



**В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий,
С. К. Рахманов**

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В статье рассмотрены основные результаты исследований по важной в научном и практическом отношении проблеме – установлению закономерностей образования и роста частиц металла и наноструктурированных металлических и металлсодержащих пленок с использованием окислительно-восстановительных превращений в твердой фазе и растворах, которые начались в 1960-е гг. на кафедре неорганической химии под руководством В. В. Свиридова и позже стали одним из основных научных направлений двух лабораторий созданного в 1978 г. Института физико-химических проблем БГУ – лаборатории химии тонких пленок и фототехнологий и лаборатории химии фотографических процессов, переименованной в 2000 г. в лабораторию ультрадисперсных и наноструктурированных систем.

Поскольку процессы образования частиц серебра не осложняются побочными процессами и в то же время представляют значительный интерес для решения многих задач практической направленности, то именно эти процессы и их продукты стали важнейшими объектами выполнявшихся исследований. Много внимания уделяется исследованию процессов, приводящих к образованию других металлов, в частности меди и никеля, в виде малых частиц и тонких пленок, состоящих из малых связанных между собою частиц.

Рассмотренные ниже результаты изучения фотолиза и термического разложения ряда солей серебра и фотохимического восстановления его ионов были получены в основном в 1960-е гг., но за прошедшие десятилетия их научная значимость не снизилась (Г. А. Браницкий, Н. И. Кунцевич, Г. П. Шевченко, Т. Н. Воробьева, Т. М. Пушкарева, Т. М. Леонова, Т. П. Каратаева). В развитие этих работ в период с 1969 и до конца 1980 г. проводились исследования в области химии фотографических процессов в галогенидосеребряных слоях (Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, В. Д. Сташенок, Л. П. Рогач, Г. К. Левчук, О. В. Сергеева, М. В. Артемьев, Г. М. Корзун, В. В. Беленков) и поиски подходов и приемов для создания новых процессов фотографической регистрации информации и новых фототехнологических процессов (Т. В. Гаевская, Л. П. Рогач, Л. И. Степанова, Г. П. Шевченко, Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, Н. И. Кунцевич, Т. Н. Воробьева, В. Г. Соколов, Г. А. Рагойша, Ю. В. Нечепуренко, М. И. Ивановская,

В. Н. Хвалюк, В. С. Гурин). Исследования химических аспектов фотографических и фототехнологических процессов получили свое практическое воплощение в решении целого ряда технологических задач и явились стимулом для углубления исследований по проблеме образования и роста частиц твердой фазы – продуктов реакций химического восстановления ионов серебра и других металлов в виде малых частиц и тонких пленок.

В 1990-е гг. актуальность последних работ возросла в связи с начавшимися во всем мире интенсивными исследованиями в области химии и физики нанодисперсных и наноструктурированных систем (nanoscience). Особое внимание стало уделяться исследованиям регулируемого восстановления ионов металлов с целью получения твердых продуктов в виде частиц определенного размера и формы, а также изучению закономерностей формирования при протекании этих процессов тонких пленок металлов, сплавов и нанокompозитов на основе металлов, содержащих дополнительно оксиды, и процессов электрохимического осаждения металлов и сплавов (Г. А. Рагойша, Г. П. Шевченко, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова, Т. Н. Воробьева, Г. А. Браницкий, Е. А. Стрельцов, Л. С. Цыбульская, Т. И. Бодрых, А. Л. Рогач, Д. Л. Руткевич, А. С. Суша, Ю. А. Федутин, О. Г. Пуровская, А. А. Римская, Н. П. Осипович, Т. В. Молевская).

Пленочные структуры «ультрадисперсный металл – оксид многовалентного металла» стали объектом изучения в целой серии работ по созданию новых методов синтеза композитных катализаторов и оценке перспективности использования металл-оксидных композитов в качестве активных элементов газовых сенсоров (Г. А. Браницкий, М. И. Ивановская, Д. И. Мычко, В. И. Ермоленко, Д. Р. Орлик, Е. Ю. Батян).

Далее в статье кратко рассмотрены важнейшие результаты, полученные в рамках перечисленных выполнявшихся в нашем научном коллективе исследований [1–15].

В ходе исследований по названным проблемам стали развиваться три новых самостоятельных направления фундаментальных исследований, только частично ориентированных на получение углубленных представлений о механизме процессов, о которых речь шла выше. Каждое из этих направлений имеет свои задачи, относящиеся к различным областям электрохимии, фотохимии и химии нанодисперсных систем. Одно из них касается изучения закономерностей электрохимических, фотоэлектрохимических и фотокаталитических процессов в наногетерогенных системах на основе полупроводниковых веществ и электропроводящих полимеров (А. И. Кулак, Д. В. Свиридов, С. К. Позняк). Второе направление относится к исследованию электрокаталитических, в том числе периодических, процессов с участием в качестве электрокатализаторов наноструктурированного серебра и разработке новых экспериментальных методов изучения кинетики быстрых электрохимических процессов с разрешением до милли- и микросекунд и измерения емкостных параметров короткоживущих промежуточных продуктов электрохимических процессов (Г. А. Рагойша). Третье направление касается синтеза и изучения структуры, химических, оптических и электрофизических свойств квантово-размерных полупроводников и нанокompозитов на их основе (В. С. Гурин, М. В. Артемьев, А. Л. Рогач). Результаты работ, выполненных в этих направлениях, обобщены в обзорах [16–22].

1. ФОТОЛИЗ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Анализ многочисленной литературы, выполненный в 1960-е гг. [23], позволил сделать выводы, касающиеся факторов, определяющих возможность протекания глубокого фотолиза веществ с ионной кристаллической структурой, который приводит к образованию частиц фазы металла [24, 25]. Был четко определен характер химических превращений дырок, образующихся при поглощении кристаллами световых квантов и обеспечивающих возможность накопления первичных продуктов фотовосстановительного процесса, что делает возможным далее формирование частиц металлической фазы, а также обсуждены факторы, обеспечивающие эффективное протекание фотолиза многих соединений серебра и причины большей светочувствительности этих соединений по сравнению с соединениями других металлов. Заметим, что в настоящее время эти представления существенно более детализированы только в отношении начальных стадий фотолиза галогенидов серебра, подробно изучавшихся во многих работах, посвященных выяснению природы фотографической чувствительности галогенидосеребряных слоев.

В исследованиях, выполненных нашим научным коллективом, ставилась задача проанализировать процессы формирования и роста частиц серебра при фотолизе ряда поликристаллических соединений серебра: оксалата, сульфата, роданида, хлорида и бромида. Параллельно были получены результаты, позволяющие сравнить характер этих процессов при фотолизе и радиолитическом излучении некоторых из изучавшихся соединений серебра. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех случаях формирование частиц серебра происходит преимущественно на дефектных участках поверхности кристаллов. Эти частицы декорируют ступени роста, границы блочной структуры, участки выхода дислокаций на поверхность кристаллов и области вблизи таких участков. Общая концентрация частиц серебра на ранних стадиях фотолиза оксалата, сульфата и роданида серебра мало отличается и составляет $1,2 \cdot 10^3$ мкм². При этом характерно, что во всех случаях рост частиц серебра прекращается после достижения определенного, очень небольшого (50–100 нм) размера, и новые частицы серебра образуются преимущественно вблизи ранее сформировавшихся, но, как правило, на некотором расстоянии от них. После достижения предельных размеров начинается агрегация частиц, и их общее количество, фиксируемое на электронно-микроскопических снимках, уменьшается. Процесс формирования и роста радиолитических частиц отличается от рассмотренного лишь некоторыми деталями.

Быстрый рост частиц серебра на начальной стадии процесса до достижения ими предельного размера свидетельствует о том, что вероятность фотовосстановления иона серебра, находящегося в контакте с растущей частицей, существенно больше по сравнению с вероятностью восстановления иона, находящегося на расстоянии. По существу, можно говорить, что растущие «активные» частицы катализируют процесс фотовосстановления. Прекращение роста указывает на изменение состояния границы раздела серебро – соль серебра. Можно думать, что в момент прекращения роста происходит перестройка структуры частицы и граничного слоя кристалла, что приводит к резкому уменьшению вероятности присоединения к растущей частице новых атомов серебра. Наличие деформации, вызываемой растущей частицей в решетке соприкасающегося слоя соли, обуславливает повышение вероятности формирования новых ча-

стиц вблизи растущей частицы. Иная картина наблюдалась при фотолизе кристаллов бромидов и хлоридов серебра. В этих случаях образуется значительно меньшее количество частиц серебра (20–200 мкм²), и в процессе роста они достигают больших размеров (до 350 нм).

Таким образом, галогениды серебра существенно отличаются от других его солей характером образования и роста твердого продукта реакции. Причина этого различия в выполненных исследованиях связывается с особенностями процессов роста частиц твердой фазы при разложении галогенидов серебра, в которых участвуют подвижные, легко возникающие межузельные ионы Ag^+ .

Фотолиз всех перечисленных солей серебра интенсифицируется под слоем воды, а частицы серебра достигают гораздо большего размера. Этот результат, а также ряд наблюдений, сделанных при изучении фотолиза различных твердых веществ, указывают на облегчение протекания процесса фотолиза твердых веществ на поверхности кристаллов, соприкасающихся с водой или сорбировавших воду. В то же время фотохимическое восстановление ионов серебра в водных растворах практически не протекает, если в системе отсутствуют активные компоненты, обладающие химической активностью по отношению к ионам Ag^+ (это, в частности, характерно для растворов, содержащих муравьиную кислоту или ионы SO_3^{2-}).

2. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА

В отличие от ионов Ag^+ в водном растворе, для которых склонность к фотовосстановлению слабо выражена, ионы Ag^+ , адсорбированные на поверхности некоторых твердых веществ – прежде всего ZnO и TiO_2 , подвергаются более или менее эффективному фотовосстановлению, в котором оксиды выполняют роль фотокатализаторов (фотосенсибилизаторов). В некоторых случаях квантовый выход фотохимической реакции может достигать предельно возможной величины – единицы. Исследования, выполненные коллективом кафедры неорганической химии еще в 1960-е гг., показали, что фотокаталитическое восстановление ионов Ag^+ сопровождается их окислением до Ag(II) с образованием оксисоли $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, а также нерастворимого соединения Ag(I) – оксида Ag_2O . Характерно, что при облучении разбавленного раствора соли серебра, содержащего частицы фотокатализатора ZnO , практически все серебро, осаждающееся на поверхности оксида, находится в одновалентном состоянии Ag(I) . Окисленная форма серебра не образуется, если в растворе или на поверхности фотокатализатора имеются органические вещества. Образование Ag_2O можно объяснить тем, что параллельно с окислением ионов Ag^+ происходит окисление фотодырками малых частиц серебра, а также фотовосстановление уже сформировавшегося соединения Ag(II) . Сходным образом протекает фотокаталитическое превращение Ag^+ на поверхности TiO_2 , хотя соотношение между выходом различных продуктов оказывается иным. Фотоокисление ионов металла, сопутствующее фотовосстановлению этих ионов, отмечено и при исследовании фотохимических превращений соединений палладия(II) на поверхности TiO_2 .

Оксиды ZnO и TiO₂, как было установлено, выполняют функции фотокатализатора и в смеси порошков, содержащих оксиды и твердые соли серебра. В этом случае параллельно с металлическим серебром зафиксировано образование Ag₂O.

Систематическое исследование свойств многих образцов оксидов TiO₂ и ZnO, отличающихся условиями термообработки (температура и атмосфера при прокаливании), а также наличием примесей различных ионов в решетке, позволило выявить сложную картину влияния этих факторов на их фотокаталитическую активность (ФА), свидетельствующую об отсутствии соответствия между величиной ФА и энергетическим (зонным) строением, определяющим электрофизические объемные свойства оксида, и установить, что ФА низкотемпературной модификации TiO₂ – анатаза существенно выше ФА рутила. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФА определяется соотношением скоростей фотовосстановительного и фотоокислительного процессов, протекающих на различных участках поверхности оксида, и зависит от характера неоднородности поверхности. При изучении начальных стадий фотовосстановления ионов Ag⁺ на образцах TiO₂ с различной предысторией была установлена корреляция между ФА и концентрацией кислотных центров на поверхности TiO₂, а также между ФА и концентрацией дефектов в решетке TiO₂, ответственных за характерные для его различных образцов диэлектрические потери. Сильная гидратация поверхности TiO₂ приводит к падению ФА. Именно поэтому для формирования активной формы этого оксида необходимо прокалывание гидроксида титана, первоначально образующегося при гидролитических процессах в водной среде. Установлено, что прокалывание TiO₂ · nH₂O, сформировавшегося в виде тонкой прозрачной пленки, до 400 °С, когда появляется кристаллическая модификация TiO₂ (анатаз), приводит к росту ФА до трех порядков. Различие в несколько порядков наблюдалось и для ФА образцов TiO₂, осажденных и прокаленных в различных условиях, причем это различие никак не было связано с величиной удельной поверхности образцов оксида.

Труднопрогнозируемое влияние условий приготовления фотокатализаторов на их ФА следует связывать с необходимостью создания на их поверхности условий для пространственного разделения восстановительного и окислительного процессов и протекания их с сопоставимой скоростью. Можно полагать, что при облучении TiO₂ и ZnO (полупроводники *n*-типа) под влиянием окислительного процесса, вызываемого выходящими на поверхность кристаллов дырками, происходит локальный разгиб зон в областях, в которых могут протекать восстановительные процессы. Там образуются площадки сбора восстановленных ионов серебра и формирования его малых частиц. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [16–19].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что фотолитические частицы серебра распределяются по поверхности TiO₂ (изучались тонкие пленки этого оксида) достаточно равномерно, причем их концентрация на единицу поверхности оказывается сопоставимой с характерной для фотолиза кристаллических солей серебра (п. 1). Если облучение производится при большой концентрации ионов серебра в растворе, то на поверхности фотокатализатора могут образоваться частицы (возможно, агрегаты частиц серебра) размером до 1 мкм и более, а также пластинки серебра такого же размера с хорошо ограниченными контурами. Параллельно образуются и нити серебра.

3. ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В процессе проведения исследований закономерностей фотохимических превращений твердых веществ на большом количестве примеров наблюдался эффект существенного повышения скорости фотолиза галогенидов серебра и достигаемой при этом глубины фотолиза в гетерогенных системах хлорид или бромид серебра – хлорид или бромид меди(I) или других металлов (смеси высокодисперсных порошков и пленки, полученные совместным распылением двух веществ в вакууме). В таких системах на границе между контактирующими компонентами гетероструктур происходит эффективное разделение пар электрон – дырка. В пленочных структурах, состоящих из наночастиц галогенидов размером 30–50 нм, эффект усиления фотолиза проявляется гораздо четче, чем в смесях порошков с размерами частиц порядка сотен нанометров. Прогрев окрашенных при облучении образцов приводит к восстановлению исходной окраски. Сходное действие может оказывать и облучение фотолизированной системы длинноволновым светом из области спектра, выходящей за пределы собственного поглощения светочувствительного галогенида. В случае системы галогенид серебра – галогенид меди(I) эффективное разделение пар электрон – дырка на границе контакта между компонентами гетероструктур обусловлено улавливанием дырок-атомов галогена ионами Cu^{2+} , принадлежащими контактирующим кристаллам CuHal , в результате чего образуется CuHal_2 . Фотообесцвечивание облученных пленок обусловлено фотоэмиссией электронов малыми частицами серебра и восстановлением в результате этого ионов Cu^+ . Освобождающиеся при этом ионы Hal восполняют дефицит этих ионов, образующийся в кристаллах галогенида при фоторазрушении частиц серебра. Связывание галогена является причиной повышения эффективности фотолиза и других рассматриваемого рода светочувствительных систем. Если это связывание обратимо, то создаются условия для восстановления исходной окраски при прогреве и соответственно проявляется фотохромный эффект.

Стабилизация разделенных пар электрон – дырка за счет улавливания тех и других в различных областях кристаллов, по-видимому, обуславливает и наличие фотохромии в изучавшихся в 1960–1970-е гг. фотохромных соединениях, относящихся к системам халькогенид ртути – галогенид ртути и халькогенид серебра – галогенид ртути. Наряду с ранее описанными фотохромными соединениями $\text{HgHal}_2 \cdot 2\text{HgX}$ и $\text{HgHal}_2 - \text{Ag}_2\text{S}$, где $\text{Hal} - \text{Cl, Br, I}$; $\text{X} - \text{S}$ и Se , были обнаружены и некоторые новые фотохромные соединения (нестехиометрические халькогенидогалогениды $\text{HgI}_2 \cdot n\text{HgS}$, $\text{HgI}_2 \cdot n\text{Ag}_2\text{S}$ и др., где n может быть как больше, так и меньше двух). Можно полагать, что в ртутных фотохромных соединениях фотоэлектроны отщепляются от анионов Hal и улавливаются полимерными катионами $(\text{Hg}_3\text{S}_2)_n^{2n+}$, которые вместе с анионами Hal формируют кристаллическую решетку халькогенидогалогенидов.

Полученные результаты говорят о возможности создания многих наногетероструктур, в которых происходит разделение зарядов и релаксационные процессы протекают с малой скоростью. В связи с этим появляется новая экспериментально пока не реализованная возможность использовать эффект фотоактивирования для регулирования активности или селективности некоторых сложных катализаторов.

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛОВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В 1970-е гг. очень актуальной была задача существенного снижения содержания соединений серебра в фотослоях без ухудшения их качества. Уменьшение содержания этих соединений (при одновременном уменьшении толщины эмульсионного слоя) представлялось важным и для создания фотослоев с более высокой разрешающей способностью, которые обеспечивали бы сохранение высокой размерной стабильности элементов изображения при хранении снимков, что требует использования предельно тонких фотоэмульсионных слоев. Проведенные в этом направлении исследования выявили ряд ранее неизвестных особенностей реакций восстановления галогенидов серебра, протекающих в фотослоях при их химико-фотографической обработке.

Были уточнены до настоящего времени недостаточно четко выявленные условия, при которых в процессе восстановления экспонированных фотослоев образуется серебро в виде волокон и изометрических частиц, и предложена модель, позволяющая представить связь между формой частиц серебра, образующихся при проявлении, и соотношением скоростей собственно восстановления ионов серебра и их транспорта к месту реакции. Этим самым появились дополнительные возможности для оценки ожидаемой оптической плотности проявленного изображения. Были найдены новые подходы к значительному повышению оптической плотности серебряного изображения путем химического диспергирования серебра, формируемого при обычной методике проявления, что обеспечило значительное повышение достигаемой чувствительности фотоматериалов различного технического и медицинского назначения (в 2–10 раз для различных фотослоев) и позволило предложить конкретные варианты решения проблемы существенного (в несколько раз) уменьшения расхода серебра при приготовлении фотослоев. Были разработаны также принципы и методики усиления изображений на фотослоях, содержащих на порядок меньшее количество серебра, посредством осаждения на частицы слабо проявленного изображения неблагоприятных металлов из растворов химического осаждения.

Важным практическим следствием изучения процессов формирования и роста частиц серебра, протекающих при проявлении, явилась также разработка новых принципов получения изображений на галогенидосеребряных слоях, обеспечивающих появление окраски у изображений без использования окрашенных пигментов и без участия в проявлении красителей. Было разработано несколько вариантов получения полихромных (многоцветных) изображений [2, 4].

Исследования закономерностей процессов, протекающих на начальной стадии реакций, обуславливающих проявление, т. е. локальное протекание восстановления ионов серебра, принадлежащих экспонированному фотослою, позволили установить возможность и условия повышения разницы в оптической плотности проявленного серебряного изображения на экспонированных и неэкспонированных участках фотослоя. Именно различие в скорости восстановления микросталлов галогенида серебра, экспонированных и не подвергавшихся фотохимическому воздействию, при минимальной дозе падающего на слой излучения определяет фотографическую чувствительность фотослоев. Эффективность проявления удалось повысить за счет использования восстанавливающего (проявляющего) раствора сложного состава, включающего два восстановителя, слабо

действующий растворитель поверхностного слоя кристаллов галогенида серебра и ингибитор каталитической активности центров чувствительности в фотослоях, на которых формируются катализирующие процесс восстановления центры скрытого изображения, что понижает вероятность их функционирования в качестве начальных центров восстановления неэкспонированных кристаллов галогенида. В таком растворе обнаружено повышение скорости восстановления слабо экспонированных микрокристаллов галогенида, которые при обычном режиме проявления ведут себя подобно неэкспонированным микрокристаллам. Разработанный прием проявления обеспечивает повышение фотографической чувствительности от нескольких до 10 раз.

Исследования фотографического процесса на галогенидосеребряных носителях светочувствительности подтвердили рассматриваемую в литературе идею относительно того, что центрами фотографического проявления в этих фотослоях являются малоатомные кластеры серебра, стабилизированные кластерами или наночастицами Ag_2S , т. е. наногетероструктуры $\text{Ag}_n\text{-Ag}_2\text{S}$. Вполне естественно, что такого рода центры могут возникать только на химически сенсibilизированных фотослоях, в которых на стадии их приготовления сформировались сульфидосеребряные центры и малоатомные кластеры серебра, не обладающие каталитической активностью. Неэффективность малоатомных частиц серебра, возникающих при фотолизе чистых, не активированных кристаллических соединений серебра, в том числе и бромида серебра, как каталитически активных центров обуславливает малое различие в скорости восстановления необлучавшихся и получивших небольшую экспозиционную дозу микрокристаллов галогенида серебра. Существенное повышение светочувствительности галогенидосеребряных фотослоев достигается лишь в результате их химической сенсibilизации, создающей центры чувствительности. Способность к проявлению несенсibilизированных слоев галогенида и других соединений серебра появляется только после образования гораздо более крупных частиц фотолитического серебра, чем в сенсibilизированных фотослоях.

Следует, однако, отметить, что важнейшим фактором, обуславливающим особую роль галогенидов серебра (точнее, бромида серебра и твердых растворов небольшого количества иодида в бромиде) в высокочувствительных фотографических материалах, является, кроме малого размера центров проявления, также и локализованный характер фотохимического процесса, протекающего в кристаллах соли серебра. Выше уже отмечалось, что при фотолизе кристаллов бромида и хлорида серебра образуется существенно (на порядок) меньшее количество наночастиц серебра по сравнению с другими солями серебра. В случае сенсibilизированных фотослоев при экспонировании образуется только один или несколько центров проявления, что, однако, вполне достаточно для обеспечения полного восстановления фотоэмульсионного зерна.

Таким образом, можно говорить о двух факторах, определяющих особое место галогенидов серебра среди других соединений как носителя фотографической чувствительности: малый размер кластеров серебра, входящих в состав центров проявления, и предельно локализованный характер фотолиза, обеспечивающий появление лишь малого количества частиц фотолитического серебра.

Наши исследования и литературные данные позволили сделать вывод о том, что процесс химической сенсibilизации протекает гораздо менее эффективно и в случае модельных фотослоев, содержащих соединения серебра, не

относящиеся к галогенидам. Что касается квантового выхода процесса фотолиза, то в этом отношении галогениды серебра не отличаются от других его соединений: во всех случаях предельное значение квантового выхода не может быть больше единицы.

Учитывая все сказанное, можно с определенностью утверждать, что галогениды серебра являются уникальными носителями светочувствительности, с которыми по достигаемой величине этого параметра не могут конкурировать никакие другие светочувствительные соединения.

Исследования процессов восстановления труднорастворимых веществ позволили получить ряд результатов, указывающих на неодинаковый характер роста частиц серебра при восстановлении различных его соединений и образцов одного и того же соединения, отличающихся размерами частиц и условиями облучения.

При рассмотрении особенностей химического восстановления в водной среде труднорастворимых соединений серебра и других металлов существенное значение имеет то, участвуют ли в реакции непосредственно ионы металла, принадлежащие кристаллической решетке, или же ионы, предварительно перешедшие из кристаллов в раствор. Согласно литературным данным при проявлении галогенидосеребряных фотографических слоев процесс восстановления идет параллельно по двум механизмам, причем в реальных условиях обработки фотослоев роль второго механизма оказывается преобладающей или очень существенной. Такие особенности реакции восстановления галогенидов серебра создают немалые трудности в оценке роли каждого из направлений реакции в конкретных условиях ее проведения и прогнозировании характера морфологии и структуры продукта с учетом этих условий. В частности, имеются основания полагать, что образование волокнистого серебра при восстановлении его галогенидов обусловлено не только специфической диффузией (транспорта ионов в растворе к месту реакции), но и преимущественным участием в реакции ионов Ag^+ , принадлежащих кристаллической решетке (перемещающихся к зоне реакции по междоузлиям или находящихся непосредственно в контакте с растущими кристаллами серебра).

Заметим, что в тех случаях, когда растворимость твердых соединений серебра достаточна для обеспечения участия в реакции ионов Ag^+ , переходящих в раствор при медленном протекании реакции, создаются условия для образования кристаллов серебра достаточно большого размера. Это наблюдалось при изучении локализации реакции восстановления кристаллов оксалата серебра в водном растворе гидроксилamina, когда формируются кристаллы серебра с четкой огранкой и размерами до 3 мкм и более.

Интересно, что наночастицы серебра, образующиеся при фотолизе $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, не выполняют роли центров локализации продукта восстановления: помещение в раствор восстановителя облученных образцов оксалата серебра приводит к появлению новых частиц в дополнение к уже образовавшимся фотолитическим частицам. При этом характерно, что скорость восстановления $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ после предварительного облучения увеличивается. Можно полагать, что, как и при термическом разложении оксалата серебра, увеличение скорости реакции облученных образцов не связано с каталитическим действием частиц серебра с размерами, достаточными для их наблюдения в электронном микроскопе, а обусловлено появлением дефектов в кристаллах в процессе формирования фотолитического серебра.

Рассмотренные результаты имеют существенное значение для препаративной химии твердого тела, свидетельствуя о целесообразности использования для получения частиц серебра с требуемыми геометрическими параметрами различных труднорастворимых соединений этого металла.

5. КОНТАКТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что эффект контактного вытеснения, основанный на восстановлении ионов металлов, находящихся в растворе, более активным металлом, приведенным в контакт с раствором, давно известен и его природа в общем понятна, в последние годы удалось получить ряд принципиально новых результатов, характеризующих закономерности этих процессов.

Прежде всего заслуживает внимания тот факт, что основной процесс – процесс переноса электронов от металла к восстанавливаемым ионам при восстановлении ионов благородных металлов медью, никелем и цинком, как правило, сопровождается протеканием побочных процессов. При восстановлении ионов серебра никелем и цинком параллельно может происходить выделение водорода. Тот же эффект наблюдается при восстановлении ионов золота (в составе комплексов) никелем. Восстановление ионов благородных металлов медью сопровождается окислением меди с участием кислорода воздуха. Протекание рассмотренных процессов может существенно усложнить получение пленки металла хорошего качества на поверхности другого металла, способного участвовать в контактном восстановлении. В то же время процесс восстановления благоприятно сказывается на формировании зародышей металлической фазы на поверхности металла, используемого в качестве подложки для электрохимического осаждения на нем другого металла. Сверхстехиометрическое растворение металла-восстановителя способствует образованию продукта в виде твердого раствора или интерметаллида (например, при осаждении меди на поверхности олова обнаружено образование интерметаллидов Cu_6Sn_5 и CuSn_3).

Другая интересная особенность рассматриваемых процессов заключается в том, что при большой скорости реакции продукт может выделяться не в виде малых частиц, которые при обычной реакции восстановления ионов металла, находясь в контакте, могут образовывать сплошную пленку, а в виде нитевидных и дендритных структур сложной геометрической конфигурации, причем этот процесс может сопровождаться образованием высокодисперсного металла, способного образовывать стабильный золь. Отдельные результаты исследования этих интересных явлений рассмотрены в статье [12].

6. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) в растворах исследовались под разными углами зрения. Информация, полученная в процессе этих исследований, может быть отнесена к четырем блокам.

1. Изучение закономерностей протекания реакций ХОМ в растворах, содержащих различные восстановители при разных их концентрациях и восста-

навливаемые ионы в виде разных комплексов, и выяснение закономерностей формирования твердой фазы на различных стадиях реакции.

2. Изучение процессов формирования пленок металлов различного состава с различной фазовой структурой и морфологией и установление связи между структурными параметрами пленок и их свойствами, определяющими перспективность практического использования этих пленок. Значительное внимание в последнее десятилетие уделялось также сопоставлению закономерностей ХОМ и формирования пленок того же или сходного состава при действии электрического тока.

3. Выявление возможностей и реальных путей использования реакций ХОМ для избирательного селективного осаждения металлов на определенные места подложек или отдельные участки пленок со светочувствительным веществом или светочувствительной композицией. Эти работы тесно увязывались с задачами фототехнологии и химии фотографических процессов.

4. Синтез ультрадисперсных металлов и биметаллических систем с регулируемым размером и формой частиц.

Остановимся только на некоторых наиболее общих особенностях реакций химического осаждения металлов.

Оправданно отдельно рассматривать особенности:

а) начальной стадии реакций ХОМ, приводящей к образованию устойчивых начальных центров формирования частиц твердой фазы либо непосредственно в объеме раствора, либо на поверхности каких-либо частиц и на твердых поверхностях веществ, катализирующих этот процесс;

б) последующей стадии, когда происходит рост первоначально образовавшихся малых частиц, а также формируются их агрегаты, в частности в виде пленочных структур. На этой стадии реакция носит, как правило, автокаталитический характер. При этом характерно, что в большинстве случаев рост частиц твердой фазы прекращается не из-за уменьшения концентрации реагентов по мере протекания реакции, а в результате пассивации поверхности продукта, что приводит не только к уменьшению, но и к полному исчезновению его каталитической активности.

Большинство окислительно-восстановительных каталитических реакций на поверхности металлов, в том числе автокаталитические реакции ХОМ, протекают по электрохимическому механизму. Это означает, что в разных местах поверхности металла одновременно идут окислительный, или анодный, процесс, приводящий к переносу электронов реагента к катализатору, и восстановительный, или катодный, процесс переноса электронов к восстанавливаемым частицам. При этом лимитирующей может быть либо та, либо другая стадия.

Результаты выполненных в нашем коллективе работ подтверждают, что по электрохимическому механизму протекают реакции восстановления ионов никеля борогидридом натрия, ионов меди формальдегидом, ионов висмута и никеля комплексными соединениями титана(III) и др.

Сказанное не означает, что анодная и катодная стадии идут совершенно независимо. Их взаимное влияние обычно выражается в том, что наличие восстанавливающихся ионов в растворе влияет на скорость окисления восстановителя и наоборот. Характерно, что для реакций восстановления борогидридом анодная стадия обычно является лимитирующей. Именно ее скорость оп-

ределяет скорость протекания всей реакции ХОМ. Исследования показали, что механизм начальной стадии реакций восстановления ионов никеля боргидридом и ионов висмута комплексами титана, когда происходит формирование частиц металлов, не носит электрохимический характер. Также нельзя применить модель электрохимического механизма к рассмотрению начальной стадии реакции восстановления ионов Ag^+ .

Достаточно подробно изучена начальная стадия радиолитического восстановления ионов Ag^+ и показано, что заметной устойчивостью в водном растворе (в особенности в полимерной среде) обладают малоатомные кластеры Ag_n , где n – несколько единиц, а также соответствующие положительно заряженные ионы, которые обнаружены и при изучении начальных стадий некоторых реакций химического восстановления ионов Ag^+ . Процесс роста малоатомных кластеров при радиоллизе протекает по двум механизмам: посредством постепенного присоединения ионов Ag^+ к нейтральным кластерам или атомам Ag с последующим присоединением электронов – $\text{Ag}_n + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{n+1}^+ + e \rightarrow \text{Ag}_{n+1}$, а также путем агрегации малоатомных кластеров – $\text{Ag}_n + \text{Ag}_m \rightarrow \text{Ag}_{n+m}$. Можно предположить, что оба этих процесса играют роль в формировании малоатомных частиц серебра и при химическом восстановлении ионов Ag^+ . Однако, принимая во внимание известную закономерность протекания этих реакций – резкое увеличение скорости после индукционного периода, можно утверждать, что при достижении частицами металла определенного размера вероятность переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя возрастает, т. е. с этого момента частица Ag_n начинает проявлять каталитическую активность. Значение n , определяющее границу между размерами каталитически активных и неактивных частиц, зависит от характера взаимодействия Ag_n -центров с поверхностью, на которой они локализованы. В случае галогенидосеребряных фотослоев каталитическую активность могут проявлять частицы Ag_4 или Ag_5^+ , стабилизированные решеткой галогенида (возможно, кластерами или наночастицами сульфида Ag_2S). В других случаях, и в особенности в объеме раствора, минимальное значение n больше. Однако определенное заключение относительно конкретных значений n сделать в настоящее время невозможно.

Нередко вопрос о каталитической активности малых частиц металла рассматривают как составную часть вопроса об их стабильности (она, естественно, для малых частиц увеличивается с ростом их размеров) в условиях, в которых протекает реакция. Однако в исследованиях, выполненных научным коллективом кафедры неорганической химии и НИИ ФХП, показано, что даже нестабильные (с учетом их размера) частицы могут проявлять каталитическую активность, в частности благодаря защитному действию других частиц серебра, способных поставлять данным частицам электроны. Эти последние частицы выполняют роль «жертвы», поддерживая «существование» малых нестабильных, но уже каталитически активных частиц.

Первоначально каталитически активная частица растет посредством последовательного присоединения иона и электрона, что ведет к периодической перезарядке частиц. Однако по достижении определенного размера процессы окисления и восстановления могут протекать на разных участках поверхности уже сформировавшихся частиц, и реакция начинает идти по электрохимическому механизму.

Следует, однако, иметь в виду, что в системах, содержащих сильный восстановитель типа борогидрида, процесс образования малых кластеров может протекать с большой скоростью, и если их концентрация становится высокой, то существенную роль в формировании частиц серебра может играть процесс агрегации, но уже не только малоатомных, но и более крупных частиц Ag_n .

Приведенные рассуждения о росте малоатомных частиц не могут быть перенесены на реакции, в которых формируется металл, химически более активный, чем серебро, и в частности на реакции, приводящие к образованию металлического никеля и висмута. Очень вероятно, что в данном случае формирование малых частиц металла происходит посредством сложного процесса, представляющего собою частичное восстановление ионов типа Ni^{2+} или Bi^{3+} и образование промежуточных гидроксокомплексов, содержащих частично восстановленные ионы металла Ni^+ и Bi^+ или Bi^{2+} . После достижения этими комплексами определенного размера (возможно, здесь играет роль агрегация гидроксокомплексов), как можно предполагать, наряду с процессами переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя начинают протекать и процессы диспропорционирования ($2Ni^+ \rightarrow Ni^0 + Ni^{2+}$ и др.), в результате чего формируются многоатомные металлические частицы.

Рассмотренное предположение согласуется с довольно многочисленными экспериментальными результатами, из которых следует, что не существует прямой связи между стабильностью малых частиц никеля, меди и других металлов и их каталитической активностью: неактивные, но имеющие достаточно большие размеры частицы могут растворяться в среде восстановителя, не выполняя функций начальных центров реакции.

Важнейшим фактором, определяющим возможность практического использования растворов химического осаждения для получения пленок металлов, является устойчивость этих растворов при хранении и в особенности в процессе их применения при химическом осаждении. Многочисленные систематические исследования, выполненные нашим коллективом, показали, что повышение стабильности, о которой идет речь, возможно за счет введения в раствор большой серии органических добавок с активными группами, обеспечивающими их прочную адсорбцию на поверхности малых частиц металлов, а также добавления в раствор ряда поверхностно-активных веществ в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Эти добавки препятствуют росту частиц металла в объеме раствора на стадии реакции, когда они еще не достигли минимального размера, обеспечивающего появление каталитической активности. В то же время поверхность растущей пленки осаждаемого металла эту каталитическую активность проявляет. Таким же образом катализировать реакцию осаждения из стабилизированных растворов могут частицы некоторых металлов (палладия, серебра и др.), которые специально наносятся или формируются на подложке.

До сих пор, говоря о механизме реакций ХОМ, мы акцентировали внимание на роли процесса анодного окисления восстановителя, каталитический характер протекания которого определяет общую скорость реакции. Однако на общем механизме реакции существенно сказываются и особенности стадий формирования частиц металла за счет присоединения к адсорбированным ионам электронов от частиц катализатора. Исследование показало, что частицы меди формируются на поверхности частиц серебра с существенно большим пе-

ренапряжением по сравнению с частицами висмута. Это объясняет интересный наблюдавшийся факт: на серебряной частице при реакции восстановления ионов меди комплексами титана(III), как правило, образуется и растёт только одна частица меди, причём эта частица соприкасается лишь с небольшой частью поверхности серебряной каталитической частицы, в то время как висмут осаждаётся из раствора с тем же восстановителем на всей поверхности частицы серебра, которая в конечном счёте вырастает внутрь образующихся больших частиц висмута. Различная вероятность присоединения электронов к ионам способным к восстановлению металлов в растворах, содержащих два сорта таких ионов, приводит к сложным зависимостям состава продукта совместного восстановления от природы каталитически активных частиц, на которых они формируются, а также к различиям в соотношении между концентрацией восстанавливаемых ионов в растворе и соотношением содержания восстановленных металлов в образовавшемся сплаве. Конкретные данные по этим вопросам приведены в обзорах [1, 5, 8, 10, 13, 14].

Как видно из сказанного, в процессе образования и роста частиц химически восстанавливаемого металла существенную роль играет агрегация малоатомных частиц. Термодинамическое благоприятствование этому процессу, с одной стороны, и малая стабильность малых частиц по отношению к действию кислорода и водных растворов, в которых они формируются, с другой стороны, создают большие трудности в тех случаях, когда возникает необходимость в синтезе ультрадисперсного металла с размерами частиц ~ 1 нм и менее. Синтез такого рода частиц, по существу, сводится к синтезу кластерного соединения, существование которого возможно благодаря сильному взаимодействию с кластерами различных присоединяемых к ним лигандов, не обладающих окислительной активностью.

Процесс управления размерами частиц восстанавливаемого металла наталкивается и на другую трудность, о чём речь шла выше, связанную с ярко выраженной склонностью поверхности растущих частиц к ингибированию ее каталитической активности за счёт адсорбции различных компонентов среды, в которой протекает реакция химического осаждения.

Однако образование таких адсорбционных слоёв не всегда препятствует связыванию частиц металла в прочные агрегаты или плёночные структуры. Этому при росте плёнок способствует формирование новых зародышей твёрдой фазы на поверхности растущей частицы, которая не теряет полностью каталитической активности. Рост новых частиц на поверхности ранее образовавшихся соприкасающихся частиц, по существу, способствует их химическому сращиванию.

Поверхностные адсорбционные слои не всегда препятствуют рекристаллизационным процессам, приводящим к потере соприкасающимися частицами индивидуальности и образованию более крупных частиц. Однако такое сращивание соприкасающихся частиц может приводить и к формированию более крупных зёрен с огранкой, характерной для кристаллов, причём эти зёрна могут содержать отдельные блоки, создающие области когерентного рассеяния на рентгенограммах. Таким образом, процесс сращивания частиц при химическом осаждении имеет очень сложный характер, а его последствия могут быть различными для разных случаев и притом их далеко не всегда можно прогнозировать.

7. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

В литературе содержится обширная информация относительно возможности и условий получения ультрадисперсных серебра и золота в виде золей с регулируемыми в широких пределах оптическими свойствами (последние очень сильно зависят от размеров наночастиц металла), однако до настоящего времени отсутствует полная ясность в отношении аргументированного выбора условий, позволяющих получать эти и другие благородные металлы в виде наночастиц определенных размера и формы. Этот выбор в конкретных случаях осуществляется в основном эмпирически. Хотя в наших работах не ставилась специальная задача установить закономерности, ориентируясь на которые можно было бы выбирать условия для синтеза нанодисперсных металлов с вполне определенными геометрическими параметрами частиц, однако некоторый вклад в решение данного вопроса эти исследования внесли. Установлено, что сильный восстановитель – борогидрид – позволяет получать золи серебра с размерами частиц от 1–2 до 8–10 нм (в зависимости от среды, в которой протекает реакция), но при использовании этого восстановителя невозможно увеличить размер серебряных частиц. Процесс формирования новых зародышей фазы серебра при приливании реагентов в раствор, содержащий уже сформировавшиеся в этой реакции наночастицы, происходит настолько легко, что рост ранее сформировавшихся частиц не наблюдается. При этом существенную роль играет и пассивация поверхности частиц серебра сорбирующимися компонентами среды, в которой они образовались. При использовании более мягких восстановителей возможно формирование частиц серебра существенно большего размера, если реакция протекает в среде с малой концентрацией ионов серебра. В данном случае важно, чтобы в системе отсутствовали компоненты, способствующие пассивации поверхности растущих частиц серебра. При этом в зависимости от условий проведения реакции можно получить золи серебра или композиты «частицы серебра в полимерной набухающей в воде матрице» с различными оптическими свойствами. Этот эффект явился основой для разработанного в нашем научном коллективе нового, ранее не описанного, метода получения полихромных (многоцветных) изображений на галогенидосеребряных фотографических материалах с различным размером частиц галогенида серебра.

В рамках исследования свойств серебряных частиц, формируемых в фотослоях при проявлении, было обнаружено явление химического окислительно-восстановительного диспергирования серебра. Этот процесс реализуется при проведении последовательного окисления серебра проявленного изображения в среде, в которой при этом образуются наночастицы нерастворимого соединения серебра бромида, иодида или ферроцианида, и дальнейшего восстановления продукта окисления сильным восстановителем. Существует возможность произвести диспергирование и при воздействии на серебряные частицы раствора, содержащего одновременно окислитель и восстановитель, которые медленно реагируют между собой (например, раствор, содержащий борогидрид и феррицианид-ионы).

На основе этого эффекта были разработаны приемы существенного повышения чувствительности фотослоев, а также отличающийся от упоминавшегося ранее один из вариантов получения полихромных изображений. Повыше-

ние чувствительности основано на повышении оптической плотности участков фотослоя, содержащих элементы изображения, благодаря уменьшению до 10–40 нм размеров частиц, формирующих высококонцентрированную дисперсию наночастиц серебра вместо первоначально образующихся при обычном проявлении конгломератов соприкасающихся частиц серебра, размеры которых определяются размерами фотоэмульсионных кристаллов галогенида серебра. Возможность получения полихромных изображений (из предварительно полученных в черно-белом варианте) также определяется возможностью управления размерами частиц диспергируемого серебра.

Эффект изменения дисперсности малых частиц серебра, формирующих золи, был обнаружен при действии на эти золи раствора H_2O_2 . В этом случае наряду с появлением частиц серебра меньшего, чем исходные, размера происходит формирование более крупных частиц серебра. Причиной такой «химической рекристаллизации» серебра является параллельное протекание окисления ультрадисперсного серебра в среде каталитически разлагающегося H_2O_2 и восстановления образующихся при этом ионов Ag^+ , что ведет как к дополнительному росту уже существующих частиц серебра, так и к формированию новых малых частиц.

Выше говорилось о роли пассивации поверхности малых частиц металлов, которая может приводить к уменьшению их каталитической активности или ее полному исчезновению. Пассивационные эффекты при получении достаточно активных металлов типа никеля играют существенно большую роль, чем при получении ультрадисперсных благородных металлов. В этих случаях к дополнительным пассивационным эффектам приводит окисление поверхности частиц металла кислородом в водной среде, а также непосредственное химическое взаимодействие металла с водой. Это делает практически невозможным осуществление в водной среде синтеза крупнокристаллического никеля и других аналогичных металлов.

Восстановление ионов серебра и золота можно проводить и в таких условиях, когда реакция локально протекает на твердой поверхности. В процессе разработки способов получения пленок золота путем химического осаждения (результаты этого исследования рассмотрены в [15]) было установлено, что несмотря на благоприятные термодинамические условия для восстановления золота из комплексов сильным водородсодержащим восстановителем гипофосфитом, этот процесс не идет из-за сильной кинетической заторможенности окисления ионов восстановителя на поверхности золота, которое является лимитирующей стадией процесса восстановления золота на его поверхности. Однако если в раствор, содержащий названные соединения золота и восстановитель, помещается подложка из металлического никеля, то реакция восстановления золота идет благодаря участию никеля в передаче электронов от ионов восстановителя к восстанавливаемым ионам не только на стадии формирования малых частиц золота – начальных центров реакции, но и на более глубокой стадии процесса ХОМ. В данном случае катализатором реакции, приводящей к формированию пленки золота, является чужеродный каталитически активный металл – никель. Данный процесс осложняется тем, что параллельно с химическим восстановлением золота растворенным восстановителем происходит и его контактное восстановление металлом подложки. Отсутствие каталитической активности по отношению к реакциям восстановления гипофосфит-ионами наблюдалось и в случае серебра.

В рассмотренных случаях продуктом реакции восстановления является чистый металл. Однако при использовании водородсодержащих восстановителей, активность которых определяется наличием в их ионах связей В–Н и Р–Н (борогидрид, аминобораны, гидразинборан, гипофосфит), для восстановления металлов подгруппы железа – никеля и кобальта – ситуация оказывается существенно иной. В дополнение к литературным данным об осаждении фосфора с никелем и кобальтом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита научным коллективом лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП были получены систематические данные, касающиеся особенностей состава и структуры продуктов, образующихся при восстановлении ионов никеля борогидрид-ионами. Качественно сходные результаты были получены и при восстановлении этих ионов гидразинбораном, а также ионов кобальта гипофосфитом. В зависимости от условий проведения реакций с участием борогидрида и никеля соосаждается различное, причем значительное, количество бора (12–26 ат. % при получении пленок и 11–43 ат. % при получении порошков). При этом характерно, что наличие бора в продукте реакции проявляется в уменьшении размеров зерен твердого продукта (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) со 140–150 нм для чистого никеля до 3–4 нм для никеля, содержащего 6 ат. % бора. При содержании бора более 20 % формируется аморфный продукт. Сходная ситуация наблюдается и при электрохимическом восстановлении никеля в растворах, содержащих соединения бора, обладающие восстановительной активностью.

Здесь не рассматривается механизм реакций, протекающих при восстановительных процессах с участием борсодержащих восстановителей. Этот вопрос обсуждается в работах [1, 6, 14]. Получение пленок сплава никель-бор с регулируемой структурой представляет значительный интерес не только потому, что эти пленки сами по себе важны в практическом отношении. Дополнительное значение имеет то, что результаты этой работы расширили круг экспериментально легко осуществимых методик получения аморфных металлов – очень важного класса материалов. Сплавы никель-бор оказались в такой мере коррозионно-устойчивыми, что это позволило использовать данные пленки вместо пленок золота при производстве некоторых типов печатных плат.

Заслуживает внимания вопрос о расширении возможностей для получения ряда аморфных металлов и наноструктурированных металлических систем с ультрамалыми размерами зерен за счет использования реакций восстановления других металлов борсодержащими восстановителями. К сожалению, если судить по имеющимся сведениям относительно каталитической активности металлов в реакциях дегидрирования (именно процесс дегидрирования соединений со связями В–Н происходит на первой стадии реакции, приводящей к переходу электронов к металлу-катализатору), этот ряд совсем невелик. К таким металлам относятся лишь металлы VIII группы периодической системы химических элементов, которые сами по себе обладают малой химической активностью. Больше возможностей для получения аморфных и наноструктурированных пленок с малыми размерами зерен может появиться, если ориентироваться на получение таких продуктов на основе сплавов никеля и кобальта с другими металлами.

В этой связи заслуживают внимания результаты исследования процессов и продуктов совместного химического восстановления никеля с молибденом и

вольфрамом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита. Была установлена возможность получения аморфных сплавов, относящихся к системам Ni–Mo–P и Ni–W–P, причем существование такого рода продуктов определяется не только соосаждением фосфора с металлами, но и наличием в сплавах соосаждаемого молибдена или вольфрама, присутствие которых способствует образованию более разупорядоченной структуры. Параллельно с изучением процессов химического осаждения пленок проводилось также изучение электрохимического соосаждения никеля с молибденом и вольфрамом. Результаты изучения процессов и продуктов химического и электрохимического осаждения этих сплавов рассмотрены в обзорах [1, 8, 13]. Здесь обратим внимание лишь на некоторые результаты, значение которых выходит за рамки проблемы получения сплавов конкретного состава.

Во-первых, заслуживает внимания тот факт, что как молибден, так и вольфрам при химическом и электрохимическом соосаждении с никелем образуют твердые растворы не только равновесного состава, но и сильно пересыщенные. При этом характерно, что твердые растворы, обогащенные молибденом и вольфрамом, несмотря на свою термодинамическую нестойкость, характеризуются значительной термической устойчивостью, не подвергаясь распаду вплоть до температуры 900 °С.

Второй важный результат заключается в том, что в процессе восстановления при формировании сплавов участвуют как легко кинетически восстанавливаемые комплексы Ni(II), так и мономерные или олигомерные анионы шестивалентных молибдена и вольфрама, что связано с протеканием процессов переноса шести электронов к каждому из этих атомов. Если эти анионы подвергать электрохимическому восстановлению в растворе, не содержащем соединения никеля, то восстановление не доходит до конца, а заканчивается образованием оксида или гидроксида трех- или четырехвалентного металла. Параллельно протекающее восстановление комплексов никеля активизирует процесс восстановления Mo(VI) и W(VI), что, как можно полагать, в значительной мере обусловлено участием в реакции атомарного водорода, вероятность рекомбинации которого в молекулы H₂ в процессе реакции снижается из-за растворяющего действия никеля. Характерно, что восстановление Mo(VI) и W(VI) может протекать не до конца и при соосаждении с никелем. Выявлены условия, способствующие полноте этого восстановления.

Возможность неполного восстановления молибдена и вольфрама определяет третий важный результат проведенного исследования: возможность получения нанокompозитов металл – оксид металла при электрохимическом соосаждении металлов, подобных никелю, с продуктом неполного восстановления ионов многовалентных металлов. Особо обратим внимание и на то, что при электрохимическом соосаждении никеля, о котором здесь идет речь, были получены аморфные сплавы при содержании молибдена или вольфрама более 25–27 ат. %. Вопрос о том, какую роль при этом играет образование продукта неполного восстановления Mo(VI) и W(VI), окончательно пока не выяснен, тем не менее можно говорить, что выполненное исследование выявило новые пути получения аморфных металлов.

Здесь мы не будем затрагивать вопрос о свойствах сплавов, о которых шла речь, укажем только, что они интересны с точки зрения выявления закономерностей, связывающих химический и фазовый составы, а также размер на-

ноблоков металлических и металл-оксидных пленок с их механическими свойствами и коррозионной устойчивостью. В процессе исследования был получен ряд результатов, имеющих явное практическое значение, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи и частично приведено в [8, 13].

За последние годы в лаборатории химии тонких пленок был получен ряд результатов, указывающих на возможность электрохимического соосаждения с никелем оксидов (безводных и гидратированных) различных металлов. Некоторые из полученных наноконкомпозитов характеризуются хорошими механическими свойствами. В этом отношении особый интерес представляют наноконкомпозиты никель – оксид молибдена, полученные путем электрохимического восстановления никеля из раствора с диспергированным в нем оксидом молибдена(VI) с частицами размером 60–120 нм. Износоустойчивость пленки, содержащей несколько процентов оксида молибдена, превышает износоустойчивость пленки никеля в 30 раз.

Пересыщенные твердые растворы были получены также при химическом соосаждении меди с кадмием из растворов, содержащих в качестве восстановителя формальдегид, и при электрохимическом осаждении сплавов Cu–Sn и Ni–Sn [1, 6, 8, 13].

В то же время нельзя не отметить, что несмотря на неограниченную взаимную растворимость никеля и меди, при их совместном химическом осаждении наблюдалось образование твердых растворов ограниченного состава. Склонность данной системы к расслоению можно объяснить существенным различием кинетических параметров восстановления комплексов никеля и меди. Полученные при изучении системы никель – медь результаты указывают, с одной стороны, на существенную роль кинетических затруднений при получении твердых растворов химическим и электрохимическим восстановлением, а с другой стороны, на пока не выявленные в полной мере возможности регулирования фазового состава и однородности продуктов соосаждения металлов за счет изменения условий проведения процесса восстановления.

8. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Селективное осаждение металлов в виде рисунков заданной формы без использования фоторезистов, как показали наши исследования и ряд опубликованных работ, выполненных в других научных коллективах, может быть осуществлено, если предварительно на поверхности подложки прошла локальная фотохимическая реакция, что непосредственно или после проведения некоторых операций обеспечивает появление каталитически активных центров осаждения металла на экспонированных или, наоборот, неэкспонированных участках подложки. Так как оптическая плотность слоя осаждаемого металла при малых экспозициях зависит, как показано в наших работах, от величины экспозиции, то это дает возможность получения не только металлических рисунков из слоя металла с теми или иными функциональными свойствами, но и фотографических изображений с заметными полутонами. В наших работах установлена возможность достижения высокого разрешения при получении изображений: на нескольких фотослоях рассматриваемого типа можно прово-

дить запись голограмм при пространственных частотах до 5000 л/мм и больше. Это указывает на принципиальную возможность использования процесса фотоселективного осаждения металла для нанесения рисунков из ультратонких слоев металлов с разрешением в десятки нанометров, что важно для развития различных методов нанотехнологии (в данном случае сложность заключается не в самом нанесении рисунка, а в создании условий для удовлетворительной адгезии формирующей его пленочной структуры на гладкой подложке без потери при прогреве разрешения, достигаемого при экспонировании и операции осаждения металла).

Как показали многочисленные выполненные в нашем коллективе исследования, для фотоселективного осаждения можно использовать различные светочувствительные системы и принципы получения центров, ответственных за избирательное осаждение металлов.

1. Обычный фотолиз ультрадисперсного твердого вещества или соединения в молекулярно-дисперсном состоянии (они могут быть распределены в полимерной среде) с образованием ультрадисперсного металла. Таким путем можно получать прежде всего центры осаждения серебра, а также других металлов (палладий, медь, висмут), которые, однако, обеспечивают меньшую светочувствительность.

2. Фотохимическое генерирование вещества, обладающего восстановительной активностью, например ферриоксалата $K_3Fe(C_2O_4)_2$, при облучении которого образуются комплексы $Fe(II)$, способные восстанавливать ионы Ag^+ и Pd^{2+} .

3. Фотохимическое окисление восстановителя. Примером такой системы (ранее описанной в литературе) являются соединения $Sn(II)$, способные восстанавливать ионы Ag^+ и Pd^{2+} . Окисление $Sn(II)$ резко усиливается при действии ультрафиолетового излучения. В работах нашего коллектива этот процесс изучен детально и показаны его преимущества перед рядом других фотохимических процессов в технологии изготовления металлических рисунков из меди и никеля на различных полимерных и керамических подложках [10]. Существенно, что соединения олова(II) обеспечивают хорошую адгезию металла к подложке.

4. Фотокаталитическое восстановление ионов серебра или палладия, адсорбированных на твердых поверхностях, обладающих фотокаталитической или фотосенсибилизационной активностью (ФА). Эта активность характерна не только для оксидов титана и цинка (см. п. 2), но, как показали исследования, выполненные в нашем коллективе, присуща многим твердым веществам (прежде всего оксидам WO_3 , Nb_2O_5 и гидроксидам), однако, как правило, ФА этих веществ на несколько порядков меньше характерной для высокочувствительных образцов TiO_2 и ZnO (исключением является WO_3 , ФА которого сопоставима с ФА TiO_2). При использовании фотокатализаторов для решения фототехнологических задач важно, чтобы при экспонировании образовывалось лишь небольшое количество продукта, достаточное для формирования центров осаждения металла из раствора.

5. Фотохимическое активирование ряда твердых веществ, на поверхности которых при облучении образуются центры, обладающие восстановительной активностью, и ряда наноструктур, локализованных на твердых поверхностях, активность которых (способность инициировать процесс химического осаждения металлов из растворов) изменяется (увеличивается или уменьшается) в результате действия света.

Кратко рассмотрим сущность эффектов фотоактивирования (не касаясь особенностей химического осаждения металлов в виде фотографических изображений и металлических рисунков).

Наши исследования показали, что большинство твердых веществ, обладающих ФА, о которой речь шла выше, обладают светочувствительностью в отсутствие адсорбированных легко восстанавливаемых ионов металлов или различных способных к восстановлению веществ. Ярко выражена эта способность у эффективных фотокатализаторов – TiO_2 , ZnO , WO_3 . Светочувствительность в данном случае проявляется в приобретении облучаемым веществом способности вызывать восстановление некоторого количества ионов серебра (вероятно, и ионов других легко восстанавливаемых металлов), что означает появление на поверхности облученных частиц центров химического осаждения металлов. Механизм фотоактивирования, как можно полагать, сходен с механизмом процессов, протекающих при фотокаталитическом восстановлении. Различие заключается в том, что в отсутствие глубоких ловушек (ионов типа Ag^+) на фотоактивируемой поверхности фотоэлектроны улавливаются другими поверхностными дефектами, откуда могут переходить на сорбируемые из раствора ионы после помещения в него облученного твердого вещества. Естественно, восстановительные центры, о которых идет речь, не могут обладать значительной стойкостью. В зависимости от химической природы вещества, обладающего рассматриваемого типа фотопамятью, а также в зависимости от того, изолирована ли поверхность и насколько эффективно от действия кислорода (такого рода изолирующую функцию могут проявлять, например, тонкие пленки поливинилового спирта), восстановительные центры сохраняются от нескольких минут до многих часов. Малая стойкость восстановительных центров, естественно, создает трудности в практическом использовании эффекта фотоактивирования.

Наряду с рассмотренным эффектом фотоактивирования могут быть реализованы другие эффекты такого рода, когда носителями светочувствительности являются наногетероструктуры. Простейший вариант фотоактивирования наблюдался на пленках TiO_2 , содержащих на поверхности малые частицы серебра, которые сами по себе могут инициировать локальный процесс ХОМ. Однако после воздействия ультрафиолета скорость осаждения на этих частицах восстанавливаемых ионов металла может увеличиться. Эффект фотоактивирования в гораздо более яркой форме и при использовании существенно меньших экспозиций, включая облучение видимым светом из области до 500 нм, как было установлено, характерен для пленочных структур PbI_2 , содержащих наночастицы серебра и меди. Подробные сведения о сущности этого эффекта можно найти в [1, 5, 11].

Размеры частиц металла, способных к эффектному фотоактивированию в составе композитных пленок, составляют не более нескольких нанометров. Существенное увеличение скорости осаждения частиц серебра и меди из растворов, содержащих ионы этих металлов и восстановители (разные в случае осаждения серебра и смесь формальдегида с аскорбиновой кислотой в случае осаждения меди), может наблюдаться для гетероструктур определенного состава при действии очень малых экспозиций, сопоставимых с необходимыми для получения фотографического изображения на галогенидосеребряных фотослоях высокого разрешения. При увеличении длительности операции осаждения металла на экспонированный слой становится заметным его осаждение также на

неэкспонированные участки светочувствительного слоя. Однако при необходимости получения металлического рисунка можно, прервав операцию осаждения металла, полностью растворить светочувствительный слой на неэкспонированных участках поверхности и продолжить наращивание слоя металла на экспонированных участках. Исследование показало, что свойствами, сходными со свойствами названных систем, обладают и другие системы, включающие галогениды тяжелых металлов (PbBr_2 , CdI_2 , TII). Значительная светочувствительность характерна для систем $\text{Cu}_2\text{S-PbI}_2$ и $\text{Cu}_2\text{S-Au-PbI}_2$, причем эти системы гораздо более стабильны при хранении по сравнению с пленочными структурами более простого состава (например, Ag-PbI_2). Характерно, что эффект фотоактивирования не только сохраняется, но даже не ослабляется, если перед операцией осаждения металла из раствора облученный слой подвергнуть воздействию воды, способной практически растворить иодид свинца.

Для установления природы фотоактивирования названных наногетероструктур было выполнено систематическое исследование влияния на светочувствительность содержания отдельных компонентов этих гетероструктур, их спектральной чувствительности, а также влияния облучения на редокс-потенциал металлических частиц, входящих в состав гетероструктур, и характер действия на их стабильность слабых окислителей с определенным редокс-потенциалом. Также были изучены электронно-микроскопические картины осаждения металла из раствора на необлучавшиеся и экспонированные пленки.

Выполненное исследование позволило установить, что элементы наноструктуры, обеспечивающие fotocувствительность композитных пленок, представляют собою ультрамалые (< 1 нм) частично окисленные металлические частицы Me_n^{m+} . При экспонировании происходит перенос фотоэлектронов в наногетероструктуре Me-PbI_2 и других аналогичных структурах, следствием чего является восстановление частиц Me_n^{m+} . Это явление несет ответственность за повышение каталитической активности этих частиц. Сохранение ими повышенной активности после растворения галогенида можно объяснить, если предположить, что металлическая составляющая гетероструктуры, остающаяся после растворения основной части галогенида, включает в себя некоторое количество иодида серебра или меди, образовавшегося при контакте между металлом и иодидом свинца. В случае систем типа Ag-PbI_2 центром осаждения металла из раствора, по-видимому, является наноструктура $\text{Ag}_n(\text{AgI})_m$. В случае систем $\text{Cu}_2\text{S-Au-PbI}_2$ и $\text{Cu}_2\text{S-PbI}_2$ состав центров осаждения более сложный. Роль иодида свинца в наногетероструктурах состоит в том, что он поставляет фотоэлектроны и, кроме того, обеспечивает повышение устойчивости центра химического осаждения.

Характерно, что пленочные структуры типа Ag-PbI_2 могут не только фотоактивироваться, но и фотодезактивироваться, что требует, однако, использования на несколько порядков больших экспозиций. Дополнительное введение BiI_3 в состав светочувствительных пленок Ag-PbI_2 приводит к повышению эффективности фотодезактивации. Природа эффекта фотодезактивации сравнительно проста, что следует как из результатов нашего исследования, так и из литературных данных. Фотохимическое воздействие на гетероструктуру только на первоначальном этапе экспонирования вызывает перенос электронов на частицы металла, благоприятствующий повышению их каталитической активности. Далее начинает сказываться процесс химического взаимодействия частиц металла с фото-

дырками – нейтральными атомами иода, выходящими на границу контакта Me-PbI_2 и окисляющими металлические частицы вплоть до полного их разрушения. Вполне понятно, что эффект фотодезактивации, как и эффект фотоактивирования, может быть использован в процессах селективного нанесения металлов на различные подложки. Хотелось бы отметить, что эффект фотоактивирования наногетероструктур металлическая частица – полупроводник, выражающийся в увеличении скорости осаждения на облученные частицы металла из раствора ХОМ, представляет собой наиболее чувствительный метод оценки наличия эффекта фотопереноса электронов в наногетероструктурах (более чувствительный, чем измерения физических параметров облученных и необлученных наногетероструктур). Определяя количество осажденного металла при разных экспозициях, можно получить сведения об интегральной и спектральной светочувствительности наногетероструктур, а также, проводя исследование, выяснить термическую стабильность фотоактивированных наноструктур.

9. КОМПОЗИТЫ МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА – ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ

Рассмотренные выше эффекты повышения стабильности частиц серебра на поверхности TiO_2 и модифицирования свойств частиц этого и других металлов поверхностью TiO_2 дополнили имеющиеся в литературе сведения о наличии и характере взаимодействия оксидных носителей катализаторов с находящимися на них малыми частицами металлов. Принимая во внимание эту информацию, а также наблюдавшуюся нами способность наночастиц серебра формироваться в нанопорах светочувствительных пленок TiO_2 , логично было предположить, что возможно создание пленочных нанокompозитных металл-оксидных катализаторов, в которых частицы металла стабилизируются за счет их включения в объем нанопористого оксида. Было разработано несколько нестандартных методик получения пленочных катализаторов: пиролизом пленочных структур резината металла (с добавкой соединения благородного металла), оксид которого выполняет функцию носителя-матрицы в металлсодержащем композите; прогревом пленок, полученных из золь гидроксидов металлов, содержащих соосажденное соединение благородного металла, и др. Кроме того, серебросодержащий катализатор был получен путем высокотемпературной обработки на воздухе смеси, содержащей силикагель, каолин и AgNO_3 .

В пленочных композитных катализаторах наблюдались наночастицы металла существенно меньшего размера по сравнению с катализаторами того же состава, полученными стандартными приемами пропитки носителя раствором соединения благородного металла, при этом температура укрупнения этих частиц повышалась на $100\text{ }^\circ\text{C}$ и более.

Композитные структуры оксид металла – малые частицы палладия и платины были использованы также в разработанных в нашем научном коллективе оригинальных по конструкции и эксплуатационным характеристикам термокаталитических и полупроводниковых сенсорах для обнаружения и контроля содержания взрывоопасных и токсичных веществ в воздушной среде.

Керамический серебряный катализатор, как оказалось, обладает интересной особенностью, заключающейся в том, что при повышении температуры при до-

ступе кислорода частицы серебра подвергаются окислению, а ионы Ag^+ диффундируют в объем керамики. В восстановительной атмосфере, которая, в частности, создается и во время протекания изучавшейся на этих катализаторах реакции окисления метанола в формальдегид, происходит восстановление ионов серебра с образованием наночастиц серебра, доступных для реагентов. Такого рода циклический процесс окисление нанодисперсного серебра – восстановление продукта окисления обеспечивает возможность сохранения значительной каталитической активности серебра при достаточно высокой температуре, при которой более крупные частицы серебра, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, могут необратимо укрупняться и терять активность.

Приготовленный с учетом этих результатов малосеребряный (6 ат. % серебра) катализатор на основе описанной керамики, как показали промышленные испытания, не уступает по активности и селективности штатному катализатору окисления метанола в формальдегид, содержащему до 38 % серебра, и на протяжении семи месяцев постоянной эксплуатации сохранял свои свойства.

Эффект окисления серебра в оксидной матрице наблюдался также при изучении свойств нанокмозитов серебро – оксид алюминия, кремния, молибдена, олова. Можно полагать, что возможность окисления малых частиц серебра в этих случаях определяется образованием твердого продукта окисления в виде алюмината, силиката или других сложных оксидных форм.

Наличие сильного взаимодействия наночастиц металла с оксидными матрицами обуславливает и два интересных эффекта, наблюдавшихся в исследованиях, выполненных в нашем коллективе. Один из эффектов заключается в образовании электронографически обнаруживаемых интерметаллидов PdTi_2 , PdZn , PdSn и PdAl_3 в прокаленных композитных пленках на основе соответственно TiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO . Заметим, что массивный благородный металл не взаимодействует химически с оксидами. Второй обнаруженный эффект заключается в том, что наночастицы серебра, палладия и платины могут оказывать заметное влияние на кинетику структурно-кристаллизационных превращений в оксидных матрицах (например, наблюдается снижение температуры превращения анатаза в рутил в матрицах палладий или платина – диоксид титана, изменение направления структурных превращений в алюмосиликатной матрице, содержащей наночастицы серебра).

Как и следовало ожидать, малые частицы благородных металлов могут выполнять роль центров химического осаждения серебра и других металлов из растворов, о которых речь идет в п. 6, что облегчает задачу определения поверхностной концентрации ультрамалых частиц благородного металла и места их локализации на поверхности носителя при проведении электронно-микроскопических исследований катализаторов на носителях.

Более подробные сведения о рассмотренных в данном пункте системах даны в обзоре [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в статье результаты исследований, как нам представляется, внесли существенный вклад в понимание закономерностей образования и роста частиц металла при протекании нескольких типов низкотемпературных химических реакций, связанных с окислительно-восстановительными превра-

щениями, фотохимически и термически стимулируемыми в твердых телах и на их поверхности, а также с такого рода превращениями в водной среде с участием растворенных в ней реагентов. Эти результаты важны для дальнейших исследований, направленных на более глубокое понимание закономерностей гетерогенных реакций, приводящих к формированию твердой фазы, что должно способствовать созданию теоретической базы для выбора условий получения высокодисперсных твердых веществ с заданными размером и формой частиц, состоянием поверхности частиц и характером образующихся в них дефектов, а также для прогнозирования физических свойств этих веществ, определяющих возможность и целесообразность их практического использования.

Полученные результаты внесли существенный вклад в фотохимию ультрадисперсных твердых веществ, в понимание закономерностей фотохимических процессов, которые протекают на твердых поверхностях, находящихся в водной среде или содержащих адсорбционный слой воды. Такого рода процессы играют активную роль в фотохимической деструкции различных органических веществ в водной и воздушной средах. Продолжение исследований в этой области важно для разработки новых эффективных приемов очистки различных сред от загрязнений и углубления понимания роли инициированных солнечным излучением химических превращений в водной и воздушной среде.

Работы по химии нанодисперсных металлов будут продолжаться главным образом в направлении изучения изготавливаемых на их основе различного рода наноконструкций. Значительный интерес представляют наноконструкты, содержащие малые частицы металлов с определенными оптическими свойствами, а также организованные структуры с упорядоченным распределением на их поверхности малых металлических частиц. Такого рода наноконструкты важны для создания новых систем оптоэлектроники, оптики, магнитоэлектроники.

Дальнейшее исследование электрохимических и фотоэлектрохимических свойств композитов, содержащих ультрадисперсные металлы в сочетании с частицами полупроводников, в том числе квантоворазмерных, создает перспективы для разработки новых электро- и фотоэлектролюминесцентных устройств. Ультрадисперсные твердые вещества, иммобилизованные на твердых поверхностях или распределенные в матрице, проницаемой для молекул и ионов низкомолекулярных веществ, являются перспективными исходными материалами для создания новых катализаторов, электрокатализаторов, электрохимических сенсоров. Большой интерес представляют металлооксидные наноконструкты для создания носителей активности селективных полупроводниковых газовых сенсоров.

Особый интерес представляют системы, содержащие биметаллические частицы, – твердые растворы, интерметаллиды или полидоменные (поликластерные) образования. Свойства этого рода сложных металлических систем пока очень плохо изучены.

Заслуживают большого внимания композиты, в том числе на основе неорганических связующих, с наночастицами серебра, золота и сплавов, содержащих эти металлы, для создания декоративных покрытий. Нанодисперсные оксиды и некоторые соли переходных металлов с регулируемым размером частиц могут представлять интерес как пигменты, оптические свойства покрытий на основе которых зависят от размера частиц.

Полученные в нашем коллективе результаты вносят определенный вклад в понимание возможностей управления свойствами наноструктурированных пленочных систем, состоящих из связанных между собою малых частиц металлов. В этом плане особенно важно в дальнейшем развивать исследования наноструктурированных пленок сложного химического и фазового состава, представляющих собою наногетерогенные металлические системы, а также сплавы и интерметаллиды неравновесного состава и нанокомпозиты металл – оксид, металл – непроводящий или электропроводящий полимер. Свойства и возможности управления этими свойствами для нанокомпозитов последнего типа, содержащих большое количество металла, выполняющего роль матрицы, пока очень плохо изучены. Уменьшение размера частиц в наноструктурированных металлических системах в конечном счете приводит к формированию аморфного металла (сплава). Возможности получения такого рода систем при низких температурах пока реализованы далеко не в полной мере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 323.
2. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К. // Там же. С. 367.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Там же. С. 293
4. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 153.
5. Шевченко Г. П., Рахманов С. К. // Там же. С. 166.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
7. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
8. Степанова Л. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 207.
9. Гаевская Т. В. // Там же. С. 221.
10. Воробьева Т. Н., Рева О. В. // Там же. С. 196.
11. Рахманов С. К. // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн., 1988. С. 389.
12. Браницкий Г. А. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 178.
13. Степанова Л. И. // Там же. С. 196.
14. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Там же. С. 216.
15. Воробьева Т. Н., Римская А. А. // Там же. С. 230.
16. Кулак А. И. // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн., 1998. С. 415.
17. Рагойша Г. А. // Там же. С. 451.
18. Гурин В. С., Артемьев М. В. // Там же. С. 489.
19. Кулак А. И., Свиридов Д. В. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 123.
20. Рагойша Г. А., Бондаренко А. С. // Там же. С. 139.
21. Гурин В. С. // Там же. С. 169.
22. Артемьев М. В. // Там же. С. 155.
23. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Мн., 1964. 390 с.
24. Свиридов В. В. // Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах. Мн., 1970. С. 5.
25. Sviridov V. // Festkerperchemie. Leipzig, 1973. P. 442.