

**ZrS<sub>2</sub>量子点：制备、结构及光学特性**

周亮亮 吴宏博 李学铭 唐利斌 郭伟 梁晶

**ZrS<sub>2</sub> quantum dots: Preparation, structure, and optical properties**

Zhou Liang-Liang Wu Hong-Bo Li Xue-Ming Tang Li-Bin Guo Wei Liang Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 148501 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190680

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190680>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

(TiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of (TiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报. 2015, 64(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077102>

SnO<sub>2</sub>量子点/石墨烯复合结构的合成及其光催化性能研究

Synthesis of SnO<sub>2</sub> quantum dots/graphene composite and its photocatalytic performance

物理学报. 2015, 64(7): 078102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.078102>

ZnSe量子点敏化纳米TiO<sub>2</sub>薄膜光电子特性研究

Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO<sub>2</sub> film

物理学报. 2017, 66(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067301>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

ZnSe/ZnS/L-Cys核壳结构量子点光声与表面光伏特性

Photoacoustic and surface photovoltaic characteristics of L-Cysteine-capped ZnSe quantum dots with a core-shell structure

物理学报. 2016, 65(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.038101>

双量子点结构中Majorana费米子的噪声特性

Shot noise characteristics of Majorana fermions in transport through double quantum dots

物理学报. 2015, 64(16): 167302 <https://doi.org/10.7498/aps.64.167302>

# ZrS<sub>2</sub> 量子点: 制备、结构及光学特性\*

周亮亮<sup>1)</sup> 吴宏博<sup>3)</sup> 李学铭<sup>1)†</sup> 唐利斌<sup>2)‡</sup> 郭伟<sup>3)††</sup> 梁晶<sup>1)</sup>

1) (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, 昆明 650092)

2) (昆明物理研究所, 昆明 650223)

3) (北京理工大学物理学院, 北京 100081)

(2019年5月6日收到; 2019年5月11日收到修改稿)

近年来, 由于独特的电子结构及优异的光电特性, 过渡金属硫族化合物 (TMDs) 吸引了研究者的广泛关注. 本文采用“自上而下”的超声剥离法成功制备了尺寸约为 3.1 nm 的六方结构单分散 1T 相二硫化锆量子点 (1T-ZrS<sub>2</sub> QDs). 采用紫外-可见吸光度及光致发光方法, 系统研究了 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光学特性. 研究发现: 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 在 283 nm 和 336 nm 处存在特征吸收峰, 并且斯托克斯 (Stokes) 位移了约 130 nm, 荧光量子产率高达 53.3%. 研究结果表明: 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 具有优良的荧光性能及独特的光学性质, 使其在光电探测、多色发光等器件中有潜在的重要应用价值.

**关键词:** 过渡金属硫族化合物, 二硫化锆, 超声剥离法, 量子点**PACS:** 85.35.-p, 43.35.+d, 78.67.Hc, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.68.20190680

## 1 引言

过渡金属硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 是一种层状结构材料<sup>[1]</sup>. 研究发现 TMDs 随着层数逐渐减少, 其能带结构会发生持续变化, 表现出崭新的物理化学特性<sup>[2]</sup>. 1T-ZrS<sub>2</sub> 是一种性能优异的半导体材料, 具有典型的 TMDs 三明治结构特点, 两层 S 原子将 Zr 原子夹在中间, 晶体结构空间群为  $P\bar{3}m1$ <sup>[3]</sup>. 1T-ZrS<sub>2</sub> 在室温下禁带宽度约为 1.106 eV<sup>[4]</sup>, 在 8 MV·cm<sup>-1</sup> 条件下被预测出具有较高的片电流 (大于 100  $\mu\text{A}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>. 此外, 1T-ZrS<sub>2</sub> 具有较高的光学声子限制迁移率约 64 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[6]</sup>. 基于 1T-ZrS<sub>2</sub> 独特的结构性质和优良的电子结构特性, 该材料被应用于太阳能电池<sup>[7]</sup> 领域研究, 但其在光催化<sup>[8]</sup>、光电探测<sup>[9,10]</sup> 及发光<sup>[11]</sup>

等领域的应用报道较少. 现有研究表明, 通过改变材料的尺寸可以实现对其能带结构的调控<sup>[12]</sup>. Zhang 等<sup>[13]</sup> 发现, 通过注射二硫化碳 (CS<sub>2</sub>), 可以制备出有限厚度和横向尺寸可调控的 ZrS<sub>2</sub> 纳米盘. 在继承体材料性质的同时, 由于具有量子尺寸限域效应, 小尺寸的纳米盘展现出独特优异的光学、化学和化学特性.

当前报道的关于纳米材料的制备方法, 主要集中于化学气相沉积法和湿化学合成法<sup>[14]</sup>. 与这些方法相比, 超声法具有污染小、操作方便、分散性好和荧光产率高等优点. 目前, 利用自上而下 (top-down) 的超声法<sup>[15]</sup> 制备 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 材料的研究较少. 本文采用超声法制备了 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs, 主要步骤包括研磨、超声和离心. 其中的研磨步骤增加了缺陷浓度, 有助于量子点的形成; 超声的目的是促进在缺陷处剥离从而得到量子点; 通过离心, 得

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51462037, 61106098) 和云南省应用基础研究重点项目 (批准号: 2012FA003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lxmscience@163.com

‡ 通信作者. E-mail: scitang@163.com

†† 通信作者. E-mail: weigu07@bit.edu.cn

到了尺寸可控、分散均匀的量子点.

## 2 实验方法

### 2.1 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的制备

本研究采用超声法制备 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 材料. 首先, 称取 0.5 g ZrS<sub>2</sub> 粉末 (纯度 ≥ 99.99%) 于研钵中, 在室温下充分研磨 2 h; 随后, 向研磨好的粉末样品中加入 50 mL 的 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, 纯度 ≥ 99.9%) 作为分散剂, 然后摇匀, 再将上述混合液置于超声仪 (210 W) 中超声, 累计超声 4 h; 再将超声后的溶液转移到离心机中进行离心, 离心机转速设置为 6000 r/min, 离心时间为 25 min; 最后, 收集上层清液. NMP 在制备量子点中的作用, 既有利于量子点的剥离生成, 又可以防止量子点团聚, 进而利于量子点溶液的长期保存.

### 2.2 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的测试与表征

我们用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, Tecnai G2 TF30 S-Twin)、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM, SeikoSPA-400)、场发射-扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, SUPRA 55VP) 和能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS, X-Max20) 研究 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的结构、形貌、元素组分和粒径大小; 使用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI Versa 探针 II)、X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, 为 XRD, Ultima IV, X 射线源: Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm)、傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Nicolet iS10) 和拉曼光谱仪 (Raman spectrometer, Raman, Renishaw-InVia) 分析 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的物相组成及成键特性; 使用

紫外-可见分光光度计 (ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-Vis, Shimadzu UV-3600) 和荧光光谱仪 (F-4600 Fluorescence Spectrophotometer Hitachi, F-4500) 表征 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光学特性.

## 3 结果与讨论

1T-ZrS<sub>2</sub> 具有多层结构, 层间距为  $d_1 = 5.83$  Å, Zr-S 键长  $l = 2.57$  Å, Zr-Zr 间距离  $d_2 = 3.66$  Å, 其晶体结构参数见表 1. 如图 1(a) 所示, 1T-ZrS<sub>2</sub> 体材料层间为弱范德瓦耳斯相互作用, 由于较弱的层间的范德瓦耳斯力, 1T-ZrS<sub>2</sub> 体材料在研磨和超声作用下首先形成 1T-ZrS<sub>2</sub> 纳米片 (图 1(b)). 然后, 超声进一步导致化学键断裂, 最终形成图 1(c) 所示的 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs. 在制备的 QDs 中, 原子有序排列, 并且具有 1T-ZrS<sub>2</sub> 的体相六方结构空间群, 所以制备的 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 具有球形形貌, 如图 2 的 TEM 所示.

图 2(a) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 薄膜的实验制备流程图. 将 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 溶液滴涂<sup>[16]</sup> 于硅 (100) 基底上, 以便进行 QDs 的结构研究和性质测试. 为了探究 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的结构和形貌, 我们做了 TEM 测试与分析. 如图 2(b) 所示, 图中暗红色圆环里的点表示 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs. 通过对量子点的尺寸分布进行分析发现, 量子点的尺寸分布符合高斯正态分布,

表 1 1T-ZrS<sub>2</sub> 的晶体结构参数

Table 1. The crystal parameters of 1T-ZrS<sub>2</sub>.

名称	PDF#00-011-0679数据
晶系	六方晶系
空间群	$P\bar{3}m1(164)$
晶格常数	$a = 3.66$ Å, $b = 3.66$ Å, $c = 5.83$ Å
角度	$\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$
波长	1.5406 nm
单个晶胞分子数 Z	1

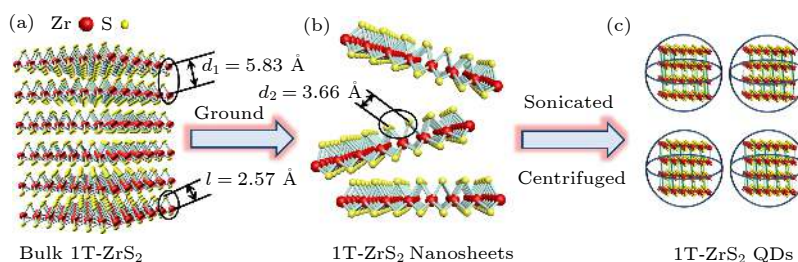


图 1 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的超声法制备机理示意图

Fig. 1. Schematic illustration of ultrasonic preparation mechanism of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs.

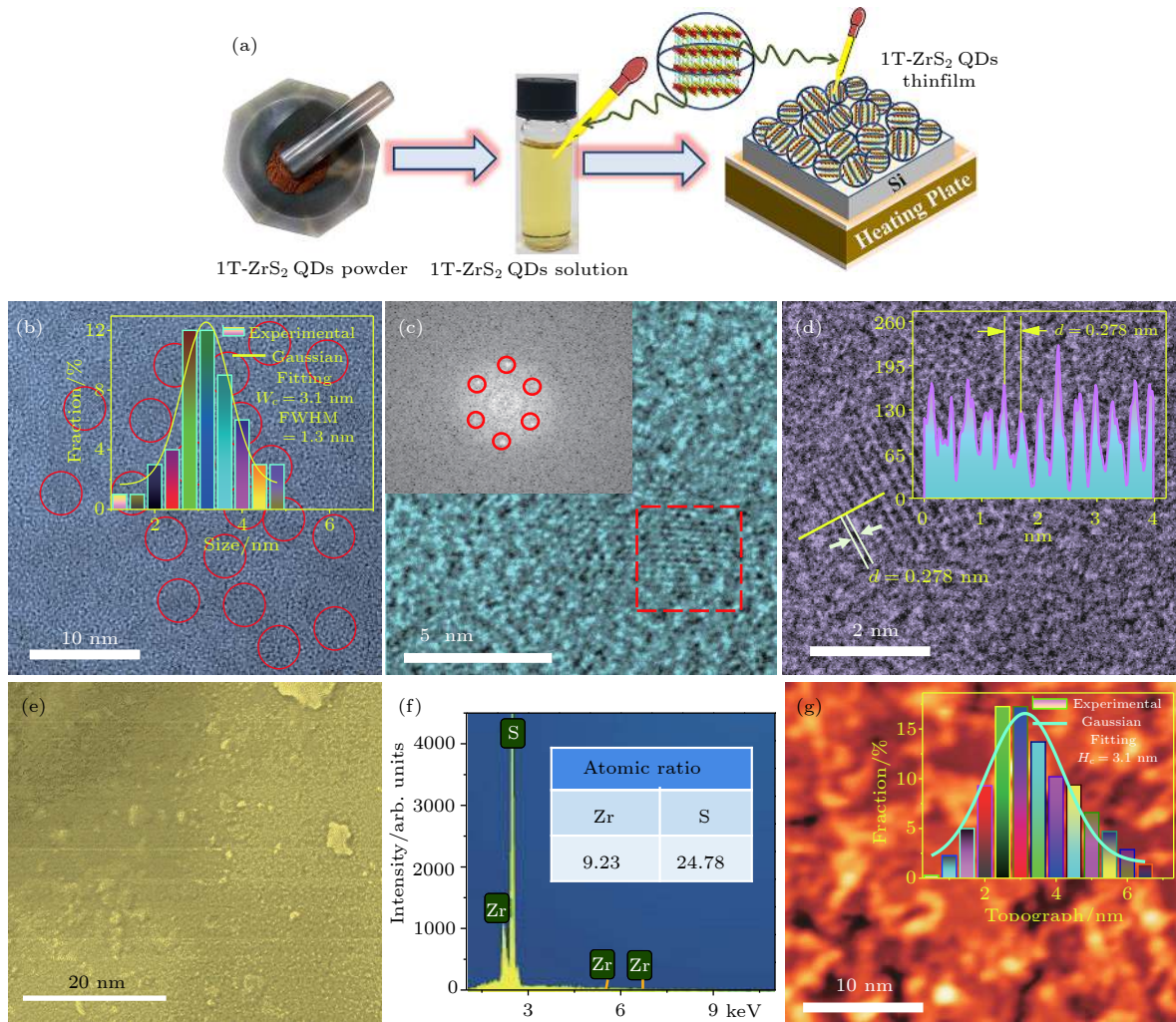


图 2 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的制备、结构、形貌及组分表征 (a) 薄膜的制备流程图; (b) TEM 图及粒径分布图; (c) HR-TEM 图 (插图为 FFT 图); (d) HR-TEM 图 (插图为 Line-Profile); (e) SEM 图; (f) EDS 能谱图; (g) AFM 图

Fig. 2. The preparation, structure, morphology, and component characterizations of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs: (a) The flow chart of thin film preparation; (b) SEM image and particle size distribution diagram; (c) HR-TEM image (inset: FFT image); (d) HR-TEM image (inset: Line-Profile); (e) SEM image; (f) EDS spectrum; (g) AFM image.

量子点的平均直径  $W_c = 3.1$  nm, 半高宽度 (full width at half maximum, FWHM) 为 1.3 nm. 上述分析表明所制备的 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的粒径直径多集中在 3 nm 左右, 具有良好的分散性. 如图 2(c) 所示, 我们采用高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM), 对 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 进行快速傅里叶变换分析 (fast Fourier transformation, FFT), 观察到六角圆形光斑, 表明 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 和 ZrS<sub>2</sub> 体晶结构相似, 同样呈现为六方型晶体结构. 此外, 通过 Profile 分析 (图 2(d) 右上角), 得到 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的晶面间距为  $d = 0.278$  nm. SEM 观察到的 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 粒径直径 (图 2(e)) 和 TEM 表征的平均粒径直径 3.1 nm 基本一致. 图 2(f) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的 EDS 能谱, 表明 Zr 元素和 S 元素的原子

百分比为 9.23%:24.78%, 约为 1:2.7, 该比值与 1T-ZrS<sub>2</sub> 理论原子比 (1:2) 略有差异, 这可能是由于 Zr 和 S 元素对 X-射线的响应灵敏度差别所致. 图 2(g) 为 AFM 表征结果, 对图中 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的高度分布进行分析, 同样证实了量子点高度也符合高斯分布, 且平均高度为  $h_c = 3.1$  nm, 与 TEM 的表征结果一致, 进一步证明 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 具有近似球形的结构形貌.

图 3(a) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> 的 XPS 全谱图, 从中可以清晰地看到 S 2p 和 Zr 3d 的 XPS 峰. Zr 3d 的 XPS 谱如图 3(b) 所示, 共有 5 种组成成分, 分别为: Zr 3d<sub>5/2</sub> (178.2 eV), Zr 3d<sub>3/2</sub> (180.1 eV), Zr 3d<sub>1/2</sub> (182.7 eV), Zr 3d<sub>5/2</sub> (亚硫) (181.2 eV) 以及 Zr 3d<sub>3/2</sub> (亚硫) (186.1 eV). 根据 XPS 峰值强度可

知,前面三种组成占主导,后两种成分相对较少.图 3(c)为 S 2p 的 XPS 图谱,共有 3 种成分,包括: S 2p<sub>3/2</sub>

(162.6 eV), S 2p<sub>1/2</sub> (164.4 eV) 和氧化硫 (168.4 eV).图 3(d) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的 XRD 图,样品表现出

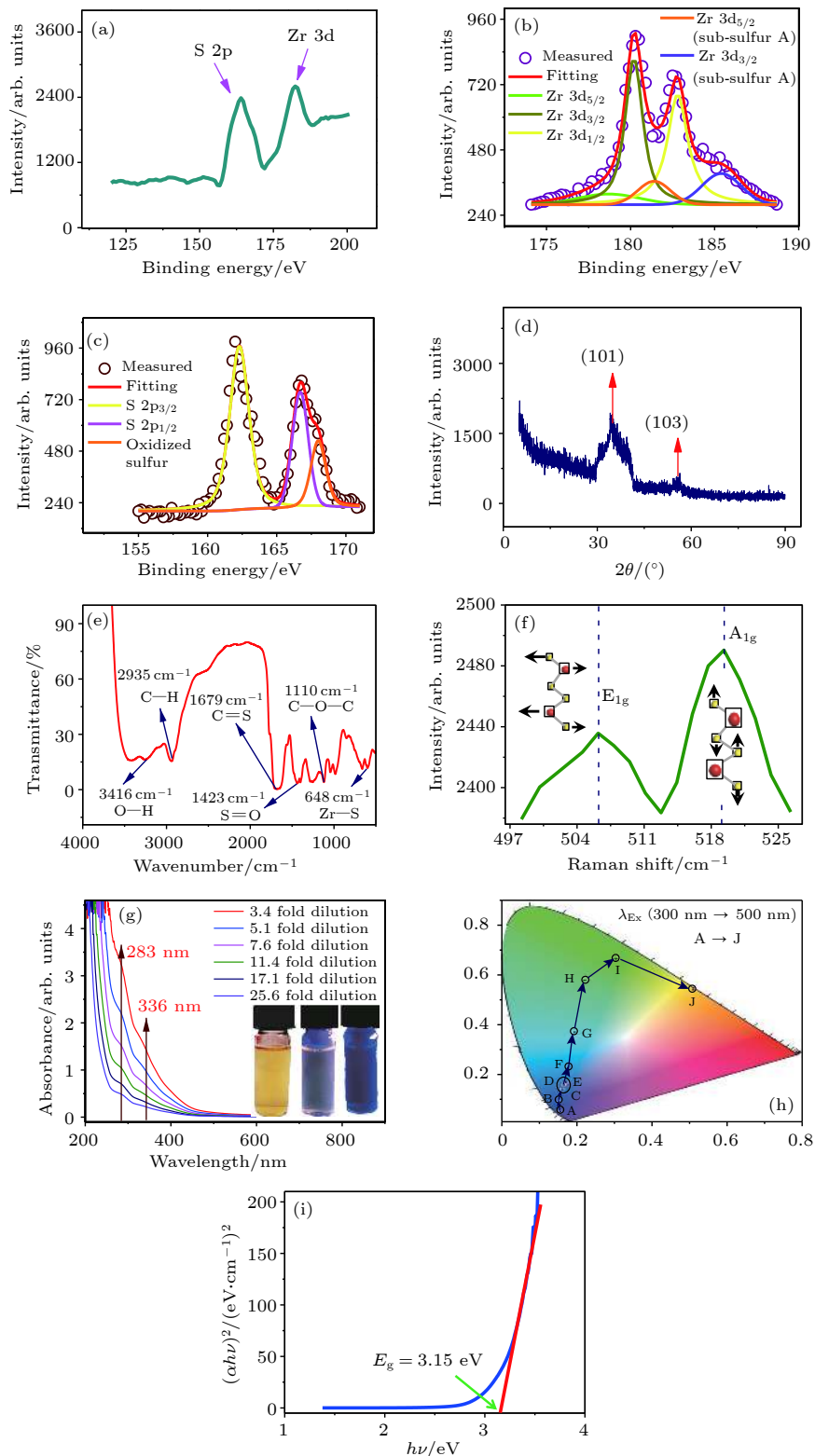


图 3 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的物相、XPS 能谱及光学性质 (a) XPS 图; (b) Zr 3d XPS 图; (c) S 2p XPS 图; (d) XRD 衍射图; (e) FTIR 图; (f) Raman 图; (g) UV-Vis 吸收光谱图 (插图为自然光和紫外灯照射下的量子点溶液图像); (h) 色坐标图; (i) Tauc 图

Fig. 3. The phase, XPS spectra and optical properties of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs: (a) Full-scan XPS spectrum; (b) Zr 3d XPS spectrum; (c) S 2p XPS spectrum; (d) XRD diffraction pattern; (e) FTIR spectrum; (f) Raman spectrum; (g) UV-Vis absorption spectra; (h) color coordinate; (i) Tauc plot.

宽而弥散的衍射峰, 这是量子点衍射峰的特征. 图中  $2\theta = 32.3^\circ$  ( $d = 0.278$  nm) 处的衍射峰为样品 (101) 晶面衍射峰, 在  $2\theta = 56.8^\circ$  ( $d = 0.167$  nm) 处存在一个较弱的衍射峰, 对应于样品 (103) 晶面衍射峰. 对于晶粒尺寸的计算, 本文采用了德拜-谢乐公式<sup>[17]</sup>:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

其中  $D$  为晶粒尺寸,  $\beta$  为实测样品衍射峰半高宽度,  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为 X 射线波长. 计算得到的晶粒尺寸为 2.9 nm, 与 TEM 表征结果基本相符.

FTIR 结果如图 3(e) 所示, 在  $648 \text{ cm}^{-1}$  处观测到 Zr-S 的伸缩振动峰. 图 3(f) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的 Raman 谱, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 有两种振动模式 E<sub>1g</sub> 和 A<sub>1g</sub>, 其中 E<sub>1g</sub> 模式 ( $507.3 \text{ cm}^{-1}$ ) 对应于平面内振动, A<sub>1g</sub> 模式 ( $520.1 \text{ cm}^{-1}$ ) 对应于平面外振动, 通过强度分析可知 A<sub>1g</sub> 模式比 E<sub>1g</sub> 模式更强. 图 3(g) 为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的 UV-Vis 吸收谱, 量子点溶液在 283 nm 和 336 nm 两处存在吸收峰. 量子点溶液具有发光特性, 如图 3(h) 所示, 在自然光 and 不同

波长的紫外光照射下, 量子点溶液表现出不同的颜色: 自然光下的样品为黄色, 在 254 nm 和 365 nm 的紫外光下, 样品分别表现为深紫色 (254 nm) 和蓝色 (365 nm), 表明样品具有多色发光特性. 为了直观地显示出不同激发波长对样品发光的调制过程, 使用三刺激值公式<sup>[18]</sup> 对色坐标进行了计算:

$$\begin{aligned} X &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Y &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Z &= k \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda, \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\varphi(\lambda)$  为色刺激函数,  $\varphi(\lambda) = T(\lambda) \cdot S(\lambda)$ ,  $T(\lambda)$  为光谱透射率,  $S(\lambda)$  为相对光谱功率分布函数;  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  分别为标准色度观察者光谱三刺激值, 反映出人眼视觉灵敏度. 同时采用 (3) 式对样品的荧光进行了色坐标求值<sup>[19]</sup>:

$$\begin{aligned} x &= X/(X + Y + Z), \\ y &= Y/(X + Y + Z), \\ z &= Z/(X + Y + Z), \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $X + Y + Z = 1$ .  $x$ ,  $y$ ,  $z$  为色坐标值, 采用归

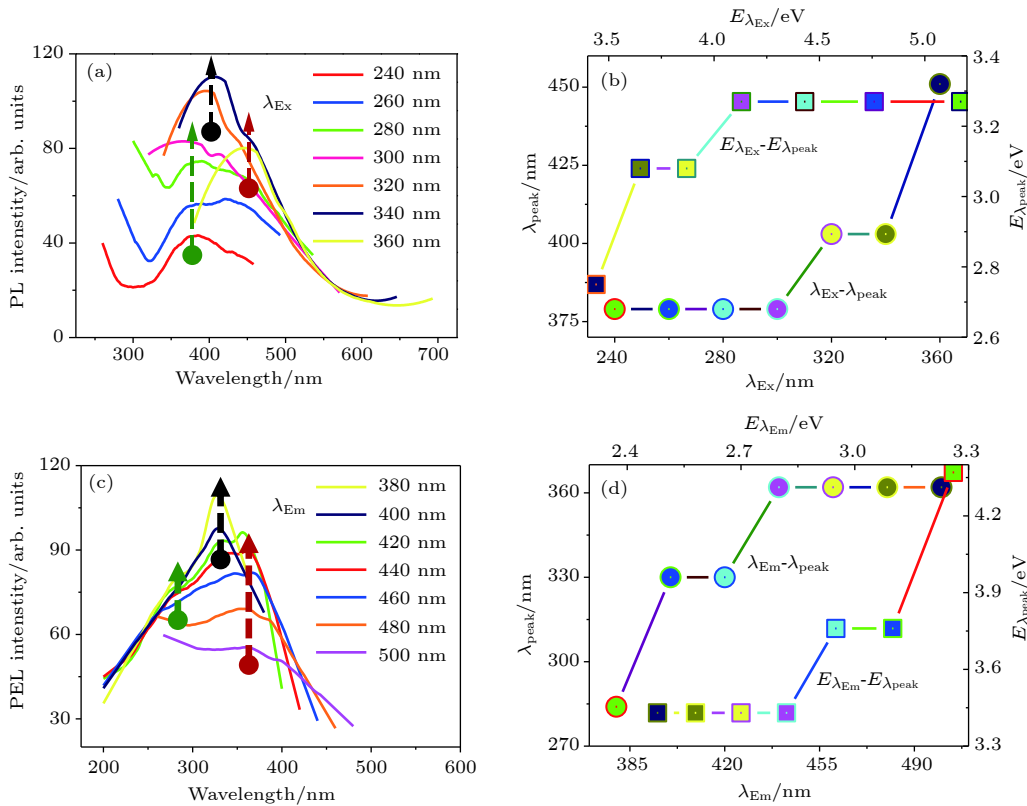


图 4 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光致发光性质 (a), (c) PL 和 PLE 图; (b), (d) PL 峰和 PLE 峰与能量的关系

Fig. 4. The photoluminescence properties of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs: (a) and (c) PL and PLE spectra; (b) and (d) the relationship between the peak and energy of PL and PLE, respectively.

一化的 PL 数据, 将计算出来的三刺激值转换成 RGB 坐标. 图 3(h) 中 A→J 表示激发光波长从 300 nm→500 nm (步长 20 nm) 的色坐标变化过程, 相应的颜色发生了如下变化: 紫色→蓝色→绿色→黄色→红色. 为了计算 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光学带隙, 采用 (4) 式<sup>[20]</sup> 对样品的吸收谱进行了 Tauc 图分析, 结果见图 3(i).

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g, \quad (4)$$

其中  $\alpha$  为吸收值,  $E_g$  为光学带隙. 计算表明, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 光学带隙为  $E_g = 3.15$  eV. 结果显示, 由于量子限域效应, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的能带隙比体材料的大.

为了研究 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的荧光特性, 我们对样品进行了深入的光致发光分析. 图 4(a) 和图 4(c) 分别为 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的 PL 和 PLE 图, 当激发光波长从 240 nm 到 360 nm 依次变化, 发射光波长从 380 nm 增加到 500 nm (步长为 20 nm). PL 和 PLE 均表现出红移现象, 分别为 PL 379 nm→408 nm→454 nm; PLE 285 nm→329 nm→364 nm, 图 4(a) 和图 4(c) 中绿色箭头到黑色箭头再到红色箭头揭示了上述变化过程. 图 4(b) 和图 4(d) 分别表示波长和能量依赖的 PL 和 PLE 峰. 激发光波长红移的峰值能量范围从 3.27 eV 到 2.75 eV, 而发射光波长红移的能量范围从 4.37 eV 到 3.43 eV. 上述结果表明, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光致发光对波长有明显的依赖性. 为了分析 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的荧光性能, 使用奎宁 (24.9% 乙醇中的  $Q_r = 0.54$ ) 作为参比, 计算了 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的荧光量子产率 ( $Q_s$ ), 计算公式为<sup>[21]</sup>

$$Q_s = Q_r \times (I_s/I_r) \times (A_r/A_s) \times (n_s/n_r)^2, \quad (5)$$

其中下标 s 表示样品, r 表示参比,  $Q$  是 PL 量子产率,  $I$  是荧光的发光峰面积,  $A$  是特定激发光波长处的吸光度,  $n$  是折射率. 计算结果显示, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的荧光量子产率高达 53.3%, 表明 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 具有优良的荧光性能.

## 4 结 论

使用超声剥离方法成功制备了光学性能优异

的 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs, 其粒径大小约 3.1 nm. 用 TEM 和 AFM 对 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的形貌和结构进行了表征, 结果显示 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 为六方型晶体结构, 并且具有分散性良好的球形形貌. 此外, 系统研究了 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光学性质, 根据 UV-Vis 测试及 Tauc 做图分析结果, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的光学带隙为 3.15 eV. 通过比较 PL 和 PLE 谱图发现, 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 的发光具有激发波长依赖性, 并具有明显的 Stokes 红移现象. 优良的荧光性能和独特的光学性质使得 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs 在光电探测、多色发光等器件中具有重要的潜在应用价值. 此外, 该制备方法同样适用于其他层状材料高品质量子点的“自上而下”制备.

## 参考文献

- [1] Huang J W, Luo L Q, Jin B, Chu S J, Peng R F 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 137801 (in Chinese) [黄静雯, 罗利琼, 金波, 楚士晋, 彭汝芳 2017 物理学报 **66** 137801]
- [2] Duan X, Wang C, Pan A, Yu R, Duan X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8859
- [3] Zhen Y X, Yang M, Zhang H, Fu G S, Wang J L, Wang S F, Wang R N 2017 *Sci. Bull.* **62** 1530
- [4] Zhao X, Wang T, Wei S, Dai X, Yang L 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 2048
- [5] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [6] Huang Z S, Zhang W X, Zhang W L, Li Y 2014 *Nano Res.* **7** 1731
- [7] Li L, Wang H, Fang X 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2586
- [8] Li S, Wang C, Qiu H 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 15503
- [9] Wen Y, Zhu Y, Zhang S 2015 *RSC Adv.* **5** 66082
- [10] Si Y, Wu H Y, Yang H M 2016 *Nanoscale Res. Lett.* **11** 495
- [11] Li L, Fang X, Zhai T 2010 *Adv. Mater.* **22** 4151
- [12] Zhang H Z, Li J T, Lü W G, Yang H F, Tang C C, Gu C Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 217301 (in Chinese) [张慧珍, 李金涛, 吕文刚, 杨海方, 唐成春, 顾长志 2017 物理学报 **66** 217301]
- [13] Zhang X, Cheng H, Zhang H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701704
- [14] Tan C, Cao X, Wu X J, He Q, Yang J, Zhang X, Sindoro M 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [15] Yang W, Zhang B, Ding N 2016 *Ultrason. Sonochem.* **30** 103
- [16] Kočišová E, Petr M, Šípová H, Kylián O, Procházka M 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 388
- [17] Esro M, Vourlias G, Somerton C, Milne W I, Adamopoulos G 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 134
- [18] Wang Z, Zhao B, Li J 2017 *Color Res. Appl.* **42** 10
- [19] Gentili P L 2014 *Dyes Pigments* **110** 235
- [20] Yu X, Prévot M S, Guijarro N 2015 *Nat. Comm.* **6** 7596
- [21] Qian F L, Li X M, Tang L B, Lai S K, Lu C Y, Lau S P 2016 *AIP Adv.* **6** 075116

# ZrS<sub>2</sub> quantum dots: Preparation, structure, and optical properties\*

Zhou Liang-Liang<sup>1)</sup> Wu Hong-Bo<sup>3)</sup> Li Xue-Ming<sup>1)†</sup> Tang Li-Bin<sup>2)‡</sup>  
Guo Wei<sup>3)††</sup> Liang Jing<sup>1)</sup>

1) (*Key Laboratory of Advanced Technique and Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China*)

2) (*Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China*)

3) (*School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

( Received 6 May 2019; revised manuscript received 11 May 2019 )

## Abstract

In recent years, transition metal chalcogenides (TMDs) have attracted extensive attention of researchers due to their unique electronic structure and excellent photoelectric properties. In this paper, hexagonal structure 1T-ZrS<sub>2</sub> quantum dots (QDs) having a monodisperse grain size of around 3.1 nm is prepared by the ultrasonic exfoliation method. The preparation includes the following steps: ZrS<sub>2</sub> powder is ground, followed by ultrasonic exfoliation in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), and 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs are collected after centrifugation. The structure, morphology and optical properties of the QDs are studied in detail. The structure, morphology, size distribution, and elemental composition of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs are studied by using X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM). The chemical bonds of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs are characterized by X-ray photoelectron microscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The TEM and AFM results show that the 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs are spherical in shape with uniform size distribution. The sizes of the 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs follow a Gaussian fitted distribution with an average diameter of  $W_C = 3.1$  nm and the FWHM is 1.3 nm. The XRD diffraction pattern of 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs show wide dispersed diffraction peaks, which is the characteristic of QDs. The diffraction peak at  $2\theta = 32.3^\circ$  ( $d = 0.278$  nm) corresponds to the (101) crystal plane, and the weak diffraction peak at  $2\theta = 56.8^\circ$  ( $d = 0.167$  nm) belongs to the (103) crystal plane. The grain size is also calculated by using the Debye-Scherrer formula, and the calculated value (2.9 nm) is consistent with the result of TEM (3.1 nm). Two Raman vibration modes ( $E_{1g}$  and  $A_{1g}$ ) are observed. The  $E_{1g}$  ( $507.3$  cm<sup>-1</sup>) and  $A_{1g}$  ( $520.1$  cm<sup>-1</sup>) modes relate to the in-plane and out-of-plane vibration respectively. The Raman intensity of the  $A_{1g}$  vibration mode is stronger than that of  $E_{1g}$ . The UV-Vis and photoluminescence (PL and PLE) characterizations exhibit that the 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs have two UV absorption peaks at 283 nm and 336 nm, respectively. The Stokes shift is ~130 nm, the fluorescence quantum yield reaches up to 53.3%. The results show that the 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs have the excellent fluorescence performance and unique optical properties, which make the 1T-ZrS<sub>2</sub> QDs an important material for developing photodetectors, multi-color luminescent devices, and other devices.

**Keywords:** transition-metal dichalcogenides, ZrS<sub>2</sub>, ultrasonic exfoliation method, quantum dots

**PACS:** 85.35.-p, 43.35.+d, 78.67.Hc, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190680

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51462037, 61106098) and the Key Project of Applied Basic Research of Yunnan Province, China (Grant No. 2012FA003).

† Corresponding author. E-mail: [lxmscience@163.com](mailto:lxmscience@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [scitang@163.com](mailto:scitang@163.com)

†† Corresponding author. E-mail: [weiguo7@bit.edu.cn](mailto:weiguo7@bit.edu.cn)