# 含碳纳米颗粒凝胶玻璃的制备及其量子尺寸效应

杨合情<sup>1,3</sup>) 王 <sup>1</sup><sup>1</sup>) 刘守信<sup>1</sup>) 李永<sup>1</sup><sup>1</sup>) 张良莹<sup>2</sup>) 姚 =<sup>2</sup>)

1(陕西师范大学,西安 710062)

2(西安交通大学电子材料与器件研究所,西安 710049)

3(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

(2000年7月3日收到)

以磷酸三乙酯、硝酸铝和正硅酸乙酯为原料,通过它们的不完全水解制备了含有有机基团的 *x*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*x*P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub>(*x*=0.25—3)凝胶.在空气中在 400℃或 450℃或在氮气中从 300 到 700℃对凝胶进行热处理,使凝胶中的 有机基团炭化 从而得到含有碳纳米颗粒的 *x*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*x*P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub>(*x*=0.25—2)凝胶玻璃.利用吸收光谱和 TEM 对含有碳纳米颗粒的凝胶玻璃进行了表征,结果发现随着碳纳米颗粒尺寸的减小吸收边向高能边移动,这种现象 是由碳纳米颗粒中电子和空穴的量子限制效应引起的.电子衍射表明凝胶玻璃中的纳米碳为非晶碳.

关键词:溶胶凝胶法,碳,纳米颗粒 PACC:7865,7830

### 1 引 言

众所周知,半导体锗、硅都是间接带隙能带结构,晶态体材料不仅发光效率很低,而且发光波长处在红外波段,人们长期以来一直认为它不能用来制造发光器件.自1990年Canham等<sup>[1]</sup>发现多孔硅的高效率可见光发射,1991年Meada等<sup>[2]</sup>用射频磁控共溅射技术制备了镶嵌在二氧化硅中的微晶锗,并发现发光现象以后,多孔硅和IV族元素半导体纳米颗粒/SiO<sub>2</sub>发光材料的研究得到了迅速发展,现已成为光电子领域一个新的热点<sup>[3-8]</sup>.这是因为它们可和现行成熟的硅微电子工艺完全兼容,一旦能制成发光器件,那么硅基光电子集成就比较容易实现.

到目前为止,有关Ⅳ族元素半导体纳米颗粒/ SiO<sub>2</sub>发光材料的研究主要集中在锗和硅,而对于纳 米碳的研究相对较少,Hayash<sup>{9</sup>]用射频共溅射技术 制备了镶嵌在二氧化硅中的碳团簇,并发现在 2.2eV(563.6 nm)附近有一发光峰.Ohnd<sup>{10</sup>]</sup>用惰性 气体蒸发方法(An inert gas evaporation method)制 备了埋入二氧化硅网络中纳米尺寸的 C<sub>60</sub>微晶,发 现它们被514.5 nm Ar<sup>+</sup>激光激发时会在 600 nm 和 730 nm 处产生两个发光峰.廖良生等<sup>11]</sup>研究了向 热氧化 SiO<sub>2</sub> 薄膜注 C<sup>+</sup> 后的光致发光特性,Green 等<sup>12]</sup>采用甲酸等有机酸和正硅酸甲酯为原料通过 溶胶-凝胶过程制备了硅酸-羧酸(silicate-carboxylate)凝胶玻璃,并发现峰值在450—600 nm的荧光 和磷光.但至今未见系统地研究碳纳米颗粒尺寸的 变化对光学性质的影响.

本文在前工作的基础上<sup>[13]</sup>,通过改变 *x*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*x*P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub> 凝胶中铝和磷的掺入量制备出含有 未水解的有机基团( O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )的不同比表面积的凝 胶 利用凝胶的比表面积和炭化温度的差别制备出 镶嵌在凝胶玻璃中不同尺寸的碳纳米颗粒,实现了 因量子尺寸效应引起的吸收边的移动.

### 2 实 验

### 2.1 实验所用试剂及药品

正硅酸乙酯(TEOS),无水乙醇、硝酸铝(Al (NO<sub>3</sub>),·9H<sub>2</sub>O)和盐酸均为分析纯;磷酸三乙酯为 化学纯;水为二次交换水;0.1 mol/L Al(NO<sub>3</sub>),乙 醇溶液;2 mol/L 盐酸.

#### 2.2 制备方法

依次取一定量的 TEOS, H<sub>2</sub>O、无水乙醇和 2 mol/L盐酸溶液于 50 ml 或 100 ml 烧杯中(原料的 摩尔比为 TEOS: H<sub>2</sub>O: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:1, 溶液中盐 酸的浓度约为 0.01 mol/L)搅拌 30min 后加入等摩 尔的硝酸铝乙醇溶液和磷酸三乙酯,补加 2 mol/L 盐酸溶液使溶液中盐酸的浓度保持在 0.01 mol/L, 继续搅拌 1h,倒入培养皿中加盖放置,经过成胶、干 燥、老化后得到透明的干凝胶片,再在空气或氮气中 热处理得到镶嵌在 xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub>(x = 0.25-2)凝胶玻璃中的不同尺寸的碳纳米颗粒或团 簇.

#### 2.3 样品的表征

吸收光谱测试采用的是 U-2000 型分光光度计 (日本日立公司),电镜分析采用 JEM-200CX 型透 射电镜 日本 JEOL 公司).

3 结果与讨论

3.1 含乙氧基 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶的合成

制备了化学组成(摩尔比)为  $xAl_2O_3-xP_2O_5-$ 100SiO<sub>2</sub>(x = 0.25—10)的凝胶.结果发现 x > 5的 凝胶破裂成粉不能得到片状干凝胶 ;x = 5和4的虽 有部分破裂成粉,但仍能得到片状干凝胶; $x \leq 3$ 的凝胶,得到的是片状较大的干凝胶.可见磷和铝的掺入量控制在 x = 0.5—3范围内就可得到质量较好的无色透明的干凝胶,其凝胶尺寸可达 6 cm<sup>2</sup>.

### 3.2 C/xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub>(x = 0.25—2)凝胶 玻璃的制备

3.2.1 在400℃或450℃炭化

从以前的实验结果来看<sup>13]</sup>,对于  $xAl_2O_3$  $xP_2O_5$ -100SiO<sub>2</sub> 凝胶,随着 Al 和 P 掺入量的增加, 凝胶的比表面积愈来愈大,在 600℃热处理时只有 x = 0.25和 0.5的  $xAl_2O_3$ - $xP_2O_5$ -100SiO<sub>2</sub> 凝胶发 生炭化,而  $x \ge 1$ 的凝胶均未发生炭化,如果我们降 低热处理温度,原来未炭化的凝胶也许会发生炭化. 由于热处理是在空气中,凝胶中有机基团可以同时 发生燃烧和炭化,比表面积不同的凝胶,有机基团 Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 发生炭化的程度各不相同,表面积较小 的凝胶以炭化为主,而表面积较大的凝胶以燃烧为 主.利用这两反应的竞争制备不同大小的碳纳米颗 粒.其实验条件和结果见表 1.

表 1 不同组成凝胶在 400℃—450℃的炭化状况

样品编号	样品组成	热处理的温度和时间	气氛	颜色
1	$0.25 Al_2 O_3 - 0.25 P_2 O_5 - 100 SiO_2$	400°C 4h	空气	黑色
2	$0.5Al_2O_3\text{-}0.5P_2O_5\text{-}100SiO_2$	400°C 4h	空气	深棕色
3	$1.5 Al_2 O_3 - 1.5 P_2 O_5 - 100 SiO_2$	400°C 4h	空气	棕色
4	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -100SiO <sub>2</sub>	400°C 4h	空气	浅棕色
5	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -100SiO <sub>2</sub>	450°C 4h	空气	黄色
6	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -100SiO <sub>2</sub>	600°C 10h	空气	无色透明

表1中凝胶玻璃的颜色变化是由于热处理时凝胶中有机基团的炭化形成了不同大小的碳纳米颗粒 这些碳纳米颗粒能带的电子跃迁对光产生了不同的吸收引起的.因为组成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>3</sub> 凝胶玻璃的各种元素的无 d 电子和 f 电子 ,而且从结构来看玻璃中的 Al ,P Si 和 O 元素也不可能形成共轭电

子,所以对光的吸收只能认为是凝胶玻璃中的纳米 碳引起的.

3.2.2 在氮气中炭化

以组成为  $0.5Al_2O_3$ - $0.5P_2O_5$ - $100SiO_2$  的凝胶为 例 研究了在氮气中不同温度下凝胶中有机基团 (Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)的炭化情况.其实验条件和结果见表 2.

表 2	氮气气氛中凝胶的炭化状况

样品编号	样品组成	热处理的温度和时间	气氛	颜色
1	$0.5 Al_2 O_3 - 0.5 P_2 O_5 - 100 SiO_2$	300°C 4h	氮气	棕黑色半透明
2	$0.5Al_2O_3\text{-}0.5P_2O_5\text{-}100SiO_2$	400°C 4h	氮气	黑色不透明
3	$0.5Al_2O_3\text{-}0.5P_2O_5\text{-}100SiO_2$	500°C 4h	氮气	黑色不透明
4	$0.5Al_2O_3\text{-}0.5P_2O_5\text{-}100SiO_2$	600°C 4h	氮气	黑色不透明
5	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -100SiO <sub>2</sub>	700℃ 4h	氮气	黑灰色半透明

### 3.3 C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的吸收光谱

3.3.1 400℃或450℃炭化制备样品的吸收光谱

测试了在 400℃ 或 450℃ 炭化制得 1<sup>#</sup>—6<sup>#</sup> 样 品(表 1)的吸收光谱,结果见图 1. 由图可看出,在 600℃热处理的凝胶玻璃是无色透明的,其吸收边在 334 nm,这种吸收显然是由此凝胶玻璃网络基质中 的电子跃迁引起的.而 400℃和 450℃热处理的样品 的吸收边分布在可见和近红外光区,而且随着样品 序号从 1<sup>#</sup>到 5<sup>#</sup>的顺序吸收边向短波方向移动.这 种吸收边的移动是由凝胶玻璃网络中不同大小的碳 纳米颗粒的量子尺寸效应引起的.



图 1 400℃或 450℃不同组成凝胶炭化样品的吸收光谱 (曲线 *a* 为 6<sup>#</sup>样品 *b* 为 5<sup>#</sup> *c* 为 4<sup>#</sup> *id* 为 3<sup>#</sup> *ie* 为 2<sup>#</sup> *if* 为 1<sup>#</sup>)

据文献 14,15]报道,对于纳米颗粒,吸收带隙 与粒子半径的关系为

$$E_{\rm R} = E_{\rm g} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R}$$

式中 $E_R$ 为最低量子化能量, $E_g$ 为半导体块体的能 隙  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e}} + \frac{1}{m_{h}}$ ,  $m_{e}$ 和  $m_{h}$ 分别为电子和空穴的 有效质量 ,  $\epsilon_2$  为量子点材料的介电常数 , 第二项为 量子受限项 第三项为库仑项 在粒子半径 R 较大 时 量子受限作用很小主要体现电子-空穴的库仑作 用项 表现为激子受限 随着 R 减小 受限项的增大 超过库仑势的增大而成为主要项 因而最低激发态 能量向高能端移动 粒子能级出现量子化.图1中吸 收边的移动就是由凝胶玻璃中的碳纳米颗粒的量子 尺寸效应产生的.从1<sup>#</sup>到5<sup>#</sup>凝胶玻璃中碳纳米颗 粒尺寸越来越小.因为从1#到4#凝胶热处理温度 是相同的 ,而 P 和 A1 的掺杂量从 1<sup>#</sup> 到 4<sup>#</sup> 愈来愈 大 其比表面积也随之增大 :5<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 凝胶组成相 同 但 5<sup>#</sup>比 4<sup>#</sup>凝胶热处理的温度高,所以热处理 时 从 1<sup>#</sup>到 5<sup>#</sup>凝胶中的有机基团发生燃烧的部分 愈来愈多 而发生炭化的量愈来愈少 在凝胶玻璃的

空隙中形成的碳颗粒也愈来愈小.根据上式来看,碳 颗粒愈小其能隙就愈大,吸收边就愈向短波方向移动.除了吸收边的移动外,图1的5<sup>#</sup>样品中碳纳米 颗粒的吸收边比其他样品的吸收边要平缓.吸收边 的陡峭情况反映了半导体纳米颗粒的完整性,即吸 收曲线越陡峭半导体纳米颗粒完整性越好.所以5<sup>#</sup> 样品中碳纳米颗粒的尺寸最小、完整性最差.

3.3.2 氮气中不同温度炭化样品的吸收光谱

测试了氮气中不同温度炭化样品(表 2)的吸收 光谱 结果见图 2,图 3.从图可以看出,热处理温度 从 300℃到 500℃形成的碳纳米颗粒的吸收边向长 波方向移动,而从 500℃到 700℃得到的样品的吸收 边变得越来越平缓,并向短波方向移动.



図 3 氮 氧 甲 小 向 温度 下 版 12 样 田 的 吸 收 元 信 (曲线 a 500℃; b 600℃; c,700℃)

有机化合物在隔绝空气加热到较高温度时,将 发生一系列的化学反应.有机物加热时的变化是极 其复杂的,在生成小化合物的同时,进行着芳构化和 芳香环的缩聚和聚合.在整个过程中,前期以热分解 反应为主,后期以热缩聚反应为主.这两类反应常常 相互重叠或交叉地进行.一般来说,炭化过程中所含 的氢、氧、氮等元素的组成被分解.碳原子不断环化、 芳构化,结果使氢、氧、氮等原子不断减少,碳不断富 集,最后经过石墨化过程成为富碳或纯碳物质.不同 温度下有机化合物的变化过程,如图4所示[16].



图 4 不同炭化温度下有机化合物的变化过程

由图 4 可知,炭化温度在 300—500℃范围内, 凝胶中的 Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 有机基团主要发生环化和芳构 化.随着温度的升高形成的有机芳环愈来愈大,即碳 纳米颗粒的尺寸愈来愈大.据上面纳米颗粒吸收带 隙与粒子半径的关系,随碳纳米颗粒尺寸的增大 *E*<sub>R</sub>能隙愈来愈小.所以图 2 中凝胶玻璃的吸收边 随着炭化温度的升高向长波方向发生明显的移动. 炭化温度在 500℃以上形成的有机环要进一步缩 合,有机环中的氢和氧量减少,这时形成的碳纳米颗 粒反而要小,不过颗粒中的碳含量更高更纯.所以图 3 中炭化温度从 500 到 700℃ 其吸收边反而向短波 方向移动.除了吸收边移动外,图 3 中的吸收边随着 炭化温度的升高变得越来越平缓,说明炭化温度从 500 升高到 700℃时,凝胶玻璃中碳纳米颗粒的尺寸 愈来愈小 ,完整性愈来愈差.

#### 3.4 透射电镜分析

对组成为 0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub> 凝胶在 600℃氮气中炭化 4h 的样品进行了透射电镜分析, 结果见图 5.其中( a )为透射电镜照片 ( b )为电子衍 射照片,由图 5( a )可清楚地看到镶嵌在凝胶玻璃中 的纳米碳颗粒,其大小约为 40 nm.结合图 1—3 的 吸收光谱进行分析,我们认为所制备的纳米碳颗粒 的粒径在 1—60 nm 之间;由图 5( b )可见,该样品的 电子衍射为典型非晶衍射环,说明镶嵌在 xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-100SiO<sub>2</sub>( x = 0.25—2 )凝胶玻璃中的纳米碳 颗粒是无定形的非晶结构.





图 5 (a)透射电镜图片(b)电子衍射图片 (0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100SiO<sub>2</sub> 凝胶 №, 600℃炭化 4h)

成的炭黑颗粒不同于金刚石和石墨,它属于无定形碳,其芳香层面不够大,层与层之间受到扭转和平移,不像石墨是三度有序排列,形成的是乱层微晶结构.如图 6(a)所示.这种微晶平均由 3—4 个层间距为 0.34—0.38 nm 的乱层层面构成.炭黑具有石墨

微晶的特性,呈同心取向状,如图 ( b)所示.我们制备的纳米碳颗粒,是由凝胶中的 Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 有机基团在凝胶网络的空隙中发生炭化形成的.所以它的结构应和炭黑的相似.是乱层石墨微晶结构,属于非晶无定形碳.





图 6 (a)炭黑微晶的乱层结构 (b)炭黑的同心取向准石墨结构

### 4 结 论

 1.改变二氧化硅凝胶中磷和铝的掺入量,制备 了不同比表面积的含有未水解的有机基团的凝胶玻 璃.利用比表面积和温度对炭化反应的影响制备出 镶嵌在凝胶玻璃中的不同尺寸的碳纳米颗粒.  2.测试了所制备的纳米复合材料的吸收光谱, 发现随着碳纳米颗粒尺寸的减小吸收边向高能边移动,这是由碳纳米颗粒中电子和空穴的量子限制效应引起的.

透射电镜分析表明制备的碳纳米颗粒的粒
 径在1—60 nm 之间,电子衍射表明凝胶玻璃中的纳
 米碳为非晶碳.

- [1] L. T. Canham , Appl. Phys. Lett. 57 (1990), 1046.
- [2] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa et al., Appl. Phys. Lett. 59 (1991), 3168.
- [3] X. M. Bao, H. Z. Song, *Chinese Journal of Material Research*, 11(1997), R601(in Chinese)[鲍希茂、宋海智,材料研究学 报,11(1997), R601].
- [4] M. Nogami, Y. Abe, *Appl. Phys. Lett.* 65(1994) 2545.
- [5] W. S. Liu J. S. Chen M. A. Nicolet et al. , Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 3321.
- [6] L. S. Liao X. M. Bao X. Q. Zheng et al. Appl. Phys. Lett. , 68 (1996) 850.
- [7] Z.H.He,K.J.Chen, D.Feng, *Acta Phsica Sinica*, **46**(1997), 1153(in Chinese)[贺振宏、陈坤基、冯端,物理学报, **46** (1997),1153].
- [8] D. P. Savin S. A. Gevelyuk, Ya. O. Roizin et al. , Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3005.
- [9] S. Hayashi ,M. Kataoka ,K. Kamamoto ,Jpn. J. Appl. Phy. 32 (1993), part2 ,L274.

- [10] T. Ohno ,K. Matsuishi ,S. Onari ,J. Appl. Phys. ,83(1998), 4939.
- [11] L.S. Liao, X.Y. Hou, Progress in Natural Science, 7(1997), 625(in Chinese)[廖良生、侯晓远,自然科学进展,7(1997), 625].
- [12] W.H. Green ,K. P. Le ,J. Grey et al. , Science ,276(1997), 1826.
- [13] H.Q. Yang, Y.Y. Lin, M.Q. Wang, L.Y. Zhang X. Yao Journal of Inorganic Material ,15(2000),249(in Chinese 】 杨合 情、林殷茵、汪敏强、张良莹、姚熹 无机材料学报,15(2000), 249].
- [14] N. F. Borrelli ,D. W. Hall ,H. J. Holland *et al. J. Appl. Phys.*, 61(1987) 5399.
- [15] L.E.Brus J. Chem. Phys. 80(1984) A40.
- [16] Z.H. Wang, J.S. Gao, Carbon Material (East China University of Chemical Technology Press Shanghai, 1991, 12), p. 27, 264
  (in Chinese ] 王曾辉、高晋生编著,碳素材料(华东化工学院出版社,上海, 1991.12), p. 27, 264].

## SYNTHESIS AND QUANTUM SIZE EFFECT OF CARBON NANOPARTICLES DOPED IN GEL-GLASSES

YANG HE-QING<sup>1,B)</sup> WANG XUAN<sup>1)</sup> LIU SHOU-XIN<sup>1)</sup> LI YONG-FANG<sup>1)</sup> ZHANG LIANG-YING<sup>2)</sup> YAO XI<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> (Shaanxi Normal University ,Xi 'an 710062 , China )

<sup>2</sup> (Electronic Materials Research Laboratory, Xi 'an Jiaotong University, Xi 'an 710049, China)

<sup>3</sup> (Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 3 July 2000)

#### Abstract

C-nanoparticles with a diameter smaller than 60 nm in  $x Al_2O_3 - xP_2O_5 - 100SiO_2$  (x = 0.25-2) gel-glasses have been prepared by sol-gel process. The gels synthesized through partial hydrolysis of PO(  $OC_2H_5$ ), Al ( $NO_3$ ),  $9H_2O$  and Si ( $OC_2H_5$ ), were heated at 400°C or 450°C in air atmosphere or from 300 to 700°C in N<sub>2</sub> atmosphere, in which  $-OC_2H_5$ were carbonized to form nanosized C particles. These C-nanoparticles-doped gel-glasses were characterized by optical absorption and TEM. The optical absorption edge shifts to the higher-energy side as the size of the C particle decreases. This phenomenon is interpreted in terms of a quantum confinement effect of electron and hole in the C-nanoparticles. The Cnanoparticles structures were found to be amorphous carbon in the gel-glasses by electron diffraction pattern.

Keywords : Sol-gel Process , Carbon , Nanoparticles PACC : 7865 , 7830