

BAKTERIOBÓJCZE POWŁOKI DITLENKU TYTANU Z DODATKIEM ŻELAZA

ANNA SOB CZYK-GUZENDA, HIERONIM SZYMANOWSKI*,
SŁAWOMIR OW CZAREK, MICHAŁ KAW CZYŃSKI,
MACIEJ GAZICKI-LIPMAN

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu ilości żelaza zawartego w wygrzewanych powłokach ditlenku tytanu (TiO_2) wytworzonych w procesie RF PECVD (radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition) na ich właściwości optyczne oraz bakterioobójczość. Powłoki nanoszone były na podłoża krzemowe przy stałej mocy wyładowania jarzeniowego - 300 W, czasie trwania procesu - 30 min., przepływie tlenu - 50 sccm oraz ilości dostarczanego chlorku tytanu (IV) w temperaturze 0°C (związku wyjściowego dla TiO_2). Zmiennym parametrem był przepływ par pentakarbonylu żelaza (prekursora dla atomów żelaza). Otrzymano powłoki o następującej zawartości atomowej żelaza: 0,1%, 0,4%, 0,8%, 1,1%, 2,3%, 5,6%, 11,5%, 27,3%. Badania elipsometryczne wykazały znaczący wpływ zawartości żelaza na zmianę parametrów współczynnika załamania światła, współczynnika ekstynkcji oraz grubości powłok. Najsilniejszy efekt bakterioobójczy wykazała powłoka o zawartości 0,4% Fe. Ponadto można było dostrzec tendencję spadku przeżywalności wraz ze zmniejszeniem ilości żelaza w powłoce.

Słowa kluczowe: metoda RF PECVD, powłoka TiO_2 , żelazo, właściwości optyczne, bakterioobójczość [Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 30-33]

Wprowadzenie

W przyrodzie ditlenek tytanu (TiO_2) występuje w trzech odmianach polimorficznych: anatazu, rutilu i brukitu. Ponadto poszczególne odmiany możemy otrzymać z amorficznego TiO_2 poddając go wygrzewaniu w odpowiedniej temperaturze. Anataz powstaje już w temperaturze 300-500°C, rutil w 750°C, a brukit w 1000°C [1].

TiO_2 jest wykorzystywany w licznych sektorach przemysłu. Najczęściej jako biały pigment używany w farbách, zwany bielą tytanową. W przemyśle kosmetycznym TiO_2 pełni funkcję pigmentu w niektórych kremach oraz absorbera niebezpiecznego promieniowania z zakresu ultrafioletu. Materiał ten wykorzystywany jest również przy produkcji foliowych opakowań, tynków, cementów, mas uszczelniających, płytek ceramicznych oraz jako dodatek poprawiający odporność na zmianę zabarwienia [2,3].

Cienkie warstwy o strukturze rutilu znajdują zastosowanie, jako powłoki antyrefleksyjne, polaryzacyjne, ochronne w bateriach słonecznych, w ekranach dotykowych, a także narzędziach medycznych [4,5].

Ostatnia dekada jest czasem szczególnego zainteresowania właściwościami fotokatalitycznymi ditlenku tytanu. Zaobserwowanie tego zjawiska stało się początkiem powstawania badań i publikacji dotyczących wpływu tego efektu na różne właściwości TiO_2 , takie jak powstanie efektu

IRON CONTAINING BACTERICIDAL TITANIUM DIOXIDE COATINGS

ANNA SOB CZYK-GUZENDA, HIERONIM SZYMANOWSKI*,
SŁAWOMIR OW CZAREK, MICHAŁ KAW CZYŃSKI,
MACIEJ GAZICKI-LIPMAN

LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
1/15 STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

*E-MAIL: HIERONIM.SZYMANOWSKI@P.LODZ.PL

Abstract

The aim of the work was to determine the effect of iron content in thermally annealed titanium dioxide (TiO_2) coatings, synthesized with the radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RF PECVD) method, on their optical and bactericidal properties. The coatings were deposited onto silicon substrates at the following constant operational parameters: glow discharge power of 300 Watt, oxygen flow rate of 50 sccm titanium tetrachloride (TiO_2 precursor) evaporation temperature of 0°C and process duration of 30 minutes, with the variable parameter being the flow rate of iron pentacarbonyl, a source of iron atoms. Coatings characterized by the following iron content were produced: 0.1%, 0.4%, 0.8%, 1.1%, 2.3%, 5.6%, 11.5% and 27.3%. Ellipsometric measurements have shown a substantial effect of iron content on the refractive index, extinction coefficient and thickness of the films. The strongest bactericidal effect was exhibited by the coating containing 0.4% of iron, with the bacterial survivability decreasing along the lines of lowering content of this element.

Keywords: RF PECVD method, TiO_2 coating, iron, optical properties, bactericidal effect [Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 30-33]

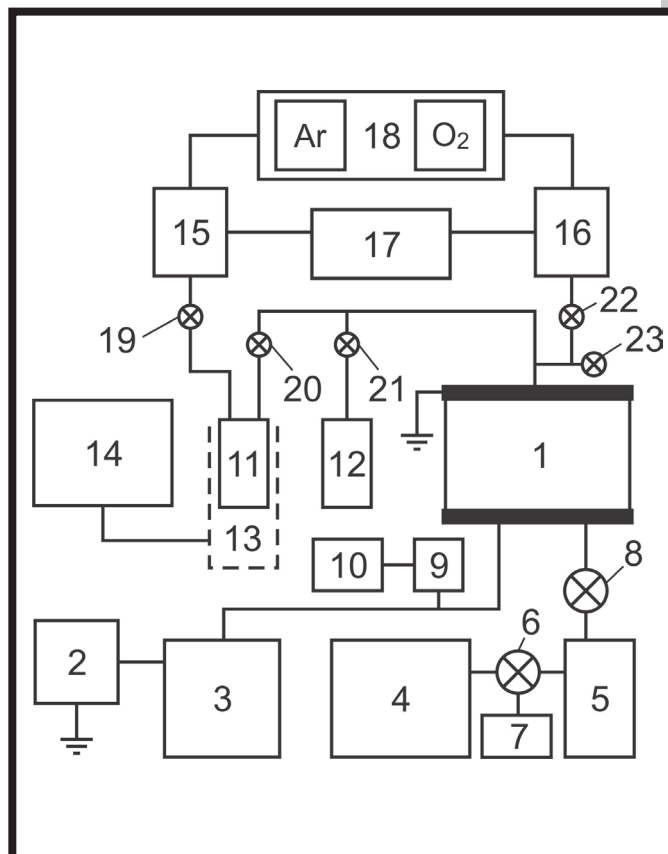
Introduction

In the nature, titanium dioxide (TiO_2) exists in three polymorphic forms: anatase, rutile and brookite. Each of these form can also be obtained from amorphous TiO_2 , by its thermal annealing at the appropriate temperature. Anatase is formed at 300-500°C, rutile at 750°C and brookite at 1000°C [1].

TiO_2 finds applications in numerous branches of industry. Its most abundant use comprises a common pigment, titanium white. In cosmetic applications, for instance, titanium dioxide plays a role of a pigment component of various lotions as well as that of a UV light absorbent. The material is also used for a production of packaging foils, cements, plasters, sealing pastes, ceramic tiles, and as colour stabilizing additives [2,3].

Thin films of rutile find applications as antireflective and polarization coatings as well as protective coatings in solar cells, touchscreens and medical tools [4,5].

For the last decade there has been a particular interest focused on photocatalytic properties of titanium dioxide, induced by its excitation with UV light. A discovery of this effect stimulated a development of a broad range of studies in such areas as: superhydrophilic and bactericidal properties of titanium dioxide or its oxidation potential with respect to organic and inorganic compounds. A production of antibacterial as



RYS.1. Aparatura RF PECVD: 1-komora reaktora, 2-generator częstotliwości radiowej, 3-układ dopasowania mocy, 4-pompa rotacyjna, 5-wymrażacz, 6-elektrozawór, 7-panel sterowania elektrozaworem, 8-zawór próżniowy, 9-sonda ciśnieniomierza, 10-wyświetlacz ciśnieniomierza, 11-zbiornik na prekursor tytanowy, 12-zbiornik na prekursor żelazny, 13-płaszcz termiczny, 14-wymiennik ciepła z panelem sterującym, 15-16-przepływomierze, 17-panel sterowania przepływomierzami, 18-układ zasilający w gazy, 19-zawór odcinający dopływ argonu do zbiornika z prekursorem tytanowym, 20-zawór dozujący prekursor tytanowy, 21-zawór dozujący prekursor żelazny, 22-zawór odcinający dopływ tlenu do komory reaktora, 23-zawór zapowietrzający komorę reaktora.

FIG.1. RF PECVD apparatus: 1-reactor chamber, 2-radio frequency generator, 3-matching system, 4-rotary pump, 5-freezer, 6-electrovalve, 7-electrovalve control panel, 8-vacuum valve, 9-barometer probe, 10-display of barometer probe, 11-container of titanium precursor, 12-container of iron precursor, 13-thermal jacket, 14-heat exchanger with steering panel, 15-16-gas flow meters, 17-control panel of gas flow meters, 18-gas feed system 19-shutting off valve of argon inflow to the container of titanium precursor, 20-titanium precursor batching valve, 21-iron precursor batching valve, 22-shutting off valve of oxygen inflow to the reactor chamber, 23-air cock of reactor chamber

super hydrofilowości, bakteriobójczości bądź neutralizacji związków organicznych oraz nieorganicznych. Z czasem otrzymano powłoki o właściwościach antibakteryjnych oraz jako tzw. powłoki samoczyszczące [2,3]. Jednak ich aktywacja była możliwa tylko w zakresie promieniowania UV, a efekt utrzymywał się przez niewielki okres czasu. W związku z tym, na całym świecie prowadzone są badania, mające na celu poszerzenie pasma wzbudzenia i uzyskanie efektywnego procesu fotokatalizy w zakresie promieniowania widzialnego VIS. Dzięki temu możliwe byłoby wykorzystanie słonecznej energii, jakim jest promieniowanie słoneczne [5]. Jedną z metod umożliwiających przesunięcie pasma wzbudzenia w stronę zakresu widzialnego (VIS) jest domieszkowanie TiO_2 . Obecnie na całym świecie prowadzone są badania dotyczące domieszkowania TiO_2 atomami metali [6] oraz niemetali [7]. Wciąż nie stworzono fotokatalizatora stale aktywnego w świetle widzialnym [5].

W niniejszej pracy powłoki TiO_2 o różnej zawartości Fe^{3+} naniesiono na podłoża krzemowe za pomocą metody RF PECVD (radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition). W oparciu o badania elipsometryczne wyznaczono współczynnik załamania światła, ekstynkcji oraz grubość powłok. Badania bakteriobójczości powłok pod wpływem naświetlania światłem w zakresie UV-B przeprowadzono wykorzystując bakterie *E. coli*.

Materiały i metody

Stanowisko do nanoszenia powłok ditlenku tytanu metodą RF PECVD przedstawiono na RYS.1. Składało się ono z trzech podstawowych elementów:

- Generators w.cz wraz z układem dopasowania mocy „matchbox”
- Komory reaktora z układem doprowadzania gazów roboczych oraz związków wyjściowych
- Układu próżniowego

well as self-cleaning coatings [2,3] is a natural consequence of that research. However, as for today, the TiO_2 coatings are still far from perfect. Their activation usually requires a use of the UV range of radiation and the effect is not a long lasting one. This is a reason why intensive research aimed at broadening the excitation band and bringing the effective photocatalysis into the visible range of radiation is carried out around the world. Such a development will make a use of renewable resources of sunlight possible [5]. One possible way that should enable the shift of excitation towards the visible range (VIS) of light is doping the TiO_2 . Although doping titanium dioxide with both metals [6] and non-metals [7] constitutes a subject of extensive investigations, an effective long-lasting photocatalyst, working in the visible range, has not yet been invented [5].

In the present work, TiO_2 coatings of different iron content were deposited onto silicon substrates with the radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RF PECVD) technique. Refractive index, extinction coefficient, and thickness of each coating were determined using ellipsometric measurements. Bactericidal properties of the films under conditions of UV-B illumination were studied with the use of *E. coli* strain of bacteria.

Materials and methods

An equipment for the RF PECVD deposition of titanium dioxide coatings, used In this work, is presented below, in FIG.1. Basically, the equipment consists of the following three elements:

- RF generator with the power matching unit „matchbox”
- Reactor chamber with the working media supply system
- Vacuum system

Źródłem tytanu był chlorek tytanu (IV) (TiCl_4). Przepływ par chlorku tytanu był stały. Temperatura ciekłego TiCl_4 w trakcie trwania procesu utrzymywana była na poziomie 0°C , a przepływ Ar (gazu nośnego par TiCl_4) wynosił 2 sccm. Źródłem żelaza w powłoce TiO_2 był pentakarbonyl żelaza $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Temperatura tego ciekłego prekursora wynosiła 20°C , a jego przepływ był regulowany zaworem igłowym. Przepływ tlenu był stały i wynosił we wszystkich procesach 50 sccm. Parametry takie jak moc i czas wyładowania jarzeniowego także były stałe i wynosiły odpowiednio 300 W i 30 minut. Następnie powłoki poddano wygrzewaniu w temperaturach 500°C w czasie 1 godziny.

W oparciu o pomiar wykonany na elipsometrze A Woollam model V-VASE wyposażonym w monochromator HS-190 pracujący w zakresie długości fali od 250 nm do 1700 nm, wyznaczono parametry optyczne za pomocą programu WVase32 używając modeli teoretycznych Cauchy oraz Srough.

Do badań bakteriobójczości wykorzystano bakterie Escherichia Coli, szczep DH5 α . Zawiesinę bakteryjną w ilości 20 μl umieszczano na próbkach, a następnie poddawano procesowi naświetlania promieniowaniem UV o natężeniu 16 mW/cm^2 przez okres 4 minut. Przeżywalność bakterii była mierzona poprzez zliczanie żywych i martwych komórek bakteryjnych, na zdjęciach wykonanych mikroskopem fluorescencyjnym z zamontowaną kamerą cyfrową. Do obróbki obrazów wykorzystano program AnalySIS. Dla każdej próbki wykonano pięć oddzielnych pomiarów na różnych jej obszarach.

Wyniki i dyskusja

Badania elipsometryczne wykonano dla ośmiu powłok Fe- TiO_2 wytworzonych na podłożach krzemowych przy zawartościach procentowych żelaza: 0,1%, 0,4%, 0,8%, 1,1%, 2,3%, 5,6%, 11,5%, 27,3% Fe. Wyniki obliczonych wartości grubości, współczynników załamania światła oraz współczynników ekstynkcji zaprezentowano w TABELI 1. Z przedstawionych danych wynika, że im wyższa jest zawartość żelaza w powłoce, tym otrzymuje się grubsza powłokę. Dla powłoki, która zawierała 0,1% Fe grubość wynosiła 171 nm, z przy zawartości 27,3% Fe grubość powłoki zwiększyła się ponad dwukrotnie osiągając 375 nm.

TABELA 1. Wyniki badań elipsometrycznych powłok Fe- TiO_2 o różnych zawartościach żelaza.

TABLE 1. Results of ellipsometric measurements of optical parameters of iron doped TiO_2 coatings of different Fe content

Lp No	Zawartość żelaza Iron content [%]	Współczynnik załamania światła Refractive index	Współczynnik ekstynkcji Extinction coefficient	Grubość powłoki Coating thickness [nm]
1	0,1	2,35	0,00012	171
2	0,4	2,45	0,00457	176
3	0,8	2,31	0,00107	230
4	1,1	2,25	0,00782	168
5	2,3	2,20	0,00984	210
6	5,6	2,23	0,05430	224
7	11,5	1,99	0,03426	256
8	27,3	1,86	0,01629	375

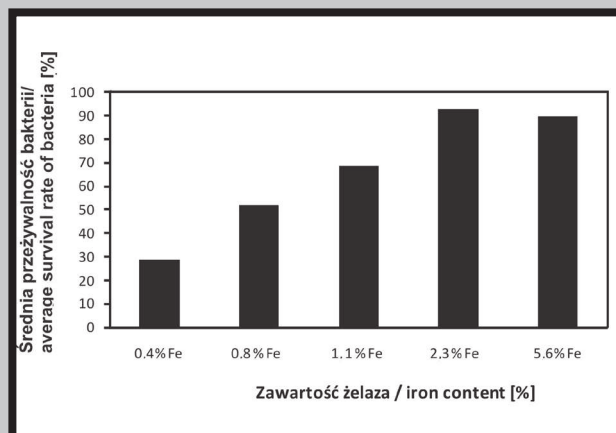
In the RF PECVD process, titanium chloride (IV) (TiCl_4) was used as a source of titanium. A steady flow rate of its vapours was assured by keeping the bubbler at constant temperature of 0°C and working with a constant flow rate of argon carrier gas equal 2 sccm. The source of iron comprised iron pentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, directly evaporated at the room temperature and controlled by a needle valve. The flow rate of oxygen was kept at 50 ccm, while the glow discharge power and process duration amounted to 300 Watt and 30 minutes, respectively. The coatings, deposited at the above conditions, were then thermally annealed at 500°C for 1 hour.

Variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) was used to determine optical parameters of the coatings. A Woollam model V-VASE ellipsometer, equipped with HS-190 source and monochromator and working in the range of 250 nm to 1700 nm, was used for the purpose. Data processing was carried out with the help of WVase 32 software, and either Cauchy or Srough model were used for the best fitting of the results.

Bactericidity studies were performed with the use of Escherichia Coli bacteria, strain DH5 α . For that purpose, 20 μl of the bacterial suspension was placed on the sample surface and illuminated for 4 minutes with the UV light of an intensity of 16 mW/cm^2 . Bacterial survivability was measured by means of counting live and dead cells in a field of view of a fluorescence microscope, equipped with a digital camera, with the AnalySIS software used for image processing. Five separate measurements were taken for different areas of each sample and their results were averaged.

Results and discussion

Ellipsometric measurements were carried out for eight samples containing 0.1%, 0.4%, 0.8%, 1.1%, 2.3%, 5.6%, 11.5%, 27.3% of iron, respectively. The results are presented in TABLE 1, below. As seen in the table, the thickness of a coating increases with the iron content: while it is only 171 nm for the film containing 0.1%, it amounts to 375 nm in the case of that containing 27.3% of iron. As far as the refractive index of the coatings is concerned, for the samples characterized by low iron content it is high and amounts to 2.45–3.3, the literature values for anatase [2]. An increase of iron concentration to 5% and above brings about a substantial decrease of refractive index, which in the case of Fe content of 27.3% amounts to 1.86 only.



RYS.2. Wpływ zawartości żelaza w powłoce TiO_2 na średnią przeżywalność bakterii E.coli po 4 minutach naświetlania promieniowaniem UVB.

FIG.2. An effect of iron content in the TiO_2 coating on an average survival rate of E.coli bacteria after 4 minutes of UV-B radiation.

W przypadku powłok o niskiej zawartości żelaza współczynnik załamania światła osiągał wysokie wartości w granicach od 3,30 do 2,45, które odpowiadają wartością literaturowym dla czystego anatazu [2]. Z kolei przy wyższych zawartościach żelaza powyżej 5% następuje gwałtowny spadek jego wartości do 1,86 (dla zawartości żelaza w powłoce równego 27,3%). Za tak niską wartość tego współczynnika odpowiedzialne są prawdopodobnie powstające tlenki żelaza. Wartość współczynnika ekstynkcji utrzymuje się na niskim poziomie, wynoszącym średnio $0,022 \pm 0,03$.

Badaniom bakteriobójczości pod wpływem naświetlania światłem z zakresu UV poddano sześć próbek ditlenku tytanu domieszkowanego jonami żelaza naniesionych na podłoże krzemowe. Jako próbkę kontrolną wykorzystano czystą płytkę krzemową. Wyniki przedstawiono na RYS.2. Na czystym krzemie przeżywalność bakterii wyniosła blisko 100%. Najmniejszą przeżywalnością odznaczała się powłoka o najniższej zawartości żelaza równej 0,4%. W tym przypadku przeżywalność wynosiła ok. 25%. Analizując zależność przedstawioną na RYS.2 można stwierdzić, że im wyższa jest zawartość żelaza w powłoce TiO_2 tym zmniejsza się bakteriobójczość tej powłoki.

Wnioski

Na podstawie danych uzyskanych podczas przeprowadzonych badań, można sformułować następujące wnioski:

- metodą RF PECVD możliwe jest wytworzenie powłok TiO_2 domieszkowanych żelazem o właściwościach fotokatalizacyjnych.
- Ilość domieszki w wytworzonej powłoce wpływa na jej grubość, parametry optyczne, oraz bakteriobójczość.
- Zaobserwowano najsilniejszy efekt bakteriobójczy dla powłok TiO_2 o niewielkich stężeniach żelaza do 1%.

Podziękowania

Badania przedstawione w niniejszej pracy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu własnego No N 508 482 638

It is very likely a formation of iron oxides that is responsible for the lowering of the refractive index in that case. The value of extinction coefficient, on the other hand, is relatively low and stable, on average amounting to 0.022 ± 0.03 .

Six samples of iron doped titanium dioxide deposited on silicon were subjected to the studies of UV stimulated bactericidal effect, with a plane silicon substrate used as a standard. The results are presented in FIG.2. The survivability on bacteria on silicon was high and it amounted to nearly 100%. The best bactericidal effect (bacteria survivability of approximately 25%) was exhibited by the coating containing the lowest iron content of 0.4%. As becomes evident from the FIG.2, the bactericidity of iron doped titanium dioxide coatings decreases with an increasing iron content in the film.

Conclusions

On the basis of the above data, the following conclusions are to be drawn:

- With the help of the RF PECVD technique, it is possible to produce iron doped titanium dioxide coatings characterized by photocatalytic properties.
- The content of iron dopant affects the coating thickness, its refractive index and bactericidity.
- The bactericidal effect of the coatings is the higher, the lower is the content of iron in that coating.

Acknowledgements

The work was supported by the National Science Centre in the framework of the project No N 508 482 638.

Piśmiennictwo

- [1] Hu Y., Tsai H.L., Huang C.L.: "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 691-696.
- [2] Carp O., Huisman C.L., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. in Solid St Chem. 32 (2004) 33-177.
- [3] Herrmann J.M.: Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. Top. Catal, 34 (2005) 49-65.
- [4] Yin Z.F., Wu.L., Yang H.G., Su Y.H.: Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 4844-4858.

References

- [5] Zaleska A.: Doped- TiO_2 : A Review. Rec. Patent Eng. 2 (2008) 157-164.
- [6] Long M., Cai W., Wang Z., Liu G.: Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO_2 . Chem. Phys. Lett, 420 (2006) 71-76.
- [7] Mardare D., Iacomi F., Luca D.: Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO_2 thin films. Thin Solid Films 515 (2007) 6474-6478.