

文章编号: 1000-7032(2018)04-0562-06

液晶-氧化锌纳米复合材料的可调发光

陈兰莉*, 刘 斌, 石明吉

(南阳理工学院 电子与电气工程学院, 河南 南阳 473000)

摘要: 采用超声波分散技术, 选用氧化锌纳米晶体和液晶(N-(4-methoxybenzylidene)-4-ethoxybenzamine), 制成液晶质量分数分别为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%的液晶-氧化锌纳米复合材料。通过X射线衍射仪、透射电子显微镜、光致发光光谱仪对样品进行表征。实验结果表明: 当液晶MB₂BA在氧化锌纳米晶体的质量分数从0增加到80%时, 氧化锌纳米复合材料的PL光谱峰值最终移到了418 nm的蓝光区域。随着氧化锌纳米晶体中液晶分子的增加, 氧化锌纳米晶体的表面缺陷减少、其深层发光明显削弱, 氧化锌纳米晶体的光致发光可以由最初的黄绿色转变为蓝色。因此, 可以在氧化锌纳米晶体中通过添加适量的液晶MB₂BA来实现蓝光发射。

关键词: 氧化锌; 超声波分散技术; 光致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183904.0562

Tunable Emission Colours from Liquid Crystal/ZnO Nanocomposites

CHEN Lan-li*, LIU Bin, SHI Ming-ji

(School of Electronic and Electrical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China)

* Corresponding Author, E-mail: chlanli@126.com

Abstract: MB₂BA/ZnO nanocomposites with different mass fraction of liquid crystal N-(4-methoxybenzylidene)-4-ethoxybenzamine (MB₂BA) were successfully prepared by ultrasonic dispersing technology. The prepared MB₂BA/ZnO nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy, respectively. The experimental results show that the UV emission of ZnO nanocrystals and PL of the MB₂BA is about to form a blue emission band with its peak located at about 418 nm when the concentration of MB₂BA in ZnO is up to 80%. By increasing the concentration of MB₂BA in ZnO nanocrystals, deep-level luminescence obviously weakened with reducing the surface defects of the ZnO nanocrystals, and the originally yellow-green photoluminescence of the ZnO nanocrystals can be tuned to blue. Our results demonstrate that the blue colored photoluminescence can be achieved by mixing appropriate amount of MB₂BA with ZnO nanocrystals.

Key words: ZnO; ultrasonic dispersing technology; photoluminescence

收稿日期: 2017-07-20; 修订日期: 2017-10-17

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划(122300410205); 河南省科技攻关计划(182102310794, 152102210217); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B430029)资助

Supported by Natural Science Foundation of Henan Province (122300410205); Science and Technology Research Project of Henan Province (182102310794, 152102210217); Science and Technology Research Project of The Education Department of Henan Province (14B430029)

1 引言

毋庸置疑,纳米结构半导体材料已得到了人们的广泛关注^[1-3]。在各种纳米结构半导体材料中,氧化锌是极为重要的一个II-VI族化合物半导体,这主要是由于其优异的光学和电学性质,它的宽直接带隙(3.37 eV)和高激子结合能(60 MeV)使它即便在室温下也能产生有效的激子发射,因而更适合短波长光电应用,它在紫外发光二极管、激光二极管、光电探测器、太阳能电池和薄膜晶体管等领域具有广阔的应用前景^[3-8]。

在氧化锌纳米晶体特性中,其紫外区域的发光性质已经引起了极大的关注,鉴于其较高的光致发光(PL)属性,较强的发射强度,波长窄、单色性强等特点,它已成为下一代发光设备的候选材料^[3,6-7,9]。氧化锌的发光光谱主要有两种:一是紫外范围与氧化锌的带隙能量相关的激子近边带发射;二是在可见光范围内的与缺陷有关的深层激发。文献研究表明:氧化锌纳米晶体的发光特性大多受其表面性质的影响。由于半导体纳米晶体的限制效应,大部分氧化锌纳米晶体往往表现出很强的由内部缺陷导致的可见光范围内的深层发光,但通常只有非常微弱的近边带紫外发光。为了提高与缺陷有关的深层次紫外激发能力,人们一直致力于氧化锌纳米晶体表面改性^[7]。使用有机小分子或聚合物实现氧化锌纳米晶体的表面改性已被视为一种有效提高氧化锌纳米晶体的紫外发射性质的方法^[8-10]。

由于液晶(LCs)在一定的温度范围内具有独特的光电特性、自组织特性和流动性,它已成为一种有吸引力的光电材料^[11-14]。一个特别值得关注的事情是:在可见光谱区,有许多具有高度光致发光的小分子量液晶被发现^[15-16]。Chen等用一种小分子量液晶(p-hexoxyterphenylol)对氧化锌纳米晶体进行表面改性,样品材料紫外发射得以增强^[8]。这种非合成法通过添加液晶分子来改变氧化锌纳米晶体的发光特性,比传统的化学合成方法要容易得多。我们有理由相信,氧化锌纳米晶体的发光特性也可以通过在氧化锌纳米晶体中添加发光液晶来实现。

本文提出一种通过在氧化锌纳米晶体中添加液晶MB₂BA的方法来改变氧化锌晶体的PL性质。结果表明,添加液晶分子到氧化锌纳米晶

体中,通过控制氧化锌纳米晶体中液晶的含量,可以有效地优化氧化锌纳米晶体在蓝绿色光谱区的PL发射。

2 实验

2.1 合成氧化锌纳米晶体

用溶胶-凝胶法合成氧化锌纳米晶体。把0.1 mol乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)和25 mL水同时添加进一个盛有200 mL甲醇溶剂的500 mL瓶子内,在磁力搅拌下把溶液加热到60℃。然后把融入0.19 mol氢氧化钾(KOH)的80 mL甲醇储备液一起放进盛有上述溶液的瓶子内,静置50 min。在60℃的恒温下反应5 h,通过旋转泵将其浓缩到大约120 mL。然后将50 mL甲醇添加到浓缩的溶液中,搅拌5 min,用甲醇作为清洗溶剂,在3 000 r/min的转速下,工作10 min,从而将得到的白色混浊物进行分离。前后的离心分离过程重复了5次以获得较纯的氧化锌纳米晶体。最后,将获得的纳米晶体再次分散进氯仿($CHCl_3$)溶剂中,再将氧化锌纳米颗粒从 $CHCl_3$ 溶液中提取出来,放在60℃的烤炉中干燥后,得到白色的纳米ZnO粉末,以备下一步实验之用。

2.2 制备液晶(MB₂BA)-氧化锌纳米复合材料

把液晶N-(4-methoxybenzylidene)-4-ethoxybenzenamine (MB₂BA)填充进氧化锌纳米晶体中以改变氧化锌纳米晶体的PL特性。这种液晶在95~121℃的温度下表现为向列相。实验时采用超声分散技术,用重量比分别为1:9,1:4,3:7,2:3,1:1,3:2,7:3,4:1的MB₂BA和氧化锌纳米晶体,制备液晶(MB₂BA)-氧化锌纳米复合材料。这里,我们详细地描述一下如何把质量分数为10%的MB₂BA添加进入氧化锌纳米晶体中制成纳米复合材料:首先将20 mg的MB₂BA溶解进1 mL $CHCl_3$ 溶剂中形成淡黄色溶液;然后采用超声波分散法把180 mg氧化锌纳米晶体分散进这种溶液中;最后把这种放有氧化锌纳米晶体和液晶MB₂BA的 $CHCl_3$ 溶液放置一个通宵,然后将其放进60℃的烤箱里烤2 h,获得优良的纳米粉末,形成了纳米复合材料1。采用同样的方法,添加质量分数为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%的MB₂BA和氧化锌纳米晶体混合,制成了液晶(MB₂BA)/氧化锌纳米复合材料2,3,4,

5,6,7,8。把每种 MB₂BA/氧化锌样品取 40 mg 放入石英玻璃室内以观察其光发射特性。

2.3 表征

采用透射电镜 (TEM) 配备选区电子衍射 (SEAD) 对 ZnO 纳米晶体的微结构进行表征,所用透射电镜 (TEM) 是日本电子公司生产的 JEM 2010,其加速电压为 200 kV。采用 X 射线衍射仪 (D/max-2500, Rigaku Co., JAPAN) 考察氧化锌微粒晶体的晶型结构并计算其大小,其测定条件是: Cu 靶, K α 辐射源 ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$)。采用分光光度计 (Alpha 技术, 中国) 记录样品的 PL 光谱, 所用光源是氩镉激光器 (Kimmon Koha 有限公司有限公司, 中国), 其发出的激光波长是 325 nm。在研究掺入不同浓度 MB₂BA 的氧化锌纳米晶体的光吸收和光发射谱时, 我们用石英玻璃作为基板。根据国际照明委员会 1931 年定义的 CIE XYZ 颜色系统, 我们可以定量研

究掺有不同浓度 MB₂BA 的氧化锌纳米材料的颜色演化情况⁽¹⁶⁾。

3 结果与讨论

图 1 是氧化锌纳米晶体的 TEM 图像和 SEAD 图。图 1(a) 是低放大率下氧化锌纳米晶体的大小和形态。该图显示出氧化锌纳米晶体是由平均尺寸为 20 ~ 35 nm 的多面体颗粒组成。图 1(b) 和 (c) 是氧化锌纳米晶体的高分辨率透射电镜图像。相应的高分辨率透射电镜图像显示清晰的晶格条纹。图 1(c) 对应的是图 1(b) 的 c 区, 晶面间距 d 为 0.28 nm, 可以看出这是典型 (100) 晶向的纤锌矿型氧化锌结构, 其氧化锌纳米晶体沿 [001] 方向生长。图 1(d) 是氧化锌纳米晶体的 SEAD 图, 该图表明, 氧化锌多面体颗粒是纤锌矿晶体, 沿 [001] 方向生长。

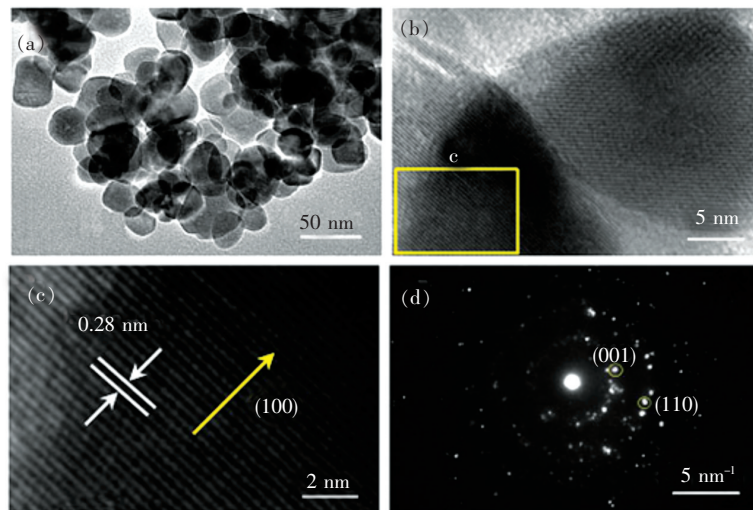


图 1 氧化锌纳米晶体的 TEM 图像 (b, c) 和 SEAD 图 (a, d)

Fig. 1 TEM images (b, c) and SEAD patterns (a, d) of ZnO nanocrystals

我们用 X 射线衍射法对制作样品的晶体结构进行测试。图 2 给出了氧化锌纳米晶体、MB₂BA、以及质量分数为 10%、20%、30%、50%、60% 的 5 种液晶 (MB₂BA)-氧化锌纳米复合材料的 X 射线衍射图。纳米晶体的衍射峰的测试依据的是粉末衍射文件 JCPDS No. 36-1451。图 2 a 的曲线是纯氧化锌纳米晶体的 X 射线衍射, 可以看出其峰值对应的散射角 (2θ) 为 31.76°, 34.44°, 36.26°, 47.56°, 56.62°, 62.86°, 66.42°, 67.96°, 69.12°, 72.58°, 77.02°, 对应的晶面分别是 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202)。XRD 图表

明该晶体具有六方纤锌矿结构, 其空间群为 $P63mc$, 单胞参数 $a = b = 3.248\ \text{nm}$, $c = 5.2\ \text{nm}$ 。图 2 中的曲线 g 表示的是固态液晶 MB₂BA 的 XRD 图, 而图 2 中的曲线 b ~ f 则是质量分数逐渐增加的液晶 (MB₂BA)-氧化锌纳米复合材料的 XRD 图, 可以看出, 当 MB₂BA 的质量分数达到 60% (f) 时, 此时的 XRD 图已接近纯 MB₂BA 的 XRD 图 g。可见, MB₂BA 的衍射强度随氧化锌中 MB₂BA 浓度的增加而逐渐提高。图 2 中的曲线 b ~ f 还表明, 晶体的衍射峰随氧化锌纳米晶体中 MB₂BA 的增强而减弱, 当把氧化锌中 MB₂BA 的质量分数从 10% 增加到 60% 时, 与氧化锌纳米晶

体 XRD 图相比, $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌复合材料的氧化锌晶体结构几乎没有变化。我们的结果表明, 氧化锌纳米晶体加上 MB_2BA 不改变氧化锌纳米晶体的晶体结构, 但在原有的氧化锌纳米晶体中增添了 MB_2BA 的晶体结构。

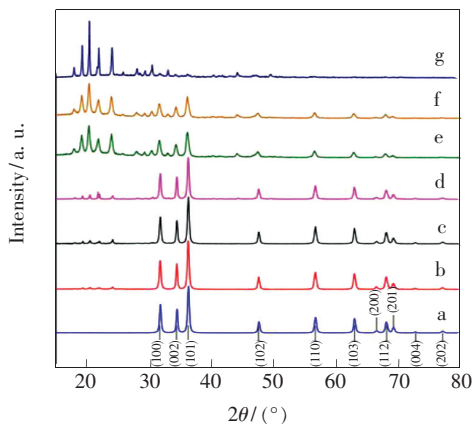


图 2 氧化锌纳米晶体 (a)、不同重量百分率的 $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料 (b ~ f 中 MB_2BA 质量分数分别为 10%、20%、30%、50%、60%) 以及 MB_2BA (g) 的 X 射线衍射图。

Fig. 2 XRD patterns of ZnO nanocrystals (a), $\text{MB}_2\text{BA}/$ ZnO nanocomposites with 10%, 20%, 30%, 50%, 60% MB_2BA (b - f), and MB_2BA (g).

图 3 为室温下氧化锌纳米晶体、纯 MB_2BA 、 $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料 1~8 的固态 PL 光谱。图 3 最后面显示的是氧化锌纳米晶体的 PL 光谱。对于纯氧化锌纳米晶体, 可以观察到两个发射带, 一个大约位于 377 nm (3.30 eV), 属于紫外近带边 (NBE) 发射, 它起源于激子辐射复合发光, 与其他文献报道吻合^[3]; 另一个峰值位置约为 538 nm, 属于可见光波段较宽的发射, 是由于晶体缺陷造成的深层或陷阱发射, 如氧空位、锌空位、锌间隙等, 为深能级发射^[3,17]。

图 3 最前面的第一条曲线显示的是液晶 MB_2BA 的发光光谱, 其发光峰值位于约 420 nm。可见随着氧化锌纳米晶体中所含液晶 MB_2BA 比例的增加, 其发光光谱逐渐改变, 按照如图 3 的 1~8 变化, 随着 MB_2BA 含量增加, $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料的紫外发射光谱带移到了 377 nm (3.30 eV)。而随着 MB_2BA 的质量分数从 0 增加到 80%, $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌材料的深层发射频带发生明显蓝移。

如图 3 所示, 很明显, 随着 MB_2BA 的增加, 氧

化锌纳米晶体的深层发射峰明显降低, 这是由于纳米晶体表面的缺陷或陷阱被 MB_2BA 有效钝化了。而氧化锌纳米晶体上的缺陷减少则可能是由于 MB_2BA 分子中甲氧基组使得氧化锌纳米晶体外部表面的氧空位减少^[18]。与此同时, 随着样品中 MB_2BA 含量增加, 其 420 nm 处的 PL 越来越显著。这说明 MB_2BA 可以有效地改变氧化锌纳米晶体的 PL 性质。实验结果表明: 当纳米氧化锌中的液晶质量分数达到 80% 时, 氧化锌纳米晶体的紫外发射和 PL 光谱的峰值位于 418 nm 的蓝光频段。我们的实验结果表明, 通过添加 MB_2BA , 氧化锌纳米晶体的 PL 性质可以由最初的黄绿色调成蓝色。

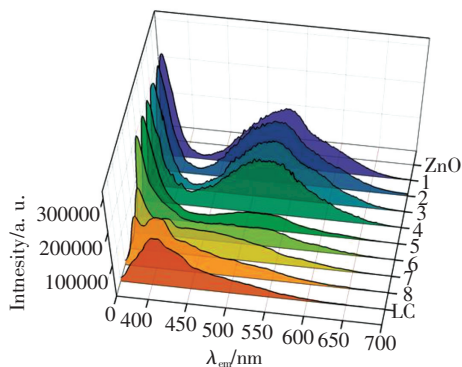


图 3 氧化锌纳米晶体、纯 MB_2BA 、氧化锌纳米复合材料 1~8 的固态 PL 光谱。

Fig. 3 Photoluminescence spectra of ZnO nanocrystals, MB_2BA and $\text{MB}_2\text{BA}/$ ZnO nanocomposites 1 - 8, respectively.

图 3 是氧化锌纳米晶体、纯 MB_2BA 、 $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料 1~8 的固态 PL 光谱。可以看出, 每改变一次氧化锌纳米晶体中 MB_2BA 的含量, 其 PL 光谱就相应地改变一次, 通过添加不同浓度的 MB_2BA , 其 PL 谱的颜色就相应地改变。根据国际照明委员会 (CIE 组织) 1931 年指定的 XYZ 颜色空间理论, 我们可以定量研究 $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料随 MB_2BA 含量增加而产生的变化。

根据图 3 的 PL 光谱, 我们为氧化锌纳米晶体、纯 MB_2BA 、 $\text{MB}_2\text{BA}/$ 氧化锌纳米复合材料的光致发光样本计算了色度坐标 x, y, z 。通过计算图 3 的 PL 光谱得到色度坐标, 在色度图中进行标记。样品材料的色度图如图 4 所示, 可以看出, 当 MB_2BA 分子的数量在氧化锌中增加到一个适当的比例时, 其荧光发射可以从黄绿色转

为蓝色。分析其原因,应是液晶分子和氧化锌纳米颗粒之间的相互作用导致了 MB₂BA/氧化锌纳米复合材料荧光特性的改变。首先,在 ZnO 纳米

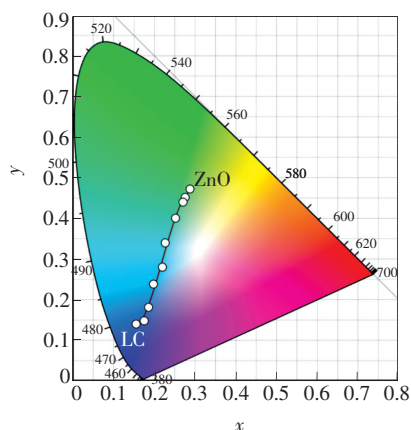


图 4 氧化锌纳米晶体、纯 MB₂BA、MB₂BA/氧化锌纳米复合材料的 CIE 色度图。

Fig.4 CIE chromaticity diagram of ZnO nanocrystals, MB₂BA and MB₂BA/ZnO nanocomposites, respectively.

粒子表面,羟基官能团支持液晶分子的表面锚定;其次,当 ZnO 纳米颗粒上涂以液晶分子时,羟基官能团和 LC 分子之间的键合本身就能激发出紫外光。

4 结 论

采用超声分散技术制成液晶(MB₂BA)-氧化锌纳米复合材料。对不同比例的液晶-氧化锌纳米复合材料的 PL 光谱进行研究,结果表明:通过在氧化锌纳米晶体添加 MB₂BA,可以对氧化锌发光光谱进行有效调制。改变 MB₂BA 在氧化锌纳米晶体中的质量分数,当 MB₂BA 的质量分数增加到 80% 时,氧化锌纳米晶体的紫外发射和 PL 光谱峰值位于约 418 nm 的蓝光波段。液晶的加入可以有效地减少氧化锌纳米晶体的表面缺陷,致使其深层发光明显减弱,氧化锌纳米晶体的 PL 光谱可以由最初的黄绿色转移到蓝色。

参 考 文 献:

- [1] 潘跃武. 氧化锌纳米结构的制备及发光性质研究 [J]. 发光学报, 2013, 34(8):994-999.
PAN Y W. Synthesis and photoluminescence properties of zinc oxide nanostructures [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(8):994-999. (in Chinese)
- [2] 陈兰莉, 刘斌. 表面修饰 Pt 对 TiO₂ 纳米粒子光催化性能的影响研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(3):202-206.
CHEN L L, LIU B. The photocatalytic property of Pt decorated TiO₂ nanoparticles [J]. *New Chem. Mater.*, 2017, 45(3):202-206. (in Chinese)
- [3] HAMMAD T M, SALEM J K, HARRISON R G. Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles [J]. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2009, 22:74-80.
- [4] 汤洋, 陈颀. 电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学带隙蓝移与斯托克斯位移 [J]. 发光学报, 2014, 35(10):1165-1171.
TANG Y, CHEN J. Optical band gap blue shift and stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(10):1165-1171. (in Chinese)
- [5] CHEN L L, TANG Z K. Microstructures and photoluminescence of electrochemically-deposited ZnO films on porous silicon and silicon [J]. *Key Eng. Mater.*, 2013, 538:30-33.
- [6] 高松, 赵媛玲, 徐征, 等. 氧化锌纳米颗粒薄膜的近紫外电致发光特性研究 [J]. 物理学报, 2014, 63(15):157702.
GAO S, ZHAO S L, XU Z, *et al.*. Near ultraviolet luminescence characteristics of ZnO nanoparticle film [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2014, 63(15):157702. (in Chinese)
- [7] 胡江, 王茗, 曹雪丽. 氧化锌纳米粒子的合成及其表面功能化修饰 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43(5):1229-1235.
HU J, WANG M, CAO X L. Synthesis and surface functional modification of zinc oxide nanoparticles [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2014, 43(5):1229-1235. (in Chinese)
- [8] CHEN W, LI F, CHEN Y W, *et al.*. Enhancement of the ultraviolet emission of ZnO nanorods by terphenyl liquid-crystal-line ligands modification [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2011, 257:8788-8793.
- [9] PENG X M, CHEN Y W, LI F, *et al.*. Preparation and optical properties of ZnO@PPEGMA nanoparticles [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255:7158-7163.

- [10] MASUDA Y, YAMAGISHI M, SEO W S, *et al.*. Photoluminescence from ZnO nanoparticles embedded in an amorphous matrix [J]. *Cryst. Growth Design*, 2008, 8:1503-1508.
- [11] SHISHIDO A, TSUTSUMI O, KANAZAWA A, *et al.*. Rapid optical switching by means of photoinduced change in refractive index of azobenzene liquid crystals detected by reflection-mode analysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119:7791-7796.
- [12] 胡立发, 彭增辉, 王启东, 等. 纯位相液晶调制器的响应特性计算 [J]. *液晶与显示*, 2017, 32(3):182-189.
HU L F, PENG Z H, WANG Q D, *et al.*. Calculation of electro-optical characteristics of phase only liquid crystal modulator [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2017, 32(3):182-189. (in Chinese)
- [13] 陈兰莉, 张丹. 含偶氮苯弯曲液晶的光化学性质研究 [J]. *量子电子学报*, 2011, 28(5):622-628.
CHEN L L, ZHANG D. Photochemical properties of bent-core liquid crystal containing azobenzene [J]. *J. Quant. Electron.*, 2011, 28(5):622-628. (in English)
- [14] 陈兰莉, 汤中科. 香蕉型液晶的电子结构计算和电激发特性 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(4):478-481.
CHEN L L, TANG Z K. Electronic structure and electron transition of banana-shaped liquid crystals [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2009, 24(4):478-481. (in Chinese)
- [15] CHEN L L, ZHAI B G, HUANG Y M. Photosbility of an antiferroelectric banana-shaped liquid crystal [J]. *Key Eng. Mater.*, 2010, 428-429:194-197.
- [16] UTHIRAKUMAR P, LEE Y S, SUH E K, *et al.*. Hybrid fluorescent polymer-zinc oxide nanoparticles improved efficiency for luminescence conversion LED [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128:287-296.
- [17] LIN H C, JIANG M D, WANG L Y, *et al.*. Dopant effects of photoreactive ZnO nanoparticles on fast response LC materials in optical compensated bend (OCB) mode liquid crystal displays [J]. *Chin. Institute Eng.*, 2010, 33:1069-1074.
- [18] RESHCHIKOVA M A, MORKOC H, NEMETH B, *et al.*. Luminescence properties of defects in ZnO [J]. *Phys. B*, 2007, 401-402:358-361.



陈兰莉(1972-),女,河南南阳人,硕士,教授,2006年于河南师范大学获得硕士学位,主要从事纳米材料及其物性的研究。

E-mail: chlanli@126.com