

文章编号: 1000-7032(2015)04-0419-05

低维 MoS₂ 混合纳米片的发光特性

信红强¹, 侯新刚^{1,2*}, 韩修训³

- (1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;
2. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;
3. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用液相剥离法剥离 MoS₂ 块体材料, 通过选择合适的剥离剂、超声时间、超声功率得到含有不同尺寸且分散均匀的 MoS₂ 混合纳米薄片悬浮溶液。在 360 nm 光激发下, 这种悬浮液表现出单层 MoS₂ 及小尺寸 MoS₂ 纳米颗粒的复合发光特征。与微机械剥离得到的单层 MoS₂ 的发光特性相比, 这种液相法得到的混合纳米薄片在 512 nm 处的最强发光峰位发生明显蓝移。混合纳米薄片在横向尺度上所产生的量子限制效应可能是导致该峰位蓝移的主要原因。

关键词: MoS₂; 混合纳米薄片; 量子限制效应; 光致发光

中图分类号: O482.31; O644 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153604.0419

Luminescence Properties of Low-dimension MoS₂ Hybrid-nanosheets

XIN Hong-qiang¹, HOU Xin-gang^{1,2*}, HAN Xiu-xun³

- (1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou 730050, China;
3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

* Corresponding Author, E-mail: houxiangang@lut.cn

Abstract: By using liquid exfoliation method with sonication in appropriate stripping solvent, ultrasonic time, ultrasonic power, MoS₂ hybrid-nanosheets suspension with different lateral dimension and uniform dispersion nanosheets were obtained. Under 360 nm excitation, the suspension shows both the luminescence properties of monolayer MoS₂ and small MoS₂ nanoparticles. The strongest peak of the sample is centered at 512 nm, and shows obvious blue-shifted compared with that of monolayers MoS₂ exfoliated by the micromechanically cleavage method. The blue-shifted luminescence is mainly caused by the strong quantum confinement effect of the MoS₂ hybrid nanosheets which produced in horizontal dimension as well.

Key words: MoS₂; hybrid-nanosheets; quantum confinement effect; photoluminescence

1 引 言

与许多块体材料相比, 新型二维纳米材料石

墨烯在电子学、光学、机械性能等方面表现出非常优越的性能。与石墨烯相似的二硫化钼(MoS₂) 不仅具有石墨烯的性能, 而且在光电性能方面比

收稿日期: 2015-01-22; 修订日期: 2015-02-17

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 中国科学院与日本学术振兴会合作项目(GJHZ1317)资助

石墨烯更为优越。因为石墨烯带隙值为零,故在光学电子学等方面的应用受到了一定的限制;而 MoS_2 其体材料本身就是一种半导体材料,当其厚度由多层变为单层后,能带结构由间接带隙变为直接带隙,带隙值由 1.29 eV 变为 1.9 eV。电子结构的改变使其具备了独特的优异性能,在电子学、储能、气体检测、热电、催化剂等方面都有广泛的应用^[1-5]。 MoS_2 层间存在比较弱的范德华力,而层内 Mo-S 原子间则形成较强的共价键,因此简单的微机械力剥离法适用于获得单层或数层 MoS_2 ^[2],但是这种方法不能有效控制剥离 MoS_2 的尺寸和厚度,也难以批量生产。化学气相沉积(CVD)法能够有效地合成较大面积、连续的、结构缺陷较少的 MoS_2 薄层,在光学、电子学方面也有很好的应用^[3];锂插层法通过插入层状化合物中的锂与水反应,加以超声辅助也能够获得超薄和单层 MoS_2 ^[4]。但上述两种方法制备过程复杂,仍不适合大量制备。液相剥离法已成功应用于高质量石墨烯、过渡族金属硫化物、氮化硼等层状二维纳米薄层材料的制备^[5],具有实现规模化制备二维 MoS_2 纳米薄片的潜力。不同于微机械力剥离法,液相剥离法可以得到含有大量 MoS_2 纳米薄片的分散性好的悬浮液,进一步处理可以涂覆成膜,也可以很容易地将其转移到其他任意基底上,应用该方法制备的 MoS_2 纳米薄片在电化学领域和范德瓦尔斯异质结器件方面具有十分广阔的应用前景^[6]。

本文考察了液相剥离法得到的 MoS_2 纳米薄片的光学性能。与微机械力剥离法得到的单层 MoS_2 的发光特性相比,液相法得到的 MoS_2 悬浮液的光致发光特性表现出很强的蓝移现象。分析表明,这种蓝移的发光特性主要源自于 MoS_2 混合纳米薄片的多尺度弥散分布,来自横向尺度上的量子限制效应导致了光学带隙的展宽。

2 实 验

2.1 实验材料及仪器

MoS_2 粉末 ($< 9 \mu\text{m}$, 99%, 北京百灵威), N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 99%, 国药集团), 昆山 SB5200DTD 超声波清洗机, 湘仪 TG16-WS 台式高速离心机。

2.2 实验过程

MoS_2 纳米薄片是通过液相超声法制备的,分

为两个阶段:首先将 60 mg 的 MoS_2 粉末和 60 mL 的 NMP 溶液同时加入到 100 mL 的试样瓶中,通 N_2 (防止氧化),超声过程在冰浴中进行,温度保持在 5 °C 以下,避免超声过程中因发热而引起产物的团聚,超声功率选择为 60 W,超声时间为 8 h,制备的产物在低速 500 r/min 下离心分离 1 h,提取深墨绿色的上清液;接下来将上清液在冰浴中 120 W 下超声 8 h,再离心分离 1 h (相对离心力值为 157 g),最终得到分散均匀性好的浅墨绿色 MoS_2 纳米薄片悬浮液。

采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)和安捷伦 5500AFM 原子力显微镜观察样品的形貌。利用 UV-3600 紫外-可见分光光度计测量样品的吸收光谱。利用 FLS-920T 荧光分光光度计测量样品的光致发光谱。探测器采用光电倍增管探测器,探测范围为 190 ~ 870 nm。使用 Glan 棱镜控制激发光路、发射光路的偏振状态。以 450 W 氙灯为激发光源,光谱狭缝宽度选用 4 nm。使用 F900 系统软件进行光谱数据的采集和分析。

3 结果与讨论

3.1 MoS_2 纳米薄片的表面形貌

MoS_2 表现为一种垂直堆积的晶体结构,S-Mo 原子间通过共价键形成类似“三明治”层状结构,而层与层之间则是通过范德华作用力结合,如图 1 所示。因此,用液相剥离法能够克服层间弱的作用力实现 MoS_2 薄层的有效剥离。

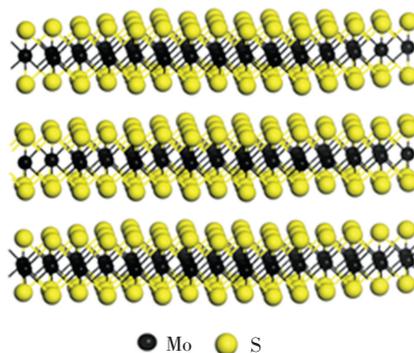


图 1 MoS_2 的“三明治”夹心结构

Fig. 1 Sandwich structure of MoS_2

选用 NMP 作为剥离剂是因为该材料的表面能与 MoS_2 纳米片的表面能有很好的匹配性,组成的混合物热焓值小且表面张力大,能够克服层间的范德华力,剥离更容易、更彻底^[5]。液相剥离过程中恰当选择超声时间和超声功率是制备纳

米薄片的关键因素, 超声时间过长或超声功率过大都将破坏 MoS₂ 纳米薄片的横向尺寸, 进而影响其光学性能; 而超声时间过短或超声功率过低则难以实现有效剥离。通过对制备条件的系统研究, 我们得到了最优的实验条件: 先超声功率选择为 60 W, 超声 8 h; 后超声功率为 120 W, 超声 8 h。

为了更好地观察 MoS₂ 薄片在实验过程中各阶段的形貌变化, 我们对各阶段超声离心后的产物进行了透射电子显微镜(TEM)表征, 如图 2 所示。从图 2(a) 可以看出, MoS₂ 体材料是由很厚的纳米碎片组成的堆积层。图 2(b) 为第一阶段超声离心分离后的产物形貌, 可以看出剥离的纳

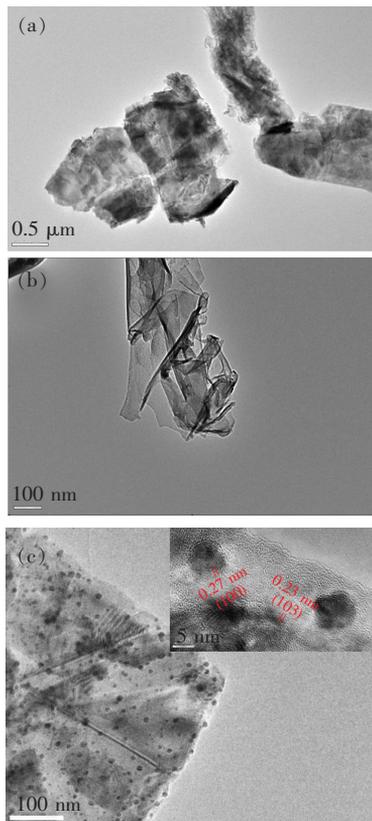


图 2 MoS₂ 薄片在不同超声离心过程中的 TEM 图片。(a) MoS₂ 粉末; (b) 第一阶段超声离心后得到的 MoS₂ 悬浮液; (c) 第二阶段超声离心后得到的 MoS₂ 悬浮液, 插图是其高分辨图片。

Fig. 2 TEM images of MoS₂ flakes. (a) MoS₂ powder. (b) Supernatant containing MoS₂ dispersions after the first stage of sonication and centrifugation. (c) Supernatant containing MoS₂ dispersions after the second stage of sonication and centrifugation. Inset: HRTEM image of an individual MoS₂-QD with measured lattice spacing shown in (c).

米薄片是由很薄的几层组成的, 边缘非常薄。图 2(c) 所示为第二阶段超声离心后的产物, 可以看出该产物是一种多尺度分布的 MoS₂ 混合纳米片。图 2(c) 中的插图是图 2(c) 中 MoS₂ 混合纳米片的高分辨图片, 可以清楚地看到具有六角对称晶体结构的 MoS₂ 量子点均匀分布在纳米薄片上, 其在(100)晶面上的晶格间距为 0.27 nm, 在(103)晶面上晶格间距为 0.23 nm。这些特征与具有六角对称晶体结构的单层 MoS₂ 的特征相吻合^[7], 表明这种量子点是一种单层结构。

为了进一步观察这种多尺度分布的 MoS₂ 混合纳米薄片的形貌和厚度, 我们对其进行了 AFM 测试, 如图 3 所示。图 3(a) 中既有尺寸较大的纳米薄片(颜色较亮的大片), 又有尺寸较小的纳米小颗粒量子点(暗黄色的小颗粒), 表明这种混合纳米薄片主要由横向尺寸在几十纳米左右的纳米片及均匀分布的量子点组成。图 3(a) 中插图为 AFM 图中红色线和蓝色线所指的轮廓线, 可以看出较大横位尺寸的纳米薄片的厚度大约在 4 nm 左右, 相当于 6 个单层的厚

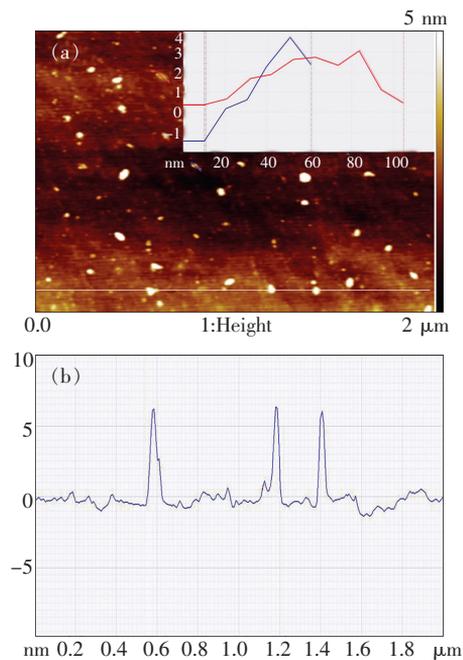


图 3 (a) 二阶段超声离心后的 MoS₂ 混合纳米薄片的 AFM 图片, 插图为红色线和蓝色线表示的轮廓图; (b) 沿图片中白线所做的轮廓图。

Fig. 3 (a) AFM image of MoS₂ hybrid-nanosheets after the second stage of sonication and centrifugation. Inset: Height profile along the red line and the blue line. (b) Height profile along the white line.

度。图 3(b) 为图 3(a) 中白色线区域所表示的轮廓图, 其中既有纳米片又包含了一些量子点, 可以清楚地看到较大横向尺寸的纳米片的厚度在 6 nm 左右, 小尺寸 MoS₂ 量子点的厚度小于 1 nm, 接近于 MoS₂ 单层厚度。

3.2 MoS₂ 纳米薄片的光学特性及发光机理

利用紫外-可见吸收光谱和光致发光谱, 研究了 MoS₂ 混合纳米薄片的光学性能, 如图 4 所示。这种 MoS₂ 纳米薄片主要在 265, 391, 445, 607, 667 nm 处出现特征吸收峰^[8-10]。在 A(667 nm) 和 B(607 nm) 处的吸收峰, 主要与 MoS₂ 混合纳米薄片中具有较大二维尺寸的 MoS₂ 相关, 对应于图 5 的 MoS₂ 能带结构图中的布里渊区 K 点处激子的直接跃迁。由于自旋轨道耦合作用, K 点处产生能级分裂, 出现能量上升的 A₁ 点和能量下降的 B₁ 点, 从而产生两个分裂能级, 对应于吸收谱中的 A、B 两个吸收峰。在 C(445 nm) 和 D(391 nm)

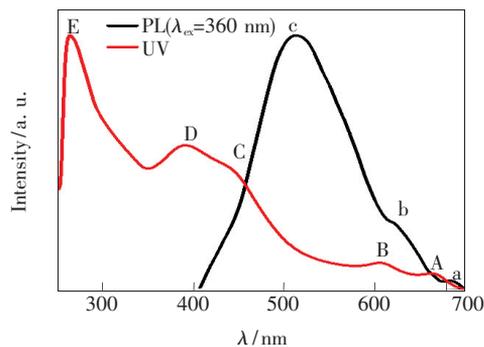


图 4 MoS₂ 混合纳米薄片的紫外-可见吸收光谱和 360 nm 激发下的光致发光谱

Fig. 4 UV-Vis absorbance and PL spectra excited by 360 nm of MoS₂ hybrid-nanosheets

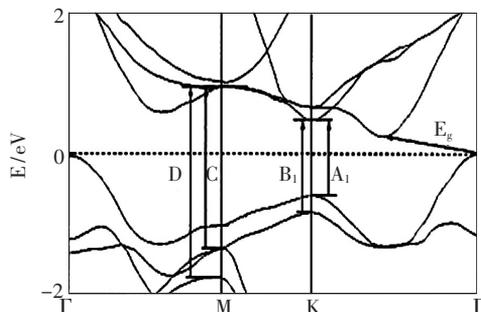


图 5 MoS₂ 的能带结构图, 显示出图 4 吸收谱中各种吸收特征峰的激子跃迁过程^[13]。

Fig. 5 Band structure of MoS₂ showing the exciton transitions which correspond the various feature absorption peak in the optical absorption spectra in Fig. 4^[13]

处的吸收峰是具有较小横向尺寸的 MoS₂ 纳米薄片的吸收峰, 两个吸收阈值主要对应于图 5 中布里渊区 M 点处深度价带到导带底的激子直接跃迁^[11]。在近紫外区 ($\lambda < 300$ nm) 处出现的吸收峰 E 应归属于 MoS₂ 量子点。上述的 MoS₂ 混合纳米薄片吸收光谱中出现不同的吸收阈值主要与其多尺度弥散的混合形貌相关, 这点从图 3(a) 中所示的产物是一种混合形貌相吻合。

已有研究表明, 随着 MoS₂ 体材料厚度逐渐变薄, 光致发光效应显著增强。而当材料厚度最终变至单层时, MoS₂ 中载流子跃迁模式由间接跃迁变为直接跃迁, 该效应与 MoS₂ 中 S 原子的 Pz 轨道和 Mo 原子的 d 轨道杂化相关^[12]。从图 4 中可以看到, 在 360 nm 光源激发下, MoS₂ 混合纳米薄片的光致发光谱中出现了 3 个发光峰, 其中 512 nm 处的发光峰最强, 该发光峰主要来源于带边的直接复合和表面缺陷态的间接复合。同时, 在 a 处 683 nm 和 b 处 622 nm 处的两个较弱的发光峰可归于单层 MoS₂ 的发光, 这与图 5 中布里渊区 K 点处 A₁、B₁ 激子的直接跃迁相关^[13], 发光较弱也表明产物中单层 MoS₂ 的含量相对较少, 这两个弱的发光峰与采用其他方法得到的单层 MoS₂ 的发光峰特性是一致的^[8, 14]。然而, 本文得到的 MoS₂ 混合纳米薄片的最强发光峰在 512 nm 处, 与应用微机械剥离法制备的单层 MoS₂ 的最强发光峰^[2] 在 620 nm 和 677 nm 处相比, 呈现明显的蓝移。其可能原因在于: 用微机械力法制备的纳米片的尺寸通常是微米级的, 而液相超声剥离的方法在使得纳米片的厚度变薄的同时, 横向尺寸也减小, 甚至会产生零维的量子点。而当 MoS₂ 的二维尺寸减小到 100 nm 或更小时, 来自于横向的量子尺寸效应逐渐显现, 光学带隙出现相应展宽^[15]。图 3(a) 的 AFM 图也可以证实, 所制备的混合纳米薄片是一种多尺度弥散的混合形貌, 因此整体表现为单层的 MoS₂ 和小尺寸纳米颗粒 MoS₂ 的复合发光。

4 结 论

利用分步超声离心液相剥离的方法, 通过调节超声时间和超声功率制备了横向尺寸分布均匀的 MoS₂ 混合纳米薄片。样品的光致发光峰主要来源于带边的直接复合和表面缺陷态的间接复

合,且与微机械剥离的单层 MoS₂ 相比,发生明显蓝移。其原因在于,当 MoS₂ 的二维横向尺寸减

小到 100 nm 或更小时,出现了较强的横向量子限制效应。

参 考 文 献:

- [1] Mak K F, Lee C, Hone J, *et al.* Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105(13):136805-14.
- [2] Liang Y, Feng R, Yang S, *et al.* Rechargeable Mg batteries with graphene-like MoS₂ cathode and ultrasmall Mg nanoparticle anode [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23:640-643.
- [3] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, *et al.* Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(17):2320-2325.
- [4] Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(5):1934-1946.
- [5] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2011, 331(6017):568-571.
- [6] Geim A K, Grigorieva I V. Vander Waals hetero structures [J]. *Nature*, 2013, 499(7459):419-425.
- [7] Wang K, Wang J, Fan J, *et al.* Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS₂ nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2013, 7:9260-9267.
- [8] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10:1271-1275.
- [9] Voiry D, Salehi M, Silva R, *et al.* Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13:6222-6227.
- [10] Chikan V, Kelley D F. Size-dependent spectroscopy of MoS₂ nanoclusters [J]. *Phys. Chem. B*, 2002, 106:3794-3804.
- [11] Wilson J A, Yoffe A D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties [J]. *Adv. Phys.*, 1969, 18:193-335.
- [12] Ou J Z, Chrimes A F, Wang Y C, *et al.* Photoluminescence modulation of quasi-two dimensional MoS₂ nanoflakes for applications in biological systems [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14:857-863.
- [13] Wilcoxon J P, Newcomer P P, Samara G A. Synthesis and optical properties of MoS₂ and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(12):7934-7944.
- [14] Eda G H, Yamaguchi D, Chhowalla M, *et al.* Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂ [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11:5111-5116.
- [15] Li H, He X, Kang Z, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem.*, 2010, 49(26):4430-4434.



信红强(1986-),男,甘肃平凉人,硕士研究生,2012年于兰州理工大学获得学士学位,主要从事低维材料的制备及光学性能方面的研究。
E-mail: klxhq@163.com



侯新刚(1958-),男,陕西榆林人,正高级工程师,1981年于西安冶金建筑学院获得学士学位,主要从事粉体材料的制备、冶金技术、冶金二次资源综合利用与环境保护方面的研究。
E-mail: houxingang@lut.cn