

FOTOAKTYWNE POWŁOKI DWUTLENKU TYTANU OSADZANE REAKTYWNĄ METODĄ GAS IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING (GIMS)

PHOTOACTIVE TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE GAS IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING (GIMS)

Magdalena Jakubowska

Politechnika Łódzka
Wydział Mechaniczny
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Stefanowskiego 1/15
90-924 Łódź
e-mail: boskijakub@op.pl

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most extensively studied metal oxides, also in a form of thin films. It is a polymorphous material known to exist in three crystalline forms, two tetragonal (anatase and rutile) and one orthorhombic (brookite). In the present paper, the way of deposition of thin films of rutile with the help of reactive magnetron sputtering in pure oxygen introduced to the vacuum chamber in the form of short gas pulses is presented. Compared to typical reactive magnetron sputtering, this novel deposition technique, known as gas impulse magnetron sputtering (GIMS), has an advantage of a minimal target poisoning and stoichiometric TiO_2 . Properties of the films deposited on medical grade Ti6Al7Nb alloy were investigated with the use of SEM, EDS, GI-XRD and FTIR. Their photoactivity was determined by the measurements of water and diiodomethane wetting angles after UV light illumination of different duration, varying between 5 and 25 minutes. In addition, the bactericidal activity of the illuminated TiO_2 films in contact with E. Coli bacteria was tested using a live-dead test. It has been found that 200-400nm thick stoichiometric films of reactive GIMS deposited rutile and anatase are characterised by very fine nanostructure and strong photoactivity.

Keyword: TiO_2 magnetron sputtering, Gas Impulse Magnetron Sputtering.

Wprowadzenie

Dwutlenek tytanu (TiO_2) należy do jednych z najszerzej badanych materiałów tlenkowych. Do czasów obecnych, TiO_2 znany jest pod postacią materiału polimorficznego, gdzie wyróżnić można odmiany tetragonalne jak anataz i rutil oraz odmianę rombowa w postaci brukitu. Jednak mając na myśli cienkie filmy, zauważalne są jedynie fazy anatazu oraz rutilu [1, 2]. Posiada on doskonałe właściwości fotokatalityczne oraz bakterioobójcze, które czynią go doskonałym materiałem znajdującym zastosowanie w medycynie (np. do pokrywania ścian sal operacyjnych, systemów wentylacyjnych, implantów medycznych, oraz jako środek dezynfekujący) [3, 4, 5, 6, 7, 8].

W literaturze znaleźć można szereg metod, które oferują duży wachlarz możliwości wytwarzania powłok dwutlenku tytanu. Ze względów energetycznych najbardziej pożądanymi w dzisiejszych czasach są metody IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition), gdzie stopień jonizacji atomów metalu przybiera znaczne wartości [9]. Wśród metod IPVD, wyróżnić można metodę High Power Impulse Magnetron Sputtering, która charaktery-

zuje się impulsowym charakterem wyładowania dużej mocy, wzbudzanego krótkimi impulsami prądowymi, sprzyjającemu powstawaniu powłok o zwartej strukturze [10]. Jednak koszty jakie wiążą się z omawianą metodą są wielokrotnie większe od opisywanej metody Gas Impulse Magnetron Sputtering (GIMS) – impulsowego rozpylania magnetronowego wzbudzanego impulsami gazowymi, przy której właściwości powłok są porównywalne.

Celem prezentowanej pracy jest ukazanie korelacji pomiędzy wyeliminowaniem argonu w procesie impulsowego rozpylania magnetronowego (jako gazy robocze) na strukturę i właściwości powłok dwutlenku tytanu.

Material i metody

Osadzanie powłok

Powłoki TiO_2 wytworzono na stanowisku wykorzystującym impulsowe reaktywne rozpylanie magnetronowe sterowane impulsami gazowymi. Komorę urządzenia wyposażono w stół obrotowy wraz z mechanizmem napędowym izolowanym od masy. Stanowisko robocze

składało się z typowego układu pompującego jak pompy rotacyjnej wytwarzającej próżnię wstępną, pompy dyfuzyjnej pozwalającej wytworzyć próżnię rzędu $1 \cdot 10^{-3}$ Pa w komorze oraz zestawu próżniowych zaworów elektromagnetycznych. W pokrywie górnej komory zamocowany został magnetron z targetem tytanowym (o

czystości 99,995%) o średnicy 25,4 mm, podłączony do zasilacza typu Pulse-DC z możliwością kontrolowania czasu trwania procesu, regulacją prądu i mocy wyładowania na magnetronie z jednoczesnym pomiarem tych wartości. Większość ze szczegółów syntezy powłok dwutlenku tytanu umieszczono w tabeli 1.

Tab. 1. Szczegóły procesu osadzania powłok TiO_2 .

Trawienie Ar	Gas Impulse Magnetron Sputtering
<p>Ciśnienie: $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa Czas: 30 min $U = 1260$ V Przepływ Ar: 3,4 sccm</p>	<p>Ciśnienie: 4 Pa Czas: 4 h Polaryzacja: - 50 V Prąd polaryzacji: 0,06 A $U=1584/1380$ V Ciśnienie wejściowe tlenu: 2 bar Maksymalna temperatura: 70°C</p>

Pod powłoki dwutlenku tytanu wybrano próbki o średnicy 8 mm i grubości ok. 5 mm wykonane ze stopu tytanu Ti6Al7Nb. Podłoża przed procesem osadzania zostały poddane obróbce szlifowania na papierach ściernych o wzrastającej gradacji ziaren ($120 \div 2400$), a następnie obróbce polerowania przy użyciu polerki automatycznej MECATECH 334 (Presi, Francja). Następnie próbki myto w roztworze wody z detergentem i następnie w acetonie z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej przez 10 minut.

Skład fazowy oraz typ wiązań

Badania niskokątowej dyfrakcji promieni Rentgena (GIXRD) wykonane zostały przy użyciu dyfraktometru Empyrean firmy PANalytical, dwukołowego o średnicy goniometru 240 mm, pracującego w geometrii Bragg-Brentano, wykorzystując filtrowane promieniowanie Cu $K\alpha$. Analiza powłok TiO_2 na podłożu Ti6Al7Nb oraz czystej próbki Ti6Al7Nb została wykonana w geometrii stałego kąta padania wiązki pierwotnej $0,5^\circ$. Promieniowanie odbite od powierzchni próbki rejestrowano w zakresie 2θ wynoszącym od 20 do 145° przy kroku pomiarowym 2θ równym $0,1^\circ$. Czas skanowania wynosił 10 sekund na jeden krok pomiarowy. Do analizy otrzymanych widm wykorzystano oprogramowanie X'PERT Data Collector oraz bazę danych krystalograficznych ICDD-PDF w wersji 4.

Typ wiązań występujący pomiędzy atomami w wytworzonych powłokach został określony przy pomocy analizy FTIR (Fourier transform infrared spectrometry) wykorzystującej spektrometr firmy Nicolet model iS50 FTiR. Zastosowany dzielnik wiązki DTGS KBr działał w zakresie pomiarowym $4000-400$ cm^{-1} . Pomiar wykonano w trybie absorpcji wykorzystując przystawkę odbiciową typu DRIFT firmy Harrick, wykonując po 64 skany. Widma absorpcji FTiR wykonano dla próbek pokrytych warstwą TiO_2 na podłożu krzemowym.

Morfologia powierzchni i skład chemiczny

Badania morfologii wytworzonych warstw wykonano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy użyciu mikroskopu JEOL JSM-6610LV zawierającym system do oceny składu – MiniCL-GATAN Cathodoluminescence Imaging System i Oxford Instruments. Badania przeprowadzono na próbkach krzemowych oraz na powierzchni stopu Ti6Al7Nb pokrytych warstwą tlenkową. Obserwacji poddawane były również przekroje poprzeczne warstw, otrzymane w wyniku przełamania próbki. Wyposażenie mikroskopu w mikroanalizator rentgenowski (EDS) pozwoliło na uzyskanie analizy chemicznej na badanej powierzchni.

Właściwości biologiczne

Kąty zwilżania zmierzono na aparacie EasyDrop firmy Kruss służącym do pomiaru i analizy kształtu kropli. Metodyka ta obejmowała dwuzakresową lampę kontrolną UV: DKL-UV przeznaczoną do wzbudzenia luminescencji w różnorodnych badaniach materiałowych, mikrobiologicznych jak i chemicznych. W lampie tej wykorzystano promiennik UV: 254 nm o mocy 6W. Badanie polegało na uprzednim naświetleniu czterech próbek z powłoką TiO_2 na podłożu Ti6Al7Nb w czasie 0, 5, 15 oraz 25 minut. Zastosowano również próbkę referencyjną ze stopu tytanu Ti6Al7Nb. Następnie każdą z próbek umieszczano w aparacie EasyDrop i dokonano pomiaru kąta zwilżania przy użyciu kropli wody dejonizowanej o objętości $0,6 \mu l$. Dla każdego przypadku wykonywano po 5 pomiarów kąta zwilżania, z czego obliczano średnią i odchylenie standardowe.

Do badań bakteriobójczości powłok pod wpływem naświetlania światłem z zakresu UV wykorzystano pożywkę YPG będącą podłożem do polifekcji bakterii E.coli szczep DH5a. Odpowiednią ilość próbek z powłoką TiO_2 naświetlano światłem UV z zakresu 254 nm przez czas 5, 15 oraz 25 minut, po czym włożono je do kolb z pożywką i określono ilość komórek bakteryjnych w inoculum poprzez pomiar absorpcji hodowli

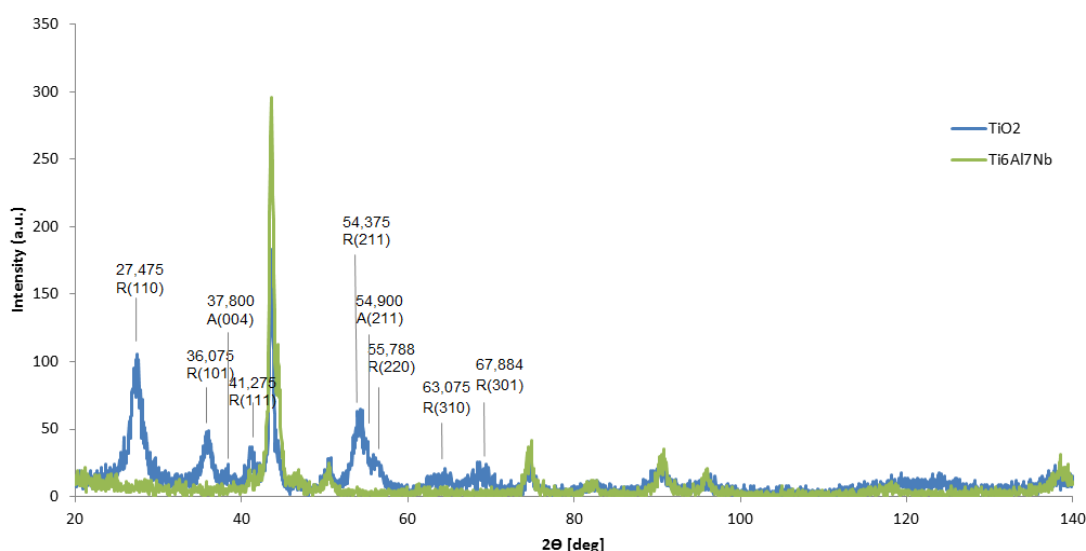
startowej bakterii przy długości fali 620 nm (2,336 ml, przy absorbancji 428). Do pozostałych kolb umieszczono próbki Ti6Al7Nb oraz TiO₂ bez naświetlania celem kontroli. Następnie próbki umieszczono na 24 godziny do ciepłarki laboratoryjnej w 37°C. W ostatnim kroku przeprowadzono badania bakteriobójczości live-dead za pomocą barwników – jodku propidyny i bis-benzymidyny w objętości po 3 µl każda. Obserwacje przeżywalności były wykonywane przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego Olympus GX71, wyposażonego w kamerę cyfrową DP70. Żywe i martwe bakterie zliczono z pięciu oddzielnych pól na każdej próbce.

Wyniki oraz dyskusja

Skład fazowy oraz skład chemiczny

Metodą dyfrakcji promieni rentgena uzyskano informacje na temat składu fazowego warstwy

dwutlenku tytanu. Dyfraktogram GiXRD został zilustrowany na rys. 1. Zaobserwowano na nim sygnały charakterystyczne dla dwóch form krystalicznych TiO₂, rutyłu oraz anatazu. Z danych literaturowych piki dla anatazu występują przy kątach 2θ deg: 25,3 dla orientacji (101), 37,8 - (004), 48,0 - (200), 53,8 - (105), 54,9 - (211), 62,5 - (204), zaś dla rutyłu: 27,4 - (110), 36,1 - (101), 41,2 - (111), 54,3 - (211), 55,7 - (220), 63,07 - (310) oraz 67,8 - (301) [11, 12, 13]. Z analizy dyfraktogramu GiXRD wyodrębniono następujące piki dla anatazu: 37,8 dla płaszczyzny (004) oraz 54,9 (211). Natomiast dla fazy rutyłu zidentyfikowano sygnały dla danych wartości kąta 2θ deg: 27,475 (110), 36,075 (101), 41,275 (111), 54,375 (211), 55,788 (220), 63,075 (310) oraz 67,884 dla płaszczyzny (301).



Rys. 1. Analiza GiXRD powłok TiO₂ na podłożu Ti6Al7Nb osadzonych metodą GIMS.

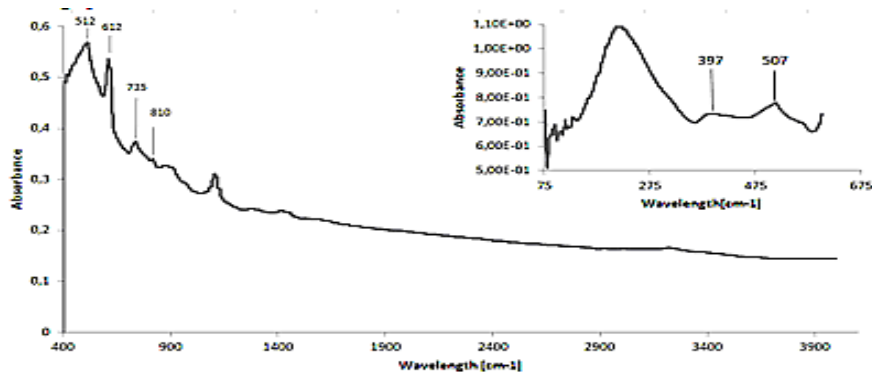
W wynikach badania uzyskano strukturę krystaliczną, gdzie zaobserwować można obecność pików pochodzących od anatazu oraz rutyłu w większym udziale. Co ważne, dzięki metodzie Gas Impulse Magnetron Sputtering wytworzone powłoki nie potrzebują w dalszym etapie procesu wygrzewania powodującego powolne przejście w strukturę krystaliczną oraz zmniejszającego przerwę wzbronioną wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Świadczy to prawdopodobnie o tworzeniu się wysokich zakresów temperatur w trakcie zaistnienia impulsów w bardzo krótkich odstępach czasu. W wysoko energetycznych metodach osadzania, jak np. HiPIMS, ujawniono, że faza rutyłu występuje przy wyższych wartościach mocy szczytowej, zaś faza anatazu przy niższych [13]. Rozpatrując więc wyniki GiXRD, przypuszczać można, że w trakcie osadzania powłok dwutlenku tytanu w czystym tlenie metodą GIMS, tworzą się znaczne wartości mocy szczytowej ze względu na powstanie w większym ilości fazy rutyłu.

GIMS jest relatywnie nową technologią w dziedzinie rozpylania magnetronowego, która charakteryzuje się użyciem bardzo krótkich i intensywnych impulsów. Na rys. 2 pokazano widmo FTIR dla powłoki TiO₂ na podłożu krzemowym. Rozpatrując analizę FTIR należy zwrócić uwagę na zakresy pomiędzy 3500-4000 cm⁻¹ oraz około 1600 cm⁻¹ odpowiadające absorpcji grup -OH pochodzących od wody zaadsorbowanej na powierzchni powłoki. Z rysunku wynika, że nie występuje ona dla warstwy otrzymanej metodą impulsowego rozpylania magnetronowego pomimo zwiększania dopływu zawartości tlenu.

W otrzymanych wynikach dotyczących analizy FTIR uwidaczniają się pasma od wiązań Ti-O oraz Ti-O-Ti przy zakresie około 800-400 cm⁻¹. W powłokach TiO₂ wytwarzanych metodą GIMS wyróżnia się pasmo w podczerwieni około 810 cm⁻¹ związane z wiązaniem (Ti-O). Pasma przy 735 cm⁻¹, 612 cm⁻¹, 512 cm⁻¹, 507 cm⁻¹ oraz 397 cm⁻¹ skojarzone są natomiast z wiąza-

niem podwójnym (Ti-O-Ti). Szczytowa wartość około 810 cm^{-1} ukazuje atom tlenu w stanie „nie-wiązania”.

Natomiast reszta pozostałych pików charakteryzuje się drganiami rozciągającymi [14].

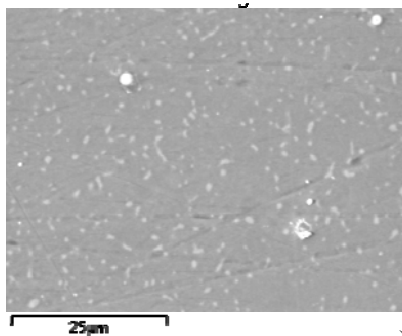


Rys. 2. Analiza FTIR powłoki TiO_2 .

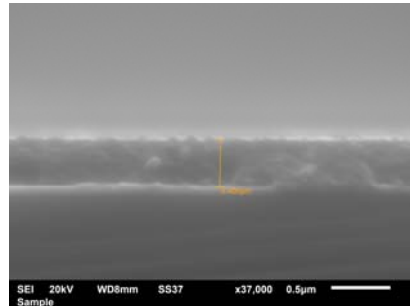
Morfologia powierzchni

Na rys. 3 przedstawiono zdjęcie topografii powłoki dwutlenku tytanu nałożonej na podłożu ze stopu tytanu Ti6Al7Nb (a) oraz przekrój powłoki TiO_2 na podłożu krzemowym (b) celem scharakteryzowania grubości powstałej powłoki. Na załączonych zdjęciach topografii

powierzchni widać przebijającą się strukturę stopu Ti6Al7Nb składającą się z fazy $\alpha+\beta$, gdzie białe obszary charakteryzują fazę β . Jasne, większe fragmenty pojawiające się na powierzchni świadczą o występowaniu defektów struktury powłoki. Grubość powłoki dwutlenku tytanu oszacowano na 400 nm.



a)



b)

Rys. 3. Zdjęcia SEM powłoki TiO_2 na podłożu Ti6Al7Nb (a) oraz Si (b) z zaznaczoną grubością.

Dalszym etapem badań powłoki TiO_2 na skaningowym mikroskopie elektronowym było wykonanie mikroanalizy rentgenowskiej EDS, która pozwoliła na określenie składu chemicznego (skład atomowy) otrzymanej

powłoki. Analiza składu chemicznego dwutlenku tytanu została wykonana na podłożu z płytki krzemowej oraz ze stopu tytanu (tab. 2).

Tab. 2. Analiza składu chemicznego powłoki TiO_2 na podłożu Si oraz Ti6Al7Nb .

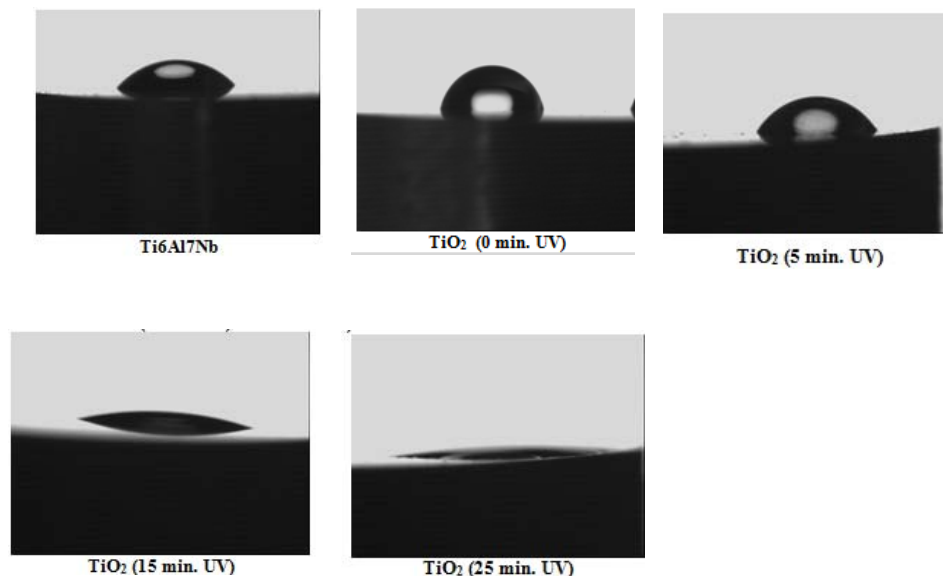
Element	Atomic [%]	
	TiO_2 on substrate Ti6Al7Nb	TiO_2 on substrate Si
O	60,60	59,52
Ti	34,68	34,85
Nb	1,36	
Al	3,37	
Si		5,64

Załączona tabela 2 pokazuje, że powłoka posiada skład stechiometryczny, ponieważ stosunek tlenu do tytanu wynosi około $O/Ti = 2/1$. Reszta wykrytych pierwiastków pochodzi od podłoża, ze względu na przechodzenie użytej wiązki przez materiał powłokowy i wzbudzenie materiału podłoża.

Właściwości biologiczne

Ostatnimi z badań były badania zwilżalności powierzchni oraz bakteriobójczość. Obie te charakterystyczne

wartości określają zdolność powłoki do zastosowań w przemyśle medycznym. W ramach prac badawczych wykonano pomiary zwilżalności powierzchni wytworzonych cienkich warstw TiO_2 poddanych naświetlaniu promieniami światła ultrafioletowego przez 5, 15 oraz 25 minut. Próbkami referencyjnymi były próbki podłoża tytanowego oraz dwutlenku tytanu bez naświetlania. Na rys. 4 przedstawiono obrazy kropli wody nałożone na badane powierzchnie.



Rys. 4. Zdjęcia kropli na badanych powierzchniach w zależności od czasu naświetlania.

W tabeli 3 zestawiono się wyniki badań wpływu różnego czasu naświetlania badanych powierzchni na zmianę kąta zwilżania. Jak się okazuje, bez naświetlania powłoka wykazuje właściwości hydrofobowe przy

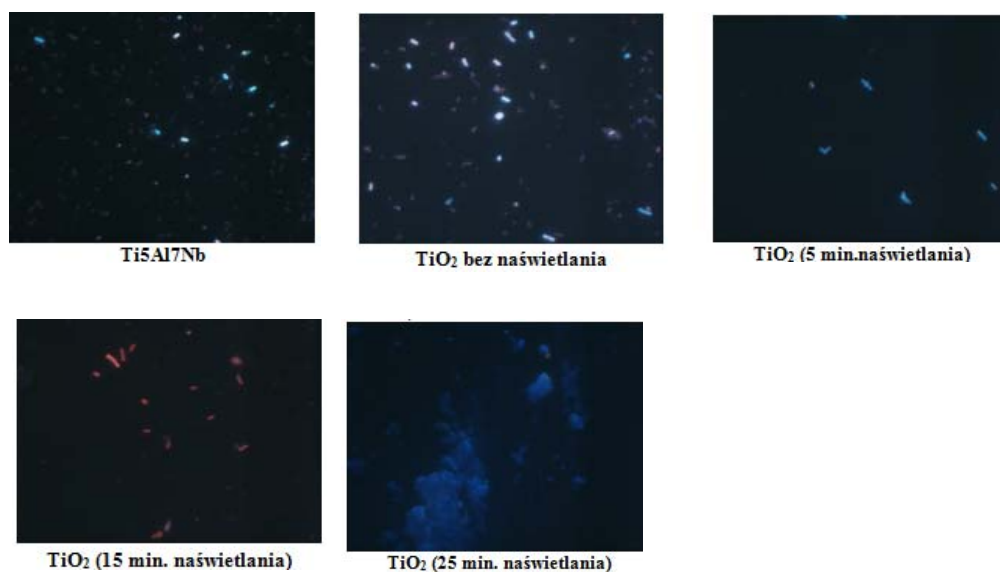
wartości kąta ok. 78 stopni. Wskutek coraz większego czasu działania światła UV na powierzchnie dwutlenku tytanu kąt styku zmniejsza się stopniowo i w końcu sięga praktycznie zera. Powłoka ta staje się silnie hydrofilowa.

Tab. 3. Średnie wartości kąta zwilżania dla badanych powierzchni.

Próbka	Naświetlanie UV [min]	Wartość średnia kąta zwilżania [deg]
Ti6Al7Nb	0	45,9
Powłoka TiO_2 na podłożu Ti6Al7Nb	0	77,9
	5	65,6
	15	19,8
	25	<5

Wyniki bakteriobójczości wskazują na bardzo dobre zdolności do anihilacji bakterii. Na rys. 5 przedstawiono

zdjęcia komórek bakterii *E. coli* szczep DH5 α po wybarwieniu ich metodą live-dead.



Rys. 5. Zdjęcia bakterii *E.coli* na badanych powierzchniach (metoda live-dead).

W tabeli 4 pokazano zależność współczynnika inhibicji bakteryjnej BI od czasu naświetlania powierzchni TiO_2 promieniowaniem UV. Próbki pokryte powłoką TiO_2 poddano naświetleniu światłem UV w czasie 5, 15 i 25 minut. Porównując wyniki do wartości referencyjnych dla powłoki nienaświetlanej oraz stopu Ti6Al7Nb , wykazują one znaczną reakcję z organizmami bakteryjnymi *E.coli*. Po 15 minutach bakteriobójczość wynosiła aż 92%. Zaskakującym efektem jest, że bakteriobójczość po 5 minutach nie zmalała w żaden sposób, a po 25 minutach na powierzchni nie zaobserwowano

jakichkolwiek organizmów *E.coli*. Tłumaczyć to można aktywnością jonów dwutlenku tytanu. Najprawdopodobniej czas naświetlania o wartości 5-ciu minut pozwolił na zbyt krótką aktywację jonów (poniżej 24 godzin) TiO_2 , gdzie w tym czasie próbki przebywały w pożywkach. Pozostałe ekspozycje światła UV świadczą zatem o długiej aktywności fotokatalitycznej powłok TiO_2 , powyżej 24 godzin. Naświetlanie UV przez 25 minut powoduje tak znaczny efekt, że na powierzchni próbki nie zaadherowuje żadna z bakterii, zarówno żywa jak i martwa.

Tab. 4. Wskaźnik BI badanych powierzchni.

Próbka / naświetlanie	Średnia ilość bakterii			Wskaźnik BI [%]
	Żywe	Martwe	Wszystkie	
TiO_2 / 5 min	7	0	7	0
TiO_2 / 15 min	1	12	13	92
TiO_2 / 25 min	0	0	0	-
TiO_2 / 0 min	9	9	18	50
Ti6Al7Nb / 0 min	4	4	8	50

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Możliwe jest wytworzenie jednorodnych oraz stechiometrycznych powłok dwutlenku tytanu metodą Gas Impulse Magnetron Sputtering
2. Powyższa metoda, w przypadku TiO_2 , pozwala na uzyskanie struktury zbudowanej z fazy anatazu i w przewyższającej ilości fazy rutylu

3. Powłoka dwutlenku tytanu charakteryzuje się wiązaniami pojedynczymi oraz w większej mierze wiązaniami podwójnymi
4. Powłoki dwutlenku tytanu wykazują właściwości superhydrofilowe powyżej 25 minut naświetlania UV
5. W wyniku ekspozycji światła UV, powłoki TiO_2 posiadają doskonałe właściwości bakteriobójcze oraz proliferacja żywych komórek bakteryjnych ulega nagłemu spadkowi.

Literatura

1. Lobl, P., Huppertz, M., Mergel, D., Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation, *Thin Solid Films*, 1994, 251 (1), pp. 72-79.
2. Wiggins, M.D., Nelson, M.C., Aita, C.R., Phase development in sputter deposited titanium dioxide, *Vac, J., Sci. Technol. A*, 1996, 14 (3) 772.
3. Goswami, D.Y., Trivedi, D.M., Block, S.S., Photocatalytic disinfection of indoor air, *J. Sol. Energy Eng.*, 1997, 119(1), pp. 92–96.
4. Lee, S.H., Pumprueg, S., Moudgil, B., Sigmund, W., Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites, *Colloids Surf B, Biointerfaces*, 2005, 40(2), pp. 93–98.
5. Sekiguchi, Y., Yao, Y., Ohko, Y., Tanaka, K., Ishido, T., Fujishima, A., i inn., Self-sterilizing catheters with titanium dioxide photocatalyst thin films for clean intermittent catheterization: basis and study of clinical use, *Int. J. Urol.*, 2007, 14(5), pp. 426–430.
6. Li, Y., Leung, P., Yao, L., Song, Q.W., Newton, E., Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles, *J. Hosp. Infect.*, 2006, 62(1), pp. 58–63.
7. Szczawiński, J., Tomaszewski, H., Jackowska-Tracz, A., Szczawińska, M.E., Survival of *Staphylococcus aureus* exposed to UV radiation on the surface of ceramic tiles coated with TiO₂, *Pol. J. Vet. Sci.*, 2011, 14(1), pp. 41–46.
8. Tomaszewski, H., Jach, K., Influence of deposition conditions of titania thin films by magnetron sputtering on catalytic, hydrophilic and bactericidal properties of the layers, *Ceram. Mater.*, 2012, 64(1), pp. 1–21.
9. Lundin, D., The HiPIMS Process, Plasma & Coatings Physics Division Department of Physics, Chemistry and Biology Linköping University, Sweden, 2008.
10. Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S., *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 204, p.1661.
11. Aiempnakit, M., i inn., Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide, *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205, pp. 4828–4831.
12. Bimal, K., Sarma, i inn., Growth of nanocrystalline TiO₂ thin films and crystal anisotropy of anatase phase deposited by direct current reactive magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139, pp. 979-987.
13. Jing, F.J., K. Yukimura, K., i inn., Film characterization of titanium oxide films prepared by high-power impulse magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206, pp. 967–971.
14. Agnarsson, B., i inn., Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 2013, 545, pp. 445–450.