

На правах рукописи



МОРОЗОВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ
МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr**

Специальность 01.04.07

«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул 2010

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики ГОУ ВПО
«Кемеровский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Колесников Л. В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Плотников В. А.;
доктор физико-математических наук
Афанасьев Н. И.

Ведущая организация: Воронежский государственный
университет

Защита состоится 27.04.2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом универси-
тете по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат физико-математических наук



Романенко В. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В ближайшее десятилетие одно из основных направлений фундаментальных и прикладных исследований будет связано с разработкой методов создания наноразмерных систем, изучением их свойств и поиском областей применения сверхминиатюрных устройств на их основе. Физические свойства ультрадисперсных частиц открывают исключительные по своему значению перспективы применения этих сред. Известные практические приложения дисперсных сред основаны на специфике их свойств, существенно отличающихся от характеристик тех же материалов в моно- или поликристаллическом, а также аморфном состояниях. Благодаря ряду особенностей, связанных с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для “массивных” металлов. Поэтому системы с пониженной размерностью начинают находить и находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, в химии они используются в качестве катализаторов и как основа для получения нанокомпозитов, в физике – для записи информации, преобразования и отражения излучений различной энергии.

Успехи в научных исследованиях и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от методов их получения и исследования. Подобные наноструктуры обычно получают на поверхности различных материалов, поэтому свойства наночастиц и наноструктур на их основе во многом зависят от свойств поверхности материалов подложки.

В связи с этим, в последние годы большой интерес вызывают исследования, посвященные разработке различных методов получения наноматериалов и изучению их свойств на различных подложках. В последнее время обращено внимание на важность создания экспериментальных методов, позволяющих в регламентных условиях получать отдельные наночастицы, их комплексы и исследовать их физико-химические свойства. Полученные к настоящему времени результаты свидетельствуют о необходимости разработки узкоспециализированных методов для получения и исследования определенной группы материалов в дисперсном состоянии. Одним из способов получения наночастиц металлов и наносистем на их основе является разложение нестабильных солей под действием внешних воздействий. В этом отношении весьма удобными объектами для исследований являются микрокристаллы (МК) галогенидов серебра. Свойства этих МК хорошо изучены и разработаны методы управления состоянием поверхности, в том числе, регулирование концентрации активных центров концентрирования серебра на поверхности.

Несмотря на достаточно высокий уровень исследований свойств МК на основе галогенида серебра и достижений технологий в управлении этими свойствами, в настоящее время остается ряд принципиальных нерешенных

вопросов, имеющих общее значение для физико-химии поверхности материалов в конденсированном состоянии. Особый интерес представляет проблема активной поверхности, которая является определяющим фактором во многих явлениях и процессах, таких как адсорбция, зародышеобразование и рост новой фазы. основополагающими вопросами проблемы активной поверхности твердых тел является установление природы и концентрации активных центров на поверхности, роль основной бездефектной поверхности, связь свойств локальных активных центров с макроскопическими свойствами твердых тел. Перечисленные характеристики непосредственно влияют как на свойства самих наночастиц металла, полученных на поверхности, так и на свойства наноструктур на их основе.

Таким образом, для исследования процессов получения наночастиц серебра на поверхности кристаллов бромида серебра необходимо использовать экспериментальные методики, которые позволяли бы в регламентных условиях синтезировать микрокристаллы бромида серебра, инициировать реакции их разложения и исследовать продукты распада. Для исследования свойств наночастиц серебра в работе использовался метод электронной микроскопии (ЭМ), который, в совокупности с методами модификации свойств поверхности исследуемых систем, обеспечивает визуализацию объектов исследования на нанометровом уровне с возможностью одновременного получения информации в прямом и обратном пространстве. В настоящее время метод ЭМ является первичным в цепочке научного сопровождения технологии получения наноматериалов и наноструктур.

Цель работы:

Провести исследование свойств поверхности микрокристаллов галогенидов серебра, закономерностей формирования серебряных центров на поверхности микрокристаллов в зависимости от способов их получения и обработки, до и после освещения и восстановления, в процессе вакуумного напыления, а также после хранения МК.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Провести исследования наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов бромида серебра в зависимости от условий синтеза микрокристаллов и модификации их свойств.
2. Предложить модель зародышеобразования наночастиц на реальной поверхности микрокристаллов, позволяющую из анализа экспериментальных данных выделить условия образования наночастиц на дефектах и идеальной поверхности.
3. Исследовать особенности формирования наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr на основе анализа изменения поверхностной концентрации наночастиц, их структуры, распределений по размерам и по поверхности МК.

Научная новизна

1. Использован комплексный метод получения и исследования процессов формирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr, включающий синтез МК, методы и аппаратуру для обработки МК при изменении ионного равновесия, освещения, восстановления МК, хранения, подготовку образцов и исследование в электронном микроскопе.
2. Разработана методика для исследования закономерностей формирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr, позволяющая выделять условия зародышеобразования на дефектах поверхности и флуктуационный механизм образования центров концентрирования.
3. Предложен метод формирования активных центров концентрирования серебра на поверхности МК AgBr (111), заключающийся в создании на поверхности глубоких ловушек носителей заряда при изменении ионного равновесия во внешней среде.
4. Показано, что предельное число центров концентрирования частиц серебра на поверхности исходных МК AgBr достигает значения 10^{11} см^{-2} , которое близко по величине плотности поверхностных состояний в МК AgBr.
5. Установлены условия создания и визуализации активных центров концентрирования серебра на поверхности МК AgBr при фотолизе, хранении и вакуумном нанесении серебра.

Защищаемые положения

1. Форма микрокристаллов AgBr (111) и структура поверхности модифицируется при изменении ионного равновесия в среде и в процессе освещения. При этом происходит перераспределение дефектов на поверхности, формирование наиболее активных центров концентрирования серебра и, с увеличением времени воздействия, предельного числа центров.
2. Введение иодида в МК AgBr приводит к повышению устойчивости МК к изменению формы, а также к отклонению от распределения по Пуассону центров концентрирования на поверхности МК AgBr(I).
3. Методы модификации поверхности микрокристаллов бромида серебра, позволяющие изменять поверхностную концентрацию и эффективность сформированных центров концентрирования.

Практическая значимость

1. Предложены методы исследования процессов формирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr в контролируемых условиях их получения и инициирования.
2. На основании полученных результатов исследований установлены методы получения наночастиц серебра при изменении ионного равновесия в системе «микрокристаллы AgBr – раствор».
3. Учитывая общий характер процессов, приводящих к разложению бинарных соединений при изменении ионного равновесия на границе кристалл – окружающая среда, а также практическое значение наночастиц на осно-

ве металлов, задачи исследования закономерностей образования наноструктур в этих условиях актуальны как в научном, так и в практическом плане.

4. Полученные закономерности образования центров концентрирования серебра на поверхности МК AgBr существенно расширяют представления о взаимосвязи свойств материалов подложки с характеристиками наноструктур на основе металлов и пополняют базу экспериментальных данных о взаимосвязи свойств наноструктур и методов их получения.

Публикации. По теме диссертационной работы имеется 60 публикаций, из них 23 статьи, в том числе 3 – в реферируемых журналах, остальные публикации – тезисы докладов на конференциях и статьи в сборниках.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международных научных конференциях: «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2006, 2007), «Ломоносов-2008, 2009» (Москва 2008, 2009); на Всероссийской научной конференции «Наука. Технологии. Инновации.» (Новосибирск, 2005, 2006).

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты, изложенные в работе, получены автором лично. Обсуждение полученных результатов, планирование работы, постановка задач осуществлялась автором совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 158 работ. Работа содержит 169 страниц машинописного текста, 67 рисунков, 12 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены основные современные методы и установки для получения наночастиц на основе металлов. К таковым относятся: газофазный метод, заключающийся в испарении металла с определенной скоростью в атмосфере инертного газа при низких давлениях. Конденсация паров осуществляется на холодную поверхность. Используемые установки различаются способом испарения и охлаждения парогазовой смеси, рабочей средой в реакторе, методами конденсации и сбора полученных наночастиц. Данный метод позволяет получать наночастицы с размерами от 2 до 300 нм. Сведения о влиянии подложки на закономерности конденсации из паровой фазы, распределения наночастиц по размерам и их структуре, полученных в едином цикле экспериментов, как правило, отсутствуют.

Основной метод получения наночастиц благородных металлов для исследования их свойств заключается в восстановлении солей соответствующих ионов M^{n+} : $M^{n+} + \text{Восстановитель} \rightarrow M^0 \rightarrow M_n$.

Установки для восстановления включают стандартные реакторы с перемешиванием, поддержанием температуры и составом реакционной смеси.

Основным недостатком метода является большое количество отходов, что неприемлемо по экологическим стандартам.

Наночастицы могут быть получены в процессе термического и фоторазложения неорганических соединений.

При термическом разложении используют металлоорганические соединения (гидроксиды, карбонилы, нитраты, оксалаты, азиды, кристаллы нестабильных соединений и т.д.). Основным недостатком метода является невысокая селективность процесса, поскольку продукты распада обычно представляют собой смесь целевого продукта и других соединений.

Радиационные методы восстановления в растворах, в зависимости от энергии облучения, позволяют получать наночастицы металлов в широком диапазоне размеров и форм. Однако механизм модификации формы наночастиц при генерации излучением в реакторе сильных восстановителей остается открытым.

В последнее время, в связи с развитием методов получения наночастиц и систем на их основе, обращено внимание на методы, основанные на реакциях разложения в твердых телах. В то же время, основным недостатком используемых методов получения наночастиц является невозможность направленно изменять в процессе получения размеры наночастиц, их форму, структуру и концентрацию на поверхности различных материалов, что крайне необходимо в практических приложениях. Особое внимание следует обратить на необходимость использования экспериментальных методов и регламентных условий, позволяющих в едином цикле измерений получать наночастицы с необходимыми характеристиками и исследовать закономерности получения наноструктур на их основе. В этом отношении использование микрокристаллов галогенидов серебра представляется перспективным как с научной точки зрения, так и с позиций практического использования. В связи с этим, в первой главе кратко рассмотрены физико-химические свойства галогенидов серебра и, в заключении, сформулированы задачи работы.

Во второй главе проведено описание используемых в работе методов исследований, позволяющих в едином цикле получать микрокристаллы галогенида серебра и исследовать закономерности формирования наночастиц на поверхности.

На рис. 1 приведена блок-схема используемых методов для синтеза и исследования состояния поверхности МК AgBr (111).

Для синтеза МК AgBr заданных размеров и формы (октаэдрической (111) и кубической (200)) в реакторе устанавливали определенную температуру (с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$), скорость подачи реагентов (одномолярные растворы AgNO_3 и KBr), скорость вращения мешалки и время синтеза. Соотношение концентраций ионов Ag^+ и Br^- в реакторе поддерживалось блоком автоматического титрования, иономером и магнитным клапаном дозатора реагентов с точностью до 1 %.

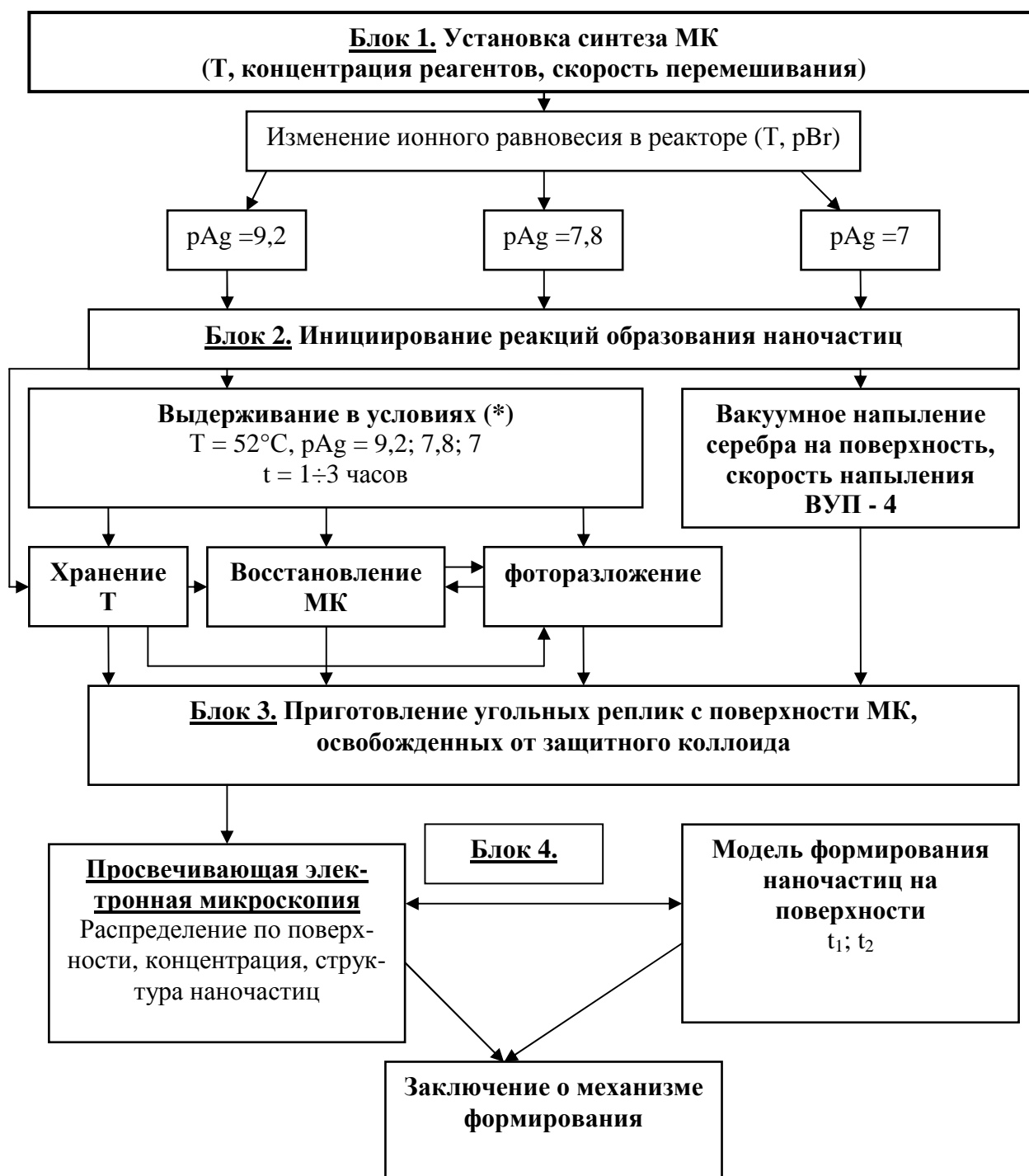


Рис. 1. Блок-схема экспериментальных методов для синтеза и исследования закономерностей формирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr: **блок 1** – установка синтеза; **блок 2, 3** – установки для приготовления образцов для исследований и получения угольных реплик; **блок 4** – установки для анализа изменения размеров и формы МК AgBr (111), концентрации, размеров, структуры и распределения наночастиц на поверхности МК.

Все перечисленные параметры устанавливались исходя из требования: $V \leq 1 \text{ \AA/сек}$, где V - скорость роста микрокристаллов. В этих условиях синтезируются совершенные микрокристаллы, свойства которых (проводимость, оптические характеристики) зависят от размеров, огранки и состава поверхности МК.

Смешанные МК AgBr(I) (111) синтезировались двумя способами: выдерживанием МК AgBr (111) после синтеза в растворе KI и путем подачи в реактор раствора KI заданной концентрации.

Инициирование процессов образования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (111) проводилось с использованием установок и устройств, позволяющих осуществлять: выдерживание отобранных проб при разных значениях p_{Ag} и температуре с целью создания на поверхности эффективных центров концентрирования серебра; проводить фоторазложение образцов с целью выявления активных и предельного числа центров концентрирования; осуществлять напыление слоев серебра на поверхность МК с целью установления механизма зародышеобразования Ag_n -частиц; обеспечивать хранение образцов при заданной температуре; проводить восстановление Ag_n -центров.

Для электронно-микроскопического анализа (блок 3, 4) образцы освобождались от защитного коллоида, промывались, восстанавливалось значение p_{Ag} . Затем МК наносились на предметное стекло и высушивались. После этого с полученных образцов приготавливались угольные реплики с извлечением, которые просматривались в электронном микроскопе. Основными измеряемыми величинами являлись: концентрация наночастиц на поверхности МК, размеры МК и наночастиц. По результатам обработки снимков строились распределения наночастиц по расстояниям и по размерам.

Таким образом, предложенные методы позволяют в едином цикле в заданных условиях получать МК, инициировать процессы распада на поверхности и исследовать особенности формирования наночастиц в зависимости от условий получения образцов.

Просмотр реплик и получение микродифракций проводился с использованием просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125. Разрешение прибора (по точкам, в режиме работы с гониометром) $\sim 5 \text{ \AA}$. Одновременно получали снимки дифракции и микродифракции. По микрофотографиям определяется средний размер МК и наночастиц (\bar{d}), среднеквадратичное отклонение (σ) и коэффициент вариации (c_v) по формулам:

$$d = \frac{\bar{d}_n \cdot y_n}{\sum y_n} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum y_n (\bar{d} - d)^2}{\sum y_n}} \quad c_v = \frac{\sigma}{d}$$

где n – номер класса, y_n – число МК данного класса, $\sum y_n = N$ – общее число МК. Ошибка определения размеров микрокристаллов методом электронной микроскопии составляет 10-12 %. Ошибка при определении числа и размеров наночастиц составила 15 %. Для оценки соответствия между эксперименталь-

ными и теоретическими распределениями по расстояниям между наночастицами на поверхности МК в работе использовался критерий Фишера. Вычисленное значение критерия F сравнивалось с табулированным (критическим) $F_{кр}$. Если $F < F_{кр}$, то различие экспериментального и теоретического распределения можно считать несущественным. В представленной работе во всех случаях $F < F_{кр}$.

В третьей главе рассмотрены модели образования и роста центров концентрирования на поверхности МК AgBr и AgBr(I) при вакуумном осаждении серебра, фоторазложении и в процессе хранения. В рамках рассмотренных моделей в дальнейшем обсуждаются полученные в работе экспериментальные данные. Основной проблемой активной поверхности твердых тел в настоящее время является установление природы и концентрации активных центров на поверхности материалов, которые участвуют в формировании наночастиц. Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остается до конца не решенным вопрос о том, происходит ли зародышеобразование исключительно на дефектах, всегда присутствующих на реальной поверхности твердых тел, или же возможно и флуктуационное зародышеобразование на идеальной поверхности.

Для вакуумного осаждения серебра в работе предложена следующая модель зародышеобразования на центрах концентрирования поверхности.

Пусть на подложку с поверхностной концентрацией дефектов $[N_c]$ поступает поток атомов со скоростью $V_{ос}$ см⁻²сек⁻¹. Так как N_c мало, то прямое попадание атомов на дефекты маловероятно и осаждение идет, в основном, на совершенной поверхности. При этом они могут достигать дефектов и захватываться ими при последующей миграции по подложке. В связи с этим, введем: t_1 – среднее время жизни атома до захвата дефектом; t_2 – время ожидания прихода очередного атома из паровой фазы.

Для нахождения t_1 можно воспользоваться соотношением Эйнштейна для среднеквадратичного смещения частицы \bar{R} :

$$t_1 = \frac{\bar{R}^2}{4D},$$

где D – коэффициент диффузии. Если учесть, что для Пуассоновского распределения ловушек свободная от частиц поверхность $\bar{S} = \pi \cdot \bar{R}^2 = \frac{1}{N_c}$, то

$t_1 = \frac{1}{\pi \cdot N_c \cdot D}$. При скорости осаждения $V_{ос}$, атомы поступают на подложку S

через промежутки времени t_2 : $t_2 = \frac{1}{V_{ос} \cdot S} = \frac{N_c}{V_{ос}}$. Таким образом, t_2 – среднее время ожидания атома из паровой фазы.

При $t_1 < t_2$ – попавший на площадку S атом будет захвачен дефектом до прихода очередного атома из паровой фазы, и зародыши будут возникать преимущественно на дефектах поверхности.

При $t_1 > t_2$ – на площадке S могут одновременно находиться не более одного атома и возможно спонтанное образование зародышей на бездефектном участке поверхности. Критическое условие достигается при $t_1 = t_2$:

$$\frac{1}{\pi \cdot N_c \cdot D} = \frac{N_c}{V_{oc.}}; V_{oc.} \approx \pi \cdot D \cdot N_c^2 \quad (1)$$

Для МК AgBr (111) значение $N_c \approx 10^{12} \text{ см}^2$, коэффициент диффузии D атомов серебра на поверхности находится в пределах $10^{-8} \div 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

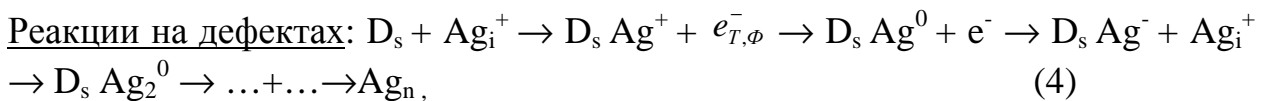
Тогда при $V_{oc.} = 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для t_1 и t_2 получим:

$$t_2 = \frac{N_c}{V_{oc.}} = \frac{10^{12} \text{ см}^{-2}}{10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}} \approx 10^{-2} \text{ с} \quad (2)$$

$$t_1 = 0,1 \frac{1}{N_c \cdot D} = 0,1 \cdot 10^{-12} \cdot 10^8 \approx 10^{-5} \text{ с}. \quad (3)$$

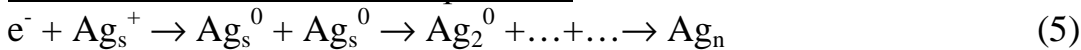
Таким образом, условие $t_1 < t_2$ выполнено, и в условиях вакуумного напыления металла вероятнее всего зарождение Ag_n -частиц на дефектах.

Образование наночастиц серебра на поверхности МК AgBr в процессе **фоторазложения и старения (хранения)** зависит от процесса термической генерации свободных и разделенных пар Френкеля по реакциям:



где $e_{T,\phi}^-$ – свободный электрон после термического и фотовозбуждения, D_s – ловушка, дефект на поверхности, предположительно Br_s^- ; Ag_i^+ – межузельный ион.

Реакции на идеальной поверхности:



Скорость образования разделенных пар Френкеля $V_{об.}$ будет определять эффективность процесса зарождения центров концентрирования и их дальнейшего роста:

$$V_{об.} = n \cdot \nu_0 = N_s \cdot \nu_0 \exp\left(\frac{E_F^S}{2KT}\right) \cdot P, \quad (6)$$

где P – вероятность преодоления энергетического барьера при образовании разделенной пары Френкеля; N_s – концентрация атомов в приповерхностном генерационном слое; E_F^S – энергия образования пары Френкеля на поверхности; n – концентрация дефектов; ν_0 – частота перескоков; k – постоянная Больцмана, T – температура.

В работе предложено использовать экспериментальные значения ионной проводимости σ ($\sigma = e \cdot n \cdot \mu$, где μ – подвижность, e – заряд электрона) для МК, что дает возможность оценить Максвелловское время релаксации τ_m . Это значение можно сравнивать со временем жизни электронов τ_e на дефек-

тах ($D_s Ag^-$) и Ag_s^0 в реакции (4). На основании соотношения между временами τ_m и τ_e сделаны предположения о механизме зародышеобразования.

В четвертой главе представлены результаты по исследованию образования наночастиц серебра, полученных после восстановления, фоторазложения, вакуумного напыления и хранения на поверхности исходных МК AgBr (111) и после модификации поверхности МК в условиях (*). В процессе приготовления реплики образцы подвергались засветке при распылении угольных стержней, поэтому было проведено исследование влияния условий нанесения реплики на формирование центров концентрирования на поверхности микрокристаллов. Показано, что на поверхности исходных МК AgBr (111) ($pAg = 9,2$) после синтеза, а также отобранных при значениях $pAg = 7,8$ и 7 , для всех исследованных размеров, частицы серебра методом просвечивающей электронной микроскопии не выделялись. При длительном выдерживании МК AgBr (111) при $pAg = 7,8$ и 7 обнаружено изменение огранки МК (рис. 2). Наблюдаемая модификация формы и поверхности МК объясняется разностью химических потенциалов ионов серебра для граней (111) и (200), что приводит к локальному пересыщению в растворе и перекристаллизации.

Предельное число наночастиц серебра на поверхности исходных микрокристаллов, способных к восстановлению при слабом воздействии света в процессе нанесения реплики и выявленных подбором условий восстановления, достигало значения $\approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Формирование Ag_n -центров на поверхности исходных МК AgBr (111) для всех исследовавшихся размеров МК происходит преимущественно на гранях МК на некотором расстоянии от их граней.

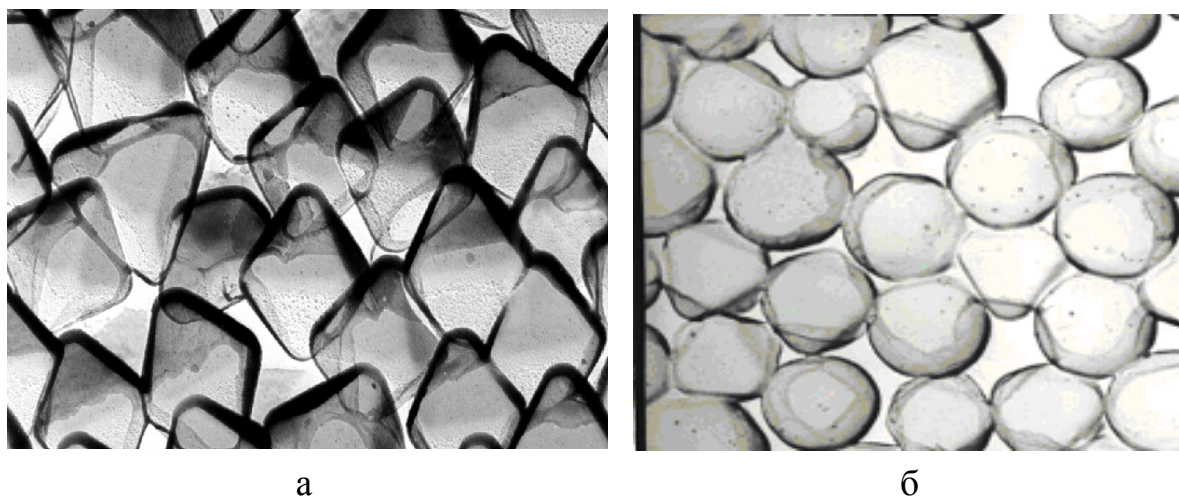


Рис. 2. Микрофотографии угольных реплик МК AgBr (111) $d=1,3 \text{ мкм}$ $pAg=7,8$: а) исходные МК; б) после 3 часов обработки в условиях (*). Увеличение 10500.

Исследование на большой группе образцов показало, что число способных к восстановлению наночастиц серебра меняется в пределах одного порядка в зависимости от степени модификации поверхности МК и уменьшается при изменении формы МК от октаэдрической до сферической. С увеличением размеров МК AgBr (111) от 0,85 до 1,3 мкм наблюдается увеличение числа центров концентрирования наночастиц серебра (табл. 1).

Таблица 1

Число Ag_n -центров ($\times 10^9 \text{ см}^{-2}$), выявляемых на поверхности МК AgBr (111) после восстановления, в зависимости от времени обработки МК в условиях (*). Восстановление проводили в разбавленном 1:100 УП-2, $t_{\text{вос}} = 3 \text{ мин}$.

pAg	9,2±0,09				7,8±0,08				7,0±0,07			
	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч
0,85±0,09	5	6	6	5	6	3	8	7	14	3	9	9
1,0±0,1	12	21	8	15	18	27	12	12	27	5	5	5
1,30±0,13	15	19	36	18	33	57	19	22	12	50	45	22

Из данных таблицы 1 следует, что количество способных к восстановлению центров концентрирования серебра изменяется в процессе выдерживания МК AgBr (111) в условиях (*) при pAg = 7,8, что объясняется изменением формы МК от октаэдрической до сферической, однако находится в пределах 10^{10} см^{-2} . Учитывая низкий уровень освещения МК в процессе приготовления реплики, можно утверждать, что в данных условиях выявляются наиболее активные центры концентрирования и их число зависит от размеров МК.

Для выявления наиболее активных центров концентрирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (111) образцы выдерживались в условиях (*), затем МК восстанавливали в растворе УП-2. В результате на поверхности наблюдалось образование частиц серебра с размерами от 10 до 30 нм, распределенных по всей поверхности. Огранка МК при этом изменялась

до образования кубооктаэдрической формы, сферической и, в ряде случаев, кубической (рис. 2).

Далее в работе рассматриваются условия выделения на поверхности МК AgBr предельного числа центров концентрирования и центров с разной исходной активностью к образованию и росту наночастиц серебра в процессе **фоторазложения и хранения**. Принимая во внимание, что диффузионная длина пробега электрона сравнима с размерами микрокристаллов, рассматриваемая возможность при фоторазложении связана с соотношением времени жизни электрона на дефекте поверхности τ_e и временем образования и разделения пар Френкеля τ_m (Максвелловское время релаксации):

$$\tau_e = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(-\frac{E_t}{k \cdot T}\right) \quad (7)$$

$$\tau_m = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma}, \quad (8)$$

где ν_0 – частота перескоков, E_t – энергия ловушки относительно дна зоны проводимости (энергия дефекта), k – постоянная Больцмана, T – температура, σ – ионная проводимость, ϵ , ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума, соответственно. В этом случае задача аналогична рассмотренной для формирования центров концентрирования при вакуумном напылении серебра на поверхность МК.

В случае $\tau_e \leq \tau_m$ можно ожидать, что количество наблюдаемых центров концентрирования может достигать предельного значения. При $\tau_e > \tau_m$ часть захваченных электронов на дефектах будет перераспределяться на более глубокие ловушки и, таким образом, можно выявить наиболее активные центры концентрирования. Условие $\tau_e \leq \tau_m$ применимо для исходных МК, поскольку все потенциальные центры концентрирования не отличаются по величине E_t . Условие $\tau_e > \tau_m$ применимо для МК после предварительной обработки в условиях (*), т.е., при создании на поверхности глубоких ловушек электронов. Поэтому при освещении МК нейтрализация захваченного электрона на созданном центре концентрирования межзельным ионом Ag_i^+ произойдет раньше, чем термическое опустошение ловушки.

Известно, что скорость восстановления кластеров серебра на поверхности МК AgBr зависит от их исходных размеров и максимальна для Ag_n -центров с $n \approx 10$. При $n < 10$ скорость восстановления уменьшается, а при $n \geq 10$ практически постоянна. Таким образом, на поверхности МК AgBr, в зависимости от условий синтеза, последующих обработок МК и восстановления образовавшихся центров концентрирования, можно выделить предельное число центров концентрирования серебра, количество и локализацию наиболее активных центров концентрирования. В условиях низкой освещенности все выявляемые методом электронной микроскопии наночастицы серебра имеют повышенную активность к процессу концентрирования серебра. В

случае значительного различия по размерам наблюдаемых Ag_n -частиц можно утверждать, что мелкие и крупные Ag_n -частицы формируются при восстановлении центров с разной исходной активностью. При высокой освещенности избыточная концентрация электронов будет распределяться по всем потенциально возможным центрам (независимо от их энергии) концентрирования.

Таблица 2

Число наночастиц серебра ($\times 10^9 \text{ см}^{-2}$) на поверхности исходных МК AgBr (111) после фоторазложения (засветка и последующее восстановление в растворе 1:100 УП-2, $t_{\text{вос}} = 1,5$ мин.) в зависимости от размера МК

размер МК, мкм pAg	0,85±0,09	1,0±0,1	1,30±0,13
	В процессе восстановления		
9,2±0,09	5	12	20
7,8±0,08	6	18	33
7,0±0,07	14	27	12
В процессе фоторазложения			
9,2±0,09	60	30	49
7,8±0,08	50	40	50
7,0±0,07	20	80	67

Исследование образования центров концентрирования серебра на поверхности МК в процессе **фоторазложения** показало: наблюдается увеличение числа частиц серебра на поверхности всех МК по сравнению с результатами по восстановлению (табл. 2); образуется приблизительно одинаковое количество Ag_n -частиц на каждом МК AgBr (111); наночастицы серебра распределены по поверхности граней (111) на расстоянии 300÷500 Å от ребер МК; предельное количество центров концентрирования серебра достигает значения 10^{10} см^{-2} .

После обработки МК в условиях (*) в процессе фоторазложения наблюдается немонокотное изменение числа наночастиц серебра на поверхности МК (табл. 3); наночастицы образуются по всей поверхности граней (111); предельное число центров концентрирования достигает 10^{11} см^{-2} .

Таким образом, установлены условия формирования активных центров концентрирования на поверхности МК на уровне $10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Количество способных к восстановлению центров концентрирования серебра немонокотонно изменяется в процессе выдерживания МК AgBr (111) в условиях (*), что объясняется изменением формы МК от октаэдрической до сферической, однако находится в пределах $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Распределение наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (111) после восстановления (без засветки) подчиняется закону распределения Пуассона, что свидетельствует о формировании центров концентрирования на дефектах поверхности. Наночастицы серебра, формирующиеся на поверхности засвеченных (фоторазложение) МК AgBr (111), располагаются на всей поверхности граней (111) на расстоянии $300 \div 500 \text{ \AA}$ от ребер МК, что свидетельствует о влиянии огранки на образование центров концентрирования. Поверхность МК AgBr (111) содержит $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ возможных потенциальных центров концентрирования, которые могут участвовать в формировании и росте при восстановлении и фоторазложении. Это число совпадает с плотностью поверхностных состояний, связанных с ионами Br_s^- на дефектах поверхности типа уступ ступени, что позволяет рассматривать дефекты Br_s^- в качестве потенциальных центров концентрирования серебра.

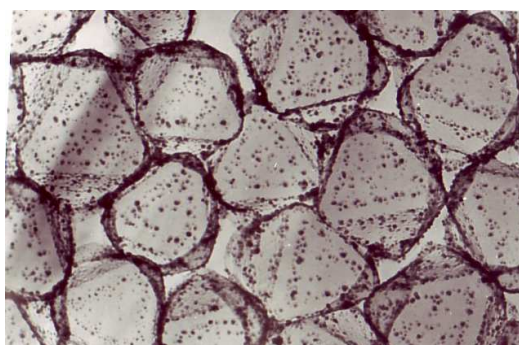
Таблица 3

Число Ag_n -частиц ($\times 10^9 \text{ см}^{-2}$) на поверхности МК AgBr (111), обработанных в условиях (*) в процессе фоторазложения в зависимости от размера МК

pAg	9,2±0,09				7,8±0,08				7,0±0,07			
	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч
0,85±0,09	60	40	40	40	50	36	36	20	20	60	40	60
1,0±0,1	30	20	70	20	40	28	60	100	80	50	60	50
1,30±0,13	49	30	52	80	35	30	60	25	63	57	107	89

В процессе вакуумного напыления серебра на поверхность МК показано, что число наночастиц серебра достигает величины 10^{11} см^{-2} , распределенных на поверхности в соответствии с соотношением Пуассона. С учетом соотношения времен t_1 и t_2 (в условиях нашего эксперимента) можно утверждать, что центры концентрирования серебра формируются на дефектах поверхности.

После хранения МК AgBr (111) при $p_{\text{Ag}} = 9,2 \div 7,0$ в течение месяца с последующей обработкой в условиях (*) число центров концентрирования на поверхности МК AgBr (111) остается в пределах значения 10^{10} см^{-2} (рис. 3 а). В зависимости от уровня засветки, число Ag_n -частиц на поверхности МК AgBr (111) меняется в пределах порядка величины 10^{10} см^{-2} . На рис. 3 б представлена типичная картина микродифракции, которая характерна для разупорядоченной ориентации наночастиц серебра в плоскости нормальной падающему пучку.



а



б

Рис. 3. а) Микрофотография угольной реплики исходных МК AgBr (111), $d=1,5$ мкм, 9 месяцев хранения при $p_{\text{Ag}} = 7,8$, после засветки и восстановления в растворе 1:100 УП-2 ($t_{\text{вос}} = 3$ мин.). Увеличение 18400; б) микродифракция от наночастиц серебра на поверхности образца (а).

После засветки МК AgBr (111) уже в течение первого часа происходит образование центров концентрирования и их рост по всей поверхности МК, в том числе на вершинах и ребрах МК. Наблюдается модификация (изменение топографии) поверхности, образование ямок травления, где также происходит формирование центров концентрирования. Наночастицы серебра - продукты прямого фотолиза, как правило, имеют кристаллическую структуру. Восстановление засвеченных МК не влияет на количество образовавшихся наночастиц серебра на поверхности, а лишь приводит к увеличению их размеров.

Исследование формирования серебряных центров на поверхности микрокристаллов AgBr (200)

Для изучения влияния исходной огранки МК AgBr на формирование и рост центров концентрирования было проведено сравнительное исследование МК кубической огранки. На основании полученных результатов установлено, что на поверхности исходных МК AgBr (200) и после обработки в условиях (*) Ag_n-частицы в пределах разрешения электронного микроскопа не выявлялись.

В процессе **восстановления** МК показано, что предельное число Ag_n-центров на поверхности МК AgBr (200) может достигать 10¹¹ см⁻². На поверхности восстановленных исходных образцах число Ag_n-центров не превышало 10⁹ см⁻², которые следует отнести к центрам с повышенной активностью (таблица 4). Полученное значение сравнимо с наблюдаемым для МК AgBr (111).

В процессе **фоторазложения** МК AgBr (200) наблюдается рост числа наночастиц серебра до значений 10¹⁰ ÷ 10¹¹ см⁻². Анализ микродифракционной картины свидетельствует об эпитаксиальном росте Ag_n-частиц на поверхности (рис. 4).



Рис. 4. а) Микрофотография угольной реплики исходных МК AgBr (111), d=1 мкм, после засветки и восстановления в растворе 1:100 УП-2 (t_{вос} = 3 мин.). Увеличение 70000; б) микродифракция от наночастиц серебра на поверхности образца (а).

Анализ закономерностей образования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (111) и AgBr (200) проводился в приближении случайного характера распределения центров концентрирования. В этом случае можно использовать соотношение Пуассона для распределения расстояний P_r dr между соседними частицами металла:

$$P_r dr = 2\pi \cdot r \cdot N_0 \exp(-\pi \cdot r^2 N_0) dr, \quad (9)$$

где N₀ – число кластеров серебра, находившихся на расстоянии r+dr.

Таблица 4

Число Ag_n-центров ($\times 10^9$ см⁻²), выявляемых на поверхности МК AgBr (200), размером $1,0 \pm 0,1$ мкм, после обработки в условиях (*), в процессе фоторазложения. Восстановление МК проводили в разбавленном 1:100 растворе УП-2, $t_{\text{вос}} = 3$ мин.

ρAg	9,2±0,09				7,8±0,08				7,0±0,07			
время обработки в условиях (*)	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч	0ч	1ч	2ч	3ч
эксперимент												
восстановление	7	2	6	11	5	4	2	2	5	8	23	4
фоторазложение	90	67	29	83	83	62	157	72	120	81	52	81

Сравнивая экспериментальное распределение и полученное по формуле Пуассона (рис. 5), можно сделать вывод, что распределение центров концентрирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (200) носит случайный характер и происходит на дефектах поверхности.

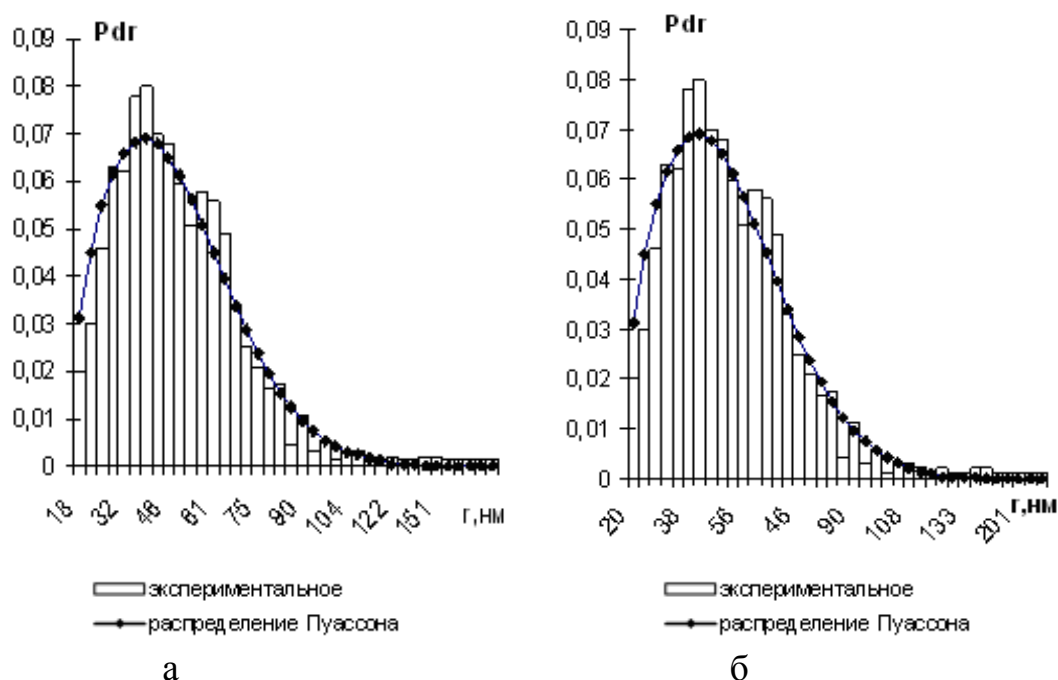


Рис. 5. Вероятность распределения по расстояниям между ближайшими соседними наночастицами на поверхности МК AgBr (200): а) вакуумное напыление; б) засветка и восстановление в растворе 1:100 УП-2.

Одним из методов выявления активных мест на поверхности кристаллов является глубокий фотолиз МК. Рост наночастиц серебра при этом происходит с участием фотоэлектронов в зоне проводимости, межузельных ионов серебра и дефектов на поверхности МК. При этом эффективность концентрирования наночастиц серебра на дефектах поверхности (естественных или специально созданных) зависит от энергии ловушек в запрещенной зоне, а также от концентрации межузельных ионов. Длительный фотолиз приносит некоторое усложнение в анализ процесса. Но, в общем, можно принять, что перераспределение электронов в процессе ионизации наиболее мелких кластеров и захват их на более крупные, позволяет выделить наиболее активные центры концентрирования. После одного часа облучения на различных участках поверхности МК AgBr (200) наблюдалось образование ямок травления. Из полученных нами данных следует, что образование серебряных наночастиц происходит вблизи естественных дефектов кристаллической решетки (вершины и ребра), а также возле ямок травления с плотностью до 10^{10} см⁻².

Таким образом, наиболее активными местами на поверхности МК AgBr (200) являются вершины, затем ребра и грани МК. Освещение приводит к модификации поверхности МК и образованию ямок травления, активных к образованию Ag_n-частиц. Ag_n-частицы, сформированные на поверхности МК AgBr (200), имеют кристаллическую структуру. Засветка и последующее восстановление не влияют на количество образовавшихся частиц. Предельное число наночастиц серебра на поверхности МК AgBr (200) достигает 10^{11} см⁻².

В пятой главе исследуется возможность управления процессами образования центров концентрирования на поверхности МК AgBr (111) путем введения добавки иодида в МК двумя способами. Исследования проводились на исходных МК и после конвертации в растворе, содержащем до 3 мол.% KI (первая группа образцов). Вторая группа МК AgBr(I) была получена в режиме сокристаллизации. В общем случае, введение иодида в МК AgBr способствует повышению эффективности концентрирования наночастиц серебра на поверхности МК AgBr(I) при освещении (табл. 5).

Изучение первой группы препаратов показало, что на поверхности исходных МК AgBr(I) (111) образование наночастиц серебра не обнаружено. Изменение огранки МК AgBr (111) при изменении ионного равновесия в реакторе после синтеза в большей степени проявляется для МК меньших размеров. Однако после введения иодида это различие в условиях наших экспериментов не наблюдалось. После обработки МК AgBr(I) (111) в условиях (*) и последующего восстановления наблюдалось немонотонное изменение числа центров концентрирования (табл. 5).

Выявление предельной плотности центров концентрирования на поверхности МК AgBr(I) (111) проводилось в режиме засветки МК до и после обработки в условиях (*). В процессе **фоторазложения** наблюдалось увеличение числа центров концентрирования, которые распределялись по всей

площади МК. Размеры наночастиц серебра изменяются от 10 нм – в центре кристаллов; до 25 нм – вблизи ребер. Сравнительный анализ размеров наночастиц серебра свидетельствует о том, что наиболее активные центры концентрирования расположены на вершинах и ребрах МК. Как правило, образуется примерно равное число Ag_n -частиц на микрокристалл и предельное число центров концентрирования может достигать $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Полученные результаты объясняются в работе увеличением коэффициента поглощения света в смешанных МК, увеличением ионной проводимости и возможным перераспределением фотоэлектронов на контакте двух фаз $AgBr/AgI$.

Таблица 5

Число Ag_n -центров ($\times 10^9 \text{ см}^{-2}$), выявляемых на поверхности МК $AgBr(I)$ (111), $d = 0,70 \pm 0,07$ мкм ($pAg = 7,8$) в процессе фоторазложения, в зависимости от времени выдерживания МК в условиях (*). Восстановление проводили в разбавленном 1:100 растворе УП-2, $t_{вос} = 3$ мин.

[I], мол.% время обработки в условиях (*)	0	0,25	0,75	1	1,5	2	3
Эксперимент							
В процессе восстановления							
Исходные МК	14	10	11	10	12	15	5
1 час	21	20	12	13	10	13	6
2 часа	25	15	14	16	13	14	9
3 часа	25	22	16	6	11	10	10
В процессе фоторазложения							
Исходные МК	19	12	14	25	25	41	34
1 час	31	28	26	28	28	50	40
2 часа	37	26	25	25	27	25	28
3 часа	35	23	27	24	24	26	31

Результаты экспериментов по вакуумному напылению серебра на поверхность смешанных МК приведены в табл. 6. Предельное число центров при этом увеличивается при добавлении иодида и на порядок превышает ре-

зультаты по фоторазложению. Полученные результаты объясняются возможным влиянием фотоионизации и распада части центров концентрирования.

Таблица 6

Число центров концентрирования серебра ($\times 10^9 \text{ см}^{-2}$) на поверхности МК AgBr и AgBr(I) после восстановления, фоторазложения, а также вакуумного напыления. Восстановление проводилось в растворе 1:100 УП-2, $t_{\text{вос}} = 3 \text{ мин.}$

[I], мол. %	размер МК, мкм	Эксперимент		
		восстановление	фоторазложение	вакуумное напыление
1	0,70±0,07	10	25	270
1	0,40±0,04	2	22	190
0	0,70±0,07	14	19	50
0	0,40±0,04	5	33	100

Анализ распределения наночастиц серебра на поверхности после вакуумного напыления с достаточной точностью свидетельствует в пользу модели зарождения центров концентрирования на дефектах поверхности. В случае фоторазложения наблюдается отличие экспериментального распределения от распределения Пуассона. Последнее свидетельствует о влиянии сформировавшихся Ag_n -частиц в МК AgBr(I) (111) на элементарные процессы формирования и роста.

В конце пятой главы рассмотрены результаты исследований состояния поверхности МК AgBr(I) (111), полученных методом сокристаллизации. Несмотря на малый уровень вводимой добавки в МК AgBr (в пределах 0,25÷1 мол.% иодида) заметного изменения огранки МК не наблюдалось. На поверхности всех исследованных образцов наблюдалось образование неоднородных по размерам Ag_n -частиц. Образование и рост наночастиц серебра начиналось вблизи вершин и ребер МК. После засветки МК и восстановления распределение Ag_n -частиц происходило на грани МК.

Полученные результаты объясняются исходя из моделей распределения иодида в МК: обогащенное иодидом ядро и обогащенная поверхность. Анализ распределения иодида в МК AgBr(I) (111), для использованных в работе регламентов синтеза методом РФЭС, свидетельствует, что содержание иоди-

да в приповерхностном слое в три-четыре раза выше расчетного по условиям синтеза. Таким образом, закономерности формирования центров концентрации в данном случае в основном схожи с наблюдаемыми для МК AgBr(I) (111), полученных методом конвертирования.

Выводы работы

1. Проведены исследования формирования наночастиц серебра по результатам измерения распределения и поверхностной концентрации наночастиц, а также распределения наночастиц по размерам на поверхности микрокристаллов бромида серебра.
2. На основании разработанной методики анализа распределений Ag_n-частиц на поверхности МК AgBr(I) (111) и оценки времен процессов, сделаны выводы о формировании центров концентрации на дефектах поверхности при фотолизе, хранении и вакуумном нанесении серебра.
3. Предложены методы, заключающиеся в создании на поверхности глубоких ловушек носителей заряда и анализа распределения наночастиц по размерам, позволяющие выделить на поверхности микрокристаллов AgBr активные центры концентрации серебра в количестве 10^9 - 10^{10} см⁻².
4. Показано, что предельная плотность центров концентрации серебра на поверхности микрокристаллов AgBr (111) и AgBr(I) (111) составляет 10^{11} см⁻² и сравнима с плотностью дефектов на поверхности микрокристаллов.
5. Показано, что форма микрокристаллов AgBr (111) и структура поверхности модифицируется при изменении ионного равновесия в среде и в процессе освещения. При этом происходит перераспределение дефектов на поверхности, формирование наиболее активных центров концентрации серебра и, с увеличением времени воздействия, предельного числа центров.
6. Установлено, что введение иодида в МК AgBr приводит к повышению устойчивости МК к изменению формы, а также к отклонению от распределения по Пуассону центров концентрации на поверхности МК AgBr(I).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Морозова, Т. В. Влияние условий кристаллизации на свойства микрокристаллов AgBr (111) / Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, Н. В. Герасимчук, С. А. Созинов, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // Вестник Воронежского государственного университета, 2006. – Т. 8. – № 3. – С. 218- 222.
2. Морозова, Т. В. Влияние размеров микрокристаллов AgBr (111) на процесс формирования светочувствительности в материалах на их основе / Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, С. А. Созинов, Т. В. Морозова,

- Н. В. Герасимчук, Л. В. Колесников // Известия Томского Политехнического Университета, 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 54-57.
3. Морозова, Т. В. Влияние ионного равновесия на процессы созревания микрокристаллов AgBr (111) / И. Л. Швайко, Н. С. Звиденцова, Н. В. Гаврилова, С. А. Созинов, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // Известия Томского Политехнического Университета, 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 86-90.
 4. Морозова, Т. В. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л. Н. Подлегаева, Д. М. Руссаков, С. А. Созинов, Т. В. Морозова, И. Л. Швайко, Н. С. Звиденцова, Л. В. Колесников // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2009. – № 3. – С. 376-380.
 5. Morozova, T. V Formation of sensitivity due to forms modification of the (111) AgBr emulsions grains during ripening without photographically active agents / N. S. Zvidentsova, N. V. Gerasimchuk, I. L. Kolesnikova, S. A. Sozinov, T. V. Morozova, L. V. Kolesnikov // Материалы международной конференции ICI 2005, May 23-26, Beijing, China. p. 40-41
 6. Morozova, T. V. Electron-microscope research of AgBr microcrystals surface by the decoration method / S. A. Sozinov, T. V. Morozova, I. L. Kolesnikova // Материалы международной конференции ICI 2005, May 23-26, Beijing, China. p. 70-71.
 7. Morozova, T. V. The Effect of the Size of the AgBr and AgBrI (111) Microcrystals on the Silver Centers Formation / T. V. Morozova, E. A. Kuimova, N. V. Gerasimchuk, N. S. Zvidentsova, L. V. Kolesnikov // Материалы международной конференции ICIS'06. 2006. Rochester, NY, P. 531-533.
 8. Morozova, T. V The Effect of Iodide on the Silver Centers Formation in the AgBr and AgBrI Microcrystals / T. V. Morozova, I. P. Trunov, N. V. Gerasimchuk, N. S. Zvidentsova, L. V. Kolesnikov // Материалы международной конференции ICIS'06, 2006, Rochester, NY, P. 553-555.
 9. Morozova, T. V The Research of the Process of AgBrI Microcrystals Crystallization with Varied Iodide Concentration. / N. S. Zvidentsova, N. V. Gerasimchuk, I. L. Shvaiko, T. V. Morozova, L. V. Kolesnikov // Материалы международной конференции ICIS'06. 2006. Rochester, NY, P.564-566.
 10. Морозова, Т. В. Формирование чувствительности в микрокристаллах AgBr (111) без серосодержащих добавок при изменении ионного равновесия / И. Л. Швайко, Н. С. Звиденцова, С. А. Созинов, Л. Н. Подлегаева, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // Депонировано в ВИНТИ, № 258-B2008.
 11. Морозова, Т. В. Зависимость светочувствительности микрокристаллов AgBr (111) от их размеров / Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, С. А. Созинов, Л. Н. Подлегаева, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // Депонировано в ВИНТИ, № 259-B2008.

12. Морозова, Т. В. Влияние ионного равновесия на процесс образования кластеров серебра на поверхности микрокристаллов AgBr (111) / Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, Н. В. Герасимчук, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2006. – Т. 3. – № 1. – С. 99-101.
13. Морозова, Т. В. Влияние размеров микрокристаллов AgBr (111) на процесс формирования центров светочувствительности / Н. С. Звиденцова, И. Л. Швайко, Н. В. Герасимчук, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2006. – Т. 3. – № 1. – С. 7-9.
14. Морозова, Т. В. Формирование центров светочувствительности в процессе самосозревания микрокристаллов AgBr (111) / Н. С. Звиденцова, Н. В. Герасимчук, Т. В. Морозова, Л. Н. Кузьмина, Н. Н. Кузьмина, Л. В. Колесников // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2006. – Т. 3. – № 2. – С. 56-58.
15. Морозова, Т. В. Исследование закономерностей формирования Ag_n-центров на поверхности микрокристаллов AgBr (111) / С. А. Созинов, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2006. – Т. 3. – № 2. – С. 69-71.
16. Морозова, Т. В. Особенности формирования серебряных центров на поверхности микрокристаллов AgBr (100) / С. А. Созинов, Т. В. Морозова, Л. В. Колесников // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2006. – Т. 3. – № 2. – С. 95-97.

Подписано к печати 18.03.2010 г. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,6.
Тираж 100 экз. Заказ № 34

ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет»
650043, Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии «Ли́ра».
650000, г. Кемерово, пр. Советский, 60б, к.101.
Тел. 58-57-96