

FOTOHYDROFILOWE POWŁOKI TiO_2 NANOSZONE METODĄ RF PECVD Z METALOORGANICZNEGO ZWIĄZKU WYJŚCIOWEGO

ANNA SOBCZYK-GUZENDA*, SŁAWOMIR OWCZAREK, MACIEJ
GAZICKI-LIPMAN, HIERONIM SZYMANOWSKI, JACEK KOWALSKI

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

* E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Streszczenie

Powłoki TiO_2 wytwarzane metodą RF PECVD posiadają różne właściwości w zależności od sposobu i warunków prowadzenia procesu. W prezentowanej pracy badano w jakim stopniu wartość przepływu tlenu wpływa na właściwości powłok ditlenku tytanu – kładąc szczególny nacisk na fotozwilżalność. Powłoki TiO_2 nanoszone były z tetraetoksytytanu w obecności tlenu na krzemowe i szklane podłoża. Przepływ tlenu zmieniany był w przedziale pomiędzy 100 a 500 sccm. Parametrami stałymi we wszystkim procesach były: czas nanoszenia powłok wynoszący 90 minut oraz moc wyładowania jarzeniowego równa 300 W. Z badań wynika, że powłoki nanoszone przy przepływie tlenu równym 400 sccm wykazują najwyższą fotozwilżalność. Hydrofobowy charakter takiej powłoki (kąąt zwilżania wodą powyżej 120 deg) ulega zmianie na hydrofilowy już po nieco ponad półgodzinnej ekspozycji na działanie promieniowania UV, zaś po 2 godzinach naświetlania kąąt zwilżania maleje do wartości poniżej 40 deg. Wartość przepływu tlenu wpływa również istotnie na grubość otrzymanej powłoki. W zadanych warunkach najcieńsze powłoki otrzymywane są przy 350 sccm i ich grubość rośnie zarówno ze zwiększaniem jak i zmniejszaniem wartości przepływu tlenu.

Słowa kluczowe: metoda RF PECVD, ditlenek tytanu, fotokataliza, powłoki hydrofilowe, właściwości optyczne

[Inżynieria Biomateriałów, 112, (2012), 20-25]

Wprowadzenie

Prace badawcze nad powłokami TiO_2 dokonane w ostatnich latach przyczyniły się do gwałtownego wzrostu ich zastosowania w wielu dziedzinach techniki [1]. Ogromne zainteresowanie powłokami ditlenku tytanu wynika z szeregu unikalnych właściwości prezentowanych przez te materiały, takich jak ich działanie fotokatalityczne [1-4] czy efekt superhydrofilowy [1,5,6]. Działanie fotokatalityczne polega na zdolności do przyspieszania reakcji katalitycznej, najczęściej reakcji typu red-ox, w wyniku zaabsorbowania światła, bez zużywania się [2]. W przypadku powłok ditlenku tytanu sprawia ono, że warstwy te charakteryzują się wysoką bakterioobójczością [1,3,4] oraz właściwościami foto-czyszczącymi powierzchnię z zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [6,7]. Z kolei efekt superhydrofilowy polega na znacznym obniżaniu kąta zwilżania powłoki przez wodę w wyniku działania promieniowaniem UV [5,6].

TiO_2 PHOTOHYDROPHILIC COATINGS DEPOSITED WITH THE RF PECVD TECHNIQUE FROM ORGANOMETALLIC PRECURSORS

ANNA SOBCZYK-GUZENDA*, SŁAWOMIR OWCZAREK, MACIEJ
GAZICKI-LIPMAN, HIERONIM SZYMANOWSKI, JACEK KOWALSKI

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

* E-MAIL: ANNA.SOBCZYK-GUZENDA@P.LODZ.PL

Abstract

Depending on the detailed solution and parameters used, TiO_2 coatings produced with the RF PECVD technique are characterized with various properties. In the present work, the effect of the flow rate of incoming oxygen on the coatings behaviour and on their photohydrophilic properties in particular is discussed. The coatings were deposited from the mixture of tetraetoxytitanium and oxygen onto the glass and silicon substrates. Oxygen flow rate was adjusted within the range of 100 and 500 sccm. Other parameters were kept constant: deposition time of 90 minutes and deposition power of 300 Watt.

The results obtained show that the most pronounced photohydrophilic behaviour is exhibited by the coatings deposited at the oxygen flow rate of 400 sccm. Hydrophobic character of these films (water wetting angle above 120 deg) transforms to hydrophilic after only half an hour long exposition to UV radiation, and after two hours of illumination that wetting angle becomes lower than 40 deg. The flow rate of oxygen also substantially affects the thickness of the deposited coating. For the above parameters the lowest film thickness is obtained for the O_2 flow rate of 350 sccm and it increases both when this parameter rises and when it drops.

Keywords: RF PECVD method, titanium dioxide, photocatalysis, hydrophilic coatings, optical properties

[Engineering of Biomaterials, 112, (2012), 20-25]

Introduction

Extensive research on thin TiO_2 films, conducted in recent years, has brought about a substantial increase of their applications in numerous branches of technology [1]. Widespread interest in titanium dioxide coatings results from a number of such unique properties of these materials as photocatalytic activity [1-4] or superhydrophilic effect [1,5,6]. The photocatalytic activity consists in a capability to accelerate a catalytic reaction, usually of a redox type, as a result of absorption of light [2]. In the case of titanium dioxide coatings, this activity gives rise to strong bactericidal properties [1,3,4] as well as to their capacity to perform surface self-cleaning from both organic and inorganic types of contamination [6,7]. The superhydrophilic effect, on the other hand, is a phenomenon of substantial lowering water contact angle following an illumination with the UV light [5,6].

Uzyskane w ten sposób wysokie powinowactwo powierzchni do wody dodatkowo skutkuje jej zdolnością do samooczyszczania się na drodze zmywania zanieczyszczeń mineralnych, organicznych oraz bakterii [1-7]. Poza wymienionymi właściwościami powłoki TiO_2 posiadają niezwykle wysoki współczynnik załamania światła sięgający wartości 2,7 [1,8,9], wykazują właściwości antystatyczne, a także uważane są za materiały biologicznie obojętne [1].

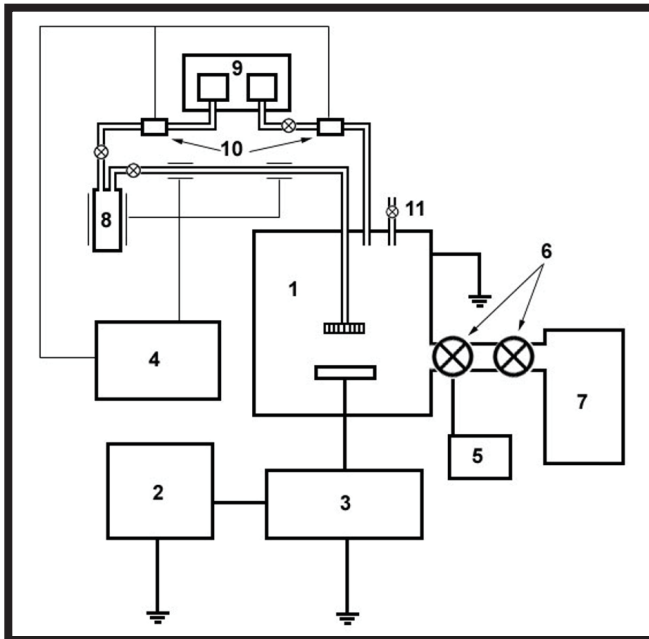
Obecnie możliwa jest synteza powłok TiO_2 z wykorzystaniem kilku różnych metod wytwórczych. Do podstawowych sposobów wytwarzania powłok ditlenku tytanu zaliczyć można metody: zol-żel, natryskiwania pirolitycznego (SPD), fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [1]. Jedną z odmian tej ostatniej jest metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą (PECVD) [9-11]. Poza niską temperaturą osadzania do zalet tej metody zaliczyć można dobre pokrywanie skomplikowanych powierzchni oraz łatwość kontroli parametrów reakcji. Ponadto powłoki wytwarzane metodą PECVD wykazują zwykle dobrą adhezję z podłożem [11]. Przedmiotem niniejszej pracy jest synteza warstw ditlenku tytanu metodą PECVD, przy użyciu prekursora metaloorganicznego jakim jest tetraetoksytytan $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, w celu oceny właściwości hydrofilowych tych warstw.

Materiały i metody

Jako podłoża do badań użyto jednostronnie polerowanych płytek krzemowych o powierzchni ok. 1 cm^2 i grubości 1 mm oraz mikroskopowych szklanych płytek nakrywkowych o wymiarach $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ i grubości 0,1 mm. Przed procesem nanoszenia powłok podłoża umyto w metanolu, a następnie osuszono sprężonym powietrzem.

Opisane w niniejszej pracy powłoki TiO_2 wytworzone zostały przy pomocy techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą częstotliwości radiowej 13,56 MHz (RF PECVD). Urządzenie do nanoszenia powłok zilustrowano na RYS. 1.

Powłoki osadzano z mieszaniny tetraetoksytytanu oraz tlenu. Tlen doprowadzono do komory reaktora w ilości od 100 do 500 sccm. Ilość dostarczanego prekursora kontrolowana była poprzez utrzymywanie w stałej temperaturze (200°C) zbiornika, w którym się znajdował. Procesy prowadzone były przy mocy wyładowania jarzeniowego równej 300 W w czasie 90 minut.



The high surface affinity to water, acquired in this way, causes an additional potential for self-cleaning through simply washing-off mineral, organic and bacterial stains from that surface [1-7]. Apart from the above mentioned properties, TiO_2 coatings are characterized by an unusually high refractive index, ranking up to 2.7 [1,8,9], show antistatic behaviour, and are considered biologically inert [1].

Today, there are a number of deposition techniques available for the synthesis of TiO_2 coatings. Among the most popular methods one should list the sol-gel technique, the spray pyrolytic deposition (SPD), physical vapour deposition (PVD), and chemical vapor deposition (CVD) [1]. One variation of the latter method is the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique [9-11]. Apart from the low deposition temperature, the advantages of this method comprise: deposition of complex surfaces and a facility to control process parameters. In addition, coatings synthesized with the PECVD technique usually exhibit very good adhesion to the surface [11]. The present work describes the PECVD synthesis of titanium dioxide coatings from an organometallic precursor, namely tetraethoxytitanium $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, for the sake of an assessment of the superhydrophilic properties of these coatings.

Materials and methods

Silicon wafers of a thickness of 1 mm and surface area equal 1 cm^2 and microscope glass slides of dimensions $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.1 \text{ mm}$ were used as substrates. Prior to the depositions they were washed with methanol and dried in a stream of air.

The TiO_2 coatings were synthesized using the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) working at 13.56 MHz. A schematic drawing of the deposition equipment used is presented in FIG. 1.

The coatings were deposited from the mixture of tetraethoxytitanium and oxygen. The flow rate of oxygen was varied between 100 and 500 sccm. The flow of the titanium precursor was adjusted by keeping a constant temperature (200°C) of its container. Deposition processes lasted 90 minutes and they were carried out at the glow discharge power of 300 W.

RYS. 1. Schemat aparatury do nanoszenia powłok TiO_2 metodą RF PECVD: 1 – komora reaktora, 2 – generator częstotliwości radiowej, 3 – układ dopasowania mocy, 4 – panel sterowania temperaturą oraz przepływomierzami, 5 – panel sterowania zaworami próżniowymi i kontroli ciśnienia, 6 – zawory próżniowe, 7 – układ próżniowy, 8 – zbiornik na prekursor, 9 – układ zasilający w gazy, 10 – przepływomierze, 11 – zawór zapowietrzający komorę reaktora.

FIG. 1. Schematic representation of the RF PECVD deposition equipment used to synthesize TiO_2 films: 1 – reaction chamber, 2 – radio frequency generator, 3 – matching network, 4 – control panel for temperature and flow rate control, 5 – control panel for vacuum valves and pressure control, 6 – vacuum valves, 7 – vacuum pumping system, 8 – liquid precursor container, 9 – gas supply system, 10 – flow controllers, 11 – reaction chamber venting valve.

Właściwości powłok ditlenku tytanu wytworzonych metodą RF PECVD scharakteryzowane zostały na podstawie licznych badań. W celu analizy właściwości optycznych oraz grubości powłok przeprowadzono badania elipsometryczne przy użyciu elipsometru firmy J. A. Woollam Co. model VASE. Badania te prowadzono dla kątów padania wiązki 65° i 75° zwiększając długości fali padającej od 260 do 1000 nm z krokiem 5 nm. Pomiaru transmitancji promieniowania w zakresie 200–800 nm, przez powłoki naniesione na szklane płytki nakrywkowe, dokonano przy użyciu spektrofotometru UV-VIS firmy Perkin Elmer model Lambda 19 używając powietrza jako próby odniesienia. Wykonany został również pomiar kąta zwilżania powłok ditlenku tytanu przez wodę. Kąt ten mierzony był za pomocą urządzenia firmy Kruss GmbH Germany, model FM40 EasyDrop, najpierw na powłokach nienaświetlanych, a następnie aktywowanych promieniowaniem ultrafioletowym przez czas od 0,5 do 2 godzin.

Wyniki i dyskusja

Z przeprowadzonych badań wynika, że wartość przepływu tlenu w procesie osadzania powłok TiO₂ techniką RF PECVD, wpływa zarówno na wydajność procesu, jak i na właściwości uzyskanych warstw. Grubość powłoki, jej morfologia, a także właściwości optyczne i fotowilżalność zależą od wartości tego parametru.

Wyniki pomiarów elipsometrycznych zamieszczone są w TABELI 1. Wyniki te pokazują, że funkcja grubości powłok ditlenku tytanu w zależności od wartości przepływu tlenu, w zakresie od 100 do 500 sccm, osiąga minimum przy 350 sccm – przy czym różnica między powłoką najgrubszą a najcieńszą jest trzykrotna. Najgrubsze powłoki udało się otrzymać dla dużych przepływów tlenu 400, 450 i 500 sccm. Jest to spowodowane zmianami ujemnego potencjału autopolaryzacji V_B , nazywanego także przy użyciu angielskiego określenia self-bias. Wartość ujemnego potencjału autopolaryzacji determinuje efekt bombardowania kationami powierzchni rosnącej powłoki, co istotnie wpływa na jakość powłoki, a także na jej grubość. Przy niskich strumieniach tlenu z zakresu 100 do 250 sccm, wartości V_B są niskie (ok. -600 V), natomiast w wyładowaniu znajduje się niewielka ilość jonów mogących się efektywnie związać na powierzchni, a powstająca powłoka jest miękka, cechuje się słabą adhezją do podłoża, z dużą ilością nie przereagowanego organicznego związku wyjściowego. Przy 300 sccm wartość V_B rośnie, zwiększa się stężenie jonów w wyładowaniu, o czym świadczy spadek grubości powstającej powłoki na rzecz poprawy jej jakości. W efekcie dochodzi do przegrupowania atomów w strukturze, rozerwania wiązań Ti-C i przyłączenia w miejsce atomów węgla atomów tlenu, prowadzącego do powstania stechiometrycznego, dobrze usieciowanego TiO₂ w postaci twardej powłoki o zadawalającej przyczepności do podłoża. Przy wyższych przepływach tlenu powyżej 350 sccm wzrost V_B i zwiększenie energii jonów doprowadza do zwiększenia grubości powłoki, osiągając wartość dla przepływu 500 sccm ok. -50 V. Powyższe zjawisko wpływu V_B na budowę powłoki zostało opisane przez B. Chapman i H. Yasuda [12,13].

The properties of titanium dioxide coatings, deposited with the RF PECVD technique, were characterized by various analytical methods. Optical properties such as refractive index and extinction coefficient as well as their thickness were determined with the variable angle spectral ellipsometry (VASE). Ellipsometric measurements were carried out with the help of J. A. Woollam Co, model VASE spectral ellipsometer, for two values of incident angle, namely 65° and 75°, and within the spectral range of 260 to 1000 nm with the 5 nm step. The measurements of light transmission were performed using Perkin-Elmer, model Lambda 19 UV-VIS spectrophotometer, in the spectral range of 200–800 nm, with air as reference. Water contact angle measurements were made with the help of Kruss GmbH Germany, model FM40 EasyDrop unit. The measurement was first taken for an unilluminated coating and then following UV illumination carried out for 0.5 to 2 hours.

Results and Discussions

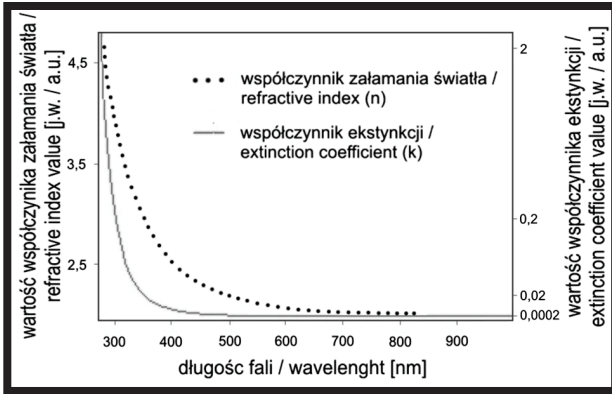
The results obtained in this work indicate that in the deposition process of TiO₂ coatings with the PECVD technique, the flow rate of oxygen is a factor affecting the efficiency of the deposition process and the properties of the resulting coatings. Thickness of the films, their morphology as well as optical properties and photowetting behaviour, all depend on that parameter.

TABELA 1. Wyniki badań elipsometrycznych dla długości fali 550 nm wykonanych na powłokach TiO₂ naniesionych na podłoża krzemowe przy różnej wartości przepływu tlenu.

TABLE 1. Ellipsometric data for TiO₂ coatings at 550 nm deposited on silicon substrates at different values of oxygen flow rate.

przepływ tlenu oxygen flow rate [sccm]	grubość powłoki film thickness [nm]	współczynnik załamania światła refractive index	współczynnik ekstynkcji extinction coefficient
100	161.32 ± 7.7	2.16 ± 0.06	0.00021 ± 0.00006
200	139.9 ± 11.0	2.18 ± 0.04	0.00011 ± 0.00003
250	143.19 ± 9.5	2.13 ± 0.07	0.00025 ± 0.00008
300	93.52 ± 5.5	2.16 ± 0.09	0.00470 ± 0.00041
350	70.65 ± 9.1	2.12 ± 0.08	0.00022 ± 0.00007
400	183.54 ± 12.3	2.1 ± 0.07	0.00012 ± 0.00005
450	220.96 ± 8.9	2.23 ± 0.05	0.00027 ± 0.00004
500	216.57 ± 10.3	2.19 ± 0.08	0.00020 ± 0.00008

Results acquired in the ellipsometric measurements are presented in TABLE 1. These data reveal a strong dependence of film thickness on the oxygen flow rate in the range 100–500 sccm, with the minimum obtained for the value of 350 sccm and a threefold difference between the thinnest and the thickest coating. Large magnitudes of that flow rate, from the range of 400 to 500 sccm, result in the highest thickness values. This is due to changes in the negative potential of autopolarization V_B , also known as using the English bias of self-determination. The value of V_B effect of the bombing cations determines the surface of the growing coating, which significantly affects the quality of the coating and its thickness. At low oxygen streams from a range of 100 to 250 sccm, V_B values are low (about -600 V), while in the discharge is a small amount of ions that can effectively bind to the surface, and the resulting coating is soft, is characterized by poor adhesion to the substrate, with plenty of unreacted organic precursor. At 300 sccm V_B value increases, increasing the concentration of ions in the discharge as evidenced by the decrease in thickness of the resulting coating to improve its quality.



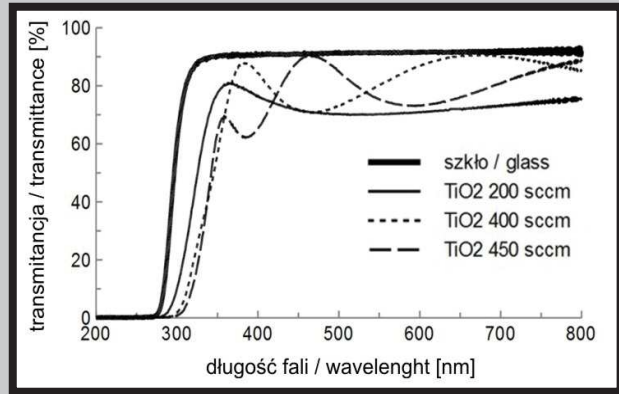
RYS. 2. Przykład zależności wartości współczynnika załamania światła i współczynnika ekstynkcji od długości fali dla powłoki TiO_2 nanoszonej przez 90 minut przy mocy wyładowania jarzeniowego 300 W.

FIG. 2. An example of the dependencies of refractive index n and extinction coefficient k on the wavelength for the TiO_2 coating deposited at 300 W for 90 minutes.

W odróżnieniu od grubości, wartości współczynnika załamania światła są do siebie zbliżone niezależnie od przepływu tlenu i mieszczą się w przedziale od 2,1 do 2,23, co odpowiada wartościom literaturowym dla amorficznego TiO_2 [14], przy czym przy niższych przepływach tlenu nie świadczą to wcale o powstającym stechiometrycznym TiO_2 . Powstaje on dopiero przy przepływach powyżej 350 sccm, co potwierdzają badania zmian fotowilzalności, które wykazały najsilniejszy efekt fotohydrofilowy dla przepływu tlenu równego 400 i 450 sccm. Wszystkie powłoki za wyjątkiem nanoszonej przy przepływie tlenu równym 300 sccm posiadają niski współczynnik ekstynkcji na poziomie 2×10^{-4} , co oznacza, że próbki nie powinny pochłaniać światła. W takim przypadku suma promieniowania odbitego i przechodzącego przez warstwę powinna dać 1 (100%).

Na RYS. 2 przedstawiona została zależność zmian współczynnika załamania światła i współczynnika ekstynkcji w zależności od długości fali promieniowania w zakresie UV-VIS. Do długości fali równej 400 nm następuje gwałtowny spadek wartości tych dwóch parametrów, związane to jest z zmniejszającą się absorpcją promieniowania. Wartość współczynnika załamania światła stabilizuje się przy długości fali równej 650 nm, natomiast współczynnik ekstynkcji stabilizuje się na poziomie bliskim 0 przy wartości 500 nm.

W oparciu o pomiary wykonane za pomocą spektrofotometru UV-VIS wykreślono krzywe transmisyjne otrzymanych powłok. Na RYS. 3 przedstawiono krzywą zmian transmittancji w funkcji długości fali z zakresu od 200 do 800 nm dla powłok otrzymanych przy różnych przepływach: 200, 400 oraz 450 sccm. Z widm transmisyjnych uzyskanych przy pomocy badań UV-VIS odczytać można, że dla większości powłok próg absorpcji przypada na długość fali równą ok. 300 nm. Wyjątek stanowią powłoki nanoszone przy przepływie tlenu 200 sccm, jednak jest to i tak wartość wyższa niż dla szkła (280 nm). Transmittancja szkła wynosząca ok. 92% jest osiągnięta przez maksima transmisyjne wszystkich powłoki za wyjątkiem nanoszonej przy przepływie tlenu 200 sccm, która posiada najgorsze parametry optyczne spośród wytworzonych powłok. Jest to zjawisko charakterystyczne dla wszystkich przezroczystych warstw w tym zakresie.



RYS. 3. Widma transmisyjne wybranych powłok ditlenku tytanu osadzonych przy różnej wartości przepływu tlenu.

FIG. 3. Transmission spectra of selected coatings of titanium dioxide deposited at different values of oxygen flow rate.

As a result comes to the rearrangement of atoms in the structure, rupture of Ti-C bond and connection in place of carbon atoms oxygen atoms, leading to the formation of stoichiometric, well-cross-linked TiO_2 in the form of hard coatings with satisfactory adhesion to the substrate. At higher oxygen flow rates above 350 sccm V_B growth and increased ion energy leads to an increase in thickness, reaching a value for the flow of 500 sccm of about -50 V. This phenomenon impacts on the construction of the V_B shell was described by B. Chapman and H. Yasuda [12,13].

In contrast to their thickness, the values of refractive index of the films are closely spread in the range of 2.1 to 2.23, which corresponds well to the literature data for amorphous titanium dioxide [14], and they appear to be only weakly dependent of the oxygen flow rate. While at lower oxygen flows this is not at all about the emerging stoichiometric TiO_2 . It arises only when the flows above 350 sccm, which is confirmed by examination of changes photowetting, which showed the strongest photohydrophilic effect for the flow of oxygen equal to 400 and 450 sccm. Apart from the coating deposited at 300 sccm of the O_2 flow rate, all the films are characterized by low extinction coefficient of about 2×10^{-4} , which means that very little radiation is absorbed by these materials. In such case, the sum of the reflected and transmitted radiation energy should amount nearly 100%.

The dependence of refractive index n and extinction coefficient k on the radiation wavelength in the UV range is presented in FIG. 2. A sharp decrease of both parameters is observed up to the wavelength of 400 nm – this is an illustration of a lowering absorption in this range. The value of refractive index stabilizes at the wavelength of approximately 650 nm, while that of extinction coefficient becomes close to zero near the wavelength of 500 nm.

On the basis of absorption measurements in the UV-VIS range, transmission curves of the coatings were drawn for this range of radiation. FIG. 3 presents transmission spectra in the range 200 to 800 nm for the coatings deposited at oxygen flow rates of 200, 400 and 450 sccm. The spectra reveal the value of adsorption threshold for most of the coatings corresponding to the wavelength of approximately 300 nm. Only the coatings deposited at 200 sccm of oxygen constitute an exemption, but even here the threshold value (280 nm) is higher than recorded for glass. The transmittance of glass, amounting to ca. 92%, is attained by the transmission maxima of nearly all the coatings with the exemption of that synthesized at the flow rate of O_2 equal 200 sccm, which has the worst optical parameters. This is a phenomenon characteristic for all the films transparent in this range.

TABELA 2. Wartości kąta zwilżania powłok ditlenku tytanu osadzanych przy różnych wartościach przepływu tlenu poddanych różnym czasom naświetlania promieniowaniem UV.

TABLE 2. The dependence of water contact angle of TiO₂ coatings deposited at different flow rates of oxygen on the time of UV illumination.

Przepływ tlenu Oxygen flow rate [sccm]	Kąt zwilżania / Water contact angle [deg]				
	Naświetlanie UV / UV light exposition				
	0 h	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
250	101.7 ± 1.69	63.77 ± 0.2	64.98 ± 1.87	73.15 ± 6.77	63.45 ± 5.16
300	98.783 ± 0.32	71.45 ± 0.25	65.52 ± 2.17	63.53 ± 3.98	60.23 ± 8.01
350	100.33 ± 0.33	69.68 ± 1.99	60.55 ± 3.55	59.47 ± 4.05	62.97 ± 4.06
400	124.15 ± 1.36	94.1 ± 4.55	66.2 ± 4.93	49.42 ± 7.24	38.23 ± 1.13
450	110.72 ± 2.73	94.12 ± 1.72	83.27 ± 3.11	66.13 ± 1.07	61.8 ± 6.9
500	100.9 ± 1.78	68.95 ± 2.53	58.22 ± 1.19	55.32 ± 1.23	63.12 ± 4.68

Wyniki z pomiaru zmian zwilżalności pod wpływem naświetlania światłem z zakresu UV po różnych czasach ekspozycji dla powłok nanoszonych przy różnych przepływach tlenu przedstawiono w TABELI 2. Powłoki przed naświetlaniem wykazują hydrofobowy charakter, przy czym powłoka naniesiona przy przepływie 400 sccm cechuje się wysoką hydrofobowością (kąt zwilżania wynosi 124 deg). Niższy kąt o 14 deg posiada powłoka naniesiona przy nieco wyższym przepływie 450 sccm. Dla pozostałych wartości te wynoszą ok. 100 deg. Po 2-godzinnym naświetlaniu najniższy kąt został osiągnięty dla powłoki nanoszonej przy przepływie 400 sccm - wartość zmalała do 38 deg. Następną powłoką odznaczającą się największym spadkiem wartości kąta zwilżania była nanoszona przy przepływie 450 sccm. Dla tych dwóch powłok wzrost zwilżalności następował w miarę równomiernie w całym przedziale czasowym. Z kolei dla pozostałych powłok największy wzrost zaobserwowano w przeciągu pierwszego pół godzinnej okresu naświetlania, po upływie którego następowała stabilizacja.

Wnioski

W ramach niniejszej pracy wytworzono powłoki TiO₂ techniką RF PECVD z metaloorganicznego związku wyjściowego, jakim jest tetraetoksytytan. Zastosowano stałą moc wyładowania jarzeniowego równą 300 W oraz stały czas równy 90 minut. Parametrem zmiennym była szybkość przepływu tlenu w zakresie od 100 do 500 sccm. Badania elipsometryczne wykazały, że w procesie plazmochemicznego nanoszenia powłok TiO₂ z fazy gazowej wartość szybkości przepływu tlenu wpływa na grubość otrzymanej powłoki. Zależność grubości od przepływu tlenu w zakresie od 100 do 500 sccm osiąga minimum przy 350 sccm. Wartości współczynników załamania światła są do siebie bardzo zbliżone i mieszczą się w zakresie od 2,1 do 2,23. Niezależnie od szybkości przepływu tlenu współczynnik ekstynkcji dla powłok osiąga bardzo niską wartość bliską 0.

Badania fotozwilżalności dowiodły, że najsilniejszy efekt hydrofilowy osiągnięty został w przypadku warstw ditlenku tytanu otrzymywanych przy przepływie tlenu równym 400 sccm. Nieco słabszy, lecz wciąż zadowalający efekt można także uzyskać stosując przepływ tlenu równy 450 sccm.

Effekt zmian charakteru powierzchni z hydrofobowej na hydrofilową jest związany z tym, że w procesie fotokatalizy dochodzi do powstania par elektron-dziura, które w przypadku braku zaadsorbowanych odpowiednich form np. związków organicznych, mogą brać udział w odłączaniu zmostkowanych atomów tlenu O²⁻ od atomów Ti (IV). Ma miejsce redukcja Ti(IV) do Ti(III) przez fotowytwarzane elektrony i odłączanie zmostkowanych O²⁻, poprzez ich utlenianie do tlenu cząsteczkowego zachodzące pod wpływem dziur.

The results of water wettability of the coatings deposited at different flow rates of oxygen, following their prolonged illumination with UV light, are presented in TABLE 2. Before the irradiation, the coatings exhibit hydrophobic properties, with those deposited at 400 sccm and at 450 sccm of O₂ having the highest and the second highest values of water contact angle equal 124 deg and 110 deg respectively. For the remaining films, deposited at lower values of oxygen flow rate, the respective values are close to 100 deg. Following the UV irradiation, carried out for two hours, the contact angle of the 400 sccm sample decreased to 38 deg. The second largest decrease of the contact angle was obtained in the case of sample deposited at 450 sccm of oxygen flow rate. For these two materials, an increase of water wettability was fairly constant within the entire time range. In contrast to that, in the case of remaining coatings the most pronounced rise of water wettability was recorded within the first half an hour of UV illumination, with its value saturated at longer times of exposition.

Conclusions

In this work, with the help of RF PECVD technique, TiO₂ coatings were synthesized from organometallic precursor, such as tetraethoxytitanium. The discharge power was set at 300 Watt and the deposition time amounted to 90 minutes. The flow rate of oxygen, in the range of 100 to 500 sccm, was used as an operational variable. Ellipsometric studies have shown that, in the above range of parameters, film thickness is a function of that variable, exhibiting its minimum at O₂ flow rate of 350 sccm. The values of refractive index of all films deposited within this scope of deposition conditions are similar and they are comprised in the range of 2.1 to 2.23. Extinction coefficients of the films, on the other hand, are very small and, independently of the oxygen flow rate, acquire values near 0.

The photowetting studies have shown that the strongest hydrophilic effect is obtained for the flow rate of oxygen equal 400 sccm. A slightly worse, but still satisfying, result was achieved at the flow rate value of 450 sccm.

The effect of surface transformation from hydrophobic to hydrophilic under the UV irradiation is a direct result of a photoexcitation of electrons and the creation of electron-hole pairs. Under conditions of a lack of adsorbed organic compounds, these pairs get involved in process of elimination of bridged O²⁻ species from the titanium Ti (IV) atoms. Reduction of Ti(IV) to Ti(III) by photogenerated electrons takes place, while the oxygen elimination is carried out by the holes. The adsorbed water molecules undergo dissociation and the resulting hydroxyl ions are bound to the surface, thus making it strongly hydrophilic [6].

Następnie zachodzi dysocjacja zaadsorbowanej wody, a powstające jony hydroksylowe ulegają związaniu z powierzchnią fotokatalizatora, w wyniku czego powierzchnia staje się hydrofilowa [6].

Podziękowania

Praca realizowana w ramach grantu finansowanego przez MNiSW Nr N 508 48 26 38.

Acknowledgments

The work has been supported by the Ministry of Science and Higher Education within the frames of the grant No N 508 48 26 38.

Piśmiennictwo

- [1] Carp O., Huisman C. L., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [2] Serpone N., Emeliene A.V.: Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy* 4 (2002) 91-131.
- [3] Dadjour M.F., Ogino Ch., Matsumura S., Shimizu N.: Kinetics of disinfection of *Escherichia coli* by catalytic ultrasonic irradiation with TiO₂. *Biochemical Engineering Journal* 25 (2005).
- [4] Huang Z., Maness P.Ch., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smolinski S.L.: Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 130 (2000) 2-3.
- [5] Mills A., Hunte S.K.: A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 152 (2002) 233-247.
- [6] Wang R., Hoshimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A.: Light-induced amphiphilic surface. *Nature* 388 (1997) 431-432.
- [7] Meinhold G.: Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews* 102 (2010) 1-28.
- [8] Nolan R.P., Langer A.M., Weisman I., Herson G.B.: Surface character and membranolytic activity of rutile and anatase: two titanium dioxide polymorphs. *British Journal of Industrial Medicine* 44 (1987) 687-698.

References

- [9] Szymanowski H., Sobczyk-Guzenda A., Ryłski A., Jakubowski W., Gazicki-Lipman M., Herberth U., Olcaytug F.: Photo-induced properties of thin TiO₂ films deposited using the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method. *Thin Solid Films* 515 (2007) 5275-5281.
- [10] Maeda M., Watanabe T.: Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 489 (2005) 320-324.
- [11] Martinu L., Poitras D.: Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18, (2000) 6.
- [12] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York 1980.
- [13] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando Florida 1985.
- [14] Larouche S., Szymanowski H., Klemberg-Sapieha J. E., Martinu L.: Microstructure of plasma-deposited SiO₂/TiO₂ optical films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(4), Jul/Aug (2004), 1200-1206.