第 43 卷 第 2 期/2023 年 1 月/光学学报 研究论文

光学学报

二硫化钼量子点的一步水热法制备与光学性能研究

蒋胤，李佳保，王琴，戚自婷，姚雪梅，王涛，王兆阳，杨培志*

云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室，云南 昆明 650500

摘要 二硫化钼量子点(MoS_2 QDs)因具有尺寸可控、量子限域效应强等优异的物化特性，故在传感、荧光检测和光催化等领域中具有潜在的应用价值。以钼酸铵为钼源，以谷胱甘肽为硫源，采用一步水热法合成水溶性好、尺寸均一的MoS_2 QDs(MoS_2 QDs-1)。为探究不同硫源对MoS_2 QDs尺寸和光学性能的影响，又以钼酸铵和L-半胱氨酸分别为钼源和硫源，通过相同方法制备MoS_2 QDs(MoS_2 QDs-2)。研究了MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2样品的结构和光致发光性能。结果表明，与MoS_2 QDs-2样品相比，MoS_2 QDs-1样品的平均晶粒尺寸更小(3.88 nm)、平均晶粒高度更低(4.75 nm)、光学带隙更小(3.65 eV)和荧光量子产率更高(10.8%)。

关键词 量子光学；二硫化钼量子点；水热法；光致发光；光学带隙

中图分类号 O614.61+2 **文献标志码** A **DOI**: 10.3788/AOS221369

1 引 言

二硫化钼(MoS_2)是一种典型的二维过渡金属硫化物，具有类石墨烯结构。层状MoS_2由S-Mo-S层堆叠而成，钼原子镶嵌在上下硫层之间，与硫原子通过M—S共价键结合，相邻层间利用弱范德瓦耳斯力连接[1-3]。块体MoS_2为间接带隙半导体，带隙为1.29 eV[4]。当MoS_2尺寸减小到10 nm及以下时，可形成零维MoS_2量子点(MoS_2 QDs)。在MoS_2 QDs中，Mo原子3d轨道的自旋耦合作用使其由间接带隙转变为直接带隙，带隙宽度可通过层数和尺寸进行调控[5-6]，MoS_2 QDs具有高比表面积、大量不饱和键、悬挂键和边缘活性位点。同时，MoS_2 QDs受量子限域效应的影响，表现出强光致发光特性。研究表明，随着层数的减少，垂直于层方向的层间势垒降低，使得电子的跳跃更加容易[7-8]。因此，控制MoS_2 QDs的层数可有效提高材料的导电性，更利于析氢催化反应过程中的电荷传递，这使得MoS_2 QDs在光催化制氢领域中大放异彩。Yu等[8]研究发现，二硫化钼每增加一层，析氢催化活性就会降低约4.47倍。由于MoS_2 QDs具有上述优异的性能，故被广泛应用于催化制氢[7-8]、传感器[9]、光电探测器[10]、光伏器件[11]、高性能电极[12]和痕量分析[13]等领域中。此外，MoS_2 QDs具有良好的生物相容性、弱毒性和强荧光性[14]，在荧光探针[15]、肿瘤细胞成像[16]和核糖核酸(RNA)序列检测[17]中也展现出了巨大的应用潜力。

自2010年Splendiani等[5]首次通过微波剥离技术制备薄层荧光MoS_2 QDs以来，多种制备工艺相继被报道。目前关于MoS_2 QDs的制备方法主要包括锂离子插层法[18]、液相辅助超声剥离法[19]、水热法[15-16, 20]和化学气相沉积法(CVD)[21]等。其中，水热法具有耗能少、工艺简单、反应条件可控和合成过程绿色环保等优点。张浩翔[22]采用水热法制备MoS_2 QDs的研究表明，不同硫源的选择对MoS_2 QDs的形貌和尺寸具有影响，但还未深入地探究其对结构和光致发光性能的影响。本文采用一步水热法，以钼酸铵作为钼源，分别以谷胱甘肽(还原型)和L-半胱氨酸作为硫源，在200 ℃下水热反应24 h制得MoS_2 QDs，并系统研究了两种不同硫源制得的MoS_2 QDs的光致发光性能。

2 实验部分

2.1 主要试剂

分析纯谷胱甘肽(还原型)和L-半胱氨酸购于上海麦克林生化科技有限公司。分析纯$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$和氨水购于天津市致远化学试剂有限公司。

收稿日期：2022-06-24；**修回日期**：2022-07-25；**录用日期**：2022-08-01；**网络首发日期**：2022-08-11

基金项目：国家自然科学基金(U1802257)、云南省基础研究重点基金(202201AS070023)、“春城计划”高层次人才引进培养工程(2022SCP005)

通信作者：*pzhyang@hotmail.com

2.2 MoS_2 QDs的制备

将 0.0468 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 溶于 2.5 mL 的去离子水中，并用质量分数为 10% 的氨水将溶液 pH 值调至 6.5。将 0.254 g 谷胱甘肽与上述溶液一起加入 10 mL 离子水中(摩尔比为 Mo∶S=1∶3)，搅拌 8 min 直至完全溶解。将混合溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中，密封后置于 200 ℃烘箱中反应 24 h，之后在空气中自然冷却至室温。将反应所得溶液置于砂芯过滤器(滤膜孔径为 0.22 μm)中过滤掉颗粒悬浮物，在 4 ℃、10000 r/min 条件下离心 15 min 后收集溶液上清液[23]。将该上清液在透析袋(透析袋的截留分子量为 10000 u)中透析 24 h，收集溶液并储存于 4 ℃的冷藏柜中，标注为 MoS_2 QDs-1。

采用相同的方法，称取 0.0983 g 钼酸铵作为钼源，0.200 g L-半胱氨酸作为硫源(摩尔比为 Mo∶S=1∶3)[16]，制得 MoS_2 QDs-2。

2.3 表征方法

采用 UitimaTV(CuKα 源)型 X 射线衍射仪(XRD)分析 MoS_2 QDs 的结晶状况。采用 K-Alpha X 型射线光电子能谱仪(XPS)分析 MoS_2 QDs 的元素价态。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)测试样品的晶粒尺寸。采用 SPA400 型原子力显微镜(AFM)测试晶粒高度。采用 FTIR-2000 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品结构。采用 UV-3600 型紫外分光光度计(UV-vis)和 F-4500 型荧光光谱仪(PL)测试样品的光学性能。

3 实验结果与讨论

3.1 MoS_2 QDs的X射线衍射谱分析

结晶动力学中的经典成核理论认为 MoS_2 QDs 的合成主要经历了晶核形成和外延生长两个阶段[20]。当 MoS_2 中的小晶面处于原子紧密排列且不饱和约束数目时，其表面能较低，结构稳定。在此基础上，通过调节溶液浓度可有效控制晶粒团聚，并可利用外延生长获得晶粒尺寸均一的 MoS_2 QDs。图 1(a)为 2H 相(100)晶向的 MoS_2 晶体结构图。晶胞为六方晶系，S-Mo-S 构成单层 MoS_2。图 1(b)为不同样品的 XRD 谱图，其中 2θ 为衍射角度。两种 MoS_2 QDs 均在 14.4°、32.9°和 33.7°处出现衍射峰，分别对应(002)、(100)和(101)晶面(PDF#37-1492)，其中：(100)晶面的衍射峰最强，表明该特征峰是 2H 相 MoS_2 的特征吸收；(002)晶面的衍射峰较弱，说明制备的 MoS_2 QDs 为少层结构[24]。58.4°处的衍射峰源于溶液中残留的钼酸铵。此外，其他晶面的衍射峰基本消失，这是因为 MoS_2 QDs 的小尺寸效应导致其结构高度剥落，缺乏层与层之间的相互作用力，从而大部分晶面消失[25]。

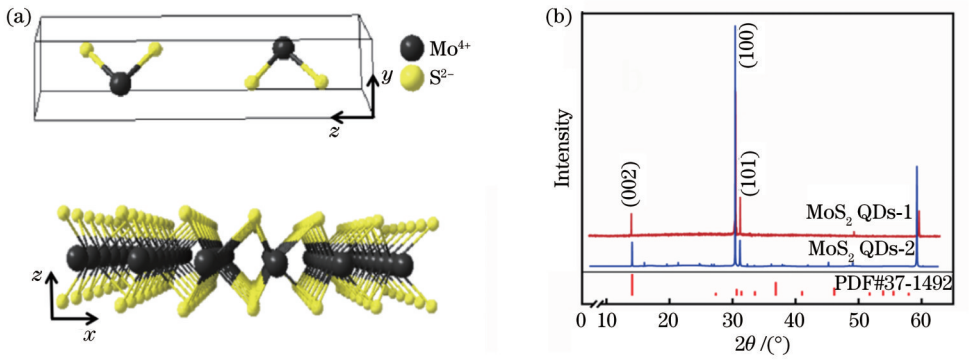

图 1 MoS_2 的晶体结构示意图与表征。(a) 2H 相 MoS_2 晶体结构和单层 MoS_2 结构示意图；(b) MoS_2 QDs XRD 谱图

Fig. 1 Schematic diagram and characterization of crystal structure of MoS_2. (a) Schematic diagrams of 2H-phase MoS_2 crystal structure and monolayer MoS_2 structure; (b) XRD pattern of MoS_2 QDs

3.2 透射电子显微镜分析

两种 MoS_2 QDs 的晶粒形貌和尺寸如图 2 所示。图 2(a)、(d)中不规则片状黑色点为 MoS_2 QDs，图 2(a)中部分 MoS_2 QDs(白色圆圈)发生了轻微团聚，两个约 40 nm 的大尺寸纳米点为透析纯化不彻底而遗留下来的杂质。图 2(c)、(f)分别为 MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 的晶粒尺寸分布统计图。可以发现，MoS_2 QDs-1 的平均晶粒尺寸为 3.88 nm，MoS_2 QDs-2 的平均晶粒尺寸为 6.48 nm，这表明 MoS_2 QDs-1 的平均晶粒尺寸更小。二者的高分辨 TEM(HR-TEM)图谱如图 2(b)、(e)所示。MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 都具有清晰的晶格条纹，其晶格间距 d 分别为 2.78×10^{-10} m 和 2.15×10^{-10} m，对应于 MoS_2 QDs 的(100)晶面和(006)晶面，这与 XRD 的分析结果匹配。插图为对 HR-TEM 图像进行快速傅里叶变换(FFT)分析后的结果，表明 MoS_2 QDs 为六方晶型结构。

3.3 原子力显微镜分析

通过 AFM 测试对 MoS_2 QDs 的形貌和高度进行了表征，图 3(a)、(d)中均匀分布的白色凸点为 MoS_2 QDs，颜色越亮，表明其厚度越大。选取区域内部分 MoS_2 QDs(白色直线)对其晶粒高度进行分析。如图 3(b)所示，MoS_2 QDs-1 样品的测试高度从左至右分

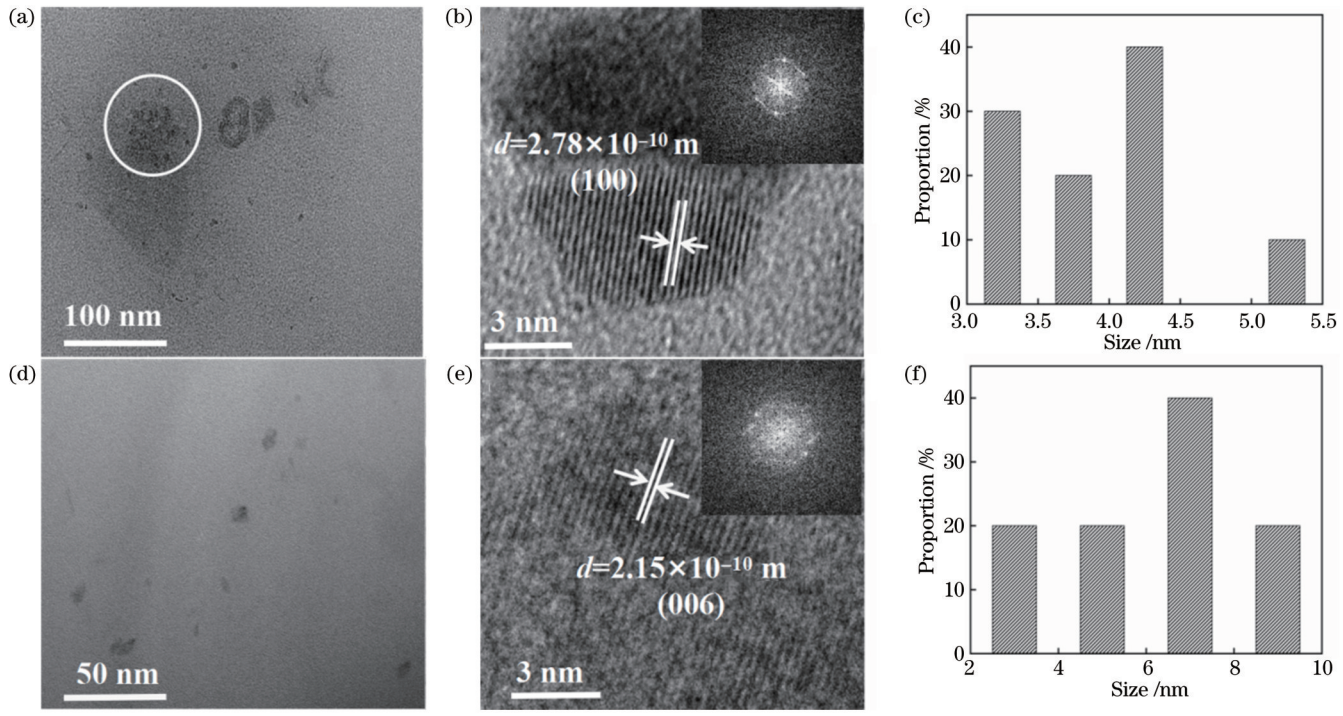

图 2　MoS_2 QDs 的 TEM 图、HR-TEM 和粒径统计图。(a) MoS_2 QDs-1 的 TEM 图；(b) MoS_2 QDs-1 的 HR-TEM 图；(c) MoS_2 QDs-1 的粒径统计图；(d) MoS_2 QDs-2 的 TEM 图；(e) MoS_2 QDs-2 的 HR-TEM 图；(f) MoS_2 QDs-2 的粒径统计图

Fig. 2　TEM images, HR-TEM images and particle size statistics of MoS_2 QDs. (a) TEM image of MoS_2 QDs-1; (b) HR-TEM image of MoS_2 QDs-1; (c) particle size statistics of MoS_2 QDs-1; (d) TEM image of MoS_2 QDs-2; (e) HR-TEM image of MoS_2 QDs-2; (f) particle size statistics of MoS_2 QDs-2

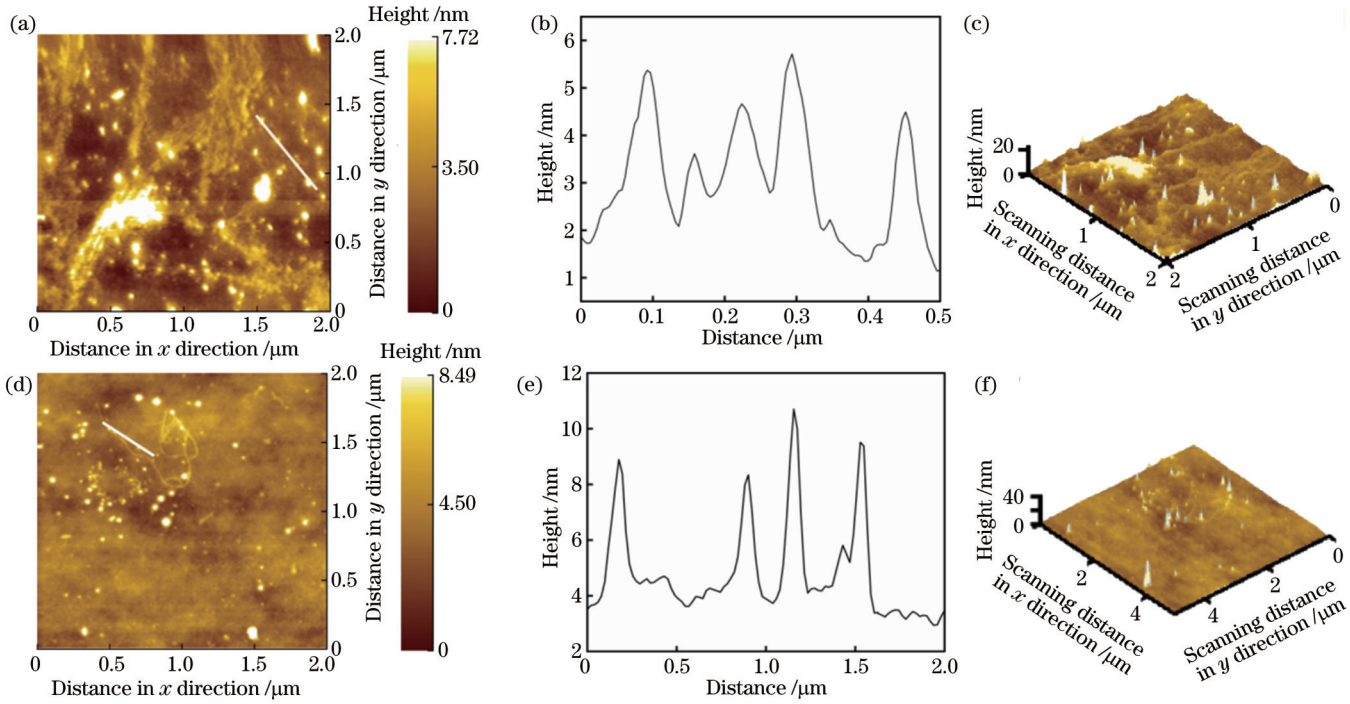

图 3　MoS_2 QDs 的 AFM 图、高度分析图和 AFM 三维图。(a) MoS_2 QDs-1 AFM 图；(b) MoS_2 QDs-1 高度分析图；(c) MoS_2 QDs-1 AFM 三维图；(d) MoS_2 QDs-2 AFM 图；(e) MoS_2 QDs-2 高度分析图；(f) MoS_2 QDs-2 AFM 三维图

Fig. 3　AFM images, height analysis images and AFM three-dimensional images of MoS_2 QDs. (a) AFM image of MoS_2 QDs-1; (b) height analysis image of MoS_2 QDs-1; (c) AFM three-dimensional image of MoS_2 QDs-1; (d) AFM image of MoS_2 QDs-2; (e) height analysis image of MoS_2 QDs-2; (f) AFM three-dimensional image of MoS_2 QDs-2

别为 5.36、3.62、4.64、5.67、4.45 nm，平均晶粒高度为 4.75 nm。单层 MoS_2 厚度约为 0.7 nm[26]，表明制备获得的 MoS_2 QDs-1 为少层结构（约为 6 层）。MoS_2 QDs-2 样品的测试高度从左至右分别为 9.0、8.0、10.4、9.2 nm，平均晶粒高度为 9.15 nm，计算得到 MoS_2 QDs-2 约为 13 层，如图 3(e)所示。对比可知，采用谷胱甘肽作为硫源（MoS_2 QDs-1）的样品可以获得层数更少的 MoS_2 QDs。

3.4 傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析

利用 FT-IR 和 XPS 测试进一步研究了两种 MoS_2 QDs 的表面化学成分和元素价态分布。由图 4(a)可知：位于 3375、2069、1647 cm^{-1} 处的峰分别对应于 N—H、S—H 和 C═O 的伸缩振动峰[27]；665 cm^{-1} 处的峰对应于 MoS_2 的特征吸收峰[20]。这些结果表明了 MoS_2 QDs 的存在，并且 MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 的表面均含有 N—H、C═O 和 S—H 等基团。图 4(b)所示的 MoS_2 QDs 的 XPS 全谱图中 MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 均出现了 Mo 3d 轨道和 S 2p 轨道的特征峰，C 1s、N 1s 和 O 1s 轨道峰可能是由未纯化彻底残留下的谷胱甘肽造成的。在图 4(c)所示的 Mo 3d 分谱中，Mo 3d 轨道自旋裂分成了三个轨道峰，分别在结合能 227.63 eV、230.0 eV 和 232.84 eV 处，分别对应于 MoS_2 的 Mo $3d_{5/2}$、MoO_2 的 Mo 3d 和 MoS_2 的 Mo $3d_{3/2}$。在图 4(d)所示的高分辨率 S 2p 分谱中，在结合能 163.31 eV 和 164.52 eV 处出现了两个轨道峰，分别对应于 MoS_2 的 S $2p_{3/2}$ 和 S $2p_{1/2}$。此外，在 168.22 eV 和 169.34 eV 处出现的轨道峰是由反应过程中表面 S—H 化学键发生了轻微氧化[12, 23]造成的。

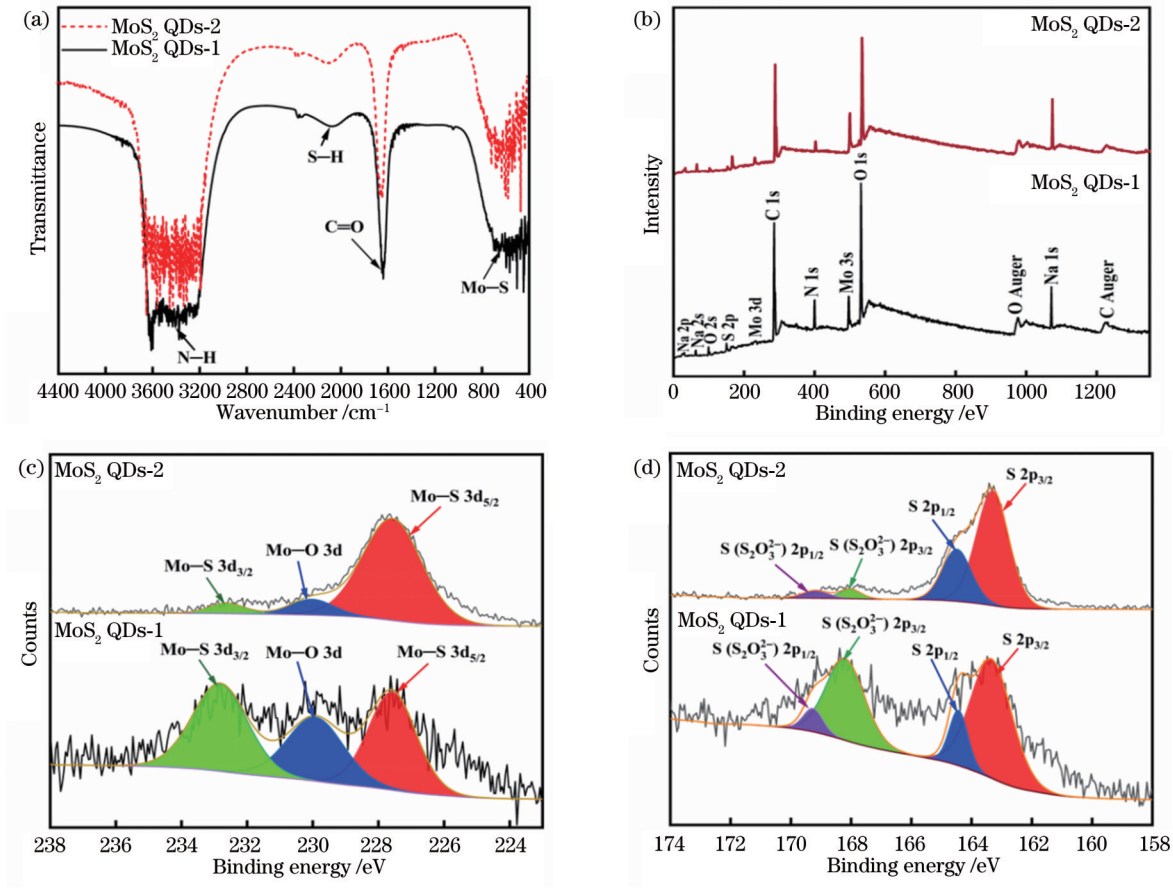

图 4 MoS_2 QDs 的 FT-IR 图和 XPS 谱图。(a) MoS_2 QDs FT-IR 图；(b) MoS_2 QDs XPS 全谱图；(c) MoS_2 QDs XPS Mo 3d 分谱图；(d) MoS_2 QDs XPS S 2p 分谱图

Fig. 4 FT-IR images and XPS spectra of MoS_2 QDs. (a) FT-IR image of MoS_2 QDs; (b) full spectrum of MoS_2 QDs XPS; (c) Mo 3d spectrum of MoS_2 QDs XPS; (d) S 2p spectrum of MoS_2 QDs XPS

3.5 紫外-可见吸收光谱分析

图 5(a)、(b)分别为 MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 在 200～800 nm 波长范围下的紫外-可见吸收光谱。MoS_2 QDs-2 样品在 230、309 nm 处出现了两个肩峰，而 MoS_2 QDs-1 样品在 209、230、306 nm 处出现了三个肩峰，这些峰均为 MoS_2 QDs 的特征激子峰，表明 MoS_2 QDs 在紫外波段中有较强吸收，与文献报道一致[28-29]。图 5(a)、(b)中的插图为吸收能量的平方与 E 的关系图，其中 α 是吸光度、E 是光子能量。MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 样品的带隙 E_g 分别为 3.65 eV 和 3.67 eV，相比于间接带隙的块状 MoS_2（E_g=1.2 eV）和直接带隙的单层 MoS_2（E_g=1.9 eV）[30]，MoS_2 QDs 的带隙明显变大。由图 5(c)、(d)可知：MoS_2 QDs-1 和 MoS_2 QDs-2 样品在激发波长

λ_{ex}=310 nm时均存在荧光发射峰(虚线);MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2分别在λ_{em}=430 nm和λ_{em}=420 nm处存在激发峰。

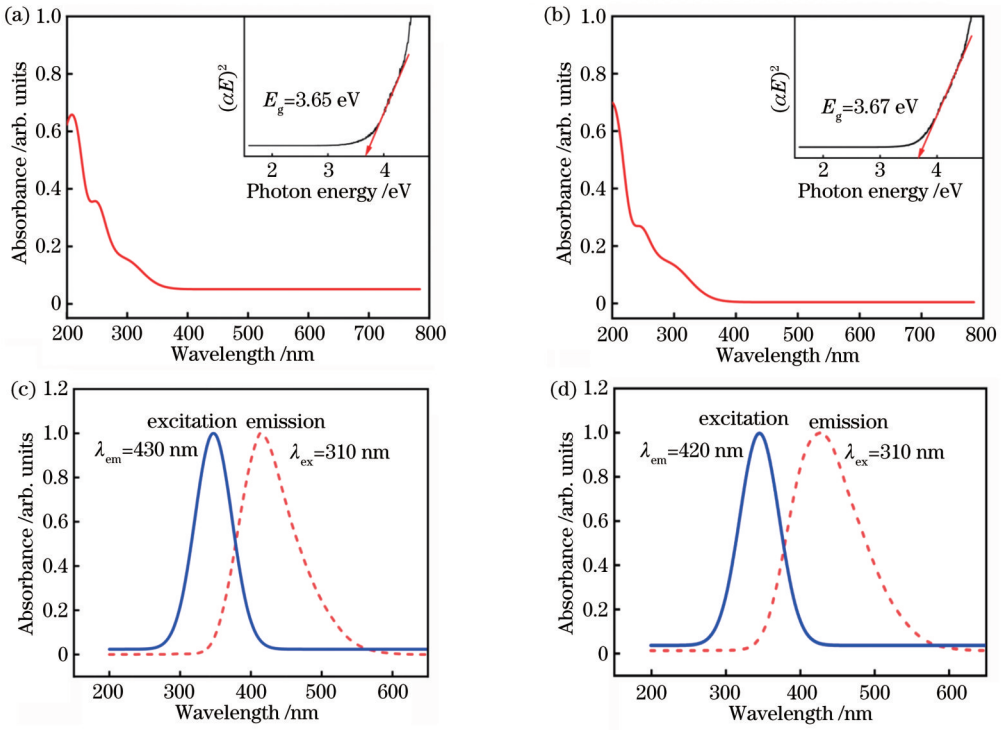

图5　MoS_2 QDs的UV-vis吸收光谱和荧光激发与发射光谱图。(a) MoS_2 QDs-1的UV-vis吸收光谱;(b) MoS_2 QDs-2的UV-vis吸收光谱;(c) MoS_2 QDs-1荧光激发与发射光谱图;(d) MoS_2 QDs-2荧光激发与发射光谱图

Fig. 5　UV-vis absorption spectra and fluorescence excitation and emission spectra of MoS_2 QDs. (a) UV-vis absorption spectrum of MoS_2 QDs-1; (b) UV-vis absorption spectrum of MoS_2 QDs-2; (c) fluorescence excitation and emission spectra of MoS_2 QDs-1; (d) fluorescence excitation and emission spectra of MoS_2 QDs-2

3.6　荧光发射光谱分析

图6(a)、(b)分别为MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2的三维PL谱图。可以发现,所有样品均表现出强的光致发光效应。对于MoS_2 QDs-1样品:当激发波长从270 nm增至360 nm时,其发光强度呈现先增大后减小的趋势;当发射峰在424～480 nm范围内时,出现明显红移现象(能量范围为2.92～2.58 eV,等高线所在位置);310 nm激发时发光强度最高,对应的发射峰位置为430 nm。在相同波长激发下,MoS_2 QDs-2样品表现出相似的规律。这种发射峰红移的现象,可能源于MoS_2 QDs布里渊区中K点的热荧光性质和多分散性[31],或者在荧光激发过程中MoS_2 QDs本身发生了一些变化,如团聚现象。图6(c)、(d)分别为MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2的1931 CIE图,最强发射域分别在(0.16,0.15)和(0.16,0.16)。1→4反映了MoS_2 QDs发光颜色随激发波长的变化规律(270～360 nm,步长为30 nm),表明MoS_2 QDs具有光致多色发光的特性,这在显示、照明和信息储存等发光器件中具有潜在的应用价值。

MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2的荧光量子产率(Φ)的公式[16, 32]为

$$\Phi=\Phi_R\cdot\frac{I}{I_R}\cdot\frac{A_R}{A}\cdot\left(\frac{\eta}{\eta_R}\right)^2,\tag{1}$$

式中:Φ为待测物质MoS_2 QDs的荧光量子产率;Φ_R为参比物质硫酸奎宁(QS)的荧光量子产率(溶于物质的量浓度为0.1 mol/L的H_2SO_4中,Φ_R=0.54);I为MoS_2 QDs的荧光发射光谱积分强度;I_R为QS的荧光发射光谱积分强度;A为MoS_2 QDs的吸光度值;A_R为QS的吸光度值;η为MoS_2 QDs的折射率;η_R为QS的折射率,其值为1.33。

通过计算可得,MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2的荧光量子产率分别为10.8%和7.2%,表明MoS_2 QDs-1具有更高的荧光量子产率。MoS_2 QDs-1荧光量子产率更高可能是受到了尺寸和层数的影响。

4　结　　论

以钼酸铵为钼源,以谷胱甘肽和L-半胱氨酸分别为硫源,通过一步水热法成功获得了分散均匀的MoS_2 QDs-1和MoS_2 QDs-2样品。采用XRD、TEM、XPS和PL等对样品的结构和光学性能进行表征。结果表明,MoS_2 QDs-1样品相比于MoS_2 QDs-2样品具有更小的平均尺寸(3.88 nm)、更低的平均高度

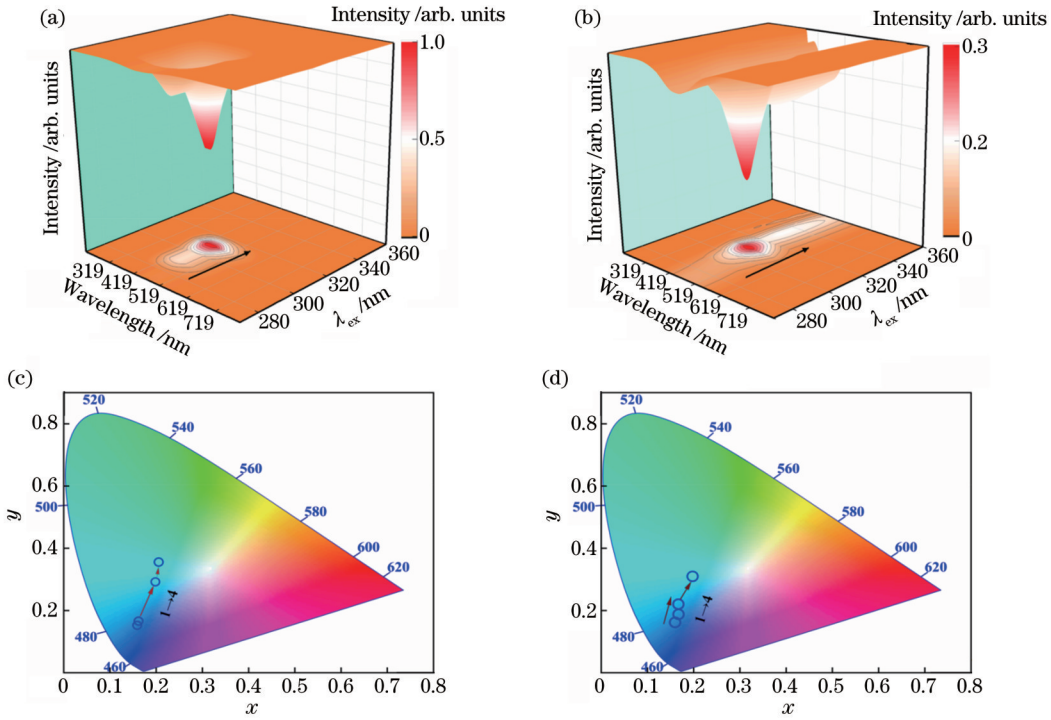

图 6　MoS_2 QDs 的 PL 谱和 1931 CIE 图。(a) MoS_2 QDs-1 在不同激发波长下的发射三维 PL 谱图；(b) MoS_2 QDs-2 在不同激发波长下的发射三维 PL 谱图；(c) MoS_2 QDs-1 在 270～360 nm 激发下的 1931 CIE 图；(d) MoS_2 QDs-2 在 270～360 nm 激发下的 1931 CIE 图

Fig. 6　PL spectra and 1931 CIE images of MoS_2 QDs. (a) Three-dimensional PL spectra of MoS_2 QDs-1 at different excitation wavelengths; (b) three-dimensional PL spectra of MoS_2 QDs-2 at different excitation wavelengths; (c) 1931 CIE image of MoS_2 QDs-1 under excitation wavelengths of 270-360 nm; (d) 1931 CIE image of MoS_2 QDs-2 under excitation wavelengths of 270-360 nm

(4.75 nm)、更小的光学带隙(3.65 eV)和更高的荧光量子产率(10.8%)。因此，在本实验条件下，MoS_2 QDs-1 样品的结构和光学性能更佳。谷胱甘肽($C_{10}H_{17}N_3O_6S$)的碳链比 L-半胱氨酸($C_3H_7NO_2S$)的碳链长，故硫基更容易析出，有利于纳米晶的成核。谷胱甘肽除了可以提供硫源外，还可作为表面活性剂，抑制晶核的生长。因此，与 L-半胱氨酸相比，谷胱甘肽作为硫源更易获得平均尺寸更小和平均高度更低的 MoS_2 QDs，而 MoS_2 QDs 的光学特性和光致发光性能会受到其尺寸和层数的影响，其中 MoS_2 QDs-1 的平均尺寸小、层数少，故拥有更小的光学带隙和更高的荧光量子产率。

参　考　文　献

[1] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2[J]. Nano Letters, 2011, 11(12): 5111-5116.

[2] 张佩茹，刘欢，胡加兴，等. 单层 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 的合成及 $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ (x = 0.25) 场效应晶体管的光电特性[J]. 光学学报，2022，42(16): 1616001.
Zhang P R, Liu H, Hu J X, et al. Synthesis of monolayer $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloy and photoelectric characteristics of $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ (x=0.25) field-effect transistor[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(16): 1616001.

[3] 王岩，孙恩奇，杨学弦，等. 水热法制备 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 合金材料及晶体结构的研究[J]. 光学学报，2022，42(4): 0416001.
Wang Y, Sun E Q, Yang X X, et al. Preparation of $Mo_{1-x}W_xS_2$ alloy material and crystal structure by hydrothermal synthesis[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(4): 0416001.

[4] 王敏. 二硫化钼量子点-氧化石墨烯复合材料的制备及其光催化产氢性能研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版)，2018，54(1): 38-42.
Wang M. MoS_2 quantum dots-decorated graphene oxide for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2018, 54(1): 38-42.

[5] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2[J]. Nano Letters, 2010, 10(4): 1271-1275.

[6] 林忠涛，龙连春，杨洋，等. 层状二硫化钼热应力数值模拟[J]. 激光与光电子学进展，2021，58(15): 1516028.
Lin Z T, Long L C, Yang Y, et al. Numerical simulation of the thermal stresses of layered molybdenum disulfide[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516028.

[7] 钟伟，乔文，颜士明. 单层 MoS_2 量子点的合成、光学与析氢催化性能[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版)，2016，37(3): 1-7.
Zhong W, Qiao W, Yan S M. Preparation, optical and electrocatalytic properties of monolayer MoS_2 quantum dots[J]. Jilin Normal University Journal (Natural Science Edition), 2016, 37(3): 1-7.

[8] Yu Y F, Huang S Y, Li Y P, et al. Layer-dependent electrocatalysis of MoS_2 for hydrogen evolution[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 553-558.

[9] Xu Y L, Niu X Y, Chen H L, et al. Switch-on fluorescence sensor for ascorbic acid detection based on MoS_2 quantum dots-MnO_2 nanosheets system and its application in fruit samples[J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(2): 338-344.

[10] 胡万彪, 张婉, 顾成鼎. 二硫化钼光电探测器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1900006.
Hu W B, Zhang W, Gu C D. Review of molybdenum disulfide photodetectors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1900006.

[11] Mukherjee S, Maiti R S, Katiyar A K, et al. Novel colloidal MoS_2 quantum dot heterojunctions on silicon platforms for multifunctional optoelectronic devices[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29016.

[12] Gopalakrishnan D, Damien D, Shaijumon M M. MoS_2 quantum dot-interspersed exfoliated MoS_2 nanosheets[J]. ACS Nano, 2014, 8(5): 5297-5303.

[13] Guo X R, Wang Y, Wu F Y, et al. A colorimetric method of analysis for trace amounts of hydrogen peroxide with the use of the nano-properties of molybdenum disulfide[J]. The Analyst, 2015, 140(4): 1119-1126.

[14] Niu Y, Jiao W C, Wang R G, et al. Hybrid nanostructures combining graphene-MoS_2 quantum dots for gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(21): 8198-8203.

[15] 张慧佳, 晋晓勇, 倪刚, 等. 基于L-半胱氨酸功能化的MoS_2荧光量子点检测Hg^{2+}[J]. 分析科学学报, 2018, 34(1): 17-21.
Zhang H J, Jin X Y, Ni G, et al. Fluorescence detection of Hg^{2+} based on L-cysteine functionalized MoS_2 quantum dots[J]. Journal of Analytical Science, 2018, 34(1): 17-21.

[16] 李菁菁, 郁莉婷, 万法广, 等. “由下而上”一步水热法制备二硫化钼量子点及性能研究[J]. 化学试剂, 2018, 40(12): 1126-1130, 1192.
Li J J, Yu L T, Wan F G, et al. Preparation and performance of molybdenum disulfide (MoS_2) quantum dots by one pot “bottom-up” hydrothermal approach[J]. Chemical Reagents, 2018, 40(12): 1126-1130, 1192.

[17] Dai W H, Dong H F, Fugetsu B, et al. Tunable fabrication of molybdenum disulfide quantum dots for intracellular microRNA detection and multiphoton bioimaging[J]. Small, 2015, 11(33): 4158-4164.

[18] An S J, Park D Y, Lee C, et al. Facile preparation of molybdenum disulfide quantum dots using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145507.

[19] Coloma A, del Pozo M, Martínez-Moro R, et al. MoS_2 quantum dots for on-line fluorescence determination of the food additive allura red[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128628.

[20] Huang H, Du C C, Shi H Y, et al. Water-soluble monolayer molybdenum disulfide quantum dots with upconversion fluorescence[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2015, 32(1): 72-79.

[21] Chen X, Park Y J, Kang M, et al. CVD-grown monolayer MoS_2 in bioabsorbable electronics and biosensors[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1690.

[22] 张浩翔. 水热法制备纳米二硫化钼及其性能研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2020.
Zhang H X. Study of the hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide and properties characterization[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2020.

[23] Wang Y, Ni Y N. Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2, 4, 6-trinitrophenol detection[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(15): 7463-7470.

[24] Li Y, Wang X X, Liu M L, et al. Molybdenum disulfide quantum dots prepared by bipolar-electrode electrochemical scissoring[J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 906.

[25] Xu S J, Li D, Wu P Y. One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS_2/WS_2 quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(7): 1127-1136.

[26] Li T T, Guo W, Ma L, et al. Epitaxial growth of wafer-scale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire [J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(11): 1201-1207.

[27] Zhu X Q, Xiang J X, Li J, et al. Tunable photoluminescence of MoS_2 quantum dots passivated by different functional groups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 511: 209-214.

[28] Ren X P, Pang L Q, Zhang Y X, et al. One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS_2 quantum dots for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(20): 10693-10697.

[29] Gu W, Yan Y H, Zhang C L, et al. One-step synthesis of water-soluble MoS_2 quantum dots via a hydrothermal method as a fluorescent probe for hyaluronidase detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(18): 11272-11279.

[30] Shen P C, Su C, Lin Y X, et al. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors[J]. Nature, 2021, 593(7858): 211-217.

[31] Ou J Z, Chrimes A F, Wang Y C, et al. Ion-driven photoluminescence modulation of quasi-two-dimensional MoS_2 nanoflakes for applications in biological systems[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 857-863.

[32] 于红霞. 二硫化钼/二硫化钨量子点合成、表征和应用[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2017.
Yu H X. Synthesis, characterization and application of molybdenum disulfide quantum dots and tungsten disulfide quantum dots[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2017.

Study on One-Step Hydrothermal Preparation and Optical Properties of Molybdenum Disulfide Quantum Dots

Jiang Yin, Li Jiabao, Wang Qin, Qi Ziting, Yao Xuemei, Wang Tao, Wang Zhaoyang, Yang Peizhi*

Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, *Yunnan, China*

Abstract

Objective Molybdenum disulfide quantum dots (MoS_2 QDs) have potential applications in the fields of sensing, fluorescence detection, and photocatalysis due to their excellent physicochemical properties such as controllable size and strong quantum confinement effect. The performance of MoS_2 QDs is closely related to their size and number of layers.

How to obtain MoS_2 QDs with controllable size and number of layers is still a difficult problem. In this study, the MoS_2 QDs with a small average grain size and few layers are synthesized by a facile and energy-intensive hydrothermal method. The effects of different sulfur sources (glutathione and L-cysteine) on the photoluminescence properties of MoS_2 QDs are systematically studied. The MoS_2 QDs prepared with glutathione as the sulfur source have a smaller average grain size, fewer layers, and better photoluminescence in comparison to L-cysteine-based MoS_2 QDs. We hope that our basic strategy and findings can be helpful on the design of high-quality MoS_2 QDs.

Methods Firstly, 0.0468 g of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ is dissolved in 2.5 mL of deionized water, and its pH value is adjusted to 6.5 with 10% mass fraction of ammonia water. Then, 0.254 g of glutathione and the above solution are added to 10 mL of ionized water (molar ratio of Mo∶S=1∶3) and stirred for 8 min until complete dissolution. Next, the mixed solution is transferred to a polytetrafluoroethylene stainless steel autoclave with a size of 50 mL and placed in an oven at 200 ℃ for 24 h. Then, the solution obtained from the reaction is placed in a sand core filter (0.22 μm) to filter out suspended particles, and the solution supernatant is collected after centrifugation at 4 ℃ and 10000 r/min for 15 min. Finally, the supernatant is dialyzed in a dialysis bag (the interception molecular weight of the dialysis bag is 10000 u) for 24 h, and the solution is collected and stored in a refrigerator at 4 ℃ and labeled as MoS_2 QDs-1. Similarly, we weighes 0.0983 g ammonium molybdate as molybdenum source and 0.200 g L-cysteine as sulfur source (molar ratio of Mo∶S=1∶3) to prepare MoS_2 QDs-2.

Results and Discussions The X-ray diffraction (XRD) results show that the diffraction peak of the (100) crystal plane is the strongest, which indicates that all MoS_2 QDs are 2H phase MoS_2. The as-prepared MoS_2 QDs-1 has better crystallinity and smaller average grain size of 3.88 nm than MoS_2 QDs-2 (Fig. 2). In addition, the number of layers for MoS_2 QDs-1 is about 6, and that for MoS_2 QDs-2 is about 13 (Fig. 3). These results indicate that MoS_2 QDs-1 has fewer layers. Since the average grain size and the number of layers for MoS_2 QDs-1 are better than those of MoS_2 QDs-2, the band gap and photoluminescence properties of MoS_2 QDs-1 are better than those of MoS_2 QDs-2 by the quantum confinement effect. The ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra show that the optical band gap of MoS_2 QDs-1 is 3.65 eV [Fig. 5(a)], and the fluorescence photoluminescence (PL) spectra reveal that the fluorescence intensity of MoS_2 QDs-1 is stronger than that of MoS_2 QDs-2 [Figs. 6(a) and 6(b)]. When the excitation wavelength is increased from 270 nm to 360 nm, the positions of the emission peaks of MoS_2 QDs-1 and MoS_2 QDs-2 show an obvious red-shift phenomenon. The luminescence intensity of MoS_2 QDs-1 and MoS_2 QDs-2 are the highest when excited at wavelength of 310 nm, and the corresponding emission peak positions are at 430 nm and 420 nm, respectively. This red-shifted emission peaks may originate from the thermal fluorescence properties and polydispersity of K-points in the Brillouin zone of MoS_2 QDs, or some changes occurred during the fluorescence excitation process in the MoS_2 QDs themselves, such as agglomeration. The 1931 CIE images of MoS_2 QDs-1 and MoS_2 QDs-2 show their strongest emission domains at (0.16, 0.15) and (0.16, 0.16), respectively [Figs. 6(c) and 6(d)]. In addition, we use quinine sulfate as the reference material, and the fluorescence yield of MoS_2 QDs-1 (10.8%) is significantly higher than that of MoS_2 QDs-2 (7.2%) through the calculation formula of fluorescence quantum yield.

Conclusions In this study, homogeneous dispersed MoS_2 QDs are successfully obtained by a one-step hydrothermal method using glutathione and L-cysteine as sulfur sources respectively. Among them, the MoS_2 QDs-1 sample has a smaller average size (3.88 nm), a lower average height (4.75 nm), a smaller optical band gap (3.65 eV), and a higher fluorescence quantum yield (10.8%) in comparison to MoS_2 QDs-2 sample. Therefore, the structural and optical properties of the MoS_2 QDs-1 sample are better under these experimental conditions. The carbon chain of glutathione ($C_{10}H_{17}N_3O_6S$) is longer than that of L-cysteine ($C_3H_7NO_2S$), which is beneficial to the nucleation of nanocrystals. In addition to providing a sulfur source, glutathione can also act as a surfactant to inhibit the growth of crystal nuclei. Consequently, compared with L-cysteine, MoS_2 QDs with a smaller average size and lower average height are more easily obtained from glutathione as a sulfur source, and the optical properties and photoluminescence properties of MoS_2 QDs are affected by their sizes and number of layers. The average size of MoS_2 QDs-1 is smaller than that of MoS_2 QDs-2. Meanwhile, MoS_2 QDs-1 has fewer layers. Therefore, MoS_2 QDs-1 has a better optical band gap and higher fluorescence quantum yield.

Key words quantum optics; molybdenum disulfide quantum dots; hydrothermal method; photoluminescence; optical bandgap