

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 $r < 20$ nm и кубическую при $r > 30$ nm) структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанокристаллические частицы AgI получали, вводя в реактор, содержащий водно-желатиновый раствор, эквимольные растворы реагентов AgNO_3 и KI при помощи перистальтического насоса. Постоянное перемешивание с помощью мешалки с насадкой типа «белые колесо», создает условия для максимально быстрого и однородного распределения поступающих реагентов в объем реактора. Температуру кристаллизации и значение pI реакционной смеси поддерживали в пределах заданной экспериментальной величины.

Размер частиц, определяли спектрально-турбидиметрическим методом, снимая зависимость оптической плотности от длины волны относительно водно-желатинового раствора с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 в кюветах $L=1$ см в диапазоне длин волн 450–700 нм. Возможность использования подобного метода связано с рассеянием света при прохождении его через коллоидный раствор, содержащий малые не поглощающие свет частицы. Спектры оптического поглощения нанокристаллических частиц AgI регистрировались в области собственного поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Размер образующихся нанокристаллических частиц AgI в ходе кристаллизации суще-

ственно зависит от температуры и концентрации ионов I^- (pI) в реакционной среде. Зависимость связана с влиянием этих параметров на стадию зародышеобразования и последующий рост частиц AgI. Так в избытке ионов I^- в ходе кристаллизации возникает большая концентрация зародышей AgI, что обусловлено большой скоростью их нейтрализации, поступающими в систему ионами Ag^+ . При повышении температуры происходит увеличение произведения растворимости образующихся зародышей AgI. На рисунке 1. представлена зависимость размера частиц AgI от концентрации ионов I^- при различной температуре.

Из рисунка 1 видно, что при температуре кристаллизации $T=60^\circ\text{C}$ (кривая 3) получаемые частицы AgI имеют достаточно широкий разброс размера от 45 нм до 150 нм., в зависимости от концентрации иодид ионов (pI). В случае избыточной концентрации ионов I^- ($\text{pI}=1$) и $T=60^\circ\text{C}$ (кривая 3) происходит растворение части образованных зародышей AgI и укрупнение оставшихся за счет растворенного вещества. При $T=40^\circ\text{C}$ (кривая 1) образованные зародыши AgI имеют минимальное произведение растворимости и соответственно при данной температуре получают нанокристаллические частицы наименьшего размера. Влияние избытка иодид ионов в данном случае на размер связано с агрегацией образованных частиц AgI из-за их большой концентрации.

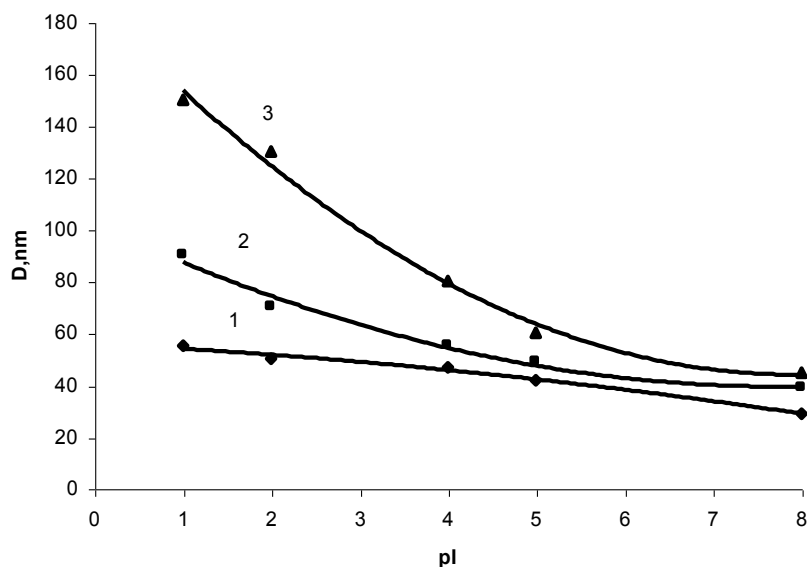


Рисунок 1. Зависимость размера частиц AgI от pI при различной температуре: 1 - 40°C , 2 - 50°C , 3 - 60°C

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ AgI ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Влияние размера наночастиц на спектры поглощения обнаружены для многих типов полупроводниковых кристаллов и связано с существованием размерного эффекта [4]. Оптическое возбуждение кристалла приводит к образованию слабосвязанной электрон-дырочной пары и появлению экситонного пи-

ка поглощения. Для полупроводниковых частиц AgI характерен экситонный пик в области 420 нм, положение которого зависит от размера частицы [3]. На рисунке 2 приведена зависимость максимума собственного поглощения от размера нанокристаллических частиц AgI.

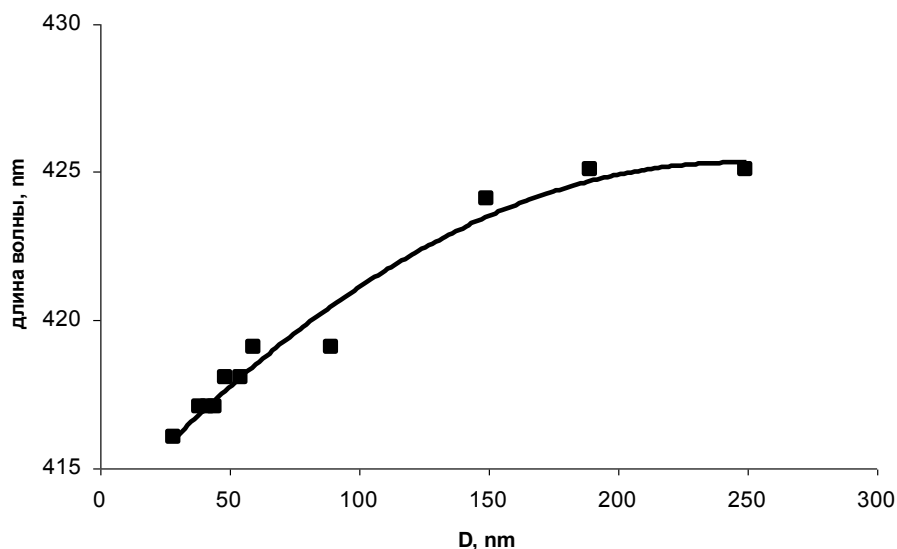


Рисунок 2. Зависимость максимума собственного поглощения ($\lambda_{\max}$) от размера нанокристаллических частиц AgI

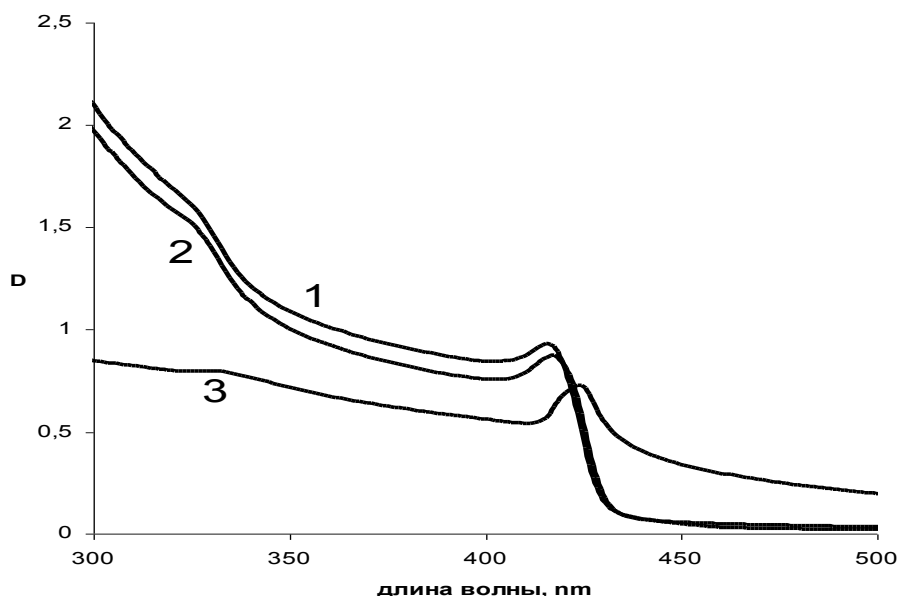


Рисунок 3. Положение максимума собственного поглощения для кристаллических частиц AgI различного размера: 1-30 нм, 2-60 нм, 3-150 нм

Из рисунка 2 следует, что увеличение размера наночастиц приводит к постепенному сдвигу этого пика в длинноволновую область (рисунк 3). Для частиц с размером свыше 150 нм свойственен экситонный пик (425 нм) объемных кристаллов.

Также в работе исследовалось влияние концентрации желатины на размер образующихся нанокристаллических частиц AgI. Были выбраны параметры кристаллизации, при которых получаемые частицы имели минимальный размер ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pl=8$). Одна из ос-

новных функций защитного коллоида предотвращать агрегацию частиц в процессе кристаллизации и стабилизировать их размер в процессе хранения. На рисунке 4. изображен график зависимости концентрации желатины от размера образующихся нанокристаллических частиц AgI.

Из рисунка 4. следует, что уменьшения или увеличение концентрации желатины от оптимального значения ($C_{\text{отн}}=3\%$) приводит к

росту среднего размера образующихся частиц AgI. Данная зависимость в случае уменьшения концентрации связана с активной агрегацией частиц в процессе кристаллизации. Увеличение концентрации защитного коллоида приводит к торможению скорости зародышеобразования и соответственно к росту среднего размера получаемых нанокристаллических частиц AgI.

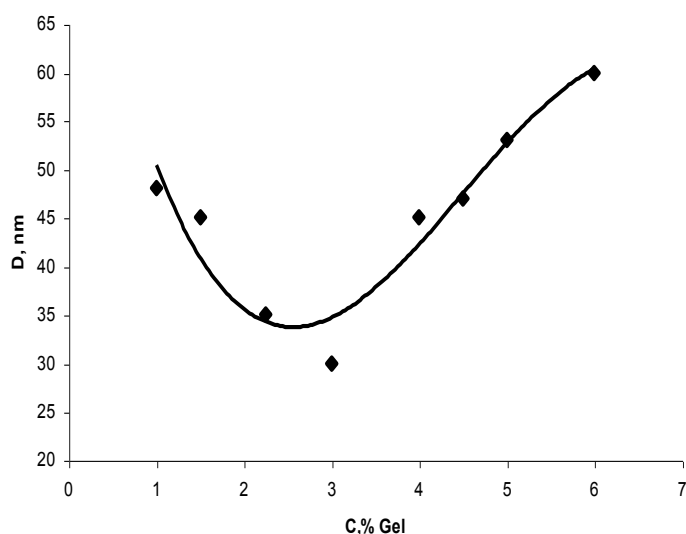


Рисунок 4. Влияние концентрации желатины на размер образующихся нанокристаллических частиц AgI

Таким образом, в работе показана возможность получения нанокристаллических AgI из водных растворов их солей в присутствии желатины как защитного коллоида. Установлены значения основных параметров кристаллизации для получения наночастиц AgI. Показана зависимость оптического поглощения от размера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов. // Журнал структурной химии 2004. Т. 45. №3. С. 156-162.
2. Иванова Н. И., Руделев Д. С., Сумм Б. Д. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах. // Вестник Московского Университета, Сер. 2. химия. 2001. т. 42. № 6 С. 405-407.
3. Berry C.R. Structure and optical adsorption of AgI microcrystals // Phys. Rev., 1967, v. 161, 3, p. 848-851.
4. Mittelman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J., Colvin V.L. Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1994. 49. P. 14435-14447.