

Рисунок 5. АСМ-изображение частиц Pd, сканированных в режиме фазового контраста

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность применения атомно-силовой микроскопии в исследовании наночастиц. Тем не менее, для получения достоверных данных необходимо учитывать ряд фактов влияющих на определение размера и формы получаемых частиц. К таким фактам относится возможность взаимодействия кантилевера с исследуемой частицей, в результате которого, незакрепленные на подложке частицы смешаются, что приводит к искажению получаемого изображения и, соответственно, к неточности в определении размера и формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакштейн М.С., Аратов Н.В., Зосимов В.В. // Молекул. Технологии. 2007. Т.1 С 1-14.

2. Kidambi S., Bruening M-L. // Chem. Mater., 2005, 17 (2), P 301–307.

3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. - Нижний Новгород. 2004 г. – 114 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ Agl И Cul

Т.А. Ларичев, Д.В. Дягилев, Е.В. Просвиркина, Е.Н. Харченко, Ю.П. Сахарчук

Работа посвящена получению частиц Agl и Cul из водных растворов в присутствии защитного коллоида. Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура получаемых частиц. Показано влияние защитного коллоида на размер частиц и их оптические свойства. Увеличение размера частиц Agl приводит к постепенному сдвигу пика в длинноволновую область, вплоть до пика характерного для объемных кристаллов Agl, при размере свыше 150 нм.

Ключевые слова: иодид серебра, иодид меди, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время повышенный интерес к полупроводниковым частицам обусловлен новыми необычными свойствами, связанными с определяющей ролью поверхности и эффектами размерных ограничений. Так, частицы иодида меди (I) имеют гидрофобные свойства и находят применение не только в качестве традиционных катализаторов в органическом синтезе, но и при создании суперионных проводников. Среди галогенидов серебра Agl единственное полиморфное соединение, в избытке ионов Ag⁺ получаются, преимущественно кристаллы, с гранецентрированной кубической решеткой, а в избытке ионов Г, преимущественно, с гексагональной решеткой. Некоторые исследователи связывают существование той или иной решетки с наличием структурных фазовых переходов для малых частиц [1]. Так, в зависимости от размера частицы Agl имеют разную (гексагональную при r<20 nm и кубическую при r>30 nm) структуру.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010

Настоящая работа посвящена проблемам получения частиц Agl и Cul из их солей в водных растворах и определение их кристаллической структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические частицы Agl получали, вводя в реактор, содержащий водножелатиновый раствор, эквимолярные растворы реагентов AgNO₃ и Kl при помощи перистальтического насоса. Постоянное перемешивание с помощью мешалки с насадкой типа «беличье колесо», создает условия для максимально быстрого и однородного распределения поступающих реагентов в объем реактора. Температуру кристаллизации и значение pl реакционной смеси поддерживали в пределах заданной экспериментальной величины.

Микрочастицы Cul получали следующим образом: к 1М раствору сульфата меди добавляли 0.3М раствор иодида калия. Полученный осадок промывали водой и раствором Na₂SO₄, выдерживали в сушильном шкафу при T=45°C в течение 4 часов. Для исследования влияния стабилизатора на дисперсионные характеристики микрочастиц иодида меди, на первом этапе синтеза к раствору сульфата меди добавляли водный раствор стабилизатора требуемой концентрации, и затем раствор иодида калия. Последующие стадии синтеза аналогичны методике, описанной выше. В ходе эксперимента использовали водные растворы следующих стабилизаторов: поливиниловый спирт (ПВС), олеиновая кислота, инертная желатина и поливинилпирролидон (ПВП).

Полученные частицы исследовали следующими методами:

рентгеновским малоугловым рассеянием на установке КРМ-1 в медном излучении (Cu K_α, Ni-фильтр) подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.03 ° до 2 ° (по 2 θ). Число импульсов, накапливаемых в каждой точке, не менее 4 \cdot 10³, что соответствует относительной погрешности не более 1.6 %. Полученные кривые малоуглового рассеяния сглаживались и пересчитывались на точечную коллимацию согласно [2, 3];

рентгеновским дифракционным рассеянием на установке ДР-02 «РАДИАН». Дифракционные спектры порошковых образцов измерялись в геометрии Брэгга-Брентано. Рентгеновская трубка БСВ25 с медным анодом. Напряжение на аноде составляло 30 кВ. Анодный ток рентгеновской трубки равнялся 10 мА. Длина волны рентгеновского излучения составляет величину: λ=1.541874 [Å];

спектрально-турбидиметрическим методом, снимая зависимость оптической плотности от длины волны относительно водножелатинового раствора с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 в кюветах L=1 см в диапазоне длин волн 350–700 нм. Возможность использования подобного метода связанно с рассеянием света при прохождении его через коллоидный раствор, содержащий малые непоглощающие свет частицы. Спектры оптического поглощения нанокристаллических частиц AgI регистрировались в области собственного поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используя различные методы определения размера частиц (светорассеяние, рентгеновское малоугловое рассеяние, электронная микроскопия) нами было показано, что размер образующихся нанокристалических частиц AgI в ходе кристаллизации существенно зависит от температуры и концентрации ионов I⁻ (pl) в реакционной среде [4]. Зависимость связанна с влиянием этих параметров на стадию зародышеобразования и последующия рост частиц AgI. Методом МУР было обнаружено наличие характерных размерных групп частиц, подтверждающих механизм агрегационного роста частиц (рис. 1).





Из рентгенограммы, представленной на рис. 2 видно, полученные частицы имеют кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку.



Рисунок 2. Рентгенограмма частиц Agl (средний размер 42 нм)

Влияние размера наночастиц на спектры поглощения обнаружены для многих типов полупроводниковых кристаллов и связанно с существованием размерного эффекта [5]. Оптическое возбуждение кристалла приводит к образованию слабосвязанной электрондырочной пары и появлению экситонного пика поглощения. Для полупроводниковых частиц Agl характерен экситонный пик в области 420 nm, положение которого зависит от размера частицы [1]. На рис. 3 приведена зависимость максимума собственного поглощения от размера нанокристаллических частиц Agl.





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

Для Cul методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные частицы имеют гранецентрированную кубическую структуру, и все пики хорошо соответствуют стандартной ГЦК структуре иодида меди (рис. 4). Было показано, что использование в ходе синтеза модификатора роста, анилина, не влияет положение максимумов на рентгенограмме.



Рисунок 4. Рентгенограмма микрочастиц Cul

Известно, что частицы иодида меди, полученные без использования стабилизатора, склонны к агрегации. Экспериментально было установлено, что, из ряда вышеуказанных стабилизаторов, низкомолекулярный ПВП предотвращает этот процесс. При использовании низкомолекулярного ПВП агрегации не наблюдается, а его применение позволяет получить дисперсию частиц Cul, со средним размером частиц 0,1 мкм. На рисунке 5 представлена зависимость оптической плотности от длины волны. Можно отметить, что при λ=410 нм (кривая1 и 2) наблюдается пик поглощения. Для микрочастиц Cul, полученных в присутствии анилина не наблюдается пика поглощения (кривая 3), в отличие от спектра поглощения частиц, полученных без модификатора роста. Возможно, это связано с изменением морфологии полученных частиц. Можно отметить, что с увеличением длины волны оптическая плотность возрастает, а не уменьшается, как у микрочастиц без модификатора роста. По данным электронной микроскопии средний размер, исследуемых частиц этих дисперсий составляет 20 мкм и 0,1 мкм (в присутствии ПВП).





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность получения нанокристаллических Agl из водных растворов их солей в присутствии желатины как защитного коллоида. Определена кристаллическая структура частиц. Показана зависимость оптического поглощения от размера. Для частиц Cul выявлено, что синтез с использованием ПВП позволяет получить частицы значительно меньшего размера (0,1 мкм), чем в его отсутствии (20 мкм). Обнаружено, что присутствие ПВП не влияет на положение максимума в спектре поглощения (λ =410 нм) микрочастиц Cul.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry C.R. // Phys. Rev., 1967, v. 161, 3, p. 848-851.

2. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: «Наука» – 1986.

3. Ю.А. Рольбин, Д.И. Свергун, Б.М. Щедрин // Кристаллография, 1980. – Т.25. – В.2. – С. 231.

4. Д. В. Дягилев, Ф. В. Титов, А. А. Владимиров, К. А. Бодак // Ползуновский вестник №3. 2009. с.150-152.

5. Mittelman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J., Colvin V.L. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1994. 49. P. 14435-14447.