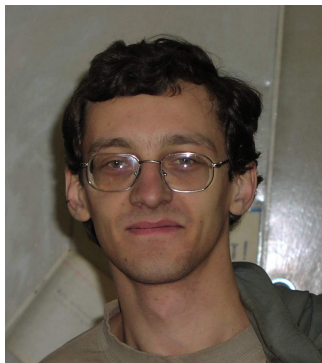


ЯДЕРНОЕ ТРАНСМУТАЦИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ TiO_2 ПЕРЕХОДНЫМИ 3d-МЕТАЛАМИ



В.А. Белоус, И.М. Неклюдов, М.Г. Холомеев, Б.А. Шиляев

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологии Национального научного центра “Харьковский физико-технический институт”,
61108 г. Харьков, ул. Академическая, 1, Украина,
E-mail: mikki@kipt.kharkov.ua*

Предложена схема ядерного трансмутационного легирования пленок TiO_2 для смещения фотокаatalитического эффекта в видимую часть спектра. Составлена программа расчета концентраций атомов, продуктов реакции облучения тепловыми нейтронами в пленке TiO_2 и приведены результаты расчетов. Определен оптимальный временной диапазон облучения.

ВВЕДЕНИЕ

После обнаружения около 30 лет назад фотокаatalитических свойств оксида титана, это полупроводниковое соединение находит все большее применение в качестве фотокаatalизатора как в виде порошка, так и в пленочном виде [1]. Привлекательность эффекта фотокаatalиза заключается в отсутствии дополнительных искусственных источников энергии – достаточно солнечного света. В случае с TiO_2 облучаемый свет должен обладать длиной волны короче 380 нм. Энергии квантов такого излучения достаточно для перевода электронов полупроводника из валентной зоны в зону проводимости, т.е. образования электрон-дырочной пары. Электроны и дырки мигрируют к поверхности полупроводника и, ионизируя адсорбированные молекулы, инициируют процессы их окисления и разложения. В частности, в результате ионизации молекулы воды распадаются на ион H^+ и сильнейший радикал OH^\cdot , которые, в свою очередь, вступают в химические реакции с другими соединениями, находящимися на поверхности. Таким образом, возможно разложение веществ, загрязняющих окружающую среду, которые попадают на поверхность фотокаatalизатора. Фотокаatalитические материалы также обладают бактерицидным эффектом [2].

Однако широкое применение оксида титана в качестве катализатора в значительной мере сдерживается тем обстоятельством, что его фотокаatalитические свойства проявляются лишь при облучении светом с длиной волны короче 380 нм (ультрафиолетовая область), что составляет 3% энергии всего спектра солнечного излучения. Подобное ограничение по длине волны обусловлено большой шириной запрещенной зоны этого полупроводника $E=3...3,2$ эВ.

Для придания фотокаatalитических свойств оксиду титана в видимом диапазоне спектра это соединение легируют переходными металлами V, Fe, Cr, Ni, Co [3]. Этот процесс осуществляется либо химиче-

ским путем, либо ионной имплантацией [4,5]. Введение в структуру нанокристаллитов диоксида титана атомов переходных 3d-элементов

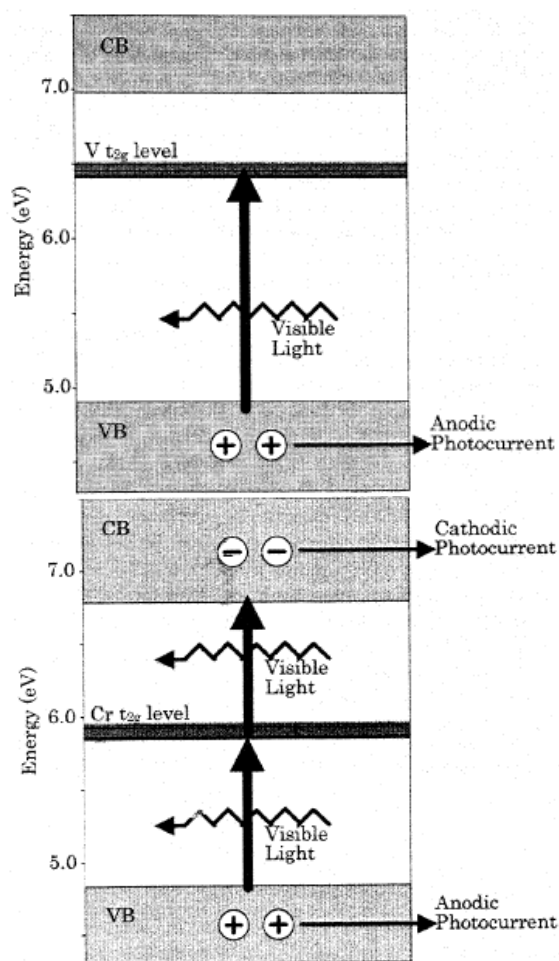


Рис. 1. Схема дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, созданных внедренными атомами [6]

приводит к образованию акцепторных и донорных уровней в запрещенной зоне (рис.1), изменению положения в ней уровня Ферми и сдвигу fotocувствительности TiO_2 в видимую часть спектра. При этом снижаются энергетические затраты на активацию химических реакций разложения органических и неорганических соединений, присутствующих в атмосфере и загрязняющих её, при их контакте на поверхности пленочных TiO_2 -покрытий.

При химических методах внедрения переходных металлов (золь-гель метод, химические выпаривание и анодирование) локализация внедренных атомов осуществляется не в кристаллитах, а в межкристаллитном пространстве в виде кластеров [3,7], что, в свою очередь, отрицательно сказывается на эффекте фотокатализа. Метод ионной имплантации на сегодняшний день дает наилучшие результаты при переводе эффекта фотокатализа в видимую часть спектра [3]. Отжиг образцов, как обязательный этап высокоэнергетической имплантации, позволяет сформировать требуемую электронную структуру легированного материала и структуру запрещенной зоны. Однако и он не позволяет нам сосредоточить большинство внедренных атомов в узлах решетки.

Предлагаемый нами метод ядерно-трансмутационного легирования позволит получить атомы внедрения различных материалов, локализованные в узлах решетки обрабатываемых пленок TiO_2 , полученных ионно-плазменным методом. Вследствие трансмутации Ti в ядерных реакциях с фотонами тормозного излучения электронов с энергией ≥ 20 МэВ, протонами с энергией 15...20 МэВ, быстрыми и тепловыми нейтронами образуются в качестве продуктов реакции атомы всех переходных 3d-элементов от Sc до Zn.

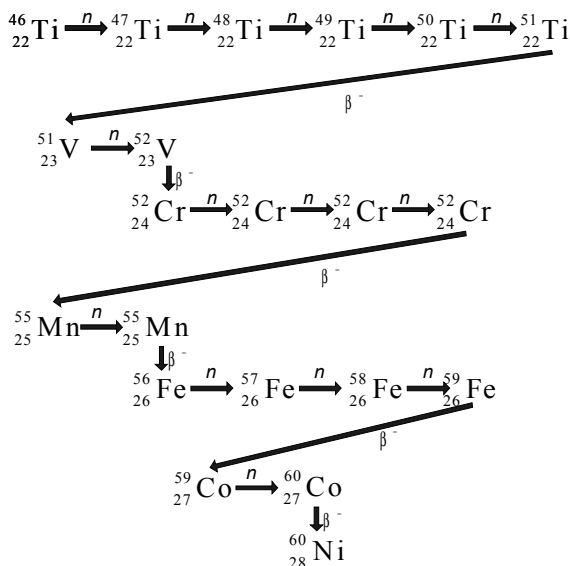


Рис.2. Схема радиационных превращений при облучении TiO_2 тепловыми нейтронами

Преимущество метода заключается в локализации продуктов трансмутации в кристаллите, а не в

межкристаллитном пространстве, как это происходит при химическом легировании. Это в последнем случае обусловлено тем, что нанокристаллическая структура TiO_2 имеет сравнимые объемы нанокристаллитов и межкристаллитного пространства [8].

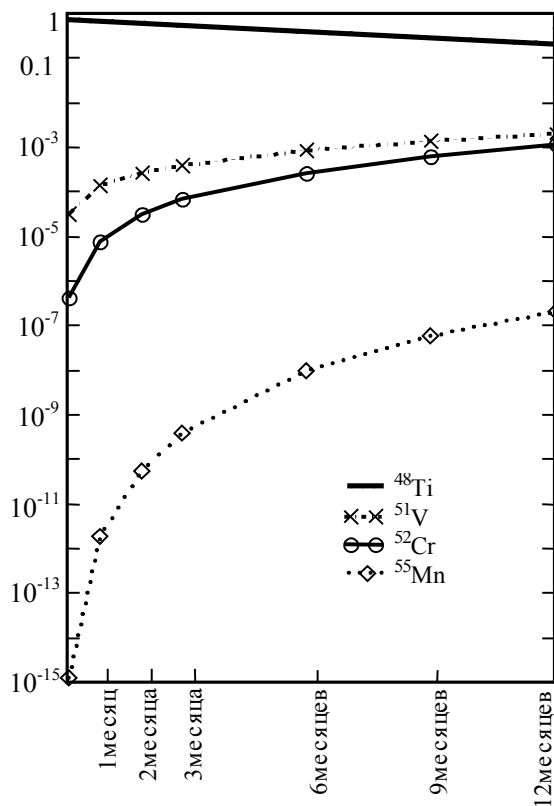


Рис.3. Расчетная относительная концентрация изотопа титана ${}^{48}Ti$ и некоторых легирующих элементов в пленке TiO_2 полученных в результате ядерно-трансмутационной реакции

РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты проводились для наноструктурных пленок TiO_2 (анатаза), получаемых методом вакуумно-дугового осаждения. Данный метод позволяет широко варьировать параметры получения пленок, такие как давление кислорода в камере, ток дуги, напряжение на подложке.

На рис.2 показана схема последовательных превращений изотопов титана в ядерных реакциях под действием облучения тепловыми нейтронами.

Концентрация ядер-продуктов рассчитана решением системы дифференциальных уравнений Батемана, описывающих эти процессы [9]:

$$N_i = N_1^0 \prod_{k=1}^{i-1} \lambda_k \sum_{k=1}^i \left[\frac{\exp(-\lambda_k t)}{\prod_{n \neq k} (\lambda_n - \lambda_k)} \right],$$

где λ - постоянная скорости ядерной реакции трансмутации и равна $\lambda = \sigma \Phi$, где σ - сечение захвата нейтрона; Φ - плотность потока нейтронов; t - время облучения; N_i - концентрация i -го элемента-продукта реакций трансмутации. Значения λ , используемые в расчетах, вычислены для нейтронного реактора СМ-

2 с плотностью потока частиц $\Phi_r=5,5 \times 10^{15}$ нейтрон./ $(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$. В результате расчетов, проведенных в среде программы Mathcad 2000, получены концентрации трансмутационных атомов вплоть до Ni. На рис.3 изображены расчетный график относительной концентрации изотопов титана и легирующих элементов в пленке TiO_2 имеющих наибольшие концентрации. Нулевой точкой отсчета времени на графике представлена неделя.

Исходя из ранее опубликованных данных о концентрации имплантированных ионов $\sim 10^{19}$ ион/ см^3 [10] и получив концентрацию атомов Ti в пленке анатазы равной $\sim 10^{22}$ ион/ см^3 , мы можем сделать вывод что, оптимальным сроком обработки образцов тепловыми нейтронами является период времени продолжительностью до 1 месяца. Более точно определить временной интервал должны помочь эксперименты.

ВЫВОДЫ

Предложена схема ядерного трансмутационного легирования пленок TiO_2 для смещения фотокаталитического эффекта на их поверхности в видимую часть спектра. Для нейтронного реактора СМ-2 разработана схема радиационных превращений изотопов титана в легирующие элементы. Рассчитаны относительные концентрации последних до Ni. Определен временной интервал облучения пленок диоксида титана.

Хотя определенный нами временной интервал довольно таки велик, можно надеяться, что при оптимизации наноструктуры пленок этот интервал можно существенно сократить.

Практические исследования ядерного трансмутационного легирования пленок TiO_2 для смещения фотокаталитического эффекта на их поверхности в видимую часть спектра являются темой для дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Белоус, И.В. Заливадная. Функциональные покрытия на стеклах // *Материалы Харьковской научной ассамблеи*. 2003, с.148-152.
2. D.A.Tryk, A.Fujishima, K.Honda. Resrnt Topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects//*Electrochimica Acta*. 2000, v.45, p.2363-2376.
3. M.Anpo, M.Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalyst operating under visible light irradiation // *Journal of Catalysis*. 2003, v,216, с.505-516.
4. H.Yamashita, Y.Ichihashi, V.Takeuchi, S.Kishigushi, M.Anpo // *J.Synchrotron Rad.* 1999, v.6, p.451-452.
5. J.M.Herrman, J.Disdier, P.Pichat // *Chem. Phys. Lett.* 1984, v.108, p.618-622.
6. T.Umeybayashi, T.Yamaki, H.Itoh, K.Asai. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculation // *Journal of Ph&Chem. of Solids*. 2002, v.63, p.1909-1920.
7. Л.Н.Лариков.// *Металлофизика и новейшие технологии*. 1995, т.17, №1, с.3-9.
8. Н.П.Лякишев // *Вестник РАН*. 2003, 73, №5, с.422-425.
9. H.Bateman. The solution of system of differential equation occurring in the theory of radio-active transformation // *Proc.Cambridge Phil.Soc.* 1910, v.15, p.423-435.
10. T.Sumita, T.Yamaki, S.Yamamoto, A Miyashita. Ion-Beam Modification of photo-induced charge separation in TiO_2 films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2003, v.B 206, p.245-248.

ЯДЕРНЕ ТРАНСМУТАЦІЙНЕ ЛЕГУВАННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПЛІВОЧНИХ ПОКРИТТІВ TiO_2 ПЕРЕХІДНИМИ 3d-МЕТАЛАМИ

В.А. Білоус, І.М. Неклюдов, М.Г. Холосєєв, Б.А. Шиляєв

Запропоновано схему ядерного трансмутационного легування плівок TiO_2 для зсуву фотокаталітичного ефекту у видиму частину спектра. Складено програму розрахунку концентрацій атомів, продуктів реакції опромінення тепловими нейтронами, у плівці TiO_2 та приведені результати розрахунків. Визначено оптимальний часовий діапазон опромінення.

NUCLEAR TRANSMUTATION DOPING OF PHOTOCATALYTIC TiO_2 FILM COATINGS WITH TRANSITION 3D METALS

V.A.Belous, I.M. Neklyudov, M.G. Holomeev, B.A. Shiljaev

Schema of nuclear transmutation doping TiO_2 thin films for photocatalytic effect shift in to visible light region is proposed. Atoms, the products of heat-neutron irradiation process, concentration in TiO_2 films calculation program was created and results are shown. Optimal irradiation time period determinated.