đại càng cao, tương ứng với bề mặt màng kết tinh tốt thì giá trị độ nhám R_{rms} lớn và ngược lại, cường độ đỉnh nhiễu xạ cực đại thấp, tương ứng với độ kết tinh vật liệu thấp thì giá trị độ nhám nhỏ hơn. Điều này chỉ ra rằng độ kết tinh của vật liệu tỉ lệ thuận với giá trị độ nhám R_{rms} . Nói cách khác, sự thay đổi giá trị độ nhám rms với các công suất nguồn Zr khác nhau là do sự khác nhau về độ kết tinh của vật liệu màng.



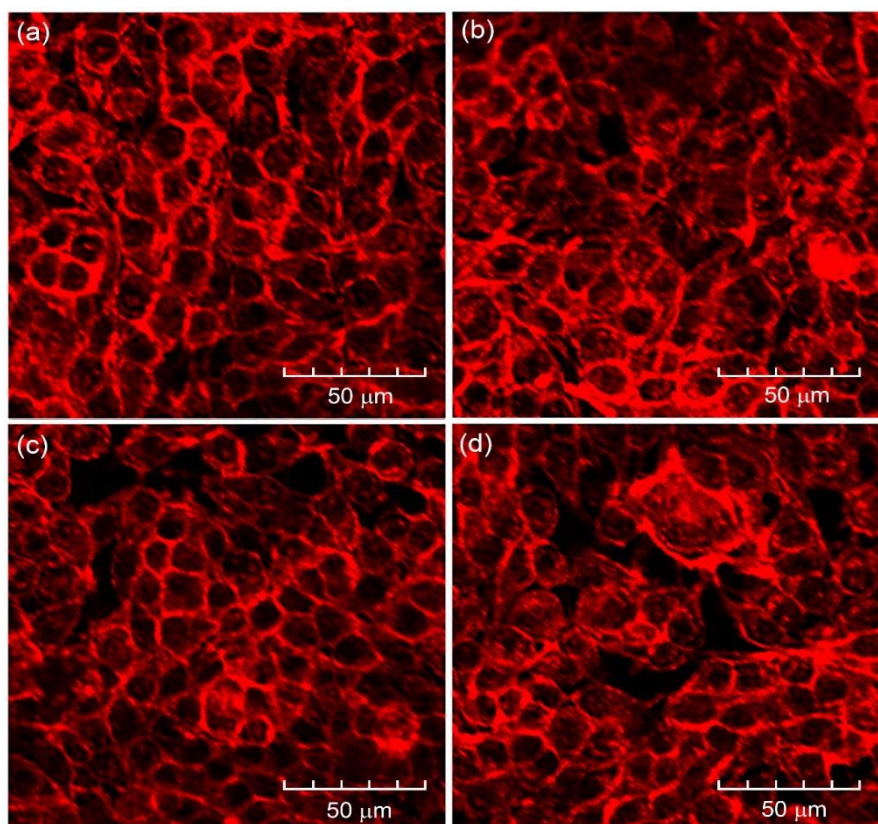
Hình 3. Ảnh AFM bề mặt của các màng TiZrN được phun xạ ở các công suất nguồn Zr: (a) 40 W, (b) 60 W, (c) 80 W và (d) 100 W

3.3. Đặc tính ưa nước của màng TiZrN

Hình 4 cho thấy khả năng dính ướt của màng TiZrN với các công suất nguồn Zr khác nhau. Góc tiếp xúc với giọt nước của các mẫu màng tương ứng với công suất nguồn 40 W, 60 W, 80 W và 100 W lần lượt là 67° ; 75° ; 78° và 81° . Các màng TiZrN với các công suất khác nhau đều có tính chất màng ưa nước. Trong đó góc tiếp xúc nhỏ nhất bằng 67° tương ứng với công suất 40 W, góc tiếp xúc lớn nhất bằng 81° tương ứng với công suất 100 W. So sánh với giá trị độ nhám tương ứng, ta có thể thấy rằng góc dính ướt thay đổi theo độ nhám của bề mặt màng TiZrN. Góc tiếp xúc nhỏ đối với các mẫu có độ nhám bề mặt cao hơn. Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây, cho thấy đối với vật liệu ưa nước, góc tiếp xúc giảm khi độ nhám bề mặt tăng và điều ngược lại đối với vật liệu kỵ nước [18], [19].



Hình 4. Góc tiếp xúc của giọt nước với bề mặt các màng TiZrN được phun xạ ở các công suất nguồn Zr khác nhau: (a) 40W, (b) 60 W, (c) 80 W và (d) 100 W



Hình 5. Hình ảnh các tế bào HBK bám lên trên các màng TiZrN được phun xạ với các công suất nguồn: (a) 40 W, (b) 60 W, (c) 80 W và (d) 100 W

3.4. Khả năng tương thích sinh học của màng TiZrN

Hình 5 cho thấy độ bám dính của tế bào BHK trên màng TiZrN với các công suất nguồn Zr khác nhau sau 72 giờ nuôi cấy. Từ Hình 5 có thể thấy các tế bào BHK hiển thị hình thái bình thường của các tế bào nguyên bào trên màng TiZrN. Mật độ tế bào BHK tồn tại trên màng giảm dần theo sự tăng công suất nguồn Zr. Điều này được giải thích là do độ nhám bề mặt của màng và góc dính ướt. Khi độ nhám bề mặt màng thấp và góc dính ướt càng cao các tế bào sinh học khó bám dính và tồn tại được; ngược lại khi độ nhám bề mặt cao, các tế bào có khả năng bám dính và tồn tại trên bề mặt màng nhiều hơn. Nói chung, các màng mỏng TiZrN chế tạo được bằng phương pháp phún xạ cho thấy khả năng tương thích sinh học cao và có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh, y tế.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công màng mỏng TiZrN bằng phương pháp phún xạ với các công suất nguồn Zr khác nhau. Sự thay đổi về cấu trúc cũng như một số tính chất được phân tích có hệ thống. Sự thay đổi công suất nguồn Zr ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc cũng như hình thái bề mặt màng, công suất nguồn Zr càng cao thì độ nhám bề mặt màng càng thấp, khả năng trượt nước cao, và khả năng bám dính cũng như tồn tại của tế bào sinh học cũng thấp hơn. Màng TiZrN chế tạo được có độ nhám bề mặt từ 1,42 đến 6,84 nm, các màng đều thể hiện tính chất ưa nước với góc tiếp xúc giọt nước từ 67 đến 81° và đều cho thấy khả năng tương thích sinh học tế bào rất tốt, có tiềm năng rất lớn cho các ứng dụng y sinh và trong lĩnh vực y tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài Mã số “CT.2022.03. BKA.07”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. Chinsakolthanakorn, A. Buranawong, N. Witit-anun, S. Chaikun, and P. Limsuwan, "Characterization of Nanostructured TiZrN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Co-sputtering," *Procedia Engineering*, vol. 32, pp. 571-576, 2012.
- [2] Y. W. Lin, J. H. Huang, and G. P. Yu, "Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 7308-7311, 2010.
- [3] H. M. Tung, P. H. Wu, G. P. Yu, and J. H. Huang, "Microstructures, mechanical properties and oxidation behavior of vacuum annealed TiZrN thin films," *Vacuum*, vol. 115, pp. 12-18, 2015.
- [4] A. Ghailane, E. Y. Maadane, A. Barchid, S. Berchane, S. B. Eddine, H. Larhlami, C. B. Fischer, J. Alami, and M. Makha, "Influence of Annealing Temperature on the Microstructure and Hardness of TiN Coatings Deposited by High-Power Impulse Magnetron Sputtering," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 31, p. 5593-5601, 2022.
- [5] K. W. Lee, Y. W. Chung, C.Y. Chan, I. Bello, S.T. Lee, A. Karimi, J. Patscheider, M. P. D. Ogletree, D. Yang, B. Boyce, and T. Buchheit, "An international round-robin experiment to evaluate the consistency of nanoindentation hardness measurements of thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, pp. 57-61, 2003.
- [6] Z. T. Wu, Z. B. Qi, D. F. Zhang, and Z. C. Wang, "Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating," *Materials Letters*, vol. 164, pp. 120-123, 2016.
- [7] V. V. Uglov, V. M. Anishchik, V. V. Khodasevich, Zh. L. Prikhodko, S. V. Zlotski, G. Abadias, and S.N. Dub, "Structural characterization and mechanical properties of Ti-Zr-N coatings, deposited by vacuum arc," *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, pp. 519-525, 2004.
- [8] Y. W. Lin, J. H. Huang, and G. P. Yu, "Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 7308-7311, 2010.
- [9] V. P. Tabakov, A. S. Vereschaka, and A. A. Vereschaka, "Multilayer composition coatings for cutting tools: formation and performance properties," *Mechanics & Industry*, vol. 18, 2017, Art. no. 706.

-
- [10] S. Sizov, V. Tabakov, and A. Chikhranov, "Functional parameters of the cutting process of the cutting tool with multilayer coatings after pulsed laser treatment," *MATEC Web of Conferences*, vol. 224, no. 3, 2018, Art. no. 01087.
- [11] Y. W. Lin, J. H. Huang, W. J. Cheng, and G. P. Yu, "Effect of Ti interlayer on mechanical properties of TiZrN coatings on D2 steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 350, pp. 745-754, 2018.
- [12] M. Ghufuran, G. M. Uddin, S. M. Arafat, M. Jawad, and A. Rehman, "Development and tribo-mechanical properties of functional ternary nitride coatings: Applications-based comprehensive review," *Journal of Engineering Tribology*, vol. 235, pp. 196-232, 2020.
- [13] M. A. Ezazi, M. M. Quazi, E. Zalnezhad, and A. A. D. Sarhan, "Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 15603-15615, 2014.
- [14] K. V. Chauhan and S. K. Rawal, "Friction and Wear Studies of Uncoated and TiZrN Coated Brass Substrates," *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 9, pp. 1-5, 2016.
- [15] A. Ma, D. Liu, X. Zhang, Y. Liu, W. Zhao, R. Wang, and G. He, "Improving fatigue performance of TiZrN/TiZr-coated Ti-6Al-4V alloy by inducing a stabile compressive residual stress field," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 925, 2022, Art. no. 166799.
- [16] G. S. Kaliaraj, V. Vishwakarma, A. Ramadoss, D. Ramachandran, and A. M. Rabel, "Corrosion, haemocompatibility and bacterial adhesion behaviour of TiZrN-coated 316L SS for bioimplants," *Bulletin of Materials Science*, vol. 38, pp. 951-955, 2015.
- [17] M. Satake, *Periodic Table & Periodic Properties*, Discovery Publishing House Pvt. Limited, 2010.
- [18] Q. Du, P. Zhou, Y. Pan, X. Qu, L. Liu, H. Yu, and J. Hou, "Influence of hydrophobicity and roughness on the wetting and flow resistance of water droplets on solid surface: A many-body dissipative particle dynamics study," *Chemical Engineering Science*, vol. 249, 2022, Art. no. 117327.
- [19] B. J. Ryan and K. M. Poduska, "Roughness effects on contact angle measurements," *American Journal of Physics*, vol. 76, pp. 1074-1077, 2008.