

靶材对溅射沉积 TiO_2 涂层微观结构与性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.005

罗侃 李文元 姚泉
李健智 丁泽良

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 分别采用 TiO_2 陶瓷靶和 Ti 金属靶, 通过磁控溅射技术在 TC4 钛合金表面制备 TiO_2 涂层, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、划痕仪和电化学工作站对试样进行测试, 研究其微观结构、结合强度、亲水性和耐蚀性。研究表明, 两种涂层都呈非晶柱状结构, 其亲水性能相近, 钛元素的存在形式均为 TiO_2 ; 与金属靶制备的 TiO_2 涂层相比, 陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层的致密性、结合强度和耐蚀性显著提高。

关键词: 钛合金; 靶材; 磁控溅射; 氧化钛; 涂层

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0033-08

引文格式: 罗侃, 李文元, 姚泉, 等. 靶材对溅射沉积 TiO_2 涂层微观结构与性能的影响 [J]. 包装学报, 2024, 16(6): 33-40.

1 研究背景

二氧化钛 (TiO_2) 是研究最广泛的过渡金属氧化物之一^[1]。 TiO_2 涂层有非晶态以及金红石、锐钛矿和板钛矿 3 种晶体结构^[2]。晶相的多样性使得 TiO_2 涂层具有许多优异的性能, 如高的折射率与介电常数, 良好的化学稳定性、生物相容性、抗菌性和光催化性能等。目前, TiO_2 涂层在自洁玻璃、水净化、传感器、光催化、防腐和杀菌等方面获得了广泛应用。

TiO_2 涂层的制备方法有许多, 如溶胶-凝胶法^[3]、化学气相沉积法^[4]、脉冲激光沉积法^[5]、微弧氧化法^[6]和磁控溅射法^[7]等。其中, 磁控溅射法具有沉积温度低、易于控制、涂层面积大和附着力强等优点, 广泛用于电子、宇航、车辆、精密机械和生物医学等领域的表面改性^[8]。

根据磁控溅射工作原理, 金属氧化物涂层可通过

射频溅射氧化物陶瓷靶材和反应溅射金属靶材两种方式来制备^[9]。研究表明, 溅射涂层的微观结构和性能与靶材类型密切相关。例如: 铝金属靶沉积的薄膜在无定形氧化铝基体中含有 Al 纳米晶体, 而陶瓷 Al_2O_3 靶沉积的氧化铝薄膜是完全无定形的, 其光吸收特性和折射率特性更好^[10]。镁金属靶沉积的 MgO 薄膜以 X 射线非晶结构为主, 而 MgO 陶瓷靶沉积的薄膜以纳米晶体为主, 其最大饱和磁化强度 (M_s) 不如金属靶沉积的 MgO 薄膜^[11]。另外, 与 Nb_2O_5 陶瓷靶材制备的 Nb_2O_5 涂层相比, Nb 金属靶制备的 Nb_2O_5 涂层的致密性和耐蚀性增强^[12]。

近年来关于 TiO_2 涂层的研究颇多, 但是关于 TiO_2 陶瓷靶和 Ti 金属靶溅射沉积 TiO_2 涂层的对比研究, 还鲜有报道。为此, 本研究采用磁控溅射技术, 通过射频溅射 TiO_2 陶瓷靶和直流反应溅射金属 Ti 靶两种方式, 在 TC4 钛合金表面分别制备 TiO_2 涂层。

收稿日期: 2024-04-17

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2023JJ50163)

作者简介: 罗侃 (2001-), 女, 湖南岳阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为表面涂层材料,

E-mail: 2018240549@qq.com

通信作者: 丁泽良 (1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事表面涂层与特种加工研究,

E-mail: 10176@hut.edu.cn

利用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱仪 (photoelectron spectrometer X-ray, XPS)、X 射线能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS)、划痕仪、接触角测量仪和电化学工作站对涂层的微观形貌、物相组成、结合力、亲水性能和耐蚀性进行检测, 研究靶材对溅射沉积涂层微观结构与性能的影响, 以期为 TiO_2 涂层的制备方式提供参考。

2 实验部分

2.1 实验材料

基底材料: TC4 钛合金, 规格 $85\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$, 宝鸡钛业股份有限公司; 硅片, 规格 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 浙江立晶光电科技有限公司。

研磨材料: SiC 砂纸 (240#、800#、1200#、2000#)、金刚石研磨膏 (W5) 和抛光绒布, 广州蔚仪金相试验有限公司。

清洗材料: 无水乙醇, 纯度 95%, 江苏吴江仁和化工有限公司; 蒸馏水, 广州市弘威水处理设备有限公司。

靶材: TiO_2 陶瓷靶和金属 Ti 钛靶, 直径 75 mm, 厚度 4 mm, 纯度 99.99%, 北京中诺新材有限公司。

工作气体: 氩气、氧气, 纯度 99.99%, 株洲九方气体有限公司。

2.2 实验设备和仪器

设备: 抛光设备, UNIPOL-810 型, 沈阳科晶设

备制造有限公司; 切割机, SYJH-180 型, 沈阳科晶设备制造有限公司; 超声波清洗机, KQ-50DB 型, 昆山市超声仪器有限公司; 真空干燥箱, ZKT-6050 型, 上海和呈仪器制造有限责任公司; 磁控溅射镀膜机, JPC-450 型, 北京泰科诺科技有限公司。

仪器: 配 EDS 的场发射扫描电子显微镜, Regulus8100 型, 日本日立高新技术公司; XPS, Thermo Kalpha 型, 美国 Thermo 公司; XRD, 日本理学公司; 划痕仪, MFT-4000 型, 中国科学院兰州化学物理研究所; 电化学工作站, SP-15/20A 型, 法国 Bio-Logic 科学仪器公司; 接触角测量仪, JC20001 型, 上海中晨数字技术设备有限公司。

2.3 涂层制备

1) 基底表面预处理

使用 240#、800#、1200# 和 2000#SiC 砂纸对 TC4 基底表面依次打磨, 直至表面无明显划痕, 再采用金刚石软膏研磨, 使其达镜面效果; 然后在无水乙醇和蒸馏水中, 对基底分别超声清洗 5 min; 最后将清洗好的试样放入真空干燥箱中烘干备用。

2) 涂层制备

将经过预处理的 TC4 和硅片装入磁控溅射镀膜机中, 对基底和靶材分别进行等离子清洗, 以去掉表面异物。清洗参数为: 真空度 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, 氩气流量 40 mL/min , 溅射功率 200 W, 时间 15 min。然后, 按照表 1 中参数进行涂层制备。为方便起见, 将金属 Ti 和陶瓷 TiO_2 靶制备的涂层试样分别以 F- TiO_2 和 S- TiO_2 表示。

表 1 涂层的制备参数

Table 1 Deposition parameters of coatings

试样	溅射模式	溅射靶材	溅射时间 / min	氧气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	氩气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	预计厚度 / μm	溅射功率 / W	本底真空度 / Pa
F- TiO_2	直流反应	金属 Ti	699	2	40	2	300	1×10^{-3}
S- TiO_2	射频	陶瓷 TiO_2	1481		40	2	300	1×10^{-3}

2.4 表征与测定

1) 微观结构表征

采用 SEM 观察涂层断面和表面形貌; 通过 XRD 检测涂层晶相结构; 采用 XPS 分析涂层表面元素的化学价态; 利用 EDS 测量试样表面元素含量。

2) 结合性能测定

采用划痕仪检测涂层的附着力。实验条件: 金刚石划针 (锥角 120° 、圆弧半径 $200\text{ }\mu\text{m}$), 加载速率 20 N/min , 加载范围 $0 \sim 20\text{ N}$, 划痕长度 6 mm。实

验期间, 系统自动采集摩擦力、摩擦系数和加载力随划痕距离的变化曲线 (统称为划痕曲线)。涂层发生连续划穿所需的加载力即临界载荷 (L_c), 代表涂层与基底材料的结合力, 其大小通过分析划痕曲线和划痕形貌来确定。

3) 亲水性能测定

材料的亲水性能通常用水接触角 (θ) 来判定。水接触角是固液界面与气液界面之间的夹角。当 $\theta < 90^\circ$ 时, 材料表面呈亲水性, θ 越小, 亲水性越强;

当 $\theta \geq 90^\circ$ 时, 材料表面呈疏水性, θ 越大, 疏水性越强。 θ 检测采用接触角测量仪。

4) 耐蚀性测定

采用试样(工作电极)、Ag/AgCl(参比电极)和 Pt 片(辅助电极)组成的三电极系统对试样在磷酸盐缓冲溶液(phosphate buffer saline, PBS)中的动电位极化曲线进行测试。实验前, 先将试样与导线连接并用热熔胶密封, 使试样与电解液的接触面积为 1 cm^2 。PBS 溶液的主要成分为: NaCl (8.0 g/L)、Na₂HPO₄ (1.44 g/L)、KH₂PO₄ (0.24 g/L) 以及 KCl (0.2 g/L)。测试参数为: 扫描速率 2 mV/s, 扫描范围 -150~300 mV, 室温。实验完成后, 利用 Tafel 外推法对动电位极化曲线进行拟合, 得到腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(I_{corr})、阳极斜率(β_a)与阴极斜率(β_c)。另外, 采用公式(1)~(3)计算试样的极化电阻(R_p)、涂层保护率(P_i)和涂层孔隙率(P)。

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}, \quad (1)$$

$$P_i = \left(1 - \frac{I_{\text{corr}}^c}{I_{\text{corr}}^s}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \times 10^{\left|\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_{as}}\right|} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: I_{corr}^c 、 I_{corr}^s 分别为基底和涂层试样的腐蚀电流密度; R_{ps} 、 R_{pc} 分别为基底与涂层试样的极化电阻; ΔE_{corr} 为涂层试样与基底试样的腐蚀电位之差; β_{as} 为基底的阳极斜率。

3 结果与讨论

3.1 涂层的微观结构

3.1.1 断面形貌

图 1 为 S-TiO₂ 和 F-TiO₂ 试样断面的 SEM 照片。由图 1 可知, S-TiO₂ 和 F-TiO₂ 的涂层厚度分别为 2.07 μm 和 2.08 μm , 略大于预设值 (2 μm), 这可能与沉积环境的温度升高有关。本研究中, 测试涂层沉积率时采用了 60 min 的制备时间, 而 S-TiO₂ 和 F-TiO₂ 涂层的沉积时间分别达到了 699 min 和 1481 min (见表 1 所示)。P. Singh 等^[13]的研究表明, 在没有额外加热的情况下, 溅射腔室内的温度会随溅射时间的增加升至 75 $^\circ\text{C}$; 温度的升高会导致溅射粒子的运动加速, 使得单位时间内有更多的粒子沉积到基底表面,

从而提高涂层的沉积率。另外, 从断面形貌观察到, 涂层呈柱状生长结构, 并且两种涂层与基底的界面连续、没有裂纹, 表明涂层与基底之间的结合效果良好, 涂层质量高。

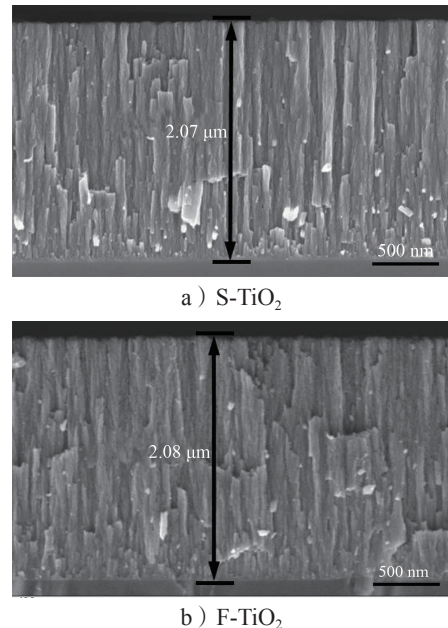


图 1 涂层试样的断面 SEM 照片

Fig. 1 Sectional SEM images of coating samples

3.1.2 表面形貌

图 2 为 S-TiO₂ 与 F-TiO₂ 试样表面的 SEM 照片。由图 2 可知, S-TiO₂ 试样表面呈现菜花状, 涂层孔隙小; 而 F-TiO₂ 涂层表面主要由球形颗粒和双锥体状颗粒组成^[14], 涂层孔隙大, 致密性不如 S-TiO₂ 试样。由此可以预测, TiO₂ 陶瓷靶制备的 TiO₂ 涂层在屏蔽腐蚀介质和对基底的腐蚀保护效果方面将优于 Ti 金属靶制备的 TiO₂ 涂层。

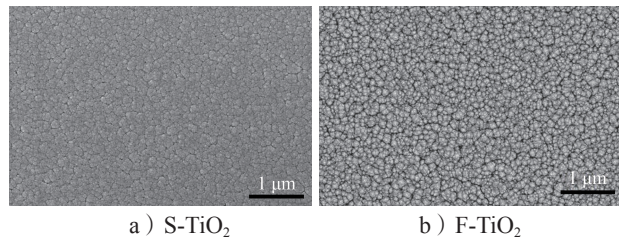


图 2 涂层试样的表面 SEM 照片

Fig. 2 Surface SEM images of coating samples

3.2 涂层的晶相结构

图 3 为 S-TiO₂ 与 F-TiO₂ 试样表面的 XRD 谱图。由图 3 可知, S-TiO₂ 与 F-TiO₂ 试样都出现了与 TC4 相似的衍射峰, 但是没有出现 TiO₂ 的特征峰, 这意味着两种涂层都呈非晶态。这是由于溅射涂层的晶相

结构与制备参数密切相关,而低温、低压或者低功率下沉积的涂层通常呈非晶结构^[15]。如 R. Cremer 等^[16]报道,衬底温度为 300 ℃时,射频溅射氧化铝涂层中存在结晶铝和非晶氧化铝;衬底温度升至 450 ℃时,出现结晶的 γ - Al_2O_3 和铝,且结晶度随温度的升高而升高。M. Chandra Sekhar 等^[17]发现,无衬底偏压时,直流溅射沉积的 TiO_2 薄膜是无定形的,而衬底为负偏压时的薄膜呈多晶结构。另外, Wang B. 等^[14]发现,随着溅射功率增大, TiO_2 涂层的结晶度提高,其锐钛矿含量增加。

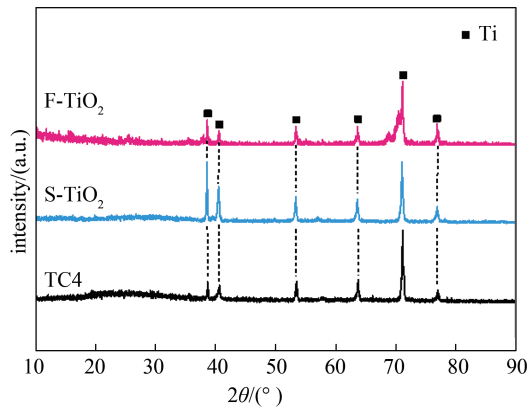


图3 试样的XRD谱图

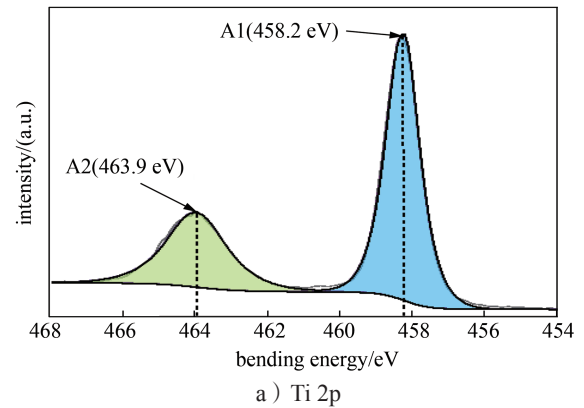
Fig. 3 XRD patterns of samples

3.3 涂层元素的化学价态

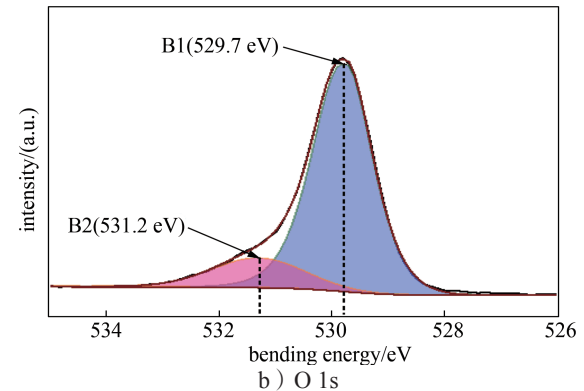
图4和图5分别为 S- TiO_2 与 F- TiO_2 试样表面所含 Ti、O 两种元素的 XPS 谱图。

两种涂层试样的 Ti 2p 谱图中都出现一对自旋轨道分裂峰。图4a中, A1 峰 (458.2 eV) 和 A2 峰 (463.9 eV) 分别对应 Ti 元素的 Ti 2p_{3/2} 与 Ti 2p_{1/2}, 这说明射频溅射 TiO_2 陶瓷靶沉积的氧化钛涂层中钛元素的化学价态为 Ti^{4+} , 其存在形式为 TiO_2 ^[18]。图5a中, F- TiO_2 试样中 C1 峰 (458.7 eV) 与 C2 峰 (464.4 eV) 分别归属于 TiO_2 中 Ti 元素的 Ti 2p_{3/2} 与 Ti 2p_{1/2}, 这意味着直流反应溅射 Ti 金属靶沉积的氧化钛涂层中 Ti 元素的存在形式也为 TiO_2 ^[19]。

在 O 1s 谱图中, 两种涂层试样都存在两个去卷积峰。在图4b中, 结合能为 529.7 eV 的 B1 峰归属于 TiO_2 中的 O 1s^[20], 而结合能为 531.2 eV 的 B2 峰对应于 H_2O 中的 O 1s^[21]。在图5b中, D1 峰 (530.5 eV) 和 D2 (532.9 eV) 峰分别来源于 TiO_2 ^[22] 和 H_2O 中的 O 1s^[21]。综上分析, 通过射频溅射 TiO_2 陶瓷靶和直流反应溅射 Ti 金属靶制备的氧化钛涂层, 其 Ti 元素的存在形式为 TiO_2 , 化学价态为 Ti^{4+} 。



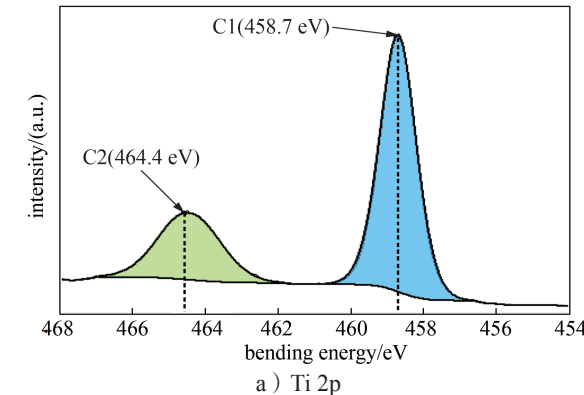
a) Ti 2p



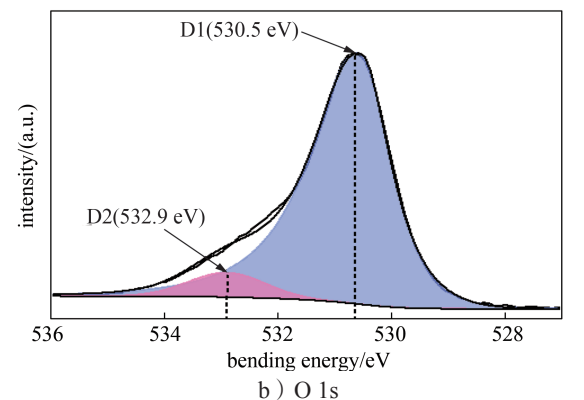
b) O 1s

图4 S- TiO_2 试样的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of S- TiO_2 sample



a) Ti 2p



b) O 1s

图5 F- TiO_2 试样的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of F- TiO_2 sample

3.4 涂层的结合性能

图 6 为 S- TiO_2 与 F- TiO_2 试样的划痕曲线与划痕形貌。表 2 为划痕中指定位置的 EDS 检测数据。从图 6a 可以看出, S- TiO_2 试样在划痕长度为 2.482 mm 处出现涂层连续被划穿, 此时的临界载荷为 8.27 N, 表明 S- TiO_2 涂层的结合力为 8.27 N。图 6b 显示 F- TiO_2 试样在临界载荷为 2.85 N、划痕长度为 0.822 mm 时, 涂层开始连续脱落并裸露基底, 这说明 F- TiO_2 涂层

的结合力为 2.85 N, 仅为 S- TiO_2 涂层的 34% 左右。S- TiO_2 涂层的结合性能更优, 可能与射频溅射涂层的致密性增强有关^[23]。许多学者也发现了类似现象, 如 Tan S. Y. 等^[24] 在不锈钢表面分别利用射频溅射与反应溅射制备了氮化铬涂层, 划痕试验结果表明, 射频溅射的氮化铬涂层的结合强度远高于反应溅射氮化铬涂层。

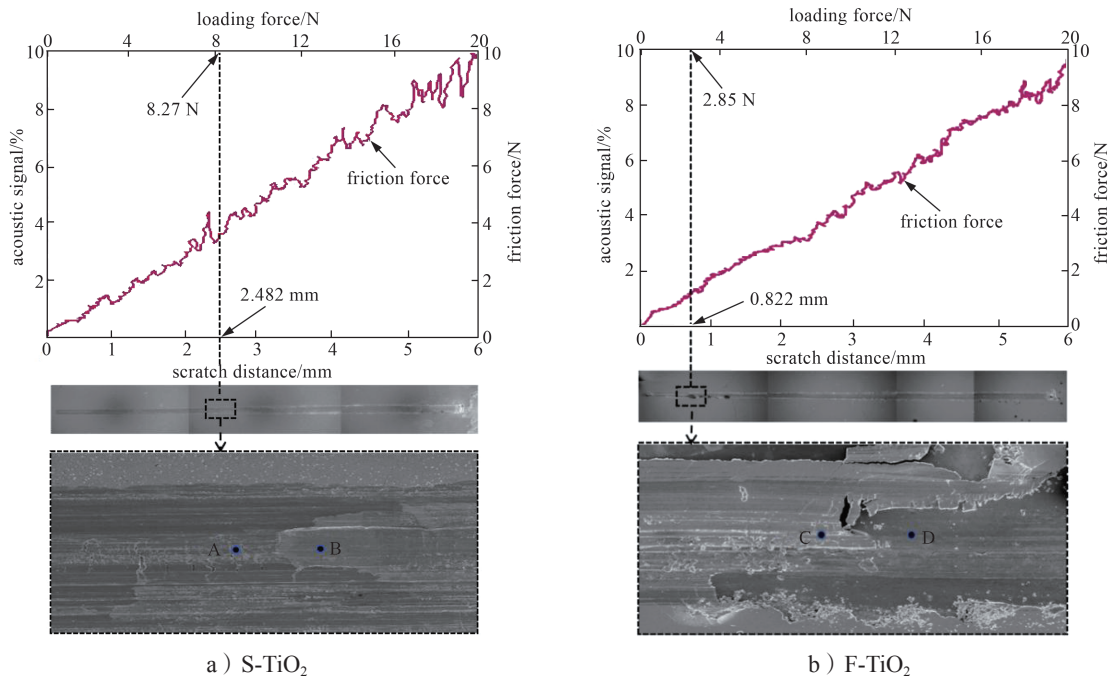


图 6 涂层试样的划痕曲线与划痕照片

Fig. 6 Scratch curve and scratch image of coating samples

表 2 检测点的 EDS 结果

Table 2 EDS results for the detection point %

检测点	O	Al	Ti	V
A	38.67	0.76	59.01	1.56
B	0.01	5.45	83.57	10.97
C	34.45	0.79	62.79	1.97
D	1.62	7.14	87.27	3.97

3.5 涂层的亲水性能

图 7 为 TC4 钛合金和涂层试样的水接触角检测数据。由图 7 可知, TC4、S- TiO_2 和 F- TiO_2 的水接触角分别为 59.16° 、 68.34° 和 67.19° , 均小于 90° , 意味着所有试样表面都呈亲水性。与 TC4 相比, 涂层试样的亲水性略有降低, 但涂层试样之间的差异很小。这一结果与试样表面的粗糙度有关。 TiO_2 涂层会减小 TC4 表面的粗糙度^[25], 而亲水性表面的

接触角与粗糙度成反比关系, 即粗糙度越小, 接触角越大, 亲水性越低。类似的现象在文献中也有报道。Hou S. S. 等^[26] 采用射频溅射陶瓷 TiO_2 靶的方式在 MgZn 合金上沉积了氧化钛涂层。研究发现, 合金的接触角为 8.4° , 涂层试样的接触角为 79.6° , 说明沉积涂层后的合金亲水性下降。另外, Wang B. 等^[14] 采用直流反应溅射 Ti 金属靶的方式在 5083 铝合金上沉积了氧化钛涂层。结果表明, 沉积 TiO_2 膜后的表面较基体表面的亲水性降低。因此, TC4 钛合金基底和不同靶材沉积的氧化钛涂层的亲水性规律与已有文献报道一致。

3.6 涂层的腐蚀特性

图 8 为 TC4、S- TiO_2 与 F- TiO_2 涂层试样在 PBS 溶液中的动电位极化曲线。表 3 为利用 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合, 并通过计算得到的腐蚀参数。

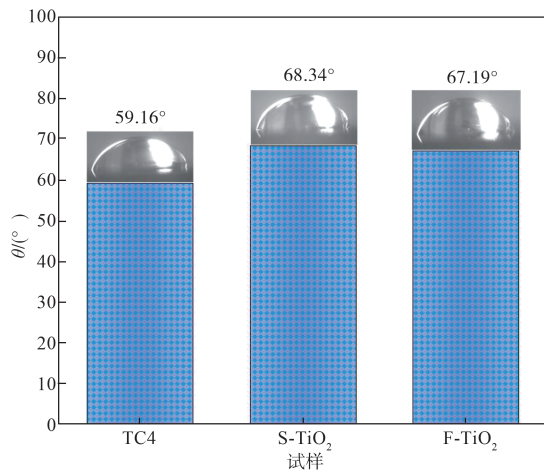


图7 试样表面的水接触角检测结果

Fig. 7 Test results of water contact angle on the surface of samples

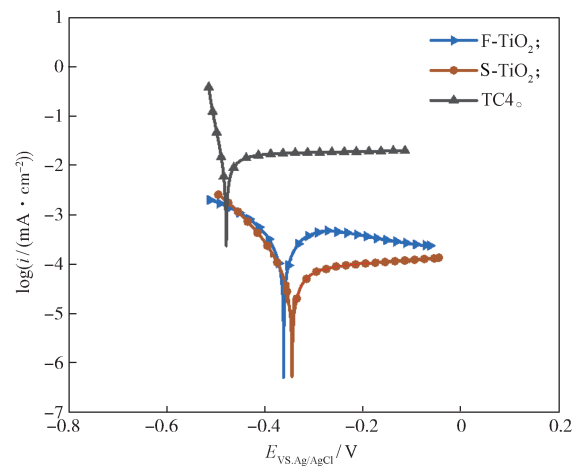


图8 基底与涂层试样在 PBS 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of substrate and coating samples in PBS solution

表3 试样的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of samples

试样	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$P/\%$	$P_i/\%$
S-TiO ₂	-347	0.008	40.7	4.6	2.25×10^5	1.69×10^{-2}	99.55
F-TiO ₂	-360	0.019	14.3	19.6	1.89×10^5	3.32×10^{-2}	98.93
TC4	-480	1.791	59.6	48.2	6.47×10^3		

由表3可以看出, TC4钛合金的 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为 -480 mV 和 $1.791 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 相比之下, TiO_2 涂层试样的 E_{corr} 略有升高, 而 I_{corr} 小两三个数量级。两个涂层试样的 E_{corr} 很接近, 但S-TiO₂试样的 I_{corr} 较F-TiO₂试样小57.9%, R_p 增加了19.0%。众所周知, E_{corr} 越高, I_{corr} 越小, R_p 越大, 材料的耐蚀性越好。因此, 极化实验结果表明 TiO_2 涂层能明显改善TC4钛合金的耐蚀性, 其中 TiO_2 陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层对TC4的腐蚀保护效果优于Ti金属靶制备的 TiO_2 涂层。S-TiO₂试样的耐蚀性优于F-TiO₂试样, 可能与陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层的致密性高、结合性能强有关。此外, S-TiO₂涂层的孔隙率为 $1.69 \times 10^{-2}\%$, 明显低于F-TiO₂涂层的 $3.32 \times 10^{-2}\%$ 。涂层的孔隙率越低, 其致密性越高, 对腐蚀液的阻隔作用越强, 对基底的腐蚀保护效果越好。这与图6所得结论一致。高的涂层结合力说明涂层与基材之间结合界面的缺陷少, 可以减少腐蚀介质对基材的侵蚀^[27]。

4 结论

本研究分别采用 TiO_2 陶瓷靶和Ti金属靶, 通过磁控溅射技术在TC4钛合金表面制备 TiO_2 涂层, 并

对涂层的微观结构以及结合性能、亲水性能与耐蚀性进行了测试, 得到以下结论。

1) 两种靶材沉积的 TiO_2 涂层都呈非晶柱状结构, 钛元素以 TiO_2 形式存在。与金属靶制备的 TiO_2 涂层相比, 陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层更致密。

2) 靶材对 TiO_2 涂层的亲水性能影响较小, 但对涂层的结合性能影响很大。陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层的结合力为 8.27 N , 较金属靶制备的涂层(2.85 N)提高了1.9倍。

3) 与金属靶制备的 TiO_2 涂层试样相比, 陶瓷靶制备的 TiO_2 涂层试样的腐蚀电流密度减小57.9%, 极化电阻增加19.0%, 对TC4的腐蚀保护效果提高。

参考文献:

- [1] RADECKA M, ZAKRZEWSKA K, CZTERNASTEK H, et al. The Influence of Thermal Annealing on the Structural, Electrical and Optical Properties of TiO_{2-x} Thin Films[J]. Applied Surface Science, 1993, 65: 227-234.
- [2] MOHAMED S H, KAPPERTZ O, LEERVAD PEDERSEN T P, et al. Properties of TiO_x Coatings

- Prepared by Dc Magnetron Sputtering[J]. *Physica Status Solidi (A): Applied Research*, 2003, 198(1): 224–237.
- [3] MECHIAKH R, GHERIANI R, CHTOUROU R. Preparation of Nanocrystalline Titanium Dioxide (TiO_2) Thin Films by the Sol-Gel Dip Coating Method[J]. *Journal of Nano Research*, 2012, 1653(16): 105–111.
- [4] TANG S Y, WANG J L, ZHU Q, et al. Preparation of Rutile TiO_2 Coating by Thermal Chemical Vapor Deposition for Anticoking Applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 17157–17165.
- [5] LIU W L, LEE P F, DAI J Y, et al. Self-Organized Ge Nanocrystals Embedded in HfAlO Fabricated by Pulsed-Laser Deposition and Application to Floating Gate Memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(1): 013110.
- [6] HONG M H, LEE D H, KIM K M, et al. Study on Bioactivity and Bonding Strength Between Ti Alloy Substrate and TiO_2 Film by Micro-Arc Oxidation[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(20): 7065–7070.
- [7] KANIA A, PILARCZYK W, SZINDLER M M. Structure and Corrosion Behavior of TiO_2 Thin Films Deposited onto Mg-Based Alloy Using Magnetron Sputtering and Sol-Gel[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 701: 137945.
- [8] BRAUN M. *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*[M]. London: Springer, 2015: 2929–2957.
- [9] 王皓. 镁合金表面反应溅射氧化铌涂层的微观结构与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2023.
- WANG Hao. Microstructure and Properties of Niobium Oxide Coatings Deposited on Magnesium Alloy Surface by Reactive Sputtering[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2023.
- [10] SERÉNYI M, LOHNER T, SÁFRÁN G, et al. Comparison in Formation, Optical Properties and Applicability of DC Magnetron and RF Sputtered Aluminum Oxide Films[J]. *Vacuum*, 2016, 128: 213–218.
- [11] MAHADEVA S, FAN J C, BISWAS A, et al. A Comparative Study of Room Temperature Ferromagnetism in MgO Films Deposited by Rf/Dc Sputtering Using High Purity Mg and MgO Targets[J]. *Materials Express*, 2013, 3(4): 328–334.
- [12] 丁子戡. 镁合金表面氧化铌基涂层的制备与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022.
- DING Ziyu. Preparation and Performance of Nb_2O_5 Based Coatings on Magnesium Alloy[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2022.
- [13] SINGH P, KAUR D. Room Temperature Growth of Nanocrystalline Anatase TiO_2 Thin Films by Dc Magnetron Sputtering[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(5): 1258–1266.
- [14] WANG B, WEI S C, GUO L, et al. Effect of Deposition Parameters on Properties of TiO_2 Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 10991–10998.
- [15] NEZAR S, SAOULA N, SALI S, et al. Properties of TiO_2 Thin Films Deposited by RF Reactive Magnetron Sputtering on Biased Substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 395: 172–179.
- [16] CREMER R, WITTHAUT M, NEUSCHÜTZ D, et al. Comparative Characterization of Alumina Coatings Deposited by RF, DC and Pulsed Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120: 213–218.
- [17] CHANDRA SEKHAR M, KONDAIAH P, JAGADEESH CHANDRA S V, et al. Effect of Substrate Bias Voltage on the Structure, Electric and Dielectric Properties of TiO_2 Thin Films by DC Magnetron Sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(5): 1789–1796.
- [18] KORDUBAN O M, KRYSHCHUK T V, KANDYBA V O, et al. XPS Studies of the Surface of TiO_2 : Ag Nanopowders[J]. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2020, 11(4): 547–555.
- [19] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717–2730.
- [20] LIN Z, LIU K, ZHANG Y C, et al. The Microstructure and Wettability of the TiO_x Films Synthesized by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 156(1/2/3): 79–83.
- [21] FRANKCOMBE T J, LIU Y. Interpretation of Oxygen 1s X-Ray Photoelectron Spectroscopy of ZnO [J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(14): 5468–5474.
- [22] ANITHA V C, BANERJEE A N, DILLIP G R, et al. Nonstoichiometry-Induced Enhancement of Electrochemical Capacitance in Anodic TiO_2 Nanotubes with Controlled Pore Diameter[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(18): 9569–9580.
- [23] VYAS S, TIWARY R, SHUBHAM K, et al. Study the Target Effect on the Structural, Surface and Optical Properties of TiO_2 Thin Film Fabricated by RF Sputtering Method[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 80: 215–221.

- [24] TAN S Y, ZHANG X H, WU X J, et al. Comparison of Chromium Nitride Coatings Deposited by DC and RF Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(7): 2116–2120.
- [25] ÇELİK A, ACAR M T, YETİM T, et al. Improving Structural, Tribological and Electrochemical Properties of Ti6Al4V Alloy with B-Doped TiO₂ Thin Films[J]. Tribology International, 2020, 146: 106210.
- [26] HOU S, YU W X, YANG Z J, et al. Properties of Titanium Oxide Coating on MgZn Alloy by Magnetron Sputtering for Stent Application[J]. Coatings, 2020, 10(10): 225167788.
- [27] DING Z Y, TANG Y H, LIU L, et al. Improving the Adhesive, Mechanical, Tribological Properties and Corrosion Resistance of Reactive Sputtered Tantalum Oxide Coating on Ti6Al4V Alloy via Introducing Multiple Interlayers[J]. Ceramics International, 2022, 48(5): 5983–5994.
- (责任编辑: 邓彬)

Effects of Target Material on Microstructure and Properties of TiO₂ Coating by Sputtering Deposition

LUO Kan, LI Wenyuan, YAO Quan, LI Jianzhi, DING Zeliang

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: TiO₂ coatings were prepared on TC4 titanium alloy substrate via magnetron sputtering technology with TiO₂ ceramic and Ti metal targets, respectively. The coatings were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectrometer, scratch tester, and electrochemical workstation. The microstructure, bonding strength, hydrophilicity, and corrosion resistance of the coatings were systematically investigated. The results showed that both coatings had an amorphous columnar structure with comparable hydrophilic properties, and the Ti element existed as TiO₂. TiO₂ coatings synthesized from ceramic targets demonstrated significantly improved density, bonding strength, and corrosion resistance compared to those prepared from metal targets.

Keywords: titanium alloy; target material; magnetron sputtering; titanium oxide; coating