

плоскостных расстояний и размеров стенок пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изменение коэффициента селективности соответствует изменению удерживаемых объемов H_2 и CO , и изменяется от 10 для УМС500 до 14 для УМС600, 7 – УМС700, и до 33 для УМС800.

2. Увеличение температуры получения УМС сопровождается монотонным ростом ширины и уменьшением высоты элементарных текстурных фрагментов, составляющих их матрицу.

3. Увеличения объема пор в элементарных текстурных фрагментах УМС от УМС 500 к УМС 800 происходит монотонно и не коррелирует с быстрым ростом удельных удерживаемых объемов H_2 и CO от УМС700 к УМС800.

4. Быстрое увеличение селективности разделения H_2 и CO в УМС800 в сравнении с УМС700 объясняется изменением электронодонорной и электроноакцепторной способности молекул аренов, составляющих стенки пор в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС.

Авторы благодарят А.В.Волгина, Т.М. Наймушину за участие в подготовке образцов УМС, С.Ю.Лырщикова за обсуждение методики и результатов квантово-химического моделирования аренов, В.М. Пугачёва, В.Г.Додонова за выполнение рентгенодифракционного анализа образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда содействия развитию малых

форм предприятий в научно-технической сфере по программе "УМНИК", проект № 7961.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoeckli, F., Daguerre E., Gulliot A. (1999). Carbon, 37, [12], p.2075.
2. Stoeckli, F. and Centeno, T.A.. Carbon, 43, (2005), 1184-1190.
3. Junpirom, S., Do, D.D., Tangsathitkulchai, C. and Tangsathitkulchai, M. Carbon, 43, (2005), 1936-1943.
4. Blayden H.E., Gibson J., Riley H.L. An X-ray study of the structure of coals, cokes and chars. In the proc. of the conf. on the "Ultra-fine Structure of Coals & Cokes. June 24th – 25, 1943. The Royal Institution, London. Pp. 176 – 232.
5. Brown J. K., Hirsch P. B. Nature, v. 175 (1955), p.229.
6. Blumenfeld, L.A., Voevodsky, V.V. and Semenov, A.G. (1962). Applications of electron spin resonance in chemistry, SB RAS., Novosibirsk (in Russian). 240 pp.
7. Huttepain, M. and Oberlin, A. Carbon, 28, (1990), 103-111.
8. Pat. № 4,734,394 / Process for producing molecular sieve carbon / Kosaka. - March 29, 1988.
9. Бервено А.В., Бервено В.П., Лырщиков С.Ю., Когодеев С.Е. Зависимость селективности восстановленного и окисленного молекулярно ситового углеродного волокна от температуры активации // Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 10-12 октября 2007.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТАЛЛИЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЗИДА ТАЛЛИЯ

Л.И. Шурыгина, Л.Н. Бугерко, Т.Ю. Кожухова

Методами масс-спектрометрии, спектроскопии и электронной микроскопии определены топография и кинетика накопления продуктов фотолиза $TlN_3(A)$. Оценены эффективные константы скорости фотолиза азидов таллия. В результате измерений фото-ЭДС, фототока, контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик установлено, что при фотолизе азидов таллия формируются наноразмерные системы $TlN_3(A)$ – TI. Предложена модель фотолиза $TlN_3(A)$, включающая стадии генерации, рекомбинации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле, образования конечных продуктов фотолиза.

ВВЕДЕНИЕ

Выделяющиеся при фотохимическом разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства неорганических азидов [1-12]. Систематические исследования автокаталитического и сенсibiliзирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз неорганических азидов [8-12], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств искусственно сформированных систем «азид – металл» [13-20, 22, 23] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения.

В настоящем сообщении представлены результаты работы, направленной на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза до, в процессе и после предварительного разложения образцов азида таллия, идентификацию продуктов фотолиза $TlN_3(A)$, выяснение энергетической структуры контакта азид таллия – продукт фотолиза и причин, вызывающих продуктом разложения изменение фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азид таллия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид таллия марки А ($TlN_3(A)$) [9, 10, 18] синтезировали методом двухструйной кристаллизации: в 0,2 н водный раствор нитрата таллия (квалификации х.ч.) по каплям приливали 0,2 н водный раствор дважды перекристаллизованного технического азид натрия (скорость сливания 2 капли в секунду, $\tau_{\text{синтеза}} = 30$ минут, $T = 293$ К, $pH = 3$). Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $TlN_3(A)$ массой 150 мг при давлении $1 \cdot 10^3$ кг·см⁻², либо путем тщательного диспергирования в 98 % этиловом спирте навесок $TlN_3(A)$ массой 150 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе в темноте при $T = 293$ К [9, 10, 18]. Измерения скорости фотолиза (V_{ϕ}), фототока (i_{ϕ}) и фото-ЭДС (U_{ϕ}) образцов проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_{ϕ} использовали

лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [19]. Измерения i_{ϕ} и U_{ϕ} проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [20]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении $P \sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [21], при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение $8^{\circ}d$ [22]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом таллия, таллием и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [23]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азид таллия изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза и фототока азид таллия разных методов синтеза в зависимости от интенсивности ($I = 1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{16}$ квант·см⁻²·с⁻¹) и спектрального состава (350-1000 нм) падающего света было установлено, что азид таллия независимо от метода его приготовления проявляет общие кинетические закономерности. При облучении образцов светом $\lambda = 365$ нм в области интенсивного освещения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹) при $T = 293$ К на кинетических кривых V_{ϕ} можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения (IV) и спадания (V) (рисунок 1, кривая 1).

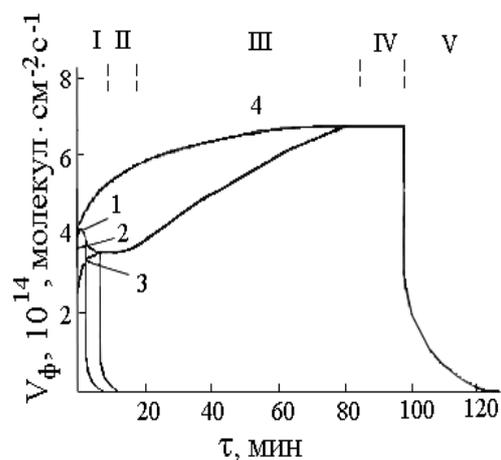


Рисунок 1. Кинетические кривые V_{ϕ} $TlN_3(A)$ при $\lambda = 365$ нм и $I = 3,17 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ до

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТАЛЛИЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЗИДА ТАЛЛИЯ

(1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и участках кривых V_{ϕ}

Время реализации разных участков кинетических кривых V_{ϕ} , а также значения V_{ϕ} зависят от интенсивности падающего света. Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_{ϕ} , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. На рисунке 2 (кривая 1) приведены спектральные распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} , построенные по стационарным значениям V_{ϕ} и i_{ϕ} . Видно, что длинноволновый край V_{ϕ} и i_{ϕ} $TiN_3(A)$ находится при $\lambda < 450$ нм.

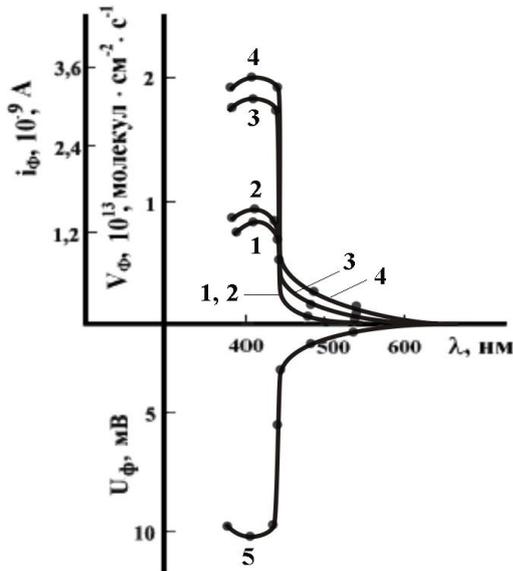


Рисунок 2. Спектральное распределение V_{ϕ} (1, 3), i_{ϕ} (2, 4) и U_{ϕ} (5) до (1, 2) и после облучения TiN_3 (3, 4, 5) светом $\lambda = 365$ нм и $I = 1,0 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азид таллия (прогрев в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Па в интервале температур 340-420 К, облучение светом, «старение» образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок 1) на кинетических кривых V_{ϕ} . Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению V_{ϕ} на II, III, IV участках кинетических кривых V_{ϕ} (рисунок 1, кривые 2, 3) и кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} . Предварительное экспонирование образцов в течение 100 мин. приводит к монотонному увеличению V_{ϕ} до постоянных значений (рисунок 1, кривая 4). При этом наряду с увеличением V_{ϕ} и i_{ϕ} в собственной области поглощения $TiN_3(A)$ на кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} ,

появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 620 нм (рисунок 2, кривая 2).

Для обнаружения частиц металла в диэлектриках авторы [27] предложили сопоставить экспериментально наблюдаемую зависимость фототока от частоты излучения с током фотоэмиссии на границе раздела «металл – диэлектрик». Ток фотоэмиссии на границе $TiN_3(A) - Ti$, вызываемый монохроматическим светом частоты $\omega > \omega_0$, где ω_0 - красная граница фотоэффекта, рассчитывали по [27]:

$$I = A(\omega - \omega_0)^2 f(\gamma),$$

$$f(\gamma) = \int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1 - \exp[-(\gamma x)^{-2}]} = \begin{cases} 1 + 8\gamma \exp(-\gamma^{-2}) + \dots, \gamma \ll 1, \\ \frac{8}{15} \gamma^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} + \frac{2}{9} \gamma^{-\frac{1}{2}} + \dots, \gamma \gg 1. \end{cases}$$

где A – константа, определяемая свойствами металла и границы раздела; x – переменная интегрирования; $\gamma = h(\omega - \omega_0) / E_A$ – характеристический параметр; h – постоянная Планка; $E_A = 33,5 \times \epsilon^{-2} \times m / m_0$ – характеристическая энергия; m_0 – масса электрона, m – эффективная масса; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Установлено, что расчетные значения тока фотоэмиссии на границе $TiN_3(A) - Ti$ и экспериментально наблюдаемые значения фототока практически совпадают. Значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного таллия [23] (таблица).

Таблица

Контактная разность потенциалов между азидом таллия, таллием и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В				
	Давление, Па				
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ *	$1 \cdot 10^{-5}$ **	$1 \cdot 10^{-5}$ ***
$TiN_3(A)$	+0,70	+0,50	+0,10	+1,10	+1,00
Ti	+1,00	+1,08	+1,08		

* После предварительной тепловой обработки при $T = 350$ К в течение 90 мин.

** После предварительного фотолиза при ($\lambda = 365$ нм, $I = 1(10^{14}$ квант(см²·с⁻¹).

*** После предварительного термолиза при $T = 550$ К в течение 180 мин.

При изучении топографии твердофазного продукта фотолиза азид таллия установлено, что при интенсивностях $I = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения образцов ($\lambda = 365$ нм), соответст-

вующих достижению участков I и II кинетической кривой V_ϕ , на кривых распределения частиц по размерам можно выделить максимумы, свидетельствующие о преимущественном формировании частиц размером 40-60 Å и 100-120 Å сферической формы, а при интенсивностях $I = 1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ формируются частицы размером 100-120 Å. Установлено, что число частиц на поверхности экспонированного при $\lambda = 365$ нм и $I = 3,17 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (участок I кинетической кривой V_ϕ) $TiN_3(A)$ составляет $\approx 10^{11} - 10^{12}$ см⁻². При увеличении времени облучения азид таллия до участка III частицы фотолитического таллия достигают размера 0,1-1,2 мкм и приобретают огранку. При больших временах освещения, соответствующих временам достижения участка IV, поверхность образцов практически полностью покрывается фотолитическим металлом. При незначительных степенях фоторазложения $TiN_3(A)$ [10], когда перекрытием частиц фотолитического таллия можно пренебречь, а концентрацию потенциальных центров роста (T_{II}^+) считать постоянной, оценили удельную скорость формирования ядер ($W_{уд} = 5,2 \cdot 10^{-11}$ моль⁻¹·с⁻¹·см²) и концентрацию потенциальных центров образования частиц таллия ($z_0 = 1,36 \cdot 10^{11}$ см⁻²) [24]. Видно, что концентрация потенциальных центров образования частиц таллия удовлетворительно совпадает с числом частиц, установленным по данным электронной микроскопии.

Полученные в настоящей работе и ранее [10, 15, 18, 23] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $TiN_3(A)$ в условиях высокого вакуума являются металлический таллий и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза $TiN_3(A)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на кинетических кривых и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ обусловлены образованием частиц таллия. Для выяснения механизма влияния таллия на фотолиз $TiN_3(A)$ были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), U_ϕ систем $TiN_3(A) - Ti$ (продукт фотолиза) и КРП.

Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП (таблица) было установлено, что в области контакта $TiN_3(A) - Ti$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запиорный электрический слой, контакт $TiN_3(A) - Ti$ проявляет выпрямляющие свойства.

Полярность U_ϕ (рисунок 2), оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует

положительному знаку со стороны азид таллия, а кривые спектрального распределения U_ϕ , V_ϕ , i_ϕ коррелируют друг с другом. Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза $TiN_3(A)$ микрогетерогенных систем $TiN_3(A) - Ti$, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых обеспечивают увеличение V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения азид таллия (рисунок 1, 2), а также появление новой длинноволновой области фоточувствительности (рисунок 2). На рисунке 3 приведена диаграмма энергетических зон контакта $TiN_3(A) - Ti$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ , а также результаты измерений внешнего фотоэффекта. При воздействии света из области собственного поглощения азид таллия имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде таллия (рисунок 3, переход 1) $N_3^- \rightarrow N_3^0 + e$.

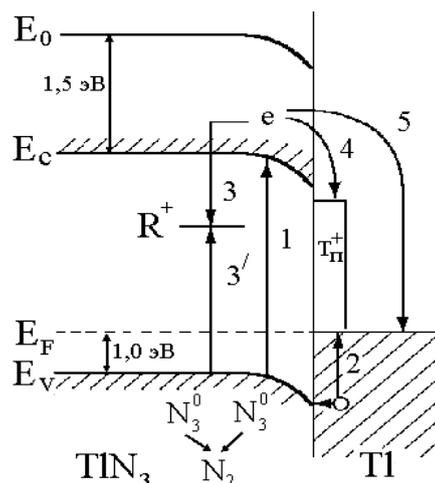
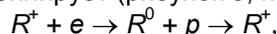


Рисунок 3. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $TiN_3(A) - Ti$, E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R – центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_ϕ (при $\tau = 60$ с), составляет $2,7 \cdot 10^{-3}$, часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рисунок 3, переходы 3)



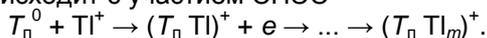
где R^+ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид таллия и фотолитического таллия и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [19], с переходом

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТАЛЛИЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЗИДА ТАЛЛИЯ

неравновесных электронов из зоны проводимости азид таллия на уровни СПЭС (T_n^+) или непосредственно в металл (Tl^+) (рисунок 3, переходы 4, 5) $T_n^+ + e \rightarrow T_n^0$, $Tl^+ + e \rightarrow Tl^0$. Концентрация дырок в области пространственного заряда азид таллия по сравнению с концентрацией их в необлученном азиде будет возрастать. Возрастание концентрации дырок в области пространственного заряда азид таллия приводит к соответствующему увеличению i_f и V_f по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:

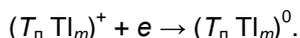
$p + V_k^- \rightarrow V_k^0 + p \rightarrow V_k^+ \rightarrow 3N_2 + 2V_a^+ + V_k^-$,
где V_a^+ и V_k^- – анионная и катионная вакансии.

При фотолизе азид таллия одновременно с выделением азота образуется и фотолитический таллий. Формирование частиц фотолитического таллия, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС

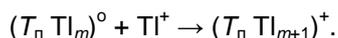


Наблюдаемое уменьшение V_f на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического таллия формируются микрорегерогенные системы азид таллия – таллий (продукт фотолиза).

Генерированные в области пространственного заряда азид таллия пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид таллия и фотолитического таллия, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $TlN_3(A)$ в металл (рис. 3, переход 5)



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического таллия в валентную зону азид таллия (рисунок 3, переход 2). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_f (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межзельных ионов таллия к растущим частицам



При этом формируется U_f положительного знака со стороны азид таллия, которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц. При воздействии на системы $TlN_3(A) - Tl$ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из металла в валентную зону азид таллия (рисунок 3, переход 2), что приводит к появлению U_f , V_f и i_f у предварительно

фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим таллием фоточувствительности азид таллия в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется U_f положительного знака со стороны азид таллия, энергетическое положение длинноволнового порога U_f , V_f и i_f для систем $TlN_3(A) - Tl$ удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из таллия в валентную зону азид таллия (рисунок 3, переход 2).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического таллия рассчитали время, в течение которого подвижный ион Tl^+ диффундирует к нейтральному центру $(T_n Tl_m)^0$. Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [25]:

$$\tau_n = e^2 (\sigma a k_b T)^{-1},$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки $TlN_3(A)$ ($a(TlN_3(A)) = 6,23 \cdot 10^{-8}$ см), $T = 293$ К, k_b – постоянная Больцмана.

Расчетное значение $\tau_n = 66$ с, константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{\text{II}} = 1/\tau_n \approx 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Совпадение констант скорости фотолиза с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $TlN_3(A)$ является диффузия межзельных катионов таллия к нейтральному центру $(T_n Tl_m)^0$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. - М.: Мир. 1969. - 263 с.
2. Савельев Г. Г., Гаврищенко Ю. В., Захаров Ю. А. // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 71. № 7. С. 2.
3. Deb S. K. // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 3187.
4. Evans B. L., Yoffe A. D. // Proc. Roy. Soc. 1959. V. 250. P. 364.
5. Verneker V. R. P., Forsylyg A. C. // J. Phys. Chem. 1967. V. 72. № 12. P. 3736.
6. Jacobs R. W. M., Tompkins F. C., Verneker V. R. P. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1113.
7. Verneker V. R. P. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1733.
8. Суровой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 44.
9. Суровой Э. П., Захаров Ю. А., Бугерко и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387.

10. Суrowой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 24.
11. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.
12. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362.
13. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124.
14. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20.
15. Власов А. П., Суrowой Э. П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465.
16. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927.
17. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308.
18. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15.
19. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н. // Хим. физи-
ка. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
20. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Захаров Ю. А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
21. Турова А. И., Адушев Г. П., Суrowой Э. П. и др. А.с. 1325332 СССР. // Б.И. 1987. № 27.
22. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17.
23. Суrowой Э. П., Титов И. В., Бугерко Л. Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15.
24. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. - М.: Наука. 1980. - 264 с.
25. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. - М.: Наука. 1972. - 399 с.
26. Evans B.L., Joffe A.D., Grey P. // Chem. Rev. 1959. V. 59. № 4. P. 519.
27. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. - М.: Наука. 1973. - 256 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ AgI ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев, У.В. Шараева, А.А. Владимиров

В работе исследовано влияния температуры кристаллизации и концентрации галогенид ионов на размер получаемых наночастиц AgI, образованных в вводно-желатиновом растворе, в процессе реакции растворов их солей. Изучено влияние положения экситонного пика оптического поглощения на размер образующихся частиц иодида серебра. Показано, что увеличение размера наночастиц приводит к постепенному сдвигу пика в длинноволновую область. Установлено, что для частиц с размером свыше 150 нм характерен экситонный пик объемных кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Получение частиц в нанокристаллическом состоянии различных химических соединений и изучение физико-химических свойств, одна из основных задач современного материаловедения. Для этих целей в последнее время применяют способы получения в коллоидных системах, например химическое осаждение из водных растворов, обратные микроэмульсионные системы [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению влияния основных параметров кристаллизации на размер и оптические свойства полу-

чаемых частиц AgI из водных растворов. Среди галогенидов серебра AgI единственное полиморфное соединение. При осаждении из растворов в избытке ионов Ag⁺ получают, преимущественно кристаллы, с графцентрированной кубической решеткой, а в избытке ионов I⁻, преимущественно, с гексагональной решеткой. Кроме того, ряд экспериментальных данных свидетельствует, что существование той или иной решетки связано с наличием структурных фазовых переходов для малых частиц [3]. Так, в зависимости от размера частицы AgI имеют разную (гексагональную при r < 20 нм и кубическую при r > 30 нм) структуру.