

ANDRZEJ DZIEDZIC

**Kształtowanie struktury i właściwości mechanicznych
oraz antybakteryjnych
powłok ditlenku tytanu modyfikowanego srebrem i azotem
w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej**

Streszczenie

Praca dotyczy kształtowania struktury powłok ditlenku tytanu modyfikowanego srebrem i azotem w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej.

Celem pracy było zaprojektowanie i wytworzenie powłoki ditlenku tytanu z dodatkiem srebra ($\text{TiO}_2\text{:Ag}$) modyfikowanego azotem w procesie reaktywnego rozpylania magnetronowego, charakteryzującej się nanokrystaliczną strukturą, o składzie fazowym zapewniającym wzrost właściwości antybakteryjnych i mechanicznych. Przedstawiono wyniki badań składu fazowego, chemicznego, transmitancji promieniowania, struktury geometrycznej, twardości, modułu Younga, przyczepności do podłoża i aktywności bakteriobójczej wytworzonych powłok TiO_2 , TiO_2 z nanocząstkami srebra również $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ modyfikowanych azotem.

Powłoka $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ modyfikowana azotem cechowała się amorficzną strukturą z niewielką objętością względną faz krystalicznych m.in. anatazu i rutylu. W amorficznej osnowie ditlenku tytanu występowały nanokrystaliczne cząstki srebra o średnicy do dwóch nanometrów. Po wyżarzaniu ($500^\circ\text{C}/1\text{ h}$), powłoka $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ modyfikowana azotem charakteryzowała się mikrostrukturą z ziarnami kolumnowymi składającymi się z krystalitów o różnej orientacji krystalograficznej, m.in. fazy anatazu, $\text{Ti}_{2,8}\text{O}_4\text{N}$, rutylu oraz nanocząstek srebra. Powstałe krystality miały rozmiary nieprzekraczające kilkunastu nanometrów.

Analiza wyników przeprowadzonych badań potwierdziła, że uzyskany nanokompozyt można aplikować na powłoki bakteriobójcze. Działanie antybakteryjne powłoki oparte jest na tworzeniu na powierzchni rodników hydroksylowych i reaktywnych odmian tlenu w procesie fotokatalizy aktywowanej promieniowaniem z zakresu widzialnego oraz za pomocą mechanizmu uwalniania jonów srebra (Ag^+).

ANDRZEJ DZIEDZIC

Formation of structure and mechanical and antibacterial properties of titanium dioxide coatings, silver and nitrogen modified, deposited by PVD method

Summary

The coatings were deposited by reactive DC magnetron sputtering in an Ar+O₂+N₂ gas flow. Titanium target with silver pellets were used. The coatings sputtered on glass, silicon and stainless steel 304 grade. Target constructions, substrate distance from the target, magnetron power, gas flow changed. The influence of deposition parameters on the structure and properties of coatings was determined. The amorphous coating structure after deposition was obtained. For crystallization, the annealing was performed (400°C/1 h and 500°C/1 h).

The resultant coatings were tested by the following methods: XRD, SEM, TEM, ToF-SIMS, AFM (3D maps, roughness RMS), UV-Vis spectroscopy and scratch test. Hardness and Young's modulus of the coatings was also measured. Photocatalytically-active coatings were screened for their antibacterial efficacy against *Staphylococcus aureus*. Coatings and the controls (glass substrate) were irradiated under a 254 nm UV lamp for 60 min to activate the coatings. Then the bacteria were applied to the coating and incubated 1, 3, 5, 24 hours in visible light. UV irradiation was not applied after application of the bacteria to the coating. The bacteria from the coatings were taken and plated onto agar (Luria-Bertani, Sigma). Inoculated plates were then incubated overnight at 37°C. After incubation a colony count was performed (CFU/ml).

Nitrogen modified TiO₂:Ag coatings were found to be significantly more antibacterial than TiO₂ and TiO₂:Ag. Nitrogen modified TiO₂:Ag coatings showed a 33% reduction of bacterial after 3 hours of incubation compared to TiO₂. And after 5 hours 45% reduction of bacterial (compared to TiO₂). Antimicrobial activity was observed after 24 hours, indicating that silver ion diffusion is also an antimicrobial mechanism. High bactericidal activity of coating is due to its phase composition and nanocrystalline structure.

A new coating of nitrogen and silver modified titanium dioxide was prepared, which consisted of phase: anatase, Ti_{2.8}O₄N, rutile and Ag. The resulting crystallites were to a dozen nanometers in size. Coatings have high hardness to prevent scratching, also good adhesion to the substrate.