



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۱۳۹۷ بهمن ۹-۱۱



ساخت و بررسی خواص اپتیکی نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن به روش گرمایی

فرشته مصطفوی مرشت، اسماعیل ساعی و ایرانی زاد* و امیر بیات

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس، تهران

fereshteh.mostafavi1993@gmail.com, saievare@modares.ac.ir, amirbayat80@yahoo.com

چکیده - در این پژوهش نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن پایدار و حلال در آب به وسیله روش ساده پایین به بالای گرمایی با پیش ماده های سدیم مولیبدات و ال - سیستمین ساخته شدند. نقاط کوانتومی ساخته شده با استفاده از آزمون های پراش پرتو ایکس، طیف جذبی، طیف گسیل فلورسانس و میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس طیف فوتولومینسانس مشخص شد که محدودیت کوانتومی باعث شده است که گاف نواری دی سولفید مولیبدن از حالت توده که ۱,۳ الکترون ولت است به ۳,۵ الکترون ولت که مربوط به نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن است افزایش یابد. طبق نتایج حاصل از آزمون ها اندازه این نانوبلورها به طور متوسط زیر ۱۰ نانومتر به دست آمد. نقاط کوانتومی ساخته شده تحت تحریک نور فرابنفش، گسیل آبی رنگ بروز می دهند. این نقاط کوانتومی از شدت و پایداری فلورسانس بالایی برخوردارند.

کلید واژه- دی سولفید مولیبدن، فلورسانس، نانو بلور، نقاط کوانتومی، پایداری

Synthesis and investigation of optical properties of Molybdenum Disulfide quantum dots via hydrothermal method

Fereshteh Mostafavi Meresht, Esmail Saievar Iranizad*, and Amir Bayat

Department of physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Islamic Republic of Iran

fereshteh.mostafavi1993@gmail.com, saievare@modares.ac.ir, amirbayat80@yahoo.com

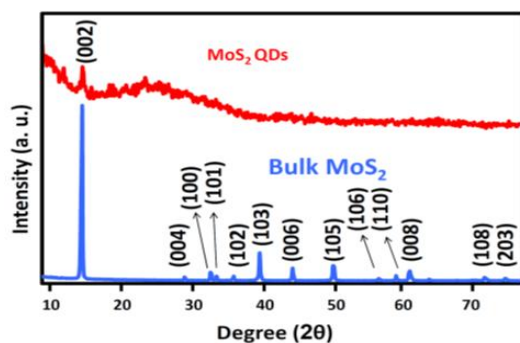
Abstract- In this study, stable and water-soluble quantum dots of Molybdenum Disulfide were synthesized via a simple bottom-up hydrothermal method by Sodium Molybdate and L-cysteine precursors. The synthesized quantum dots were investigated using the X-Ray diffraction, absorption spectrum, emission spectrum, and atomic force microscopy. Based on photoluminescence spectra, it was shown that the quantum confinement leads to an increase in the band gap of molybdenum disulfide from 1.3 eV for bulk to 3.5 eV for quantum dots. According to the analysis results, the size of these nanocrystals was obtained on average less than 10 nm. The produced quantum dots exhibit blue emission under ultraviolet irradiation. These quantum dots show high intensity and stable fluorescence.

Keywords: Molybdenum Disulfide, Fluorescence, Nano crystal, Quantum dots, Stability

هیدروکلریک اسید (37% HCl) در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی حل شدند. سپس محلول حاصل به مدت ۹ ساعت تحت دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس درون کوره قرار داده شد. محلول نهایی حاوی نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۸۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد.

نتایج و بحث

به منظور شناسایی ساختار ماده ساخته شده آزمون پراش اشعه ایکس به عمل آمد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه نقاط کوانتومی ساخته شده به همراه الگوی پراش حالت توده ای دی سولفید مولیبدن را نشان می دهد. با توجه به این الگو قله های مشخصه دی سولفیدن با شماره کارت JCPDS شماره 37-1492 همخوانی دارد. شدت قله ها در نقاط کوانتومی ساخته شده پایین است و پهنای قله ها بیشتر شده است. همچنین برخی از قله ها به طور کامل از بین می روند. این نشانگر پایین بودن میزان بلورینگی و تاییدی بر تشکیل نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن ساخته شده در مقایسه با حالت توده ای آن

شکل ۲ طیف جذب نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن ساخته شده را نشان می دهد. به منظور مقایسه طیف جذب حالت توده ای دی سولفید مولیبدن نیز آورده شده است.

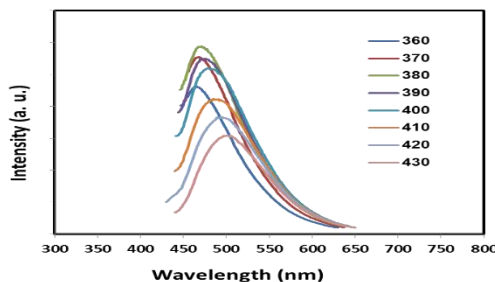
مقدمه

نقاط کوانتومی دسته ای از نانوساختارها هستند که ابعاد و تعداد اتم های آن ها ما بین حالت اتمی- مولکولی و حالت توده ای است. پهنای گاف انرژی این مواد به عوامل متعددی از جمله نوع پیوند، قدرت پیوند، نزدیکترین همسایه ها و اندازه ذرات بستگی دارد. پدیده محدودشدگی کوانتومی موجب بروز ویژگی های متمایز و گستره وسیعی از کاربردها در این نانوذرات می شود. نقاط کوانتومی دارای خواص جذب و نشر متفاوتی وابسته به اندازه شان هستند [۱-۳]. دی سولفید مولیبدن به دلیل خواص بی نظیری که از خود بروز می دهد توجه پژوهشگران زیادی را در سال های اخیر جلب کرده است. پژوهشگران با استفاده از روش های متعددی از جمله روش های بالا به پایین و پایین به بالا برای ساخت نقاط کوانتومی این ماده پرداخته اند [۴-۸]. در این مقاله نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن به روش گرمایی ساخته شدند. نوآوری این مقاله در این است که نقاط کوانتومی ساخته شده پایدار هستند و پاسخ فلورسانس شان پس از چند ماه تست شد و نتایج پایداری و شدت بالای این نانوذرات را اثبات نمود. همچنین این نقاط کوانتومی در مدت زمان کمتر و با غلظت متفاوت پیش ماده ها سنتز شده اند که این موجب منحصر به فرد بودن اندازه این نقاط کوانتومی برای کاربردهای مختلف می شود. نانوذرات ساخته شده به صرفه و مناسب برای تولید انبوه و استفاده در کاربردهای گوناگون هستند.

روش تجربی

مقدار مناسبی از نمک های سدیم مولیبدات (Na_2MoO_4) به عنوان پیش ماده مولیبدن و ال-سیستئین ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$) به عنوان پیش ماده سولفور، (نسبت مولی عنصر سولفور به عنصر مولیبدن ۵)، به همراه یک میلی لیتر

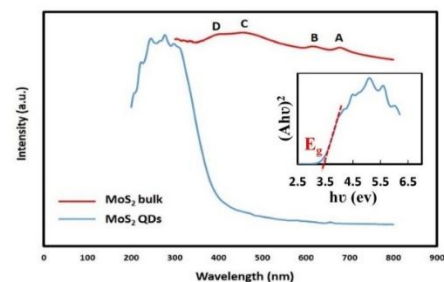
طیف فوتولومینسانس با افزایش میزان طول موج اعمالی، شیفیت قرمز نشان می دهند. طبق این شیفیت پاسخ ها به سمت طول موج های بالاتر می روند (۴۶۰ الی ۵۰۰ نانومتر). این امر نشان دهنده توزیع غیر یکنواخت اندازه ذرات و بروز اثرات محدودیت کوانتومی می باشد. در واقع طول موج های تحریک کوتاه، ذرات با اندازه کوچک تر که دارای گاف انرژی بزرگ تری هستند را تحریک می کنند و این امر موجب گسیل در طول موج های بلند می شود و بالعکس تحریک در طول موج های بلند ذرات با اندازه بزرگ تر که دارای گاف انرژی کوچک تری هستند را تحریک می کنند و موجب گسیل هایی با طول موج بلند می شوند [۱]. با افزایش طول موج تحریک، شدت پاسخ افزایش می یابد و در ۳۸۰ نانومتر به بیشینه خود می رسد و پس از آن کاهش می یابد. بنابراین بیشینه شدت پاسخ در تحریک فرابنفش ۳۸۰ نانومتر که پاسخ برابر با ۴۷۰ نانومتر آبی رنگ دارد صورت می پذیرد. نمونه ساخته شده دارای شدت بالا است. پس از چند ماه طیف گسیل آن مجدداً اندازه گیری شد و همین نتایج به دست آمد. بنابراین نقاط کوانتومی ساخته شده پایدار هستند و خواص فوتولومینسانس خود را از دست نمی دهند.



شکل ۳: طیف فوتولومینسانس نقاط کوانتومی ساخته شده دی سولفید مولیبدن در تحریک های مختلف

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نقاط کوانتومی ساخته شده در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق این

جایگاه قله های جذب در نمونه نقاط کوانتومی به طور چشمگیری تغییر می کند. قله های اکسایتونی موجود در طیف جذب حالت توده ای (A, B, C, D) را در طیف جذب نمونه نقاط کوانتومی نداریم. در این نمونه لبه ی جذب به سمت طول موج های کوتاه تر تغییر می یابد. عمل جذب حدوداً از ۴۳۰ نانومتر شروع می شود. زیرا در اثر کوچک شدن اندازه ذرات، پهنای گاف نواری آن ها افزایش می یابد. بنابراین الکترون برای انتقال از نوار ظرفیت به نوار رسانش مقدار انرژی بالاتری نیاز دارد. به بیان دیگر اثرات محدودشدگی کوانتومی رخ می دهد. بر اساس روش تاک-پلات [۹] با رسم مربع انرژی جذب بر حسب انرژی فوتون مطابق تصویر ضمیمه شکل ۲، پهنای گاف نواری این نقاط کوانتومی حدوداً ۳.۵ الکترون ولت به دست می آید. این مقدار در مقایسه با گاف نواری حالت توده ای دی سولفید مولیبدن که حدوداً برابر با ۱.۲۹ الکترون ولت است، افزایش چشمگیری داشته است. این امر کوچک شدن اندازه ذرات را تایید می کند [۱۰].

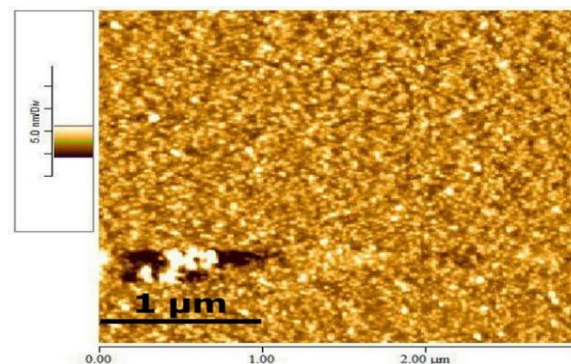


شکل ۲: طیف جذب نقاط کوانتومی ساخته شده دی سولفید مولیبدن در مقایسه با حالت توده ای آن و محاسبه گاف انرژی نمونه نقاط کوانتومی ساخته شده به روش تاک پلات

طیف فوتولومینسانس محلول نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن با تحریک در طول موج های ۳۶۰ تا ۴۳۰ نانومتر و در بازه ی ۱۰ نانومتری به دست آمد. این نتیجه با طیف جذب به دست آمده در شکل ۲ همخوانی دارد. در شکل ۳ این طیف نشان داده شده است. قله های پاسخ مربوط به

۱. 106(23): p. 233113.
۲. Pu, Y., et al., Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018. 57(6): p. 1790-1802.
۳. Michalet, X., et al., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *science*, 2005. 307(5709): p. 538-544.
۴. Gopalakrishnan, D., D. Damien, and M.M.J.A.n. Shaijumon, MoS₂ quantum dot-interspersed exfoliated MoS₂ nanosheets. 2014. 8(5): p. 5297-5303.
۵. Wu, J.-Y., et al., High quantum-yield luminescent MoS₂ quantum dots with variable light emission created via direct ultrasonic exfoliation of MoS₂ nanosheets: (۱۱۵)۵. ۲۰۱۵. p. 95178-95182.
۶. Wang, Y. and Y.J.A.c. Ni, Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2, 4, 6-trinitrophenol detection. 2014. 86(15): p. 7463-7470.
۷. Gu, W., et al., One-step synthesis of water-soluble MoS₂ quantum dots via a hydrothermal method as a fluorescent probe for hyaluronidase detection. 2016. 8(18): p. 11272-11279.
۸. Wilson, J.A. and A. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 1969. 18(73): p. 193-335.
۹. Murphy, A., Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007. 91(14): p. 1326-1337.
۱۰. Mak, K.F., et al., Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 2010. 105(13): p. 136805.
۱۱. Baskoutas, S. and A.F.J.J.o.a.p. Terzis, Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. 2006. 99(1): p. 013708.

آزمون می توان اندازه نقاط کوانتومی نمونه را تعیین نمود. نتایج حاکی از آن است که نقاط کوانتومی ساخته شده به طور متوسط در اندازه زیر ۱۰ نانومتر توزیع شده اند. این نتیجه با نتیجه حاصل از محاسبه گاف انرژی از طریق روش تاک پلات در تطابق است. با توجه به این که پهنای گاف نواری این ذرات در حدود ۳,۵ الکترون ولت به دست آمد، پس اندازه ذرات خیلی کوچک می باشد [۱۱].



شکل ۴: تصویر نقاط کوانتومی ساخته شده دی سولفید مولیبدن تحت میکروسکوپ نیروی اتمی

نتیجه گیری

در این پژوهش نقاط کوانتومی دی سولفید مولیبدن پایدار و حلال در آب با طیف گسیل آبی رنگ به روش پایین به بالا ساخته شد. اندازه متوسط ذرات زیر ده نانومتر با گاف انرژی 3.5 الکترون ولت به دست آمد. از این نقاط کوانتومی می توان به طور گسترده ای در علوم پزشکی و سایر کاربردهای الکترونیکی- اپتیکی استفاده نمود.

سپاس گذاری

از دانشگاه تربیت مدرس به دلیل حمایت های مالی از این پژوهش سپاسگزاریم.

مرجع ها

۱. Gan, Z., et al., Quantum confinement effects across two-dimensional planes in MoS₂ quantum dots. *Applied Physics Letters*, 2015.