

The Prospect of Photoluminescent Materials Based on the Strategy for Modifying MoS₂

Xianbo Huang, Jinwen Min, Jinhuan Liu, Guizhi Zhao, Yifeng E, Kun Qian

Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning
Email: 1336702778@qq.com

Received: Apr. 30th, 2020; accepted: May 13th, 2020; published: May 20th, 2020

Abstract

MoS₂ is an important photoluminescent material with enhanced optical properties after modifying. In this paper, the successful modification cases of MoS₂ have been carefully researched, and the enhanced photoluminescence at home and abroad can be used for reference by other materials as the reference to clarify the development process and current situation. At the same time, the prospect of MoS₂ photoluminescent materials modification in the future is prospected in order to provide material and basis for further research.

Keywords

Photoluminescence, Quantum Dots, Functional Modification, Fluorescence Enhancement

基于MoS₂改性方法的光致发光材料研究进展

黄显博, 闵瑾雯, 刘津欢, 赵桂芝, 鄂义峰, 钱 昆

锦州医科大学, 辽宁 锦州
Email: 1336702778@qq.com

收稿日期: 2020年4月30日; 录用日期: 2020年5月13日; 发布日期: 2020年5月20日

摘 要

MoS₂是一类重要的光致发光材料。修饰后的MoS₂, 其光学性能得到了有效增强。本文主要以国内外对MoS₂的已有成功修饰案例及其它材料可供借鉴的有关增强光致发光的研究为参考对象, 以理清光致发光研究的发展过程及发展的现状。同时对MoS₂光致发光材料的未来修饰前景进行展望, 以期为进一步的研究提供素材和基础。

关键词

光致发光, 量子点, 功能化修饰, 荧光增强

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光致发光是指物体依赖外界光源进行照射, 从而获得能量, 产生激发导致发光的现象[1]。近年来, 各方面对光致发光的研究愈发深入, 许多研究运用了不同的测试手段和实验材料研究了光致发光特性。致力于找到使发光强度、产率维持较高水平的材料, 同时使发光过程更为简便可控。光致发光的可应用范围广阔, 包括带隙检测, 杂质等级和缺陷检测, 材料品质鉴定等[1][2]。而光致发光作为一种重要的研究手段也被应用到物理学, 分子生物学, 化学等领域。

2. MoS₂ 的不同改性方法及其在光致发光方面的应用情况

光致发光的发光强度和效率与发光材料有着很大的关系。过往很多的研究尝试过许多不同的材料。(见表 1)。

Table 1. Photoluminescence of different MoS₂ materials

表 1. 不同 MoS₂ 材料的光致发光

材料改进	光致发光增强量	优势	参考文献
稀土掺杂的 MoS ₂	提升两个数量级	具有更丰富的电子能带结构	[3]
将金铺在单层 MoS ₂ 表面	增强了 30 倍	产生 P 型掺杂	[4]
退火处理后的 MoS ₂	提升两个数量级	引入了缺陷 Mo-O 键	[5]
单层 MoS ₂ 与等离子体谐振腔耦合结构	增强	满足余弦函数规律的依赖特性	[6]

掺杂了稀土的 MoS₂ 因为具有更丰富的电子能带结构, 致使光致发光强度提升两个数量级[3]。将 Au 金属颗粒附着在单层 MoS₂ 表面产生了 P 型掺杂而使光致发光增强了 30 倍, 而双层 MoS₂ 光致发光增强了 2 倍[4]。将蝴蝶结型等离子体谐振腔的谐振模式与单层 MoS₂ 光致发光(PL)谱相耦合, 得到该条件下最佳 PL 强度增加效果[5]。张红梅和吕长武的研究发现孔径大小对材料的发光有影响。量子点与多孔硅复合的光致发光有量子点荧光发光高强度、稳定性好的特点[7]。还有对 1-3 配合物与萘-2, 7-二磺酸盐在固体状态下的光致发光研究发现当 G1 被限制在金属-有机网络中时, 其发光强度明显增强[8]。在 25 原子基质中用银原子代替金原子可以大大增强光致发光[9]。可见不同的材料有不同的优缺点, 好好利用扬长避短就能大大增强光致发光的效果。

3. 相关材料在光致发光领域的各种研究及取得的成果

Su WY 等人利用脉冲激光烧蚀技术, 合成了平均横向尺寸为 5 纳米的原始和二乙烯三胺掺杂的二硫化钨量子点。在 InGaAs/AlGaAs 量子阱(QWs)上引入合成的 WS₂ 量子点, 可以使 InGaAs/AlGaAs 量子阱

的光致发光(PL)提高 6 倍[10]。

Li L 的研究以茜素红为碳源,采用水热法合成双发射 CDs,在 430 nm 和 642 nm 处表现出双发射行为。随着 GSH 浓度的增加,在 430 nm 处荧光带逐渐增大,而在 642 nm 处荧光带略有减小[11]。

Li L [12]还做过实验在高温下测量了 $\text{Er}^{3+}\text{NIR}^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$ 在 800 nm 处的光致发光衰减曲线,结果发现,800 nm 的发射与 $\text{Er}^{3+4}\text{I}_{11/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁具有相似的生命。这提醒我们 $\text{Er}^{3+4}\text{I}_{9/2}$ 状态主要是通过热耦合方式由相邻的 $^4\text{I}_{11/2}$ 状态填充的。

Zhao X 等人采用光致发光碳量子点来制备柔性 PVA 薄膜。薄膜完全被直径为 0.86 的球体覆盖时,荧光强度增强可达 1.83 m 直径的球体。而光的提取来源于单个球体的散射而不是有序阵列的衍射[13]。

利用带负电荷的阳离子微凝胶(PNIPAm)和带负电荷的硫化镉(CdS)量子点(QDs),制备了对刺激物敏感的(pH 和温度敏感的)光致发光杂化粒子。优化了 QDs 的原位后掺入以及 pH 可调静电相互作用等简单的合成策略,以获得最大光致发光的混合微凝胶[14]。

Cheng J 的研究采用高温固相法合成了一系列掺 Eu^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{La}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2(\text{CLSPO})$ 多功能荧光粉。系统地研究了 CLSPO: Eu^{3+} 荧光粉的光致发光性能。发现在 400 nm 左右的近紫外光激发下,荧光粉表现出比较较强的 Eu^{3+} 离子特征发射,在 600 nm 左右有明显的红色发射峰[15]。

Zhuang Hu 等人利用高质量 CdSe/CdS 核/壳量子点清晰的光谱特征,系统地、定量地研究了氧对量子点光致发光(PL)的影响。在一定的激发功率下,自发去电离通道和光去电离通道的速率均随着氧分压的增大而增大,而量子点的光电离几乎不受氧分压的影响。CdSe 普通芯 QDs 和 CdSe/CdS 芯/壳 QDs 经氧稳定 PL,而 CdSe 普通芯 QDs 仅观察到不可逆的光蚀[16]。

由 Campos-González E 进行的实验研究了不同钛酸盐浓度下化学浴法制备的 CdS/ZnTiO₃ 纳米复合材料的光学性能。光致发光光谱显示了 CdS/ZnTiO₃ 复合材料中电子跃迁的三个主要发射带。这种复合材料产生了三种光致发光带,其强度取决于复合材料的形状,而复合材料的形状又取决于 CdS 和 ZnTiO₃ 的相对浓度[17]。

Lao X 等人研究了无机溴化铯铅(CsPbBr_3)纳米片在 5~500 k 温度范围内的光致发光(PL)行为。对于 PL 线宽,它在温度超过 40 k 时显示出连续的加宽,这表明在高温下声子散射起了很重要的作用[18]。

Ghada H Ahmed 的实验展现了钙钛矿纳米晶体(PeNCs)在高色域显示技术中具有独特的优势,研究采用了将表面改性与卤化物离子保护相结合,将 SiO₂ 原位包封纳米级封装,并将其嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基复合材料中的封装方法[19]。

4. 光致发光的应用前景

不同的材料的研究对于生产生活都会有很大的帮助,下表(表 2)对各种材料的应用前景进行了总结。

Table 2. Application prospect of all kinds of materials
表 2. 各类材料的应用前景

序号	应用材料	应用前景	参考文献
1	原始和二乙烯三胺掺杂的二硫化钨量子点	此研究对基于 InGaAs 的光电器件的发展具有一定的指导意义	[10]
2	以茜素红为碳源,采用水热法合成双发射 CDs	获得的 CDs 可以作为一种有效的工具来可视化过表达 GSH 的癌细胞	[11]
3	$\text{Er}^{3+}\text{NIR}^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+4}\text{I}_{9/2}$ 状态主要是通过热耦合方式由相邻的 $^4\text{I}_{11/2}$ 状态填充的	[12]

Continued

4	光致发光碳量子点	能形成可用于发光二极管、显示器、传感器等的发光薄膜	[13]
5	硫化镉量子点制备的对刺激物敏感的光致发光杂化粒子	对制造可控光亮强度的照明灯等提供了可行的方法	[14]
6	掺 Eu^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{La}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)_2(\text{CLSPPO})$ 多功能荧光粉	在固态照明中具有潜在的应用前景, 以及样品在光学测温中具有应用潜力	[15]
7	氧对量子点光致发光(PL)的影响	体现了高质量的外延壳对 QDs 在各种应用中的重要性	[16]
8	CdS/ZnTiO ₃ 纳米复合材料	可用于生产 CdS 半导体纳米颗粒(NPs)	[17]
9	无机溴化铯铅(CsPbBr_3)纳米片	发现 CsPbBr_3 纳米片的温度依赖光物理性质的可能用于未来的研究	[18]
10	钙钛矿纳米晶体(PeNCs)	可用于 LED 的远程封装	[19]

由于光致发光的特性, 其已被广泛的应用于日光灯、LED 灯、光学传感器等[20]。同时在工业, 农业, 医学, 国防等领域都有广泛的应用[21] [22] [23]。目前在国外光致发光领域的研究更为广泛和深入, 某些荧光材料已经大规模生产和运用, 但国内还没有国外那么深入。由表可看出许多发光材料和一些研究的应用潜力巨大, 随着科技的不断进步, 这一领域的研究也能更好的应用于生活生产。

小结: 对于光致发光的研究应该更加深入, 重点是不断的尝试不同的材料和研究方法, 以便有更多发现和突破。国内也应该在未来将光致发光的研究投入生产和运用。从光致发光材料的良好特性和独特优势可以看出, 随着社会的发展和人们环保意识的增长, 光致发光研究的前景会非常广阔。

基金项目

国家自然科学基金项目批准号: 21701069。辽宁省自然基金指导计划, 2019-ZD-0607。大学生创新创业项目, 《纳米孔 ITQ-44 分子筛限域合成碳量子点的研究》, 《LTA 分子筛修饰的磺胺甲恶唑电化学传感器研究》, 《基于分子筛修饰的磷酸氯喹电化学传感器的研制与应用》。

参考文献

- [1] UPAC (1997) Compendium of Chemical Terminology. 2nd Edition.
- [2] Hayes, G.R. and Deveaud, B. (2002) Is Luminescence from Quantum Wells Due to Excitons? *Physica Status Solidi*, **190**, 637-640. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200204\)190:3<637::AID-PSSA637>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200204)190:3<637::AID-PSSA637>3.0.CO;2-7)
- [3] 孟淼飞. 稀土掺杂 MoS_2 薄膜的制备与光学特性研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州科技大学, 2018.
- [4] 魏晓旭, 程英, 霍达. Au 的金属颗粒对二硫化钼发光增强[J]. 物理学报, 2014, 63(21): 217802-217802.
- [5] 程英. 二维材料 MoS_2 发光增强的缺陷工程研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2016.
- [6] 孟凡, 胡劲华, 王辉, 等. 离子体谐振腔对二硫化钼的荧光增强效应[J]. 物理学报, 2019, 68(23): 237801.
- [7] 张红梅, 吕长武. CdSe/ZnS 量子点/介孔硅复合膜的光致发光谱[J]. 光学与光电技术, 2018(3).
- [8] Wen, Y. (2016) 1D to 3D and Chiral to Noncentrosymmetric Metal-Organic Complexes Controlled by the Amount of DEF Solvent: Photoluminescent and NLO Properties. *Inorganic Chemistry*, **55**, 4199-4205. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02961>
- [9] Wang, S.X., Meng, X.M., Das, A., Li, T., Song, Y.B., Cao, T.T., Zhu, X.Y., Zhu, M.Z. and Jin, R.C. (2014) A 200-Fold Quantum Yield Boost in the Photoluminescence of Silver-Doped $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ Nanoclusters: The 13th Silver Atom Matters. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **53**, 2376-2380. <https://doi.org/10.1002/anie.201307480>
- [10] Su, W.Y. (2020) Enhanced Photoluminescence of InGaAs/AlGaAs Quantum Well with Tungsten Disulfide Quantum Dots. *Nanotechnology*, **31**, Article ID: 225703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab758a>

- [11] Li, L. (2020) Dual Photoluminescence Emission Carbon Dots for Ratiometric Fluorescent GSH Sensing and Cancer Cell Recognition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 18250-18257. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00283>
- [12] Li, L. (2020) On the Er³⁺ NIR Photoluminescence at 800 nm. *Optics Express*, **28**, 3995-4000. <https://doi.org/10.1364/OE.386792>
- [13] Zhao, X. (2020) Enhancing Photoluminescence of Carbon Quantum Dots Doped PVA Films with Randomly Dispersed Silica Mic. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 5710. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62563-1>
- [14] Rohit, K.S. (2020) Stimuli-Responsive Photoluminescence Soft Hybrid Microgel Particles: Synthesis and Characterizations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **32**, Article ID: 044001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4ac5>
- [15] Cheng, J. (2020) Photoluminescence Properties, Judd-Ofelt Analysis, and Optical Temperature Sensing of Eu³⁺-Doped Ca₃La₇(SiO₄)₅(PO₄)O₂ Luminescent Materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **230**, Article ID: 118057. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118057>
- [16] Zhuang, H. (2020) Oxygen Stabilizes Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots via Deionization. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 4254-4264. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11978>
- [17] Campos-González, E. (2020) Photoluminescence Emission from Nanostructured Porous Preparations of CdS-ZnTiO₃ Assembled Nanoparticles. *Luminescence*. <https://doi.org/10.1002/bio.3784>
- [18] Lao, X. (2020) Photoluminescence Signatures of Thermal Expansion, Electron-Phonon Coupling and Phase Transitions in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanosheets. *Nanoscale*, **12**, 7315-7320. <https://doi.org/10.1039/D0NR00025F>
- [19] Ahmed, G.H. (2020) Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield in Inorganic Perovskite Nanocrystals by Metal-Ion Doping. *The Journal of Chemical Physics*, **152**, Article ID: 020902. <https://doi.org/10.1063/1.5131807>
- [20] Zhang, Z. (2015) 2-(2-Hydroxyphenyl)benzimidazole-Based Four-Coordinate Boron-Containing Materials with Highly Efficient Deep-Blue Photoluminescence and Electroluminescence. *Inorganic Chemistry*, **54**, 2652-2659. <https://doi.org/10.1021/ic502815q>
- [21] Chen, S. (2015) Try the New PubMed60-Fold Photoluminescence Enhancement in Pt Nanoparticle-Coated ZnO Films: Role of Surface Plasmon Coupling and Conversion of Non-Radiative Recombination. *Optics Letters*, **40**, 2782-2785. <https://doi.org/10.1364/OL.40.002782>
- [22] Brown, S.L. (2017) Abrupt Size Partitioning of Multimodal Photoluminescence Relaxation in Monodisperse Silicon Nanocrystals. *ACS Nano*, **11**, 1597-1603. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07285>
- [23] 马彩虹, 许静, 潘睿亨. 激基复合物器件的光电流和光致发光磁效应[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2019(10): 125-134.