

# 溶胶-凝胶法制备的 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶 玻璃的红光发射

杨合情<sup>1)†</sup> 王 喧<sup>2)</sup> 张邦劳<sup>1)</sup> 李永放<sup>2)</sup> 张良莹<sup>4)</sup> 姚 熏<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 陕西师范大学化学系, 西安 710062)

<sup>2)</sup> 陕西师范大学物理系, 西安 710062)

<sup>3)</sup> 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

<sup>4)</sup> 西安交通大学电子材料与器件研究所, 西安 710049)

(2001 年 1 月 1 日收到, 2001 年 7 月 17 日收到修改稿)

以 3-三氯锗丙酸和正硅酸乙酯为原料采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃. 室温下以 532 nm 激光 (Nd:YAG) 激发  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃有一强的发光峰. 这种发光有两个发光带, 其峰位分别在 575 nm 和 624 nm. 该发光现象是由镶嵌在  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒产生的. 利用吸收光谱和 TEM 对  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃进行了表征. 结果发现随着 Ge 含量的增加凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒的尺寸越来越大, 吸收边向低能边移动. X 射线衍射和电子衍射确定  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  颗粒的结构为非晶结构.

关键词:  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃, 溶胶-凝胶法, 红光发射

PACC: 7855, 7840, 6146

## 1 引 言

众所周知,  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃具有较小能量损耗, 是很重要的光纤材料. 自 Hill 和 Meltz 相继发现  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  光纤在 Ar 离子 488 和 244 nm 紫外光的作用下可形成布拉格光纤光栅<sup>[1,2]</sup>以来,  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃的光敏特性受到了极大的关注<sup>[3-6]</sup>. 因为这种光敏器件在未来的光纤通信与传感系统中将起到关键作用. 一般认为光敏特性与  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  光纤中 Ge 缺陷的吸收有关. 这种缺陷产生的荧光, 峰位位于 295 nm 和 395 nm. 而有关  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃的红光发射尚未见报道.

1990 年 Canham 等<sup>[7]</sup>发现多孔硅的高效率可见光发射后, 人们采用共溅射技术、化学气相沉积技术和离子注入法等各种方法制备了镶嵌有 Si 或 Ge 纳米晶的  $\text{SiO}_2$  复合薄膜, 并观察到了可见光的发光现象<sup>[8-13]</sup>. 这种发光在显示和超高速信号处理技术中具有潜在的应用价值. 本文通过一种新的溶胶-凝胶法制备了  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃并发现了红光发射现象.

## 2 实 验

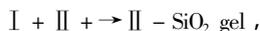
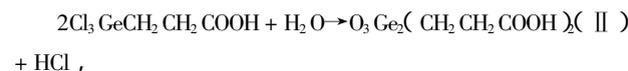
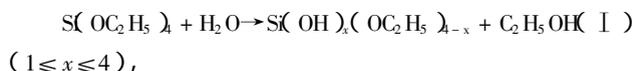
### 2.1 实验所用试剂和药品

二氧化锗 ( $\text{GeO}_2$ )、浓盐酸 (HCl)、正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )、乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 和正硅酸乙酯 (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 均为分析纯; 次亚磷酸钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) 和丙烯酸 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) 为化学纯, 水为二次交换水.

### 2.2 3-三氯锗丙酸的制备及 0.5 mol/L 3-三氯锗丙酸乙醇溶液的配制<sup>[14,15]</sup>

### 2.3 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃的制备

#### 2.3.1 制备原理



† 现在地址: 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433, E-mail: heqingyang@fudan.edu.cn

### 2.3.2 制备方法

依次取一定量的正硅酸乙酯(TEOS)、水、无水乙醇和 2 mol/L 盐酸于小烧杯中,混合液中的摩尔比为  $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2:1$ ,溶液中的盐酸浓度约为 0.01 mol/L。搅拌 0.5 h,加入一定量的 3-三氯锗丙酸乙醇溶液,继续搅拌 1 h,倒入培养皿中室温放置形成片状凝胶,继续干燥老化后热处理得到  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃。

## 2.4 所用仪器

### 2.4.1 样品的表征所用仪器

用 U2000 型分光光度计(日本日立公司)测量凝胶玻璃的透射光谱;X 射线衍射分析采用 D/max-III C 型全自动 X 射线衍射分析仪(日本理学公司),用  $\text{Cu K}\alpha$  靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速度 6 Deg/min;电镜分析采用 JEM-200CX 型透射电镜(日本 JEOL 公司)。

### 2.4.2 发光测试装置

以 532 nm 激光(Nd:YAG 激光器)作激发光源的光致发光测试装置如图 1 所示。其中 Nd:YAG 激光器采用的是 Spectra-physics 公司的 DCR-3 型 Qanuta-Ray,它发射的 1064 nm 激光经倍频后,以波长为 532 nm 的可见绿色偏振激光作激发光源,经过棱镜、反射镜、透镜照射在样品上,发射光经透镜聚焦由单色仪和计算机接受测量。

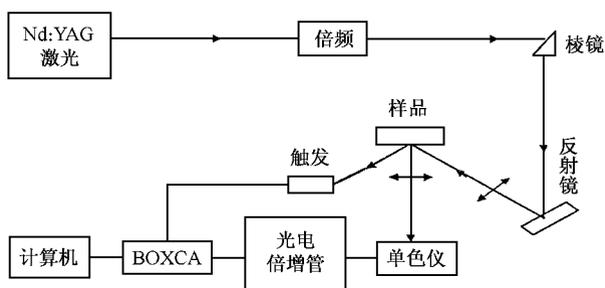


图 1 发光性质测试装置

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃的制备

按制备方法制备的  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶和凝胶玻璃的外观状况见表 1。可以看出,锗与硅摩尔比  $\leq 20\%$  的凝胶和凝胶玻璃为无色透明,摩尔比为 30% 的凝

胶和凝胶玻璃为白色不透明。凝胶热处理时,锗与硅摩尔比  $\leq 5\%$  的凝胶发生了炭化。在氧气中热处理时,锗与硅摩尔比为 3% 和 5% 的凝胶得到的是透明的凝胶玻璃,1% 的凝胶仍发生了炭化。

表 1  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶和凝胶玻璃的表观形态

样品编号	$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 摩尔比 (%)	凝胶的外观状况	热处理的条件			凝胶玻璃的外观状况
1	1	无色透明	600℃	10 h	空气	炭化
2	3	无色透明	600℃	10 h	空气	炭化
3	5	无色透明	600℃	10 h	空气	炭化
4	10	无色透明	600℃	10 h	空气	无色透明
5	15	无色透明	600℃	10 h	空气	无色透明
6	20	无色透明	600℃	10 h	空气	无色透明
7	30	白色	600℃	10 h	空气	白色
1	1	无色透明	600℃	10 h	$\text{O}_2$	炭化
2	3	无色透明	600℃	10 h	$\text{O}_2$	无色透明
3	5	无色透明	600℃	10 h	$\text{O}_2$	无色透明

### 3.2 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃的发光性质

采用图 1 的测试装置测试了制备的  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的发光光谱,结果见图 2。由图发现,组成为  $15\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2\text{-}30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃在 532 nm 激光激发下有一可见光发光现象,发光峰在 575 nm。发光强度随着  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  掺杂量的增加而增加,30 $\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃发光强度最强;而组成为 3 $\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  和 10 $\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃看不出有明显的发光现象。

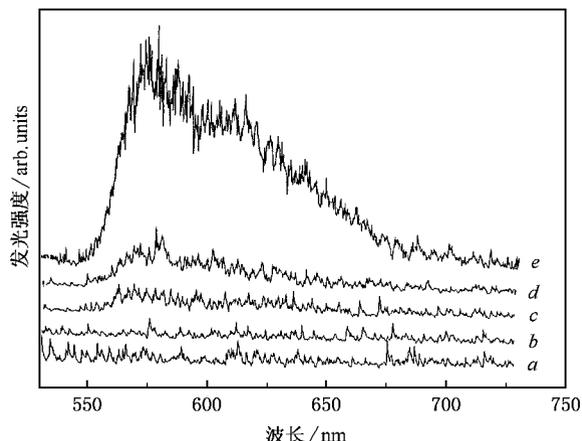


图 2  $x\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的光致发光谱(532 nm Nd:YAG 激光激发) (a)  $x = 3$ ; (b)  $x = 10$ ; (c)  $x = 15$ ; (d)  $x = 20$ ; (e)  $x = 30$

### 3.3 激光强度对 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃发光性质的影响

以  $30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃为例,研究了不同激光强度激发下  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的发光特性,激光强度的调节是通过调节激光器的振荡放大极电压来实现的.测试结果见图3.由图来看,随着激光强度的改变, $30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的发光光谱变化很大,当激光强度较小时,在  $600\text{--}675\text{ nm}$  范围内有一较宽的发光峰,峰位位于  $624\text{ nm}$ ;而在  $530\text{--}600\text{ nm}$  没有发光峰出现.随着激光强度的增加,开始在  $575\text{ nm}$  处出现一新的发光峰,其发光强度迅速增强,最后它的发光强度反而超过了发光峰在  $624\text{ nm}$  的发光强度,成为发光的最强峰.通过以上实验我们发现  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的发光存在两个发光带,一个发光带的发光峰在  $575\text{ nm}$ ,一个发光带的发光峰在  $624\text{ nm}$ ,前一个发光带的发光强度随激光强度的增加迅速增加,后一个发光带的发光强度随激光强度的增加也增加,但增加的强度不及前一个大.

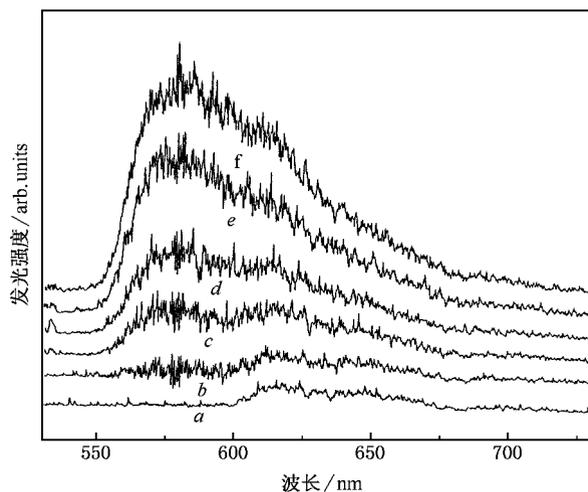


图3 不同激光强度激发下  $30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的发光光谱(532 nm Nd:YAG 激光激发) (a) 35 V; (b) 40 V; (c) 45 V; (d) 50 V; (e) 55 V; (f) 60 V

### 3.4 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃的吸收光谱

为了研究发光起源我们测试了  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的吸收光谱,结果见图4.可以看出  $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$  摩尔比在  $5\%\text{--}20\%$  的凝胶玻璃在可见光区是完全透明的,在紫外光区有不同程度的吸收,其吸收边随着锗含量的增加向长波方向移动, $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$  摩尔比

从  $5\%$  增加到  $20\%$ ,吸收边从  $300\text{ nm}$  移动到  $500\text{ nm}$ ,锗硅摩尔比为  $30\%$  的凝胶玻璃在可见光区已完全不透明,吸收边已移动到近红外区,约在  $1100\text{ nm}$ .

这种吸收光谱的变化是因为制备的  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中存在有  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒或不均匀区.说明通过溶胶-凝胶法制备的  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃中  $\text{Ge}^{4+}$  不是完全以  $\text{Ge-O-Si-O}$  键的形式均匀地存在于玻璃网络中,在凝胶玻璃网络中存在有纳米尺寸的  $\text{GeO}_2$  聚集区或颗粒.因为 3-三氯锗丙烯酸的水解速度较快,随着它含量的增加,在溶胶中水解生成的  $\beta$ -羧基乙基锗倍半氧化物(II)的量愈来愈多,有一部分聚集形成有机锗的不均匀区或纳米颗粒,热处理后这些有机锗的聚集区或纳米颗粒就转化为  $\text{GeO}_2$  聚集区或纳米颗粒.随着锗含量的增加, $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃中  $\text{GeO}_2$  的聚集区或纳米颗粒越来越大,这些  $\text{GeO}_2$  的聚集区或纳米颗粒对光的散射使得  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的吸收边向长波方向移动,以至于  $30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃呈白色不透明,吸收边移到了近红外区.

$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃的发光就是由玻璃网络中  $\text{GeO}_2$  的聚集区或纳米颗粒产生的.因为从图2来看,组成为  $3\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  和  $10\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃不发光;组成为  $15\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2\text{--}30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的发光强度随着  $\text{GeO}_2$  掺杂量的增加愈来愈强.因为随着锗含量的增加, $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃中  $\text{GeO}_2$  的聚集区或纳米颗粒不但尺寸增大,数量也随之增大,所以发光强度越来越大.

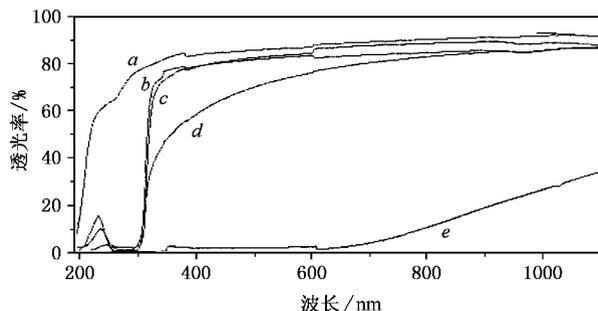


图4  $x\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的透射光谱 (a)  $x=5$  (b)  $x=10$  (c)  $x=15$  (d)  $x=20$  (e)  $x=30$

### 3.5 X 射线衍射分析

为了研究  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒

的结构,我们对组成为  $15\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$ 、 $20\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  和  $30\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  的凝胶玻璃进行了 X 射线衍射分析,结果见图 5. 由图可见,三个样品的衍射图谱上均只有一个非晶弥散峰,无明显的晶体衍射峰出现,说明  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒不是六方相的晶体结构而是非晶结构.

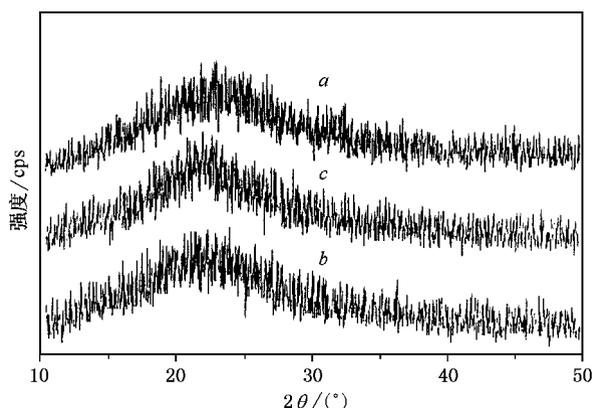


图 5  $x\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的 X 射线衍射图 (a)  $x = 15$  (b)  $x = 20$  (c)  $x = 30$

### 3.6 透射电镜

为了进一步确证  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒的结构,我们又对  $15\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃做了透射电镜分析,结果见图 6. 其中(a)为透射电镜照片,(b)为电子衍射照片. 从照片(a)可发现  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃网络中有许多纳米颗粒,其粒径主要为 5—10 nm. 照片(b)的电子衍射为典型的非晶衍射环,说明  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中的  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒为非晶体,这和 X 射线衍射分析的结果完全相符.

通过以上实验说明  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中 Ge 原子不是完全以  $\text{Ge-O-Si-O}$  键的形式均匀地存在于玻璃网络中,而是有一部分聚集形成  $\text{GeO}_2$  不均匀区或纳米颗粒. 这种  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒不是晶体,而是以非晶形式存在于玻璃网络中. 所以可以认为它是  $\text{Ge-O-Ge-O}$  的聚集体. 实验中观察到的发光现象就是由凝胶玻璃中这种非晶的  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒产生的.

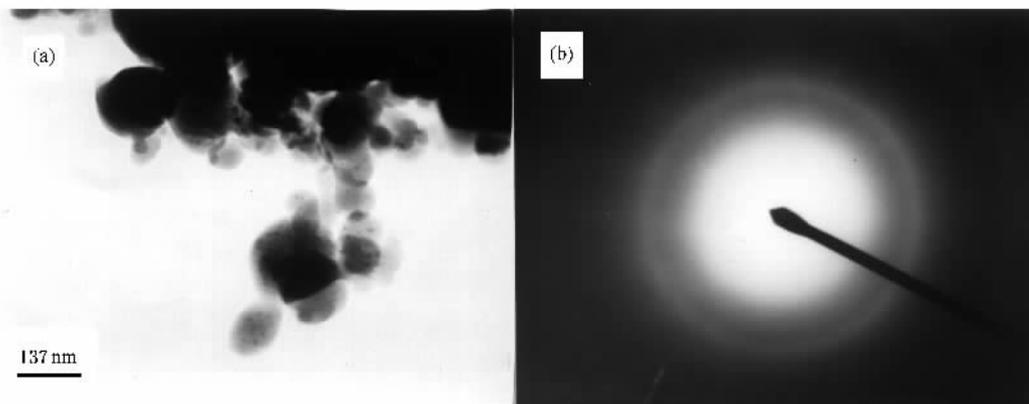


图 6  $15\text{GeO}_2\text{-}100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的透射电镜图片(a)和电子衍射图片(b)

## 4 结 论

1. 以 3-三氯锗丙酸作锗源采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃. 室温下以 532 nm 激光 ( $\text{Nd:YAG}$ ) 激发  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃有一强的发光峰,峰位在 575 nm 和 624 nm. 随着锗含量的增加发光强度愈来愈强.

2. 随着锗含量的增加  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中形成了  $\text{GeO}_2$  的聚集区或纳米颗粒. 这种纳米颗粒的尺寸和数量随着锗含量的增加而增大,其吸收边向长波方向移动.

3. X 射线衍射和电子衍射证实  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{GeO}_2$  颗粒的结构为非晶结构. 实验中的发光现象是由镶嵌在凝胶玻璃中的  $\text{GeO}_2$  纳米颗粒产生的.

- [ 1 ] Hill K O , Fujii Y , Johnson D C *et al* 1978 *Appl. Phys. Lett.* **32** 647
- [ 2 ] Meltz G , Morey W W , Glenn W H 1989 *Opt. Lett.* **14** 823
- [ 3 ] Hosono H , Abe Y , Kinser D L *et al* 1992 *Phys. Rev.* **B46** 11445
- [ 4 ] Liu F X , Qian J Y , Wang X L *et al* 1997 *Phys. Rev.* **B56** 3066
- [ 5 ] Tsai T E , Taunary T , Friebele E J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2178
- [ 6 ] Uchino T , Takahashi M , Yoko T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1475
- [ 7 ] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [ 8 ] Ma Z X , Liao X B , He J *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1033 ( in Chinese ) [ 马智训、廖显伯、何杰等 1998 物理学报 **47** 1033 ]
- [ 9 ] Maeda Y , Tsukamoto N , Yazawa Y *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3168
- [ 10 ] Dutta A K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1189
- [ 11 ] He Z H , Chen K J , Feng D 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1153 ( in Chinese ) [ 贺振宏、陈坤基、冯端 1997 物理学报 **46** 1153 ]
- [ 12 ] Ma S Y , Zhang B R , Qin G G *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 502 ( in Chinese ) [ 马书懿、张伯蕊、秦国刚等 1998 物理学报 **47** 502 ]
- [ 13 ] Ma S Y , Ma Z C , Zong W H *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 559
- [ 14 ] Bai M Z , Yang S J , Sun L J *et al* 1987 *Chinese Journal of Organic Chemistry* **2** 85 ( in Chinese ) [ 白明章、杨树军、孙丽娟等 1987 有机化学 **2** 85 ]
- [ 15 ] Yang H Q , Zhang B L and Zhang L Y *et al* 1999 *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* **18** 48 ( in Chinese ) [ 杨合情、张邦芳、张良莹等 1999 硅酸盐通报 **18** 48 ]

## Red photoluminescence from GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel-glasses prepared by a new sol-gel process

Yang He-Qing<sup>1)B)</sup> Wang Xuan<sup>2)</sup> Zhang Bang-Lao<sup>1)</sup> Li Yong-Fang<sup>2)</sup> Zhang Liang-Ying<sup>4)</sup> Yao Xi<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Chemistry , Shaanxi Normal University , Xi'an , 710062 , China )

<sup>2)</sup> Department of Physics , Shaanxi Normal University , Xi'an 710062 , China )

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

<sup>4)</sup> Electronic Materials Research Laboratory , Xi'an Jiaotong University , Xi'an , 710049 , China )

( Received 1 January 2001 ; revised manuscript received 17 July 2001 )

### ABSTRACT

The GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel-glasses were prepared by the sol-gel method with tetraethoxysilane ( Si ( OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>4</sub> ) and 3-trichlorogermanium propanoic acid ( Cl<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH ) as starting materials. The gel-glasses show a strong room-temperature photoluminescence with peaks at 575 and 624 nm under the excitation of the 532 nm line of a Nd:YAG laser. The photoluminescence spectra are caused by GeO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in gel-glasses. The GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel-glasses are characterized by the optical absorption, X-ray diffraction ( XRD ) and transmission electron microscopy. The size of GeO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in gel-glasses becomes larger as the GeO<sub>2</sub> content increases, and thus the optical absorption edge of the gel-glass shifts to the lower-energy side. The GeO<sub>2</sub> nanoparticle structures are found to be amorphous GeO<sub>2</sub> in the gel-glasses by the XRD and the electron diffraction pattern.

**Keywords :** GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel-glasses , Sol-gel method , Red photoluminescence

**PACC :** 7855 , 7840 , 6146