

Список литературы

1. Samoylenko V.V. et al. Structure and properties of surface-alloyed layers formed by non-vacuum electron beam cladding of Ta and Zr powders on commercially pure titanium plates // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1785. – Art. 040057.
2. Самойленко В.В. и др. Поверхностное легирование титана танталом и цирконием методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов // Радиационная физика твердого тела: XXIV Международная конференция. – Севастополь, 2014. – С. 345-351.
3. Samoylenko V.V. et al. The study of the modes of Ta-Zr powder mixture non-vacuum electron-beam cladding on the surface of the cp-titanium plates // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 156. – Art. 012024.

ДИОКСИД ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.САНЬКОВА¹, В.С. СЕМЕЙКИНА^{1,2}, Д.С. СЕЛИЩЕВ^{1,2}, Е.В. ПАРХОМЧУК^{1,2}

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Новосибирский государственный университет

E-mail: natalya@catalysis.ru

Полупроводниковые фотокатализаторы применяются при производстве пигментов, антибактериальных покрытий, солнечных батарей, систем обеззараживания воды и воздуха, а также в оптоэлектронике и химическом синтезе. Однако для успешной коммерциализации фотокатализаторов на основе диоксида титана необходимо увеличивать его активность под видимым светом. Для модификации электронной структуры диоксида титана используют различные легирующие агенты: Fe, Cu, Co, Ni, V, Mn, W, Ru, Pt, Au, Mo, N, S, C, F, B и др.

В данной работе рассматривается влияние добавок азота и углерода на фотокаталитические и физико-химические свойства TiO₂. Несмотря на большой объем литературных данных, состояние этих неметаллических центров в решетке полупроводника и механизмы фотоактивации TiO₂ еще не до конца выяснены, а в случае азота – во многом противоречивы. В работе получены легированные неметаллами (C,N) фотокатализаторы на основе диоксида титана с использованием золь-гель метода – гидролизом изопропоксида титана (ИПТ) в присутствии четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), а именно: тетраалкиламмония гидроксида, где алкил = метил (ТМА), этил (ТЭА), пропил (ТПА), бутил (ТБА), и цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ).

Полученные образцы исследовали рентгеновскими методами (РФА, РФЭС, флуоресцентной спектроскопией), низкотемпературной адсорбцией N₂, просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), электронной спектроскопией диффузного отражения (ЭСДО), ИК-Фурье-спектроскопией адсорбированного СО. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по реакции полного газофазного окисления ацетона кислородом воздуха под действием излучения светодиода мощностью 140,1 мВт/см² с максимумом интенсивности при 450 нм.

Фазовый состав образцов представлен анатазом и рутилом, с преобладанием фазы анатаза (60-100%). Площадь поверхности образцов, полученных гидролизом ИПТ в присутствии ЧАО, лежит в диапазоне от 3 до 40 м²/г. Полученные фотокатализаторы представляют собой прозрачные желтые кристаллы, которые состоят из плотно упакованных кристаллитов (Рисунок 1).

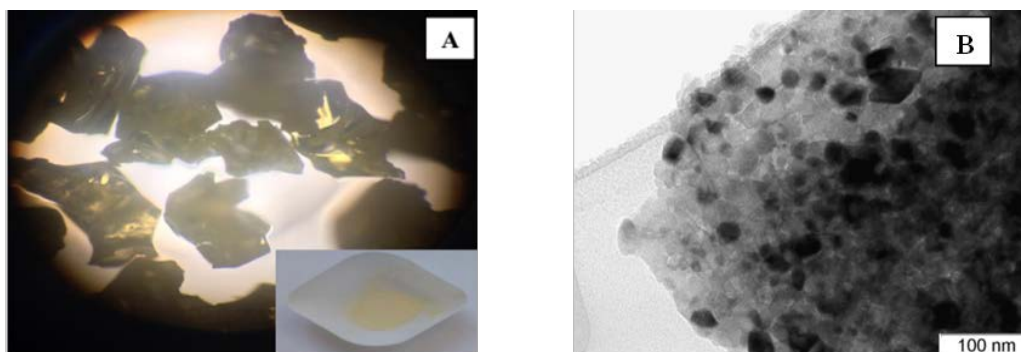


Рисунок 1 – Оптические фотографии образца диоксида титана, полученного в присутствии ТПАОН: (А) – фотография, сделанная через объектив оптического микроскопа, (В) – снимок ПЭМ

Согласно данным ЭСДО, использование ЧАО в качестве гидролизующих агентов при проведении гидролиза ИПТ сдвигает край поглощения TiO_2 . Например, в случае использования ТПАОН основной край поглощения TiO_2 сдвигается в длинноволновую область с 3,2 эВ до 2,8 эВ, и, кроме того, появляется дополнительная полоса поглощения при 2,2 эВ. Сдвиг края поглощения характерен для всех образцов, полученных в присутствии ЧАО, как это показано на рисунке 2.

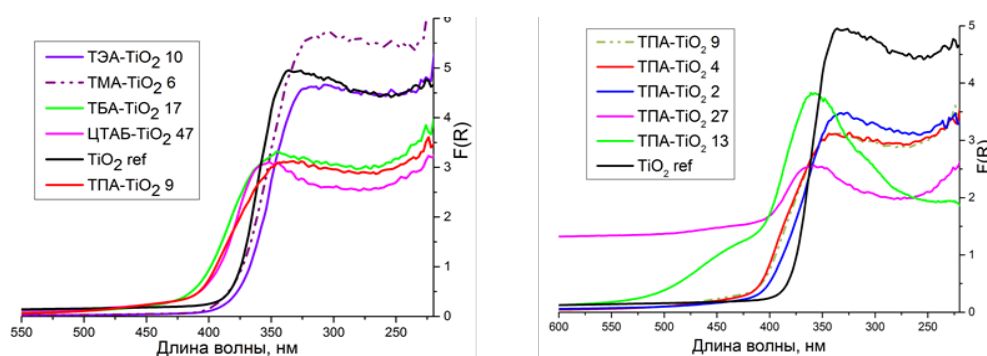


Рисунок 2 – Электронные спектры диффузного отражения, представленные в координатах функции Кубелки – Мунка, для образцов, полученных с использованием ЧАО. Число в маркировке указывает мольное отношение $\text{Ti}/\text{ЧАО}$, $\text{TiO}_2\text{-ref}$ – сравнительный образец, полученный гидролизом ИПТ в чистой воде.

Исследованы оптимальные условия приготовления наиболее активного образца фотокатализатора – концентрации реагентов, длина алкильной цепи ЧАО, параметры старения.

Увеличение фотокаталитической активности более чем в 5 раз относительно коммерческого катализатора KRONOS vlp 7000 наблюдается для TiO_2 , полученного в присутствии ТПАОН (Рисунок 3). Активность катализаторов, полученных аналогичным способом без ЧАО, в 5 раз ниже активности коммерческого образца.

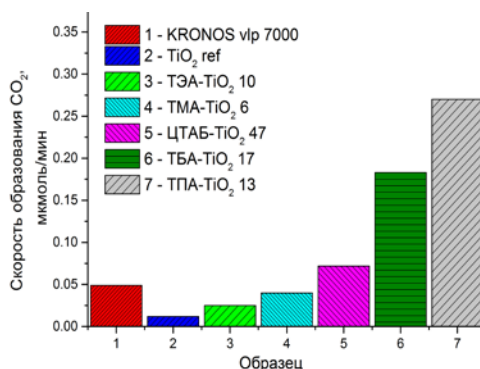


Рисунок 3 – Активность фотокатализаторов, полученных в присутствии ЧАО.

Причина повышения фотокаталитической активности диоксида титана, полученного в присутствии ЧАО, по-видимому, связана с отклонениями от стехиометрического состава диоксида титана, а также с присутствием небольших количеств примесей N и C. Указанные примеси приводят к появлению дополнительных уровней в зонной структуре полупроводника, что ведет к сдвигу края поглощения образцов в видимую область и, как следствие, увеличению фотокаталитической активности под действием видимого света.

МЯГКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ПРОПАНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ α -C:H ПЛЕНОК НА ГЕРМАНИИ (Ge)

А.С. ЗОЛКИН, А.И. СЕМЕРИКОВА

Новосибирский государственный университет

E-mail: zolkinas@gmail.com

Введение. Аморфные углеродные гидрогенизированные (α -C:H) пленки рассматриваются как перспективные покрытия для оптики ИК [1]. Повышение адгезии при сохранении оптических свойств, твердости – важная задача. Связывающий переходной слой между подложкой и пленкой формируется в результате взаимодействия атомов верхнего слоя подложки и осаждаемых частиц. Однако перепады температуры и механические нагрузки вызывают напряжения, часто превосходящие силы, связывающие покрытие с основой. В результате – отслоение покрытия. Возможным решением является усиление связи между основой и осаждаемым материалом за счет имплантации ионов углерода в материал подложки [1-3]. В этом случае толщина переходного слоя существенно увеличивается, сцепление между атомами подложки и атомами покрытия возрастает. Цель работы – исследовать влияние мягкой имплантации ионов пропана на адгезионные, механические и оптические свойства α -C:H пленок на Ge.

Методика синтеза. Камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. В процессе синтеза давление составляло примерно $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Мы использовали ионный источник (ИИ) с азимутальным дрейфом электронов. Энергия ионов менялась от 0,5 до 5 кэВ. В область ионизации подавался пропан (C_3H_8). Для очистки поверхности подложки от адсорбированных атомов и молекул проводилась обработка ионами аргона с энергией 0,5 – 0,6 кэВ в течение 5 мин.

Для выяснения влияния мягкой имплантации на свойства пленки применили три режима напыления. В первом режиме (А) пленки осаждались из ионных пучков с энергией примерно 0,6 кэВ. Во втором режиме (В) пленку синтезировали в два этапа: 1 – адгезионный подслой формировался ионами рабочего газа с энергией примерно 3-5 кэВ. Затем синтез продолжался при энергии пучка 0,6 кэВ. В третьем режиме (С) пленки напылялись из ионных пучков с энергией 3-5 кэВ.