Исследование коллоидных растворов селена, созданных по лазерной технологии

Е. Е. Казилин, М. И. Маркевич, С. В. Конкин, А. М. Чепланов, Г. Э. Фолманис, Л. И. Иванов, Л. В. Коваленко

Исследованы физико-химические свойства водных суспензий селена, созданных при помощи мощных импульсных лазеров. В качестве исходного вещества использовали чистый селен. Методами структурного анализа частиц с помощью просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-200CX, анализа размеров частиц селена после испарения воды оптической и атомно-силовой микроскопией частиц определены основные физико-химические характеристики наночастиц селена. Показано, что селен в водной суспензии с концентрацией до 9 мг/л присутствует в форме наноразмерных частиц (~ 10 нм), имеющих кристаллическую структуру. Увеличение концентрации селена сопровождается коагуляцией частиц, приводящей к образованию агрегатов селена. Практические приложения данной технологии определяются задачами биохимии, медицины и пищевой промышленности.

В работе исследованы физико-химические свойства коллоидных растворов селена, созданных при помощи импульсного лазерного излучения в прозрачных конденсированных средах [1]. Способ получения коллоидных растворов селена подробно описан в работе [2]. Практическое применение данной технологии может быть предложено для решения некоторых задач биохимии, медицины и пищевой промышленности.

В качестве исходного вещества использовали чистый селен. Элементарный селен — это неорганический полимер с винтообразными макромолекулами, уложенными параллельно. В цепях атомы связаны ковалентно, а молекулы-цепи объединены молекулярными силами и частично — металлической связью. Расплавленный, тем более растворенный селен не распадается на отдельные атомы. В растворе селен образует кольца, чаще восьмичленные — Se_8. Молекулярный вес селена, определенный после его растворения в CS_2, равен 631,68. Это подтверждает существование растворенного селена в виде молекул, состоящих из восьми атомов.

Для удаления крупных выбросов исходного материала в приготовленной суспензии растворы фильтровали через нитроцеллюлозные мембранные фильтры “Synpor”, имеющие диаметр пор ~ 400 нм. Было установлено, что отфильтрованные растворы с концентрацией селена до 9 мг/л сохраняют свои свойства в течение нескольких лет. За этот период на рентгенограммах растворов не наблюдали изменений (рис.1). Это свидетельствует о том, что при данной концентрации и комнатной температуре хранения не происходит коагуляция и выпадение в осадок агрегатов частиц селена. Основным фактором, препятствующим коагуляции частиц селена в течение

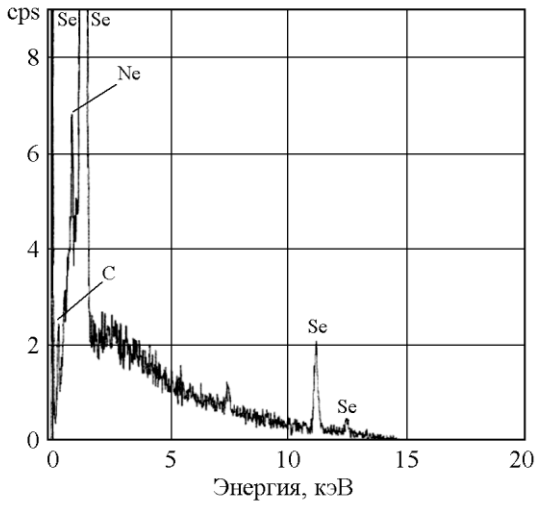

Рис. 1. Рентгенограмма коллоидного раствора селена.

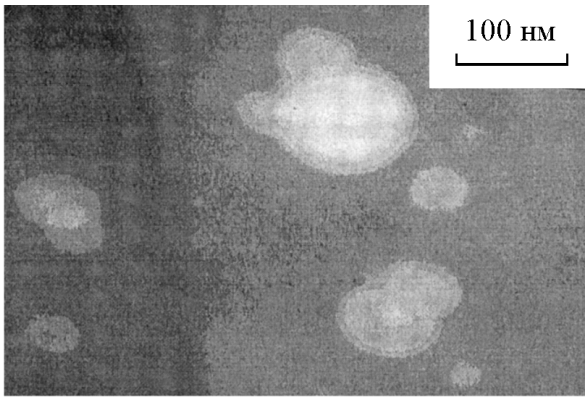

Рис. 2. Структура наночастиц селена с буферным поверхностным слоем (ПЭМ).

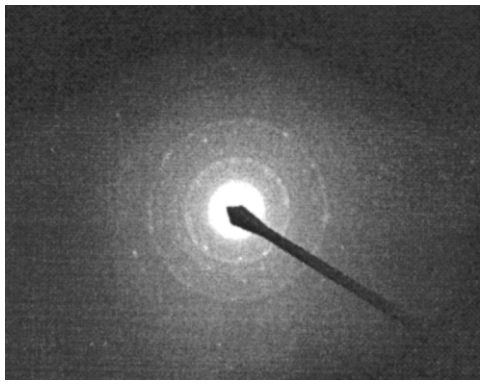

Рис. 3. Электронограмма наночастиц селена.

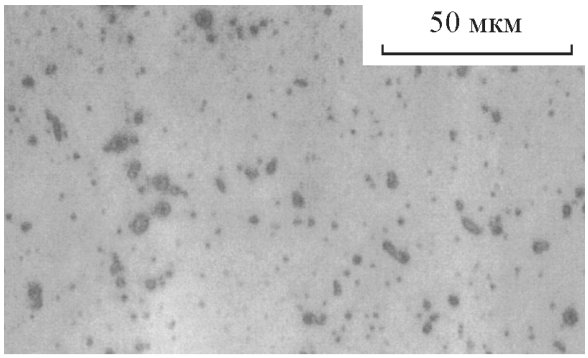

Рис. 4. Частицы селена, осевшие на поверхности кремния, × 500 (оптическая микроскопия).

нескольких лет хранения коллоидных растворов, видимо, являются наноразмеры частиц селена.

Цель настоящей работы — определение основных физико-химических характеристик наночастиц селена.

Для достижения поставленной цели использовали два метода исследований. Первый — структурный анализ частиц с помощью просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-200CX и исследование размеров частиц селена после испарения воды оптической и атомно-силовой микроскопией. На рис.2 представлена структура частиц селена, полученная в просвечивающем электронном микроскопе. Образец для исследования приготавливали смачиванием лавсановой пленки суспензией селена. Из приведенных данных видно, что во время приготовления образца из-за испарения воды происходит частичная коагуляция частиц. Это можно объяснить увеличением концентрации селена при удалении воды. Было установлено, что размеры частиц селена в водном коллоидном растворе колеблются в пределах от 10 до 70 нм. Причем, частицы и их агрегаты окружены более прозрачным тонким слоем.

Подобное явление наблюдалось в работе [3], где было показано, что наночастицы железа после их извлечения на воздух окружает плотный слой всех устойчивых оксидов железа толщиною порядка 3 – 5 нм. Сравнение микрофотографий частиц селена и железа позволяет предположить, что буферный поверхностный слой наночастиц селена в водной суспензии содержит оксиды селена. Известно, что селен образует ряд оксидов: SeO, Se_2O_5, SeO_2, SeO_3. Наиболее устойчивым является SeO_2, тем более что селеноводород H_2Se — бесцветный газ и во влажном воздухе постепенно окисляется до селена. Селеноводород мало растворим в воде, причем раствор имеет слабокислую реакцию. Оксиды селена образуются в результате разложения воды с выделением кислорода и водорода при воздействии лазерного импульса.

Электронографические исследования показали, что частицы селена имеют кристаллическую структуру (рис. 3).

Второй метод — проведение анализа частиц селена, оседающих на пластинку кремния из суспензии при её испарении. Видно, что при сравнительно небольших увеличениях в оптическом микроскопе наблюдаются малые сферические выделения селена (рис. 4) и столбчатые образования значительных размеров. Анализ малых выделений с помощью атомно-силовой микроскопии выявил, что минимальная высота этих выделений ~ 14 нм, а размер их основания — около 100 нм (рис.5). На этом рисунке также видно столбчатое образование значительных размеров, образованное, видимо, в результате коагуляции отдельных частиц селена.

Исследование водной суспензии селена с концентрацией до 9 мг/л показало, что селен в суспензии присутствует в форме наноразмерных частиц с

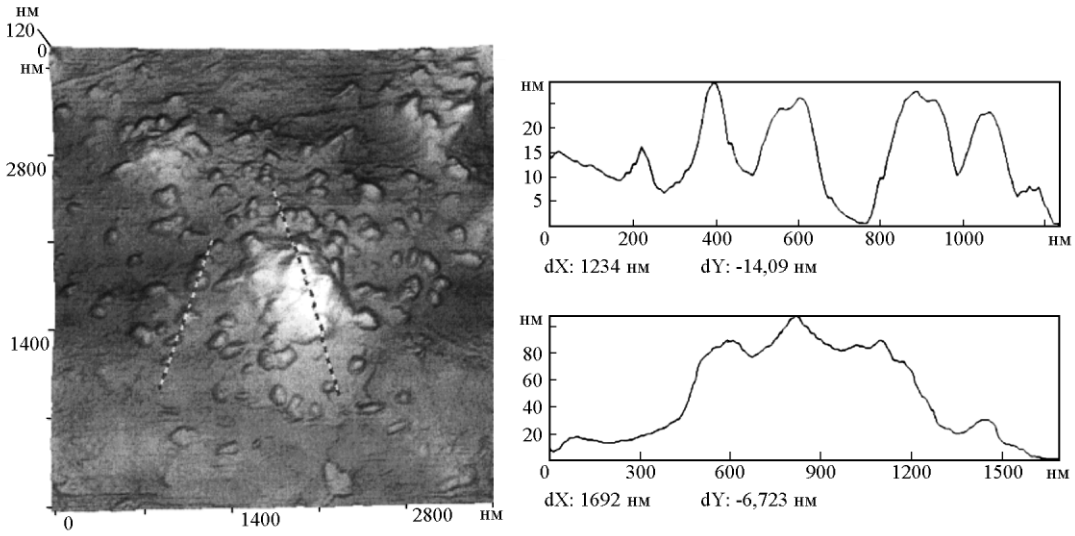

Рис. 5. Атомно-силовая микроскопия осадка селена на поверхности кремния.

геометрическими размерами от 10 до 70 нм, имеющих, по данным настоящего исследования, кристаллическую структуру.

Естественно считать, что испарение воды будет сопровождаться увеличением концентрации селена в суспензии и коагуляцией частиц селена, что приведет к образованию агрегатов частиц селена существенной величины, что и наблюдали в данной работе.

Выводы

1. Показано, что селен в водном коллоидном растворе, полученным под воздействием мощного лазерного облучения, находится в кристаллической форме, а минимальный размер частиц может достигать 10 нм.

2. Увеличение концентрации селена в коллоидном растворе более 9 мг/л сопровождается образованием агрегатов частиц селена, размер которых выходят за пределы 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №08-08-00066а.

Литература

1. Аксенов А.К., Иванов Л.И., Казилин Е.Е., Коваленко Л.В., Парамонова В.Б., Фолманис Г.Э., Янушкевич В.А. Способ изготовления суспензий порошков. Патент РФ № 2255836, зарегистрированный 10. 07. 2005.
2. Казилин Е.Е., Маркевич М.И., Подольцев А.С., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Иванов Л.И., Янушкевич В.А. Формирование коллоидного раствора селена в воде. Перспективные материалы, 2006, № 3, с. 30 – 33.
3. Арсентьева И., Ушаков Б., Захаров Н., Дзидзигури Э., Фолманис Г., Павлов Г. Ультрадисперсные порошки металлов. Национальная металлургия, 2002, № 4, с. 66 – 71.

Казилин Евгений Евгеньевич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области лазерной обработки материалов.*

Маркевич Мария Ивановна *— Институт электроники НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области конденсированного состояния.*

Конкин Сергей Владимирович *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области лазерной обработки материалов и материаловедения.*

Чепланов Аркадий Михайлович *— Институт электроники НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области материаловедения тонких пленок и тонкопленочных систем.*

Фолманис Гундар Эдуардович — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.*

Иванов Лев Иванович — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области физики конденсированного состояния.*

Коваленко Лев Васильевич — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области новых материалов и технологий.*