

## ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

*Разработан надежный способ синтеза наноразмерных форм серебра в пористых стеклах. Получены и охарактеризованы ряды индивидуальных твердых веществ – металлизированных ПС на основе матриц с радиусом пор 4,5; 20,0; 32,5; 80,0 нм. В результате комплексного исследования полученных систем впервые выделены стадии роста металлических интеркалятов, проведена оценка средних размеров наночастиц и особенностей их распределения на поверхности носителей. Обнаружено согласованное изменение размерных физико-химических параметров в рядах Ag/ПС при достижении заполнения поверхности носителей металлом, близкого к монослойному.*

К числу несомненных достоинств пористых стекол (ПС), получаемых кислотнo-щелочным травлением стекол натриевоборосиликатной системы [1–3], относятся регулируемые в широких пределах и достаточно точно задаваемые условиями синтеза параметры пористой структуры, узкая функция распределения пор по радиусам, доступность как в виде порошков, так и в виде механически прочных изделий различной конфигурации. В связи с этим пористые стекла представляют уникальные, мало использованные до сих пор возможности получения и исследования веществ в нанометровом диапазоне размеров. В самом

---

деле, поперечное сечение вводимых в поровое пространство стекол или синтезируемых в нем соединений регламентируются размером пор, который уверенно задается в диапазоне малых значений радиусов 2–50 нм. С использованием указанного подхода ранее нами были исследованы размерные особенности структуры и электропроводности углерода [4, 5], электрических [6–8], сенсорных [9] и фотохромных [10] свойств ряда оксидов, каталитического поведения [11] и люминесценции [12] сульфида и оксида цинка, специфики диффузии [13–16] и протонно-ионного переноса [17, 18] в силикагелях и пористых стеклах.

Металлизация пористых стекол представляет самостоятельный интерес для исследования особенностей электропроводности, электронной эмиссии, каталитических, оптических и других свойств широкого круга индивидуальных объектов – металлизированных ПС, отличающихся как пространственно-геометрическими параметрами, так и содержанием распределенного металла [19–21]. Немаловажно то, что в случае указанных систем возможно уверенное определение массы капсулированного в них металла, соотнесение которой с величинами удельной поверхности ПС, с данными электрофизических, оптических и других измерений может предоставить веские основания для суждений о средних размерах и способе распределения частиц металла на кремнеземной поверхности.

Цель настоящего исследования состояла в разработке и определении оптимальных условий синтеза, выявлении стадий зарождения и роста, в изучении размерных особенностей строения и свойств наноструктур серебра в пористых стеклах.

### **Получение ультрадисперсного серебра в пористых стеклах**

**Подготовка пористых стекол.** Полированные пластинки размером 10 · 10 · 1 мм натриевоборосиликатного стекла состава (%мол.) 7Na<sub>2</sub>O · 23B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 70SiO<sub>2</sub> подвергали термической обработке при различных температурах в течение суток, затем — трехчасовому обжигу при 753 К с последующим остыванием в печи; области ликвации вытравливали 3 М раствором соляной кислоты при комнатной температуре [1–3]. Полученные пористые стекла отмывали водой до нейтральной реакции. Дополнительное щелочное травление осуществляли с использованием 0,5 М раствора гидроксида натрия при температуре 275 К; варьируя длительность обработки, добивались увеличения эффективного радиуса пор ПС. Окончательно тщательно отмывали стекла водой (бидистиллят), сушили при 393 К и хранили в эксикаторах.

Параметры пористой структуры ПС приведены в табл. 1. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) определяли по низкотемпературной адсорбции аргона [22]. Радиусы пор  $r_n$  соответствовали максимумам узких распределений, полученных методом ртутной порометрии [2, 3, 22] или по параметрам петли гистерезиса изотерм адсорбции паров воды, снятых на вакуумно-адсорбционной установке с весами Мак-Бена [3, 22]. Определение пористости ( $\delta$ ), объема пор на единицу массы ПС ( $\epsilon$ ) и плотности ( $d$ ) капсулированного металла осуществляли методом тройного взвешивания [3, 22].

Таблица 1

**Параметры полученных и использованных в экспериментах пористых стекол**

Параметры	ПС-4,5	ПС-20,0	ПС-32,5	ПС-80,0
$S_{уд}, м^2/г$	80	44	26	12
$r_p, нм$	4,5	20,0	32,5	80,0
$\delta, см^3/см^3$	0,266	0,552	0,554	0,525
$\epsilon, см^3/г$	0,166	0,553	0,560	0,497

**Металлизация пористых стекол.** С целью получения серебра в пористых стеклах на первом этапе осуществляли их пропитку водными растворами нитрата серебра. Реально достигаемое количество вводимой в поровое пространство соли в расчете на 1 г стекла линейно связано с концентрацией раствора ( $c$ ) и объемом пор ( $\epsilon$ ):

$$Q = c \cdot \epsilon \cdot \gamma, \quad (1)$$

где  $\gamma$  представляет собой коэффициент, учитывающий отклонение от идеального заполнения.

Многочисленные опыты показали недостаточную эффективность пропитки путем погружения в растворы (значения  $\gamma$  при этом не превышали 0,5...0,6). Процедура пропитки пластин осуществлялась более полно и воспроизводимо путем капиллярного подъема жидкости в сквозных порах. В этом случае впитывание раствора проводили через одну из двух плоскопараллельных поверхностей, обеспечивая свободное вытеснение воздуха через другую. Указанный режим надежно обеспечивал среднюю величину  $\gamma \approx 0,8...0,9$ .

Восстановление нитрата серебра в порах стекла проводили в токе сухого водорода. В ходе специально поставленных опытов было установлено, что в подавляющем большинстве случаев восстановление протекало достаточно быстро (в течение 1 ч) и полно (на 96–100%) при достижении  $T = 433$  К. По окончании процедуры восстановления пластины остужали в водороде, тщательно отмывали водой от остатков нитрата серебра и сушили в атмосфере азота при 393 К. Окончательно полноту восстановления  $\eta$  (%) определяли в виде отношения мольных содержаний серебра в металлической и исходной солевой формах. Типичные результаты весовых измерений с оценкой фактора  $\eta$  приведены в табл. 2. Осуществление постепенного наращивания массы серебра в порах ПС возможно (рис. 1) путем повторения операций «пропитка–восстановление» с использованием растворов различных концентраций. Наблюдалась тенденция к снижению  $\eta$  в области низких содержаний соли (табл. 2). По всей видимости, сокращение среднего размера солевых частиц, достигаемое при  $Q < 0,4$  ммоль/г ПС, начинает препятствовать возникновению низкоразмерных кластеров серебра, устойчивых в условиях восстановления. Учет удельной поверхности ПС позволяет осуществить оценку среднего числа формульных единиц (квазимолекул) соли, распределенных на стенках сквозных каналов в виде

$$n_c = Q \cdot N / S_{уд}, \quad (2)$$

где  $N$  — число Авогадро.

**Определение полноты восстановления нитрата серебра в ПС-4,5 водородом по данным весовых измерений**

$Q_c$ , ммоль/г	$Q_{Ag}$		$\eta$ , %	$n_c$
	ммоль/г	мас. %		
0,133	0,079	0,85	59,4	1
0,250	0,129	1,39	51,4	2
0,322	0,288	3,11	70,8	2-3
0,400	0,391	4,22	97,8	3
0,524	0,494	5,33	94,3	4
0,630	0,533	5,76	85,6	5
0,908	0,739	7,98	81,4	7

Так, в случае ПС– 4,5 при  $Q_c = 0,4$  ммоль/г три «молекулы» нитрата серебра в точности приходятся на площадку  $100 \text{ \AA}^2$ . Предпочтительность их объединения в солевой кластер  $(AgNO_3)_3$  (по отношению к изолированному состоянию молекул соли на поверхности ПС) определяется множественными ионно-

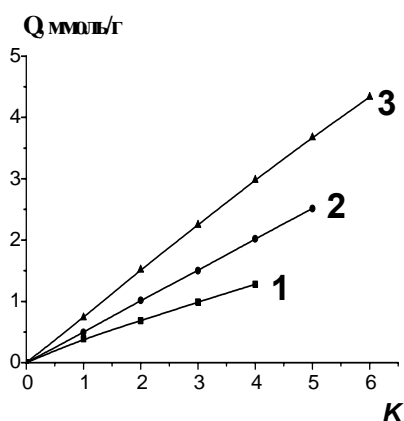


Рис. 1. Зависимость содержания металлического серебра  $Q$  в ПС-4,5 от числа операций «пропитка-восстановление» ( $K$ ) при использовании растворов нитрата серебра с концентрацией (моль/л): 1 — 3, 2 — 4 и 3 — 7,5

ковалентными взаимодействиями пятнадцати образующих его атомов друг с другом и поверхностью кремнезема. Полнота восстановления ( $\eta$ ) в этом случае зависит от степени компенсации энергетических затрат процесса образования трехатомного металл-кластера  $Ag_3$ . Снижение содержания вводимой в ПС соли до  $Q < 0,4$  ммоль/г сопровождается образованием (наряду с тримерами) заметного числа «разбавленных» на поверхности низкоразмерных с  $n = 1-2$  солевых кластеров (табл. 2), восстановление которых протекает труднее (чем при  $n \geq 3$ ) в связи с меньшей устойчивостью димеров  $Ag_2$  и, тем более, отдельных атомов серебра. Ощутимое увеличение стабильности кластеров  $Ag_n$  в ряду  $n = 1...7$  позволяет считать фактор мерности наиболее вероятной причиной достижения устойчиво высоких значений полноты восстановления при относительно небольшом росте массы солевых интеркалятов.

### Свойства наноструктур серебра в пористых стеклах

**Оптические электронные спектры систем Ag/ПС.** Спектр образца Ag/ПС-4,5 с малым содержанием серебра  $Q = 0,129$  ммоль/г хорошо разрешен (рис. 2) и близок спектру низкоразмерных кластеров  $Ag_n$  ( $n = 2...4$ ), получен-

ных рядом авторов в матрице аргона при 10 К [23, 24]. Характер изменения спектров по мере увеличения содержания серебра указывает на то, что при сохранении части низкоразмерных кластеров формируются и более крупные. Батохромный сдвиг спектра соответствует уменьшению энергетического зазора между верхней занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталью, сопровождающему рост частиц. Дальнейшее увеличение мерности кластеров  $Ag_n$  ( $Q = 1,019$  ммоль/г) сопровождается дополнительным ухудшением разрешения и смещением спектра в длинноволновую область. При достижении содержания серебра в порах ПС  $Q = 1,277$  ммоль/г наблюдается резкая деградация спектра: возникающее при этом широкое бесструктурное поглощение отвечает формированию протяженной области электронного сопряжения. Значительное увеличение количества серебра сверх  $1,277$  ммоль/г не изменяет характера спектра.

**Изменение электропроводности в системах Ag/ПС.** Измерение токов, протекающих по металлизированным стенкам пор стекла (поперек пластин), и падение напряжения на образцах выполняли на постоянном токе с использованием стабилизированного блока питания П-136 и вольт-амперметра В7-27А/1. Применяли прижимные (с постоянным усилием  $200$  г/см<sup>2</sup>) контакты в виде полированных медных дисков с посеребренной поверхностью. Удельную электропроводность ( $\sigma$ ) в первом приближении рассчитывали с учетом реальных размеров пластин пористого стекла.

Все образцы пористого стекла ПС-4,5 с содержанием серебра менее  $1,277$  ммоль/г оказываются слабо проводящими, что свидетельствует о разобщенности металл-кластеров и слабом электронном обмене между ними [25, 26]. Резкое (на пять порядков) увеличение электропроводности при достижении  $Q = 1,277$  ммоль/г (рис. 3, а) соответствует формированию достаточно хорошо сопряженной металлической системы и согласуется с данными спектроскопии (рис. 2). На заключительном участке зависимости  $\sigma(Q)$  наблюдается плавный рост электропроводности. Полученные результаты дают основания для предположения о равномерном росте на первом этапе в основном изолированных двумерных кластеров серебра с переходом к интенсивному образованию множественных контактов между ними в области протекания. Подтверждение такого механизма в первом приближении получено при соотношении содержания металла с известной величиной удельной поверхности пористого стекла  $S_{уд} = 80$  м<sup>2</sup>/г. Приняв за «посадочную площадку» атома серебра квадрат со стороной, равной атомному диаметру ( $D = 2,88$  Å), то есть  $\omega = 8,3$  Å<sup>2</sup>, можно оценить для случая двумерного распределения металла занимаемую им поверхность:

$$S = Q \cdot \omega \cdot N. \quad (3)$$

При содержании серебра  $1,277$  ммоль/г получаем  $S = 64$  м<sup>2</sup>/г ПС, что близко соответствует величине удельной поверхности стекла, подтверждая вероятность образования на ней сопряженной металлической системы, определяющей наблюдаемый скачок электропроводности (рис. 3, а). Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными и проведенными оценками, в ин-

тервале содержаний серебра  $Q = 0,391 \dots 1,277$  ммоль/г среднее число атомов, приходящихся на площадку  $100 \text{ \AA}^2$ , возрастает от 3 до 10, представляя собой предполагаемую размерность кластеров  $\text{Ag}_n$ , растущих в плане поверхности. Эта трактовка согласуется с характером эволюции электронных спектров (рис. 2). Допущение о неплоском (объемном) строении кластеров остается возможным, однако менее вероятным. В самом деле, следуя ему, необходимо принять, что при достижении  $Q = 1,277$  ммоль/г ПС трехмерные, достаточно удаленные друг от друга наночастицы серебра «растекаются» по поверхности и сливаются, образуя проводящую структуру.

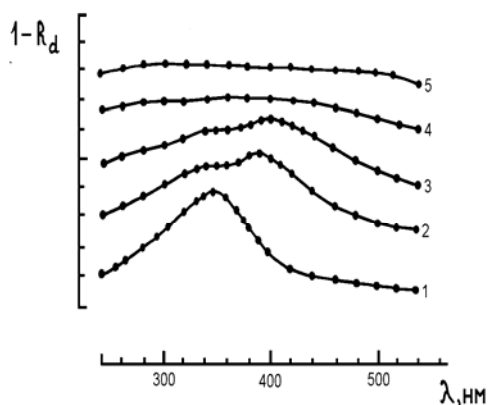


Рис. 2. Электронные спектры в отраженном диффузно-рассеянном свете пористых стекол с содержанием серебра (ммоль/г ПС): 1 — 0,129; 2 — 0,533; 3 — 1,019; 4 — 1,277 и 5 — 2,248 ( $R_d$  — коэффициент диффузного отражения)

*Результаты определения объема пор ПС и плотности металл-содержащих ПС.* На первых стадиях заполнения ПС серебром наблюдается монотонное снижение величины объема пор  $\epsilon$  (рис. 3, б), однако при достижении содержания серебра 1,277 ммоль/г свободный объем пор неожиданно резко возрастает, практически компенсируя предшествующее ему снижение. В дальнейшем увеличение массы металла вновь сопровождается естественным монотонным уменьшением свободного пространства пор. Результаты надежных

измерений массы интеркалированного серебра и занимаемого им объема дают физически оправданную возможность оценки эффективной плотности металла

$$D = m / (\epsilon_0 - \epsilon), \quad (4)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — объемы пор исходного и металлсодержащего стекол соответственно.

Таким образом получаем в случае конкретного образца величину, усредненную по всем типам реально присутствующих в нем кластеров различной мерности. Эффективная плотность интеркалятов в начальной области заполнений мала (рис. 3, в) и не имеет тенденции к изменению. Увеличение содержания серебра до 1,277 ммоль/г ПС сопровождается резким скачком плотности до значения  $d = 10,5 \text{ г/см}^3$ , совпадающего со справочным для массивного металла [27]. Плотность укладки атомов и сама устойчивость двумерной организации серебра определяются природой поверхности носителя — пористого стекла. Фактором, обеспечивающим такое распределение, может служить хорошо выраженная электронацепторная способность аморфного кремнезема [28, 29], определяющая его сродство к металлу и снижение энергии системы  $\text{Ag/ПС}$  за счет максимального числа контактов атомов серебра с поверхностью  $\text{SiO}_2$ .

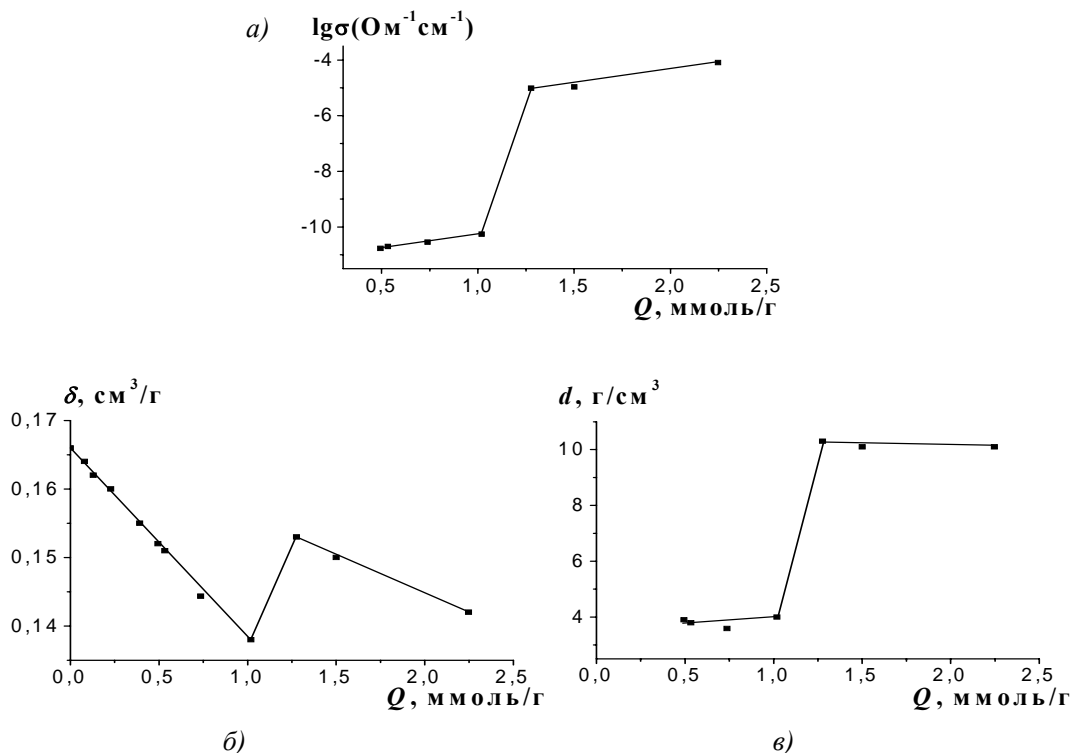


Рис. 3. Изменение характеристик системы Ag/ПС по мере увеличения содержания серебра:

*a* — электропроводность; *б* — объем пор стекла; *в* — плотность интеркалята

**Особенности электропроводности в системах Ag/ПС.** Образцы систем Ag/ПС с содержанием серебра, отвечающим начальному участку роста, высокоомны ( $R > 10^8$  Ом); токи, измеренные в них при комнатной температуре и невысоких напряжениях, незначительно возрастают с увеличением содержания серебра в поровом пространстве ПС (рис. 4, *a*). Заметные отклонения от закона Ома наблюдаются при достижении  $U > 10$  В, что отвечает напряженности поля  $E > 100$  В/см при толщине пластинок ПС, равной 0,1 см. Установленная особенность и порядок величины  $E$  согласуются с известным из литературы [25, 26] неомическим поведением металлических пленок островкового типа строения. С учетом полученных вольт-амперных характеристик большую часть измерений проводили при  $U = 10$  В.

Для всех высокоомных образцов систем Ag/ПС выполнялась экспоненциальная зависимость электропроводности от обратной температуры в области 295...365 К (рис. 4, *б*). Энергия активации электропроводности  $E^*$ , вычисленная по тангенсу угла наклона прямых  $\lg\sigma$  ( $1/T$ ), характеризуется типичными для островковых металлических пленок низкими значениями (рис. 4, *в*). Небольшое, но закономерное уменьшение энергии активации по мере роста содержания серебра в поровом пространстве ПС определяется увеличением размеров кластеров  $Ag_n$  и снижением расстояний между ними. Установленные особенности в полной мере отвечают механизму активированного туннелирования, в соответствии с которым акту туннельного переноса электронов между островками ме-

тала предшествует преодолению ими потенциального барьера, близкого по порядку величины к энергии активации. Значения  $\sigma$  и  $E^*$  при этом сопоставляются с эффективной толщиной пленок.

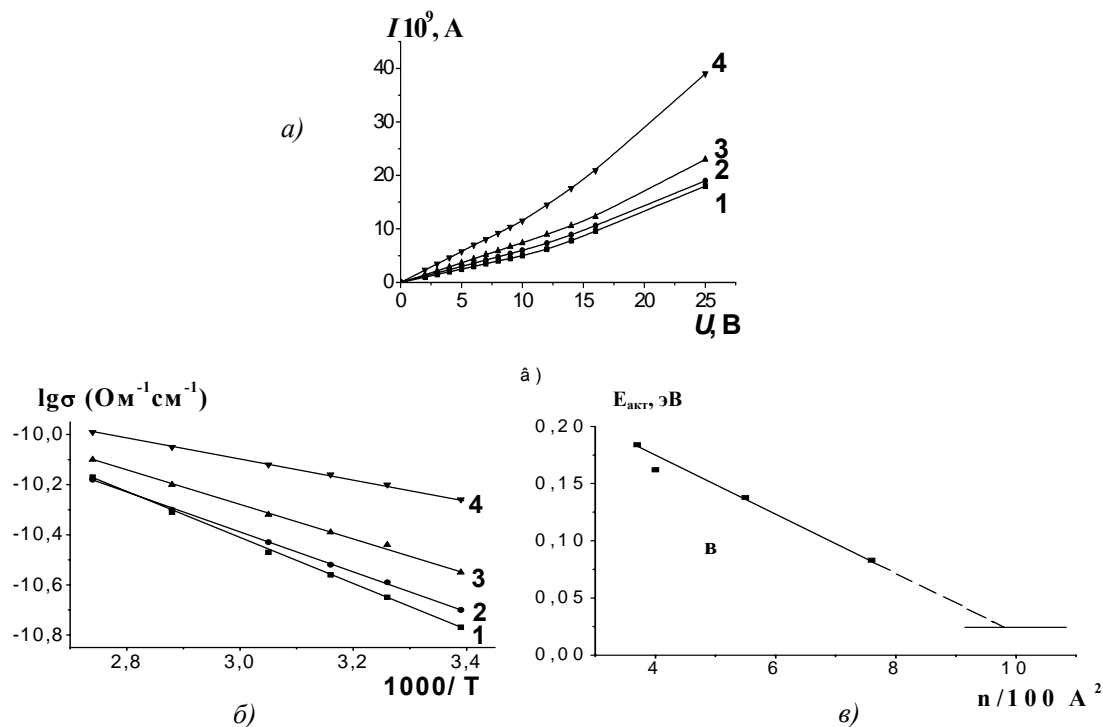


Рис. 4. Зависимости электрических параметров системы Ag/ПС от содержания серебра в носителе:

*a* — вольт-амперные характеристики; *б* — влияние температуры на электропроводность; *в* — энергия активации электропроводности как функция размерности металлических кластеров; содержание серебра в образцах составляет (ммоль/г ПС): 1 — 0,494, 2 — 0,533, 3 — 0,739 и 4 — 1,019

В нашем случае координатой размерности может служить среднее число атомов серебра ( $n_{\text{Ag}}$ ) на единичной площадке поверхности  $100 \text{ \AA}^2$ , принимаемое в двумерной модели за «атомность» кластеров серебра  $\text{Ag}_n$ . Зависимость  $E^*(n_{\text{Ag}})$ , представленная на рис. 4, в, линейна; экстраполяция ее к значению  $n = 10$ , близко соответствующему условному монослою, дает величину  $E^* = 0,025 \text{ эВ}$ , совпадающую с больцмановской энергией при комнатной температуре, что, по существу, является прогнозом перехода от активированной — к металлоподобной электропроводности при достижении  $Q_{\text{Ag}} = 1,277 \text{ ммоль/г ПС-4,5}$ .

Признаком такого перехода, гораздо более важным, чем наблюдаемое при этом резкое увеличение электропроводности (рис. 3, *a*), должна служить положительная величина температурного коэффициента сопротивления (ТКС). Полученная для образцов с содержанием серебра 1,277 и 1,501 ммоль/г ПС-4,5 зависимость  $R(T)$  в принципе подтверждает прогноз: ТКС положителен при  $T > 313 \text{ К}$  (рис. 5). Экстремум в начале кривых может быть связан с некоторым



структурным несовершенством металлического монослоя, устраняемым термической активацией колебаний уже при небольшом повышении температуры. Характерно в связи с этим, что увеличение содержания серебра до 2,248 ммоль/г ПС (~ 1,4 условного монослоя) практически нивелирует эту особенность (рис. 5) в результате повышения сплошности металлической пленки. Специфика электрон-фононных взаимодействий в двумерном ансамбле атомов серебра на стенках пор стекла в целом определяет монотонное увеличение сопротивления с ростом температуры; ТКС остается, однако, при этом значительной величиной  $0,007 \text{ Ом}\cdot\text{К}^{-1}$  на участке  $T = 373 \dots 403 \text{ К}$ .

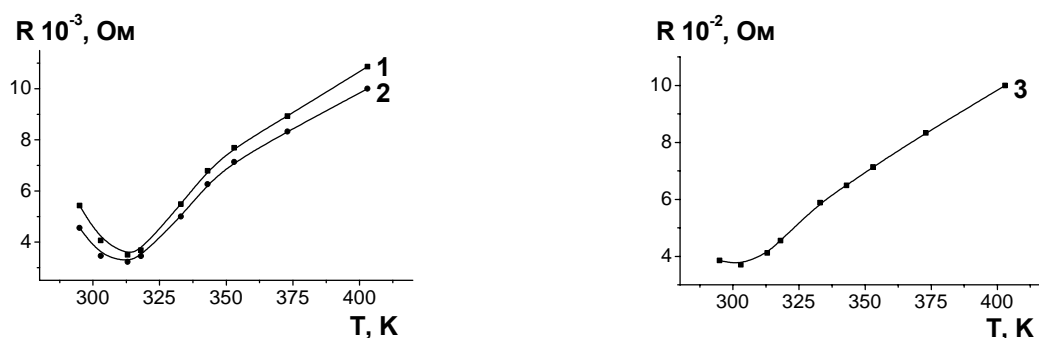


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления образцов системы Ag/ПС-4,5 с содержанием серебра (ммоль/г): 1 — 1,277; 2 — 1,501; 3 — 2,248

**Сравнение результатов, полученных при использовании ПС с различной пористой структурой.** Основные закономерности изменения строения, размерности и свойств серебряных интеркалятов, определяемые сохранением условий синтеза серебра и неизменностью свойств аморфного кремнезема в качестве носителя, воспроизводятся в рядах Ag/ПС. Вместе с тем в ходе анализа результатов было замечено, что участок резкого изменения свободного объема пор, плотности серебра и электропроводности в случае ПС-4,5 слегка смещен во всех случаях в сторону заполнения поверхности серебром, меньшего условного монослоя ( $\theta < 1$ ), тогда как в системах на основе стекла с большими радиусами пор (ПС-20,0, ПС-32,5 и ПС-80,0) наблюдалось практически идеальное соответствие резкого изменения свойств формированию монослоя серебра ( $\theta = 1$ ). Указанная особенность демонстрируется на рис. 6 данными измерений электропроводности. Не исключено, что в результате значительного уменьшения радиуса пор фактором, влияющим на интенсивность латеральных взаимодей-

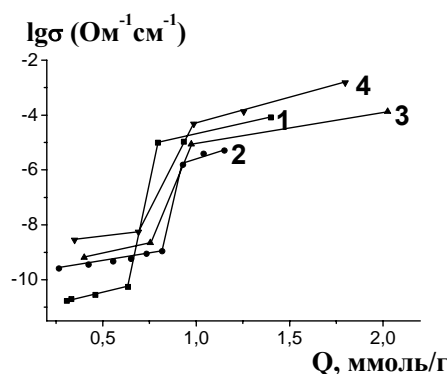


Рис. 6. Зависимость электропроводности от степени заполнения серебром поверхности пористых стекол: 1 — ПС-4,5; 2 — ПС-20,0; 3 — ПС-32,5; 4 — ПС-80,0

---

вий наноразмерных кластеров, становится кривизна поверхности. Слияние кластеров в плотную двумерную проводящую структуру при этом может произойти раньше, чем предсказывается простой геометрической моделью с учетом измеренной по аргону величины удельной поверхности пористого стекла.

Таким образом, на ранних стадиях роста формируются кластеры  $Ag_n$  преимущественно плоского (двумерного) строения, возможность получения, конфигурация и устойчивость которых определяются, по нашему мнению, сильными донорно-акцепторными взаимодействиями металла с носителем  $Ag_n \leftrightarrow SiO_2$ . В ходе планируемого наращивания серебра на стенках пор стекла именно высокое сродство поверхности кремнезема к металлу способствует увеличению размеров кластеров главным образом в тангенциальном направлении, обеспечивая в итоге их слияние в структуру, близкую монослойной.

Представляется вполне вероятным, что электрон-акцепторное действие подложки в определенных условиях может оказаться недостаточным для «сдерживания» агрегации серебра в трехмерные частицы. В используемом нами способе синтеза фактором, способным существенно повлиять на размерность и характер распределения кластеров серебра, является удельное (приведенное к единице поверхности ПС) количество соли  $Q_c$ , вводимой в поровый объем стекла в результате его пропитки. Значительное повышение  $Q_c$  определяет увеличение удельного содержания серебра на стадии восстановления соли и возникающую при этом возможность формирования трехмерных кластеров наряду с двумерными. Покажем это, осуществляя постепенное наращивание массы серебра на стенках пор ПС с использованием растворов  $AgNO_3$  концентрации 0,25 и 1,0 моль/л.

Как и следовало ожидать, в соответствии с уравнением (1), темп «пошагового» прироста серебра в двух случаях отличается примерно в четыре раза. Принципиально важным в связи с этим представляется вопрос: может ли заданное отличие темпов роста существенно повлиять на размер частиц металла и характер их распределения? Утвердительный ответ дают результаты измерений электропроводности и плотности (рис. 6). Переход к «крупному шагу», т. е. значительное увеличение количества металла, вводимого в ПС в ходе единичной операции, принципиально меняет характер зависимости  $\lg \sigma(Q)$ : начальный участок медленного роста в этом случае сильно растянут, а область протекания оказывается широкой и слабо выраженной. В результате изменения процедуры синтеза обеспечивается принципиальное различие величин электропроводности при одинаковом содержании серебра  $Q > 0,8$  ммоль/г, распределенного на стенках сквозных каналов стекла. В случае «ускоренного» наращивания металла достижение значений  $\sigma \sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  требует введения его количеств, почти втрое больших по сравнению с вариантом «малого шага».

Что касается величины эффективной плотности серебра, то при использовании раствора с повышенной концентрацией она оказывается равной плотности массивного металла уже в результате первого шага наращивания (рис. 6), т. е. при содержании введенного металла  $Q_{Ag} = 0,5$  ммоль/г. Нарушение условия «монотонного наращивания» определяет, таким образом, формирование уже на ранней стадии синтеза трехмерных островков металлоподобного строения. Достижимая при этом величина  $d_{Ag} = 10,4 \text{ г/см}^3$  свидетельствует об образовании

---

«объемных» кластеров, имеющих структурные параметры, близкие массивному серебру, что является следствием трехмерного нанокристаллического строения частиц соли, распределенной в поровом пространстве в результате осуществления операции пропитки. В данном случае «пошаговый» синтез приводит к значительному приросту «объемной» массы, т. е. к увеличению размеров островковых образований не столько в тангенциальном, сколько в нормальном к поверхности направлении. Это обстоятельство существенно ограничивает возможность образования контактов между островками серебра вплоть до его содержания, заметно превосходящих величину, отвечающую монослойному заполнению.

\* \* \*

Разработан способ получения наноструктур серебра в пористых стеклах, состоящий в пропитке носителей водными растворами нитрата серебра с последующим обезвоживанием и восстановлением соли, обеспечивающий регулируемое строение и свойства представителей системы Ag/ПС. Циклическое повторение указанной процедуры в сочетании с изменением концентрации пропиточных растворов приводит к планируемому монотонному приросту массы серебряных интеркалятов. Эффективность процедуры восстановления заметно снижается при уменьшении содержания нитрата серебра, введенного в ПС, ниже критического, отвечающего сверхмалой размерности солевых кластеров на стенках пор стекла.

Анализ данных комплексного исследования системы Ag/ПС позволил выделить три стадии формирования наноразмерного серебра. Первая — включает образование и рост равномерно распределенных кластеров  $Ag_n$ . На второй стадии происходит возникновение множественных контактов между кластерами, завершаемое формированием монослойной структуры серебра на стенках пор стекла. На третьей — осуществляется наращивание серебра сверх монослоя.

На основе результатов весовых и адсорбционных измерений возможны оценка состава и строения металлических кластеров на начальной стадии синтеза и непротиворечивая молекулярно-орбитальная трактовка эволюции электронных спектров, происходящей по мере увеличения размера частиц  $Ag_n$ .

Переход от кластерной структуры серебра к его монослойному распределению наблюдается во всех случаях в узком интервале составов и сопровождается резким изменением свободного пространства пор ПС, плотности интеркалятов, электронного спектра и электропроводности.

В случае высокоомных систем Ag/ПС электропроводность осуществляется в соответствии с механизмом активированного переноса электронов с энергией активации, линейно снижающейся по мере увеличения размеров металлических кластеров. В области составов, отвечающих формированию монослоя серебра, активированная электропроводность сменяется металлоподобной, характеризуемой положительной величиной температурного коэффициента сопротивления.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Молчанова О. С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. Л., 1961.
2. Роскова Г. П., Цехомская Т. С. Использование ликвационных явлений для создания стекол и материалов с заданными свойствами // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513–534.
3. Буркат Т. М., Добычин Д. П. Распределение оксида бора в поверхностном слое пористых стекол // Физика и химия стекла. 1992. Т. 19. № 5. С. 129–134.
4. Пак В. Н., Суханов С. В., Гавронская Ю. Ю. Электропроводность углерода в пористых стеклах // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 10. С. 1651–1654
5. Гавронская Ю. Ю., Копылов В. Б., Пак В. Н. Низкотемпературный синтез углерода в пористых стеклах // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 9. С. 2001–2005.
6. Пак В. Н., Соломатина О. Ю. Электропроводность наноразмерного оксида кобальта в пористом стекле // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. № 10. С. 26–30.
7. Пак В. Н., Соломатина О. Ю., Буркат Т. М., Тихомирова И. Ю. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 1. С. 17–21.
8. Тур Т. М., Метелкина Ю. С., Пак В. Н. Особенности электрической проводимости оксида вольфрама со смешанными степенями окисления на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 48–51.
9. Пак В. Н., Суханов С. В. Оптические свойства пористого стекла, модифицированного оксидом ванадия(V) // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 8. С. 1201–1204.
10. Пак В. Н., Поткина Г. Г., Суханов С. В., Шилов С. М. Термическое окисление и фотохромные свойства молибденсодержащих пористых стекол, полученных методом молекулярного наслаивания // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 4. С. 544–547.
11. Пак В. Н., Харанги С. Фотокаталитическое окисление фенола в водных дисперсиях сульфида кадмия, закрепленного на кремнеземных носителях // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 9. С. 1696–1701.
12. Пак В. Н., Харанги С., Шилов С. М., Буркат Т. М. Синтез и исследование люминесценции сульфида цинка в поровом пространстве кремнезема // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 11. С. 2481–2486.
13. Пак В. Н., Непомнящий А. Б., Буркат Т. М. Диффузия водных растворов фенола и дигидроксibenзолов через пористые стеклянные мембраны // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 11. С. 1979–1982.
14. Пак В. Н., Непомнящий А. Б., Буркат Т. М., Малькова С. В. Диффузия водных растворов  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в мембранах из пористого стекла // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 12. С. 1959–1962.
15. Волошина О. С., Буркат Т. М., Пак В. Н. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в процессе переноса хлорида натрия в мембранах из пористого стекла // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099–1102.
16. Ахоружомейе Ж., Пак В. Н. Протонная проводимость кремневольфрамовой, фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой гетерополикислот, адсорбированных пористым стеклом // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 8. С. 1757–1760.
17. Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н. Электропроводность растворов электролитов в пористых стеклах // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 9. С. 2479–2484.
18. Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. О влиянии радиуса пор на электропроводность воды, адсорбированной пористыми стеклами // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 4. С. 1106–1109.
19. Пак В. Н., Вережинская Р. Л., Буркат Т. М. Влияние условий восстановления  $\text{AgNO}_3$  на характер распределения серебра в пористом стекле // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 7. С. 1324–1327.
20. Вережинская Р. Л., Буркат Т. М., Пак В. Н. Синтез и свойства металлического серебра в пористом стекле // ЖОХ. 2000. Т. 70. № 3. С. 403–407.

- 
21. *Вережинская Р. Л., Буркат Т. М., Пак В. Н.* Характер распределения серебра в пористом стекле по данным измерений электропроводности // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 688–692.
22. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю. С. Никитина. М., 1990.
23. *Schulze W., Becker H. U., Abe H.* Two-dimensional array of silver nanoparticles // J. Chem. Phys. 1978. V. 35. № 1. P. 177–186.
24. *Ozin G. A., Huber H.* Silver atoms and small silver clusters stabilized in zeolite Y: optical spectroscopy // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 1. P. 155–163.
25. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М., 1982.
26. *Чопра К. Л.* Электрические явления в тонких пленках. М., 1972.
27. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Справочник химика. Л., 1967. С. 21–22.
28. *Чуйко А. А.* Развитие исследований в области химии поверхности твердых тел // Теор. и экспер. хим. 1987. Т. 23. №. 5. С. 597–620.
29. *Пак В. Н., Тихомирова И. Ю., Буркат Т. М., Лобов Б. И.* Свойства титансодержащих кремнезёмов и особенности состояния воды на их поверхности // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 11. С. 2024–2028.

*V. Pak, R. Verezhinskaya*

## **THE FORMATION AND PROPERTIES OF SILVER NANOSTRUCTURES IN POROUS GLASSES**

*A reliable procedure for silver nanosized forms synthesis in porous glasses (PG) has been worked out. The rows of individual solids, namely metal-containing PG, based on matrixes with pore radii of 4,5, 20,0, 32,5 and 80,0 nm were obtained and characterized. As a result of a complex study, the metal intercalates growth stages were identified and the estimation of nanoparticles average size and peculiarities of their distribution on PG internal surface was made. A coordinated change of size-dependent physical-chemical parameters was found out in the rows of Ag/PG upon reaching the carriers surface population with metal close to the monolayer.*