

尺寸效应对二硫化钼量子点光学性能的影响

孙维祎 李攀 陶占良* 陈军

(南开大学化学学院,先进能源材料化学教育部重点实验室,化学化工协同创新中心,天津 300071)

摘要:通过油溶法成功地制备出不同粒径大小的二硫化钼,并探究了单层二硫化钼尺寸效应对荧光性质的影响。其中反应时间为3 h 制备出的二硫化钼量子点为单层结构,3种尺寸的二硫化钼的荧光光谱和拉曼光谱研究表明,当粒径或激发波长增大时,荧光谱图中峰位发生红移。

关键词:二硫化钼;量子点;油溶法;荧光;尺寸效应

中图分类号:O613.51;O614.24²

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2017)05-0796-05

DOI:10.11862/CJIC.2017.111

Size-Controlled MoS₂ Nanodots for Luminescent Property

SUN Wei-Yi LI Pan TAO Zhan-Liang* CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University;
Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300071, China)

Abstract: Molybdenum disulfide, which is composed of a monolayer or few layers, is a new kind of two-dimensional materials following the study of graphene. It is a kind of direct band-gap semiconductor with excellent photoelectric properties, which has attracted much attention. In this paper, molybdenum disulfide with different particle size was successfully prepared by heat-up method. The MoCl₅ was reacted with L-cysteine in the presence of oleylamine at 220 °C, and we performed different reaction time from 1 to 5 h to understand the formation mechanism. There are two mechanisms occurred in the formation process of MoS₂ nanodots: one is the Ostwald ripening and the other is an epitaxial growth. Until there are no enough nuclei for growth, the size remains unchanged regardless of the growth of the time. The prepared MoS₂ nanodots are homogeneous in the aspects of size and height from the large range due to the protection of OLA. In addition, OLA providing a strong reductive environment reduces Mo⁵⁺ to Mo⁴⁺ and avoids oxidation of the nanoparticles, which integrated with L-cysteine to results in the formation of H₂S. The molybdenum disulfide quantum dots prepared for 3 h had monolayer structure. We also investigate the photoluminescence behaviors of the materials to inquire the size effect. The fluorescence spectra and Raman spectra of three kinds of molybdenum disulfides were studied. It was found that when the particle size or the excitation wavelength increased, the peak position of the fluorescence spectrum occurred red shift.

Keywords: molybdenum disulfide; nanodots; heat-up method; luminescent; size effect

2004年以来,石墨烯由于其具有良好的金属性以及典型的层状结构而具有独特的性能,从而引起

人们广泛的关注^[1]。然而,由于石墨烯是零带隙材料,为了弥补石墨烯在光学应用方面的限制,人们将

收稿日期:2016-12-23。收修改稿日期:2017-03-06。

国家重点研发计划(No.2016YFB0901502)、国家自然科学基金(No.51271094, 51371100)、111计划项目(No.B12015)和中央高校基本科研业务费资助。

*通信联系人。E-mail:taozhl@nankai.edu.cn

注意力转向具有能隙的过渡金属硫化物^[2]。块体二硫化钼(MoS₂)作为一种典型的层状过渡金属硫化物半导体材料,自身具有间接带隙,其宽度为 1.29 eV,不存在光致发光现象。随着层数的减少,由于量子限制效应,其禁带宽度逐渐变大并由间接带隙变为直接带隙,当块材逐渐变薄到单层时,单层 MoS₂ 的直接带隙宽度为 1.75 eV^[3-4]。与块体材料 MoS₂ 相比,随着其层数逐渐降低至寡层时,二硫化钼的荧光强度得到增强,单层 MoS₂ 具有很强的荧光效应^[5]。MoS₂ 的带隙变化和特殊的几何结构,使得它在众多领域应用广泛,特别是在光电领域有着极大的潜力^[6-8]。量子点结构对于二硫化钼荧光性能是非常有利的,量子点的合成方法在以往的文献中已见报道。Gopalakrishnan 等将二硫化钼分散于有机溶剂中进行超声剥离,得到二硫化钼纳米片与纳米点的混合材料;Liu 等采用水热法以钼酸钠及二苯基二硫醚为材料在 220 ℃条件下反应 18 h,得到粒径约为 3.6 nm 的二硫化钼量子点^[9-10]。本文采用一种新的合成方法,在较短的反应时间内可以制备尺寸均一的量子点,并且通过调控反应时间可以制备出具有不同尺寸的量子点。

本文采用油溶法,利用油胺作为表面活性剂,通过控制晶体生长时间制备出了不同尺寸的二硫化钼量子点,并对不同尺寸量子点的荧光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 1 mmol 五氯化钼,2 mmol 半胱氨酸以及 10 mL 油胺加入至 50 mL 三口烧瓶中。先将体系加热至 60 ℃并保持 1 h,并持续通入氩气,以除去烧瓶中的空气。然后将溶液加热至 220 ℃并保持 3~5 h。反应结束后,体系逐渐降温至 60 ℃并加入 5 mL 无水乙醇作为反应截止剂。当溶液将至室温时,以无水乙醇离心,并把黑色产物放于真空干燥箱中 80 ℃烘干 10 h,得到最终产物。

1.2 材料的表征和测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, MiniFlex600)和拉曼光谱(Raman)对 MoS₂ 样品进行结构表征,激发光源为 Cu K α ,波长 $\lambda \approx 0.154$ nm,管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围(2θ)为 3° ~ 80° ,步长为 0.02° ,连续扫描模式。采用透射电子显微镜(TEM, Philips Tecnai F20) 和原子力显微镜

(AFM, JEOL JSM7500F)对 MoS₂ 样品进行形貌表征。采用 X 射线光电子能谱(XPS, PerkinElmer PHI 1600 ESCA) 表征 MoS₂ 样品的化学组成。采用荧光光谱(pL, Varian Cary Eelipse)表征纳米晶的光学性能,其激发波长为 280、365 nm,功率 10 mW。

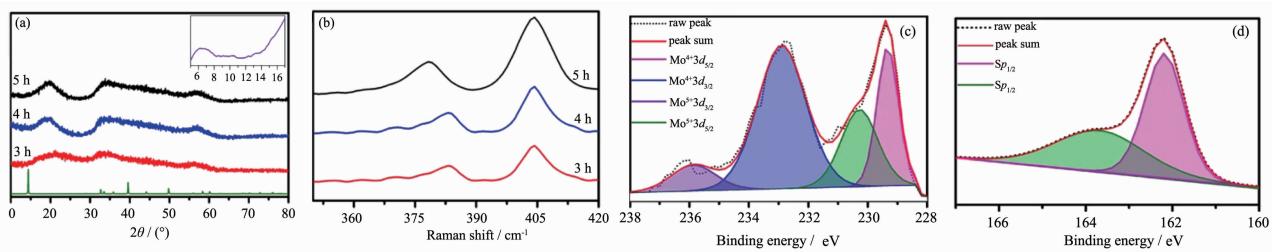
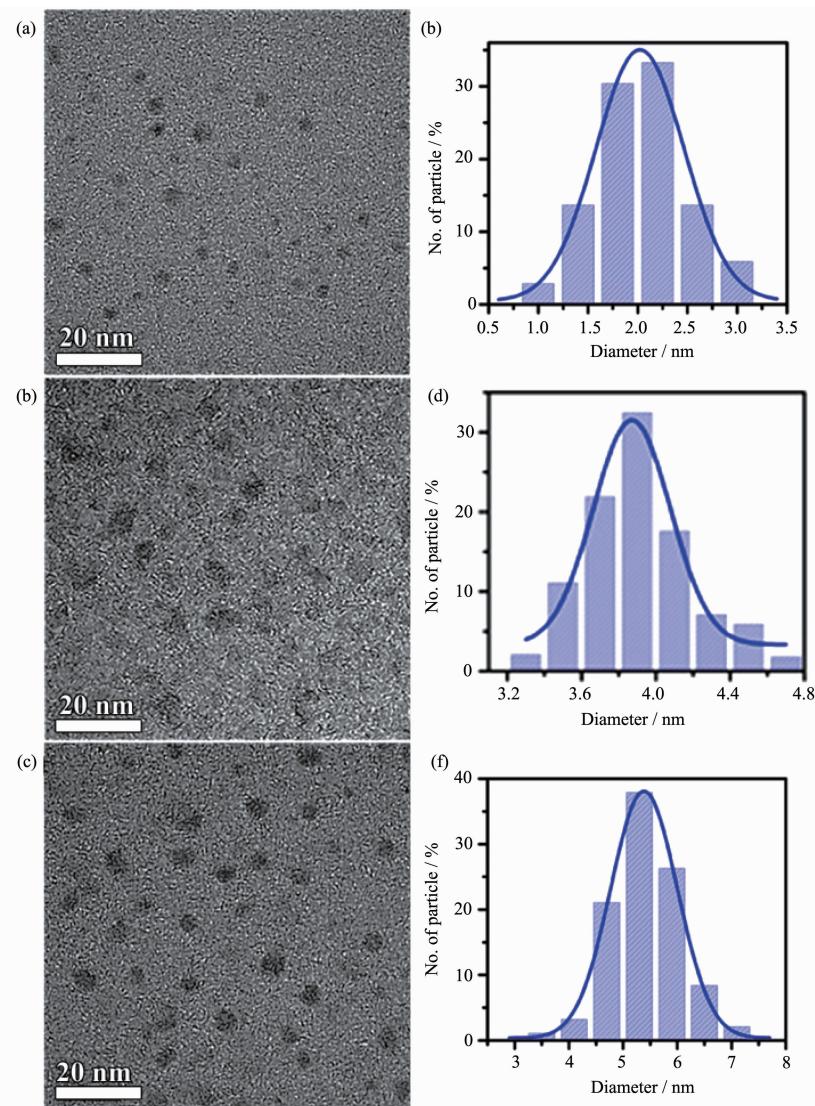
2 结果与讨论

以油溶法制备出单分散的二硫化钼量子点,通过 X 射线衍射(XRD),透射电子显微镜(TEM),原子力显微镜(AFM),拉曼光谱(Raman)以及荧光发光谱(PL)技术对制备的样品进行表征。

2.1 二硫化钼量子点的表征

首先对二硫化钼量子点的结构进行表征,从图 1a 可以看出,由于粒径减小其 XRD 衍射峰呈现宽化趋势,并且(110)及(100)晶面衍射峰与标准卡片(JCPDS 37-1492)相对应^[11]。值得注意的是,(002)峰的消失主要是由于在油胺的作用下二硫化钼的层数减小导致的。二硫化钼在低角度 14° 的峰,在其层数降低时,峰会分裂成 2 个峰分别在 19.2° 和 6.5° 左右(图 1a 插图)。造成原本的峰产生分裂的原因主要是合成的二硫化钼生成了新的具有较大层间距的结构而取代了原本层间距大约在 0.615 nm 左右的层结构(14° 峰), 6.5° 峰表明了 2 个相邻单层二硫化钼的相互作用^[12-13]。根据布拉格方程可知,二硫化钼量子点层间距为 1.2 nm。从图 1b 的拉曼谱图可以看出,4 和 5 h 制备的样品的面外振动模 A_{1g} 分别为 406 和 405 cm^{-1} ,面内振动模 E_{2g} 能带峰分别为 382.5 和 378.8 cm^{-1} 。而 3 h 样品的峰则处于 405 和 383.2 cm^{-1} , A_{1g} 和 E_{2g} 模式之间的频率差约 20 cm^{-1} 。 A_{1g} 和 E_{2g} 峰间距逐渐窄化说明 MoS₂ 的层数逐渐减小^[14-15]。图 1c 和 d 分别是 Mo 和 S 的 XPS 精细谱,其中 Mo 的结合能为 228.9 和 232.8 eV 的 2 个峰,分别对应 Mo⁴⁺ 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 峰,少量 Mo⁵⁺ 的存在很可能是表面存在极少原料或测试时接触空气造成的,S 的精细谱表明 S $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的结合能分别为 162.3 和 163.6 eV,S 以二价硫离子(S²⁻)形式存在^[16-17]

图 2 为不同反应时间制备的 MoS₂ 量子点的 TEM 和粒径分布图,可以看出制备的 MoS₂ 量子点粒径大小较为均匀。当反应时间达到 3 h 时,MoS₂ 粒径大小约为 2.2 nm(图 2a, b)。延长反应时间至 4 和 5 h,粒径大小为 3.9 及 5.3 nm(图 2c~f)。分析其生长机理可知,油胺与颗粒间具有较强的结合力,其分子完全包裹在 MoS₂ 晶粒周围,由于奥氏熟化

图1 MoS_2 的(a) XRD 图,(b) Raman 谱图,Mo(c)和S(d)的XPS 图谱Fig.1 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra and XPS spectra of (c) Mo and (d) S for the as-synthesized MoS_2 nanodots图2 反应时间为(a) 3 h,(c) 4 h 和(e) 5 h 时 MoS_2 的TEM 图;(b),(d)和(f)针对 TEM 统计出的粒径分布Fig.2 TEM images of MoS_2 nanodots prepared for (a) 3 h, (c) 4 h, (e) 5 h and particle size distribution histogram of MoS_2 nanodots prepared for (b) 3 h, (d) 4 h, (f) 5 h

(Ostwald ripening) 的作用, 粒径大小逐渐变得均一^[18]。随着反应时间延长, 溶液中的晶核依附在颗粒

表面使得粒径不断增长, 当溶液中的晶核与颗粒表面的晶核达到动态平衡时, 粒径大小几乎保持不变。

为了进一步确定所制备材料的形貌及片层厚度, 我们对 3 个样品进行了 AFM 表征, 通过扫描测量样品表面得到的高度差即可大致判断二硫化钼的层数。从图 3a 可以看出, 3 h 样品的粒径高度为 1 nm 左右,

判定为制得了单层的二硫化钼。随着反应时间延长, 粒径增大, 高度也随之增大, 当反应时间为 5 h 时粒径高度已经达到 4 nm。

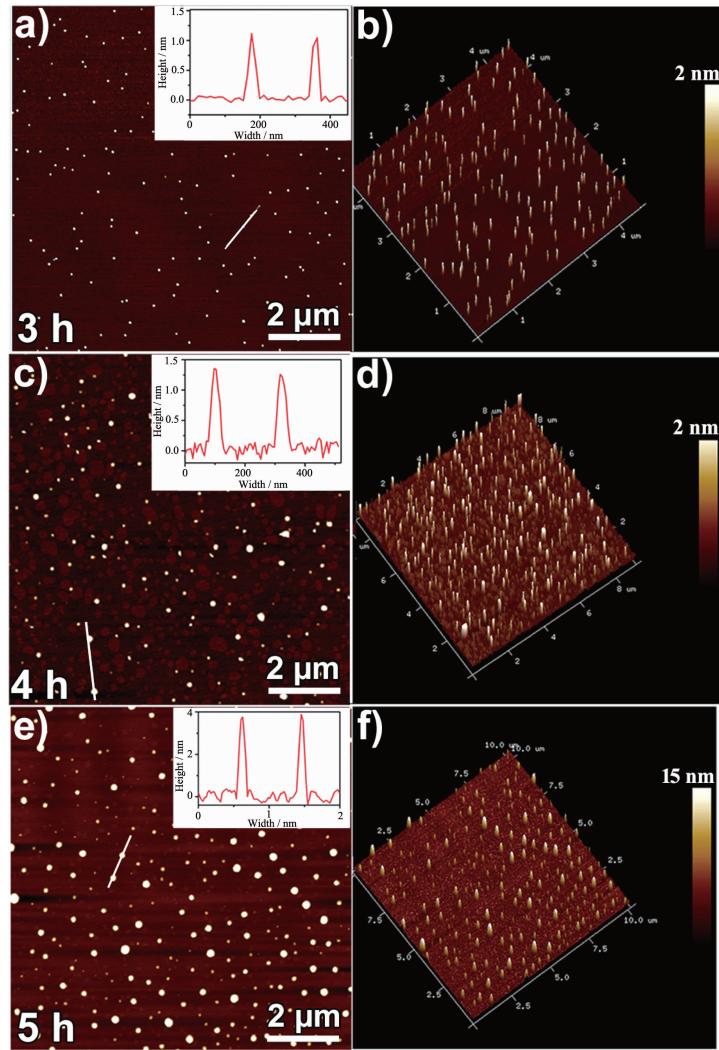


图 3 反应时间为(a) 3 h,(c) 4 h 和(e) 5 h 时 MoS_2 的 AFM 图

Fig.3 AFM images of MoS_2 nanodots prepared for (a) 3 h, (c) 4 h, (e) 5 h

2.2 粒径对荧光光谱的影响

图 4 是不同粒径的二硫化钼纳米晶的 PL 光谱, 使用不同激发波长对样品进行了荧光性能测试。从 a、b 图中可以看出, 当激发波长从 280 nm 增加到 365 nm 时, 纳米晶的发射波长明显向高波数偏移。这种激光依赖性发光表明二硫化钼量子点的单分散性, 这也正是制备方法的特点。当激发波长为 280 和 365 nm 时, 发射波长区间从 330~350 nm 变为 420~460 nm。材料的层数直接决定了价带结构, 并且带隙变化可以由公式(1)决定:

$$\Delta E_g = \frac{h^2\pi^2}{2ma^2} \quad (1)$$

其中 h 为普朗克常数, m 为电子质量, a 为材料厚度, 层数的降低会引起层间耦合变化进而使得电子态发生变化^[19]。这一现象表明二硫化钼的荧光性能与尺寸效应有关, 并且当激发波长较大时, 这一影响更加明显^[20]。这一规律与之前文献报道的量子点半导体的尺寸效应规律是一致的^[21]。以上表明通过调节粒径大小可以控制 MoS_2 量子点的光学性能, 并且这也侧面说明了 MoS_2 量子点材料的单分散性^[22-23]。

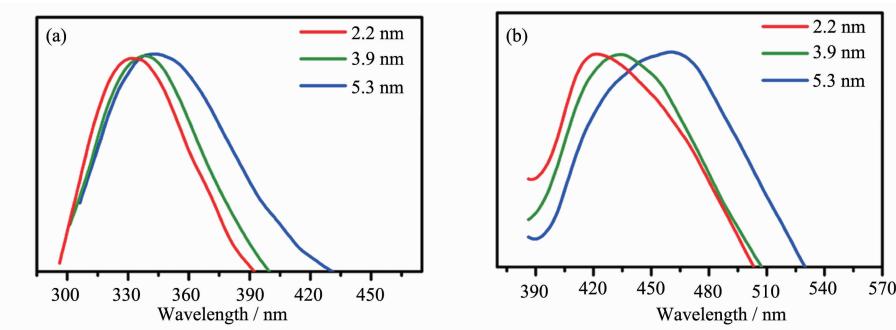


图4 不同颗粒大小的MoS₂在(a)280 nm 和(b)365 nm 激发波长下的荧光光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of MoS₂ quantum dot recorded at an excitation wavelength of (a) 280 nm and (b) 365 nm

3 结 论

本文通过油溶法制得了尺寸均一的二硫化钼量子点，在制备过程中可以通过调节反应时间来调控量子点的粒径大小。使用不同激发波长对3种粒径尺寸的二硫化钼量子点进行荧光测试，结果显示，二硫化钼量子点具有单分散性和激光依赖性，制备得到的量子点具有较强的荧光性能，当粒径增大或激发波长增大时，峰位发生红移。本文为制备二硫化钼量子点及改善其荧光性能提供了一种简单有效的方法，对研究光学性质及光电子器件应用方面有着较为重要的价值。

参考文献：

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [2] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, **7**:699-712
- [3] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**(4): 1271-1275
- [4] SHEN Cheng (沈成), ZHANG Qing (张青), SHI Dong (时东霞), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2015**, **73**: 954-958
- [5] Mak K F, He K L, Shan J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, **105**: 136805
- [6] Cesano F, Bertarione S, Piovano A, et al. *Catal. Sci., Technol.*, **2011**, **1**:123-126
- [7] Perkins F K, Friedman A L, Cobas E, et al. *Nano Lett.*, **2013**, **13**(2):668-673
- [8] Chen W, Santos E J G, Zhu W G, et al. *Nano Lett.*, **2013**, **13**(2):509-514
- [9] Gopalakrishnan D, Damien D, Shajumon M M. *ACS Nano*, **2014**, **8**(5):5297-5303
- [10] Ren X, Pang L, Zhang Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**: 10693-10697
- [11] WANG Li-Xiu(王丽秀), WEI Lin(魏林), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(9):2043-2048
- [12] Chang K, Chen W. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:17175-17184
- [13] Xie J F, Zhang J J, Li S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(47):17881-17888
- [14] Buscema M, Steele G A, Van der Zant H S J. *Nano Res.*, **2014**, **7**(4):561-571
- [15] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**(4):1271-1275
- [16] Ma C B, Qi X, Chen B, et al. *Nanoscale*, **2014**, **6**:5624-5629
- [17] Liu Y T, Zhu X D, Duan Z Q, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**:10305-10307
- [18] Kwon S G, Hyeon T. *Small*, **2011**, **7**(19):2685-2702
- [19] GU Ping-Chao(顾品超), ZHANG Kai-Liang(张楷亮), FENG Yu-Lin(冯玉林), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2016**, **65**(1):018102
- [20] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, **105**: 136805
- [21] Gopalakrishnan D, Damien D, Li B, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**:6293-6296
- [22] Stengl V, Henych J. *Nanoscale*, **2013**, **5**:3387-3394
- [23] Lin H, Wang C, Wu J, et al. *New J. Chem.*, **2015**, **39**:8492-8497