

06;07

Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов „кремний—целлюлоза“

© В.Б. Пикулев, С.В. Логинова, В.А. Гуртов

Петрозаводский государственный университет
E-mail: pikulev@petsu.ru

Поступило в Редакцию 16 марта 2012 г.

Создан композит на основе нанокристаллической целлюлозы и наночастиц кремния, обладающий более интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра по сравнению с нанопористым кремнием. Это может быть связано с пространственным разделением кремниевых наночастиц и миграцией возбуждения из их окружения. Влияние температуры и газофазного окисления на люминесцентные свойства материала показывает высокую стабильность люминесцентных свойств композита. Исследование эффекта зарядки нанокompозита позволяет считать кремниевые наночастицы центрами накопления объемного электрического заряда в веществе.

Составные части рассмотренного нанокompозитного материала широко доступны и их свойства хорошо исследованы. В частности, люминесцентные свойства нанокристаллического кремния, природа которых обусловлена квантово-размерными свойствами наночастиц [1], достаточно нестабильны в случаях естественного либо стимулированного окисления, поскольку изменяется вид поверхностной пассивации наночастиц кремния и уменьшается средний размер кремниевых кристаллитов [2]. Макромолекулы целлюлозы, обычно не проявляющие люминесцентных свойств, могут составлять химически инертную матрицу для размещения в ней наночастиц различной природы [3,4]. Созданный нанокompозит обладает хорошо выраженными люминесцентными свойствами, слабо зависящими от внешнего газофазного окисления, что может оказаться полезным при создании светоизлучателей на бумажной основе.

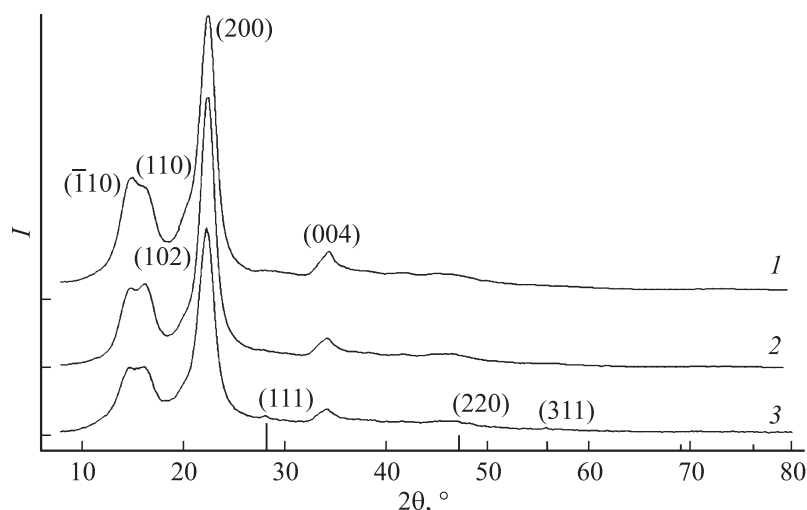


Рис. 1. Распределение интенсивности рассеяния: 1 — МКЦ, 2 — НКЦ, 3 — нанокомпозит, штрихдиаграмма Si (JCPDS 5-565).

Использованная нами методика модификации микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в смеси соляной и серной кислот (6 частей дистиллированной воды, 1 часть 38%-й соляной кислоты и 3 части 98%-й серной кислоты) при периодическом ультразвуковом диспергировании смеси, согласно [5], приводит к формированию кристаллических фрагментов целлюлозы, средний размер которых не превышает 100 нм. Обработанную указанным образом целлюлозу в дальнейшем будем называть нанокристаллической (НКЦ).

Наличие кристаллической фазы в обработанной целлюлозе подтверждено методами рентгенографии. Рентгенографирование образцов выполнено на дифрактометре ДРОН-6 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. На рис. 1 представлено сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния исходной МКЦ, НКЦ и нанокомпозита.

Атомная структура МКЦ и НКЦ подобна и может быть описана в рамках модели $I\beta$ с параллельным „up“ расположением целлюлозных цепочек. Уточненные методом полнопрофильного анализа значения периодов элементарной ячейки исходной МКЦ составляют: $a = 0.797$ nm,

$b = 0.812 \text{ nm}$, $c = 1.040 \text{ nm}$, угол моноклинности — 97.0° . В результате модификации МКЦ степень кристалличности образцов, вычисленная по методике, описанной в [6], увеличивается на 7% и составляет 77%. Это значение согласуется с данными, полученными нами из анализа ИК-спектров МКЦ и НКЦ по методу Нельсон–О’Коннора [7].

Расчет размеров областей когерентного рассеяния в кристаллографических направлениях [100] и [001] (индексы отражений (200) и (004), соответствующие этим направлениям, указаны на рис. 1) позволяет утверждать, что толщины и длины упорядоченных областей элементарных фибрилл в результате указанной обработки не претерпевают изменений и составляют $\sim 5 \text{ nm}$.

Источником кремниевых монокристаллов служит порошок кремния, приготовленный механическим и ультразвуковым диспергированием пористого кремния в растворе изопропанола. Исходный пористый кремний был приготовлен по хорошо апробированной технологии электрохимического травления монокристаллической кремниевой пластины марки КДБ-1 в спиртовом (1:1 vol.) растворе 40%-й HF. Коллоидный раствор порошка пористого кремния вводился в суспензию целлюлозы с последующим ультразвуковым диспергированием смеси. Образцы нанокompозита формировались прессованием (под давлением 0.26 МПа) порошка, полученного в результате выпаривания растворителя при комнатной температуре. Исследуемые образцы имели вид таблеток толщиной 0.20 mm и диаметром 13 mm.

Количество аморфной составляющей, рассчитанное по экспериментальной рентгенограмме нанокompозита (рис. 1, кривая 3), возрастает на 14% по сравнению с соответствующим значением для НКЦ, т.е. в процессе синтеза нового материала происходит встраивание частиц $\text{r-}\alpha\text{-Si}$ в полимерную матрицу. Однако наличие на экспериментальной рентгенограмме слабых пиков кремния (JCPDS 5-565) позволяет говорить о том, что некоторая часть пористого кремния образует с матрицей механическую смесь.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) нами использовался 15 mW He–Cd-лазер с длиной волны 325 nm. Спектр ФЛ пористого кремния, приведенный на рис. 2 (кривая 1a), типичен для получаемых таким способом образцов и соответствует среднему размеру излучающих кремниевых кристаллитов $\sim 3.6 \text{ nm}$ [8]. Из рисунка видно, что спектр свечения нанокompозита (кривая 4a) в основном повторяет форму спектра пористого кремния. Таким образом, наночастицы

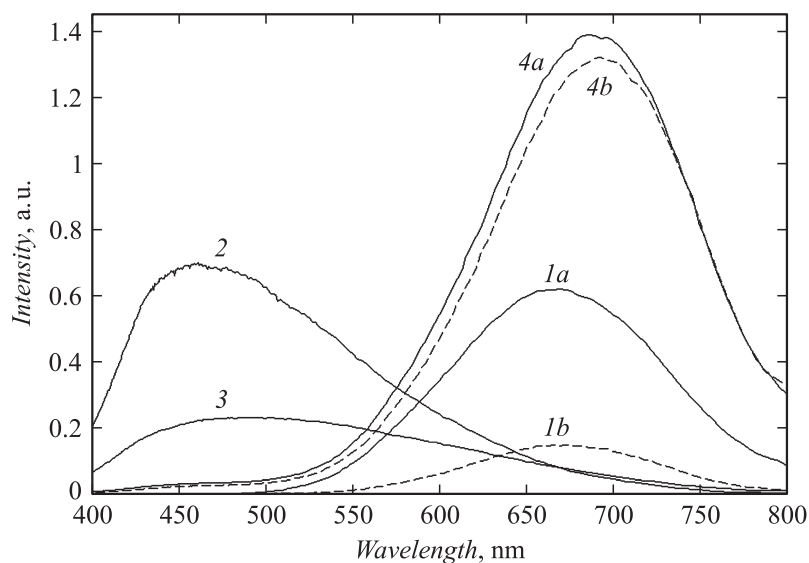


Рис. 2. Спектры ФЛ: 1 — пористый кремний (*a* — свежеприготовленный, *b* — после 75 min озонового воздействия); 2 — МКЦ; 3 — НКЦ; 4 — нанокомпозит (*a* — исходный, *b* — после 75 min озонового воздействия).

кремния сохранились в полученном композите и не изменили своих люминесцентных свойств.

Спектр 2 на рис. 2 свидетельствует, что исходная МКЦ имеет достаточно сильную ФЛ при соответствующем УФ-возбуждении, существование которой можно объяснить наличием в целлюлозе большого количества флуорофорных соединений, например карбонильных и карбоксильных групп, образовавшихся в результате частичного окисления целлюлозы. НКЦ (кривая 3) обладает менее выраженной собственной люминесценцией, при этом люминесцентный пик в шкале энергий можно представить суммой двух гауссовых распределений с максимумами при 2.2 и 2.6 eV, что может быть связано с двумя различными механизмами высвечивания. Заметно, что на кривой 4, соответствующей люминесценции композита, при одинаковых количествах НКЦ в образцах, коротковолновое свечение подавлено. Это позволяет предположить существование процессов энергопереноса между

кремниевыми наночастицами с одной стороны, и матрицей молекул целлюлозы вместе с продуктами ее деструкции — с другой.

Для оценки влияния эффектов окисления кремниевых наночастиц проведены изменения интенсивности люминесценции для образцов, выдержанных в течение нескольких месяцев при нормальных условиях, а также при периодическом УФ-воздействии как от вышеописанного лазерного источника возбуждения, так и от ламп TUV-15W и ДРШ-250. Во всех случаях воздействие не приводило к изменению люминесцентных характеристик. Для исследования влияния газофазного окисления на люминесцентные свойства материала применялось воздействие потока озона с массовой концентрацией O_3 вплоть до 100 mg/m^3 , а также нагрев на воздухе до 100°C , поскольку более высокая температура приводит к термической деструкции матрицы НКЦ.

Сравнительное влияние озонирования на спектры ФЛ нанокompозита и пористого кремния показало, что при одинаковом времени озонирования деградация люминесценции пористого кремния существенно выше, чем нанокompозита (кривые *1b* и *4b* на рис. 2). Спектры ИК-поглощения композита после озонового воздействия не содержат широкой полосы поглощения оксида кремния (1062 cm^{-1}), наблюдаемой при аналогичном воздействии в пористом кремнии. Возможно, исходная водородная пассивация кремниевых кристаллитов стабилизируется в целлюлозной матрице, и эффект окисления оказывается незначительным. Это позволяет предполагать перспективное использование полученного материала в качестве легко формуемого (поскольку после растворения в воде и последующего высыхания люминесцентные свойства материала сохраняются) и экологически чистого люминесцентного наполнителя, устойчивого к воздействию атмосферного кислорода и озона.

На рис. 3 продемонстрировано, что температуру ниже 60°C образец выдерживает без изменения своих физических и люминесцентных свойств. По сравнению с пористым кремнием при аналогичной температуре и времени воздействия люминесцентный сигнал композита подвержен меньшей температурной деградации. Возможное объяснение этому может также заключаться в повышенной устойчивости поверхностной пассивации кремниевых нанокристаллитов в слое композита. Диагностируя по линиям ИК-поглощения большое количество связанной в нанокompозите воды и протонных комплексов, можно предполагать водородную пассивацию поверхности кремниевых кристаллитов,

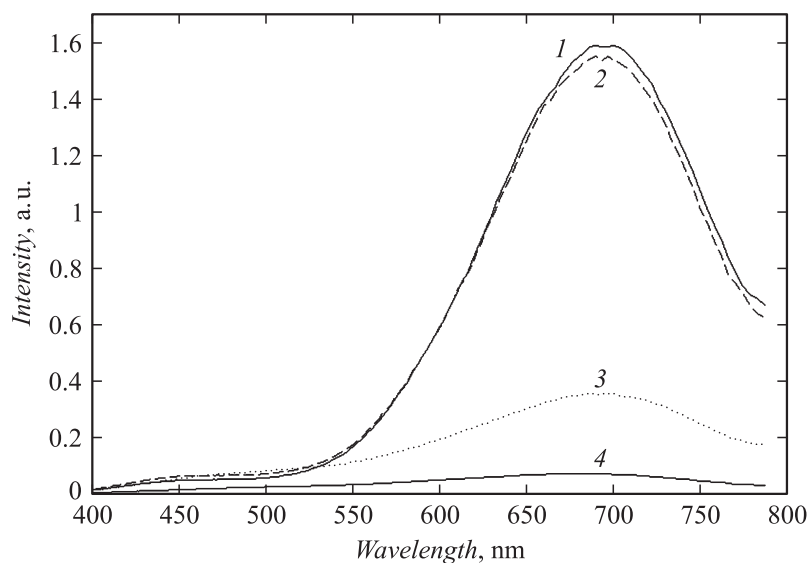


Рис. 3. Влияние температуры на спектры фотолюминесценции нанокompозита: 1 — исходное состояние, 2 — 30 min при $t = 60^\circ\text{C}$, 3 — плюс 10 min при $t = 100^\circ\text{C}$, 4 — плюс 10 min при $t = 100^\circ\text{C}$.

которая остается стабильной при внешних воздействиях на образцы, за исключением влияния жидкофазных окислителей.

С точки зрения электропроводности полученный материал представляет собой плохой диэлектрик с удельным сопротивлением $\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Напряжение зарядки составляло $\pm 200 \text{ V}$, при разрядке на $1 \text{ M}\Omega$ нагрузку время релаксации напряжения от 200 V для нанокompозита на основе порошка пористого кремния не превышало 8 s , однако остаточное напряжение величиной $\sim 0.1\%$ от исходного восстанавливалось на In обкладках образца даже после неоднократного короткого замыкания обкладок.

Можно предположить, что наличие наночастиц кремния создает глубокие ловушечные уровни в запрещенной зоне широкозонного ($\sim 5 \text{ eV}$ [9]) диэлектрика — целлюлозы, на которые могут захватываться электроны. Однако при температурах ниже 235 K процессы зарядопереноса и накопления заряда в нанокompозите не идут, что может

быть объяснено преимущественно ионной природой транспорта заряда. Учитывая большое количество протонов и OH^- -групп, возникающих не только при диссоциации связанной воды, но и в результате кислотного гидролиза молекул целлюлозы, появление ионной проводимости ожидаемо для исследуемого вещества. В соответствии с приведенными в статье экспериментальными данными по стабилизации люминесценции в нанокompозите, кремниевые наночастицы, поверхность которых склонна к пассивации водородом и его соединениями, можно считать обособленными коллекторами ионов (прежде всего — протонов и OH^- -групп).

Использование в композите нанодисперсного порошка кремния, полученного методом плазмохимического разложения моносилана в аргоновой плазме индукционного разряда [10], не приводило к возникновению люминесценции, поскольку характерные размеры наночастиц Si в этом случае находились в диапазоне от 100 до 400 nm. Однако при этом сохранился эффект накопления заряда, причем величина остаточного заряда для такого композита была пропорциональна количеству фракции нанокремния в материале. В предварительных экспериментах не выявлено воздействие УФ-излучения на изменение величины накопленного заряда, равно как и влияние зарядового состояния композита на его люминесцентные свойства.

Исследования выполнены в рамках федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, мероприятие „Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров“, проект № 14.740.11.0018.

Список литературы

- [1] *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // *Appl. Phys. Rev.* 1997. V. 82. P. 909–965.
- [2] *Sailor M.J., Lee E.J.* // *Advanced Materials.* 1997. V. 9. P. 783–793.
- [3] *Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л., Серимаа Р.* и др. // *Высокомолекулярные соединения.* А. 2008. Т. 50. С. 63–70.
- [4] *Generalova A.N., Sizova S.V., Oleinikov V.A.* et al. // *Colloids and Surfaces.* А. 2009. V. 342. P. 59–64.
- [5] *Wang N., Ding E., Cheng R.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 5–8.
- [6] *Азаров В., Буров А., Оболенская А.* *Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов.* СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.

-
- [7] Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
- [8] Kumar V. Nanosilicon. Elsevier, 2007. 368 p.
- [9] Qian X., Ding S., Nimlos M. et al. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 10 580–10 589.
- [10] Ulanov I., Isupov M., Litvintsev A., Mishchenko P. // *High Temperature*. 2010. V. 48. P. 157–162.