

首次实现二维量子片的普适和规模制备

徐元清^{1,2} 张勇^{1,2,†}

(1 国家纳米科学中心 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室 中国科学院纳米科学卓越创新中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

2019-07-10收到

† email: zhangyong@nanoctr.cn

DOI: 10.7693/wl20190808

2004年,石墨烯(graphene)首次从天然石墨中(微)机械剥离出来^[1],从而揭开了二维材料的神秘面纱,以及这种独特结构所带来的全新物理,它的发现者Geim和Novosolev也因此获得诺贝尔物理学奖。石墨烯的出现,使得纳米碳材料完成了维度上的全满贯(即零维富勒烯、一维碳纳米管和二维石墨烯)。随后,各种二维材料,如六方氮化硼(h-BN)、过渡金属二硫族化合物(TMDs)等等,相继从本体层状材料中机械液相剥离出来^[2-3]。通过数据库搜索,人们找到800多种结构稳定的本体层状材料,并且理论预测可以从中剥离出(单层)二维材料^[4]。如此丰富的本体层状材料无疑会加速剥离方法在二维材料制备中的应用。

二维材料自问世以来,人们一方面致力于拓展二维材料的横向尺寸,以充分发挥二维材料的结构和性能优势^[5,6];另一方面,人们也不断尝试减小二维材料的横向尺寸,以逐渐显露二维材料的边缘和量子效应^[7]。作为二维材料体系和量子体系不断发展和交叉的产物,量子片(QSs)近年来引起了广泛关注。由于其横向尺寸一般小于20 nm,因此量子片不仅具有二维材料的本征特性,而且具有量子限域和突出的边缘效应。量子片的出现,使得二维材料体系(微米片→纳米片→量子片)和量子体系(量子点→量子棒→量子片)均趋于完善。这里需要说明的是:(1)量子片概念不限于层状材料,非层状材料同样适用;(2)量子片概念同时包含几何结构和量子特性,例如,从几何结构来讲,量子片为二维量子尺度材料;从量子特性来讲,量子片同时具有面外和面内量子限域效应,而且为面外/面内各向异性。从以上概念解析不难看出,量子片的出现可能为量子物理及应用

(量子信息及调控)带来全新机遇。

目前二维(材料)量子片的制备方法纷繁芜杂,各具特色,却始终未见报道同时具有普适性和规模化的制备策略。普适和规模制备方法的缺失,一方面极大限制了二维量子片的工业化应用;另一方面使得系统深入研究二维量子片的性质陷入困境。显然,二维量子片普适和规模制备方法的建立具有重大的理论和现实意义。前面提到,由于本体层状材料结构丰富,来源广泛,因此,由本体层状材料出发直接制备二维量子片,势在必行。考虑到本体层状材料的结构特点(面内为化学键连接;面外靠范德瓦尔斯力维系),上述制备过程(本体层状材料→二维量子片)必然涉及大量化学键和范德瓦尔斯力的破坏。范德瓦尔斯力的破坏比较容易,例如,液相剥离方法可以有效破坏本体层状材料层间范德瓦尔斯力,从而制备出单层或少层(10层以下)二维材料。化学键的破坏则非常困难,例如球磨方法可以用来破坏化学键,然而其极限尺寸一般在1 μm(普通球磨)—100 nm(高能球磨)。显然,传统球磨方法对于量子尺度材料的制备无能为力。

相比于过渡金属二硫族化合物(如二硫化钼、二硫化钨等,面内断裂强度16—30 GPa),石墨和氮化硼具有更高的面内断裂强度(如单层石墨烯的面内断裂强度高达130 GPa;少层氮化硼的面内断裂强度高达70 GPa)。因此,直接由(未经任何处理的)本体层状材料出发,通过全物理(如全机械/力)过程,实现二维量子片的普适和规模制备,具有巨大的挑战性。我们深刻意识到球磨过程中力矩和压强的决定作用,对球磨方法进行了全新变革,将球磨极限推进到前所未有的水平。

例如，通过盐辅助球磨和超声辅助溶剂剥离相结合的方法，我们成功实现了过渡金属二硫族化合物本征量子片的规模制备^[8]，但是这种方法仍然具有局限性，无法用于石墨烯和氮化硼量子片的制备。

我们认真分析了二维量子片的制备机理^[8]。在此基础上，创新性地引入硅球到球磨体系，并且提出了(硅球和玛瑙球)二元协同球磨效应。

由于硅球和玛瑙球的化学组成、密度和硬度等十分相似，从而建立起一套理想的二元协同球磨体系。我们采用硅球辅助球磨与超声辅助溶剂剥离相结合的方法，首次实现了二维材料量子片的普适和规模制备^[9]。这种高度统一的方法不仅适用于过渡金属二硫族化合物，而且适用于石墨、氮化硼等等。考虑到石墨具有(已知)最高的(面内)断裂强度(单层石墨烯130 GPa，约为钢铁强度的100倍)，因此这种方法原则上适用于(而且不限于)任意本体层状材料。除了普适性，这种方法还展示了规模化制备能力。例如，石墨烯量子片(GQs)、氮化硼量子片(BNQs)、二硫化钼量子片(MoS₂ Qs)以及二硫化钨量子片(Ws₂ Qs)的单次循环制备产率分别高达35.5 wt%、33.6 wt%、30.2 wt%、28.2 wt%，比现有方法提高了1—2个数量级，为二维量子片的工业化应用奠定了坚实基础。所得二维量子片的横向尺寸小于5 nm，厚度小于1 nm(1—2层)，从而证实了量子片(几何)结构，同时反映了上述方法的极限制备能力。我们对整个制备过程进行了详细描述。如图1(a)，由本体层状材料出发，采用硅球辅助球磨和超声

辅助溶剂剥离相结合的全物理方式，可以得到高度稳定的量子片初始分散液(图1(b))。通过沉淀分离和离心分离相结合的方法，可以实现量子片的高效和快速粉体收集(图1(c))。将量子片粉体在不同溶剂中进行超声分散，可以得到量子片的再分散液，再分散浓度最高可达5 mg/mL。二维量子片的多溶剂和高浓度可逆分散为其溶液加工带来了极大便利。

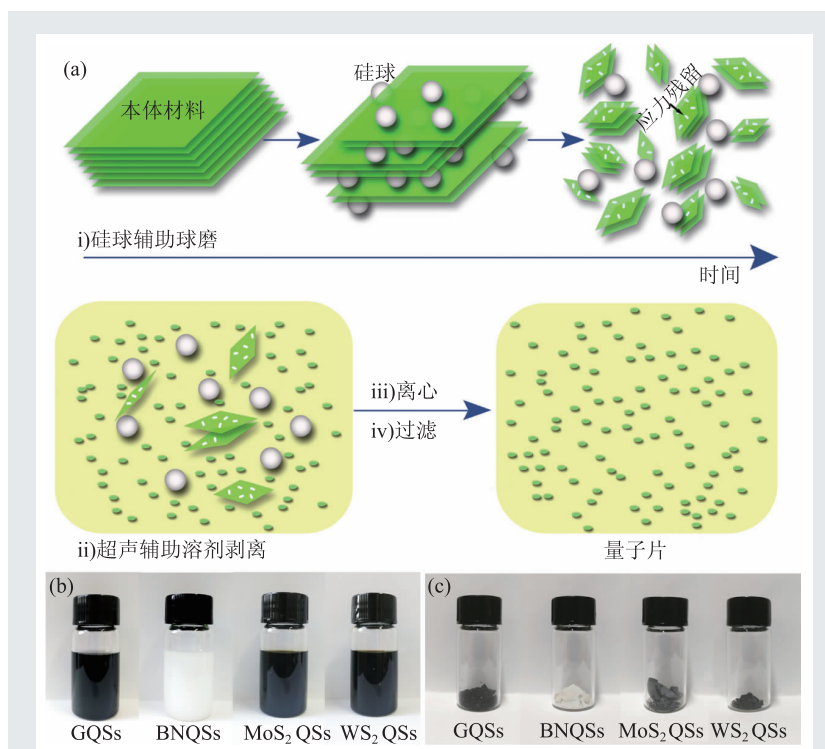


图1 二维量子片的普适和规模制备方法 (a)制备过程示意图；(b)量子片分散液照片；(c)量子片粉体照片^[9]

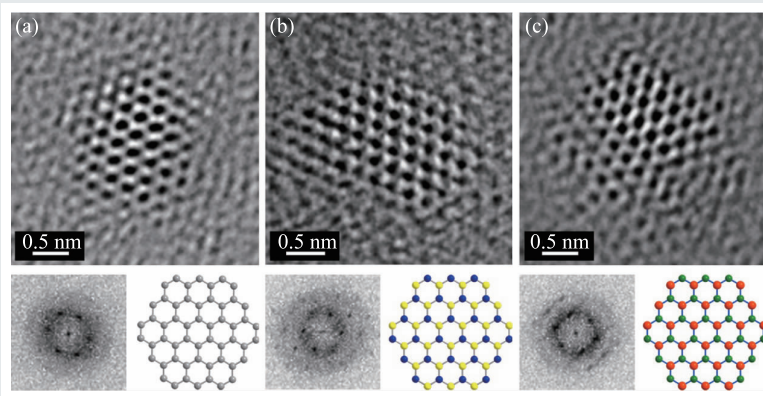


图2 单个二维量子片的高分辨透射电镜照片 (a)石墨烯量子片；(b)氮化硼量子片；(c)二硫化钼量子片。照片底部分别为快速傅里叶变换图案和结构示意图^[9]

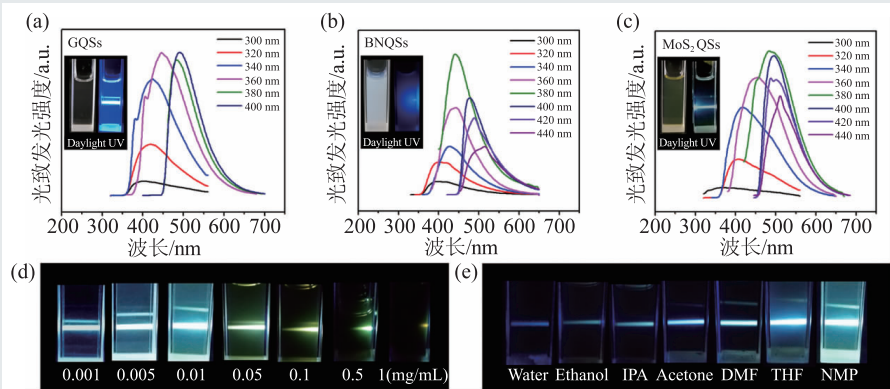


图3 量子片分散液的光致发光性能 (a—c)激发波长依赖性(插图为量子片分散液在日光灯和360 nm激光照射下的照片); (d)浓度依赖性; (e)溶剂依赖性。(d)和(e)均为二硫化钼量子片分散液在360 nm激光照射下的照片^[9]

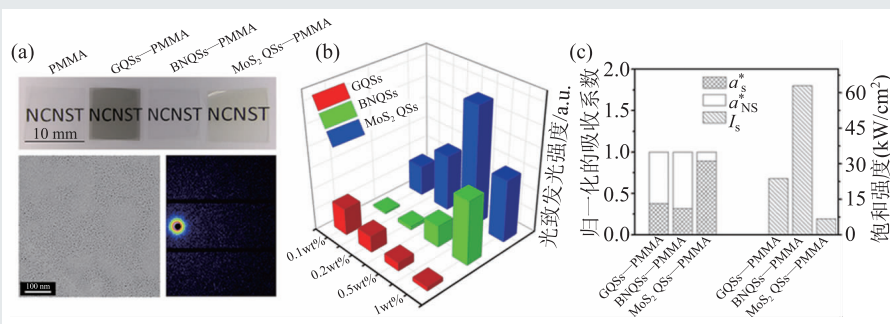


图4 量子片复合薄膜的荧光和非线性光学性能 (a)量子片—PMMA复合薄膜(0.1 wt%)照片(底部分别为(石墨烯量子片—PMMA)复合薄膜切片TEM照片和小角X射线散射图像); (b)固态荧光性能; (c)非线性饱和和吸收性能^[9]

利用双球差校正透射电子显微镜对单个量子片的微观结构进行了表征(图2),证实了二维量子片的本征特性以及单晶品质,为探索其原初性质并揭示内在机理提供了极大便利。利用各种光谱技术对本体层状材料、纳米片和量子片同时进行了表征,证实了二维量子片的量子限域和突出的边缘效应。这种边缘和量子效应普遍存在于二维量子片的溶液和薄膜分散体系中。例如,量子片分散液的光致发光行为具有显著的激发波长依赖性(图3(a))、浓度依赖性(图3(b))以及溶剂依赖性(图3(c))。值得注意的是,石墨烯量子片、氮化硼量子片以及二硫化钼量子片的荧光—浓度依赖性有所不同。石墨烯量子片分散液出现聚集诱导淬灭(ACQ)现象,而ACQ现象是有机共轭化合物中常见现象。这种(无机和有机)结构和性质的相似

无疑会架起无机和有机材料的桥梁。考虑到石墨烯量子片具有非零带隙,其光致发光可能为带隙荧光(bandgap fluorescence)机理^[10]。氮化硼量子片分散液则出现类似聚集诱导发光(AIE)现象,而AIE现象是在特定有机共轭化合物中首次发现。考虑到氮化硼量子片的结构特点,其光致发光可能为边缘诱导荧光(edge-derived fluorescence)机理^[10]。二硫化钼量子片分散液的荧光机理与石墨烯量子片相同,为带隙荧光机理。以上荧光机理分析可能涉及(本征二维量子片)全新物理,有待深入挖掘。另外,3种量子片分散液荧光(强度)的溶剂依赖性非常独特。

在质子性溶剂(水、乙醇等)中,荧光强度极弱;而在非质子性溶剂(四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮等)中,荧光强度极强。考虑到3种本征量子片均带有负电荷(水体系zeta电势均为负值),因此其与质子性和非质子性溶剂的(直接)相互作用强弱不同,从而导致在质子性溶剂中,(激发态→基态)非辐射衰减占据优势,而在非质子性溶剂中,(激发态→基态)荧光发射占据优势。

边缘和量子效应同样存在于二维量子片的复合薄膜体系中。通过简单的溶液加工方法,我们制备了一系列量子片—PMMA复合薄膜,量子片在薄膜中均具有良好的分散性(图4(a))。复合薄膜展示出了卓越的固态荧光现象(图4(b)),寿命为纳秒量级,达到实用化要求。复合薄膜的荧光—质量分数依赖性与量子片分散液相似,从而证实


了前述荧光机理。利用飞秒脉冲激光器对复合薄膜的非线性饱和吸收性能(图4(c))进行了测试,绝对调制深度高达59%,相对调制深度高达89%,与单层(单晶)石墨烯相当;饱和强度低至 sub-10 kW/cm^2 (sub-1 nJ/cm^2),比之前报道(包括单层石墨烯)降低了1—2个数量级。超高非线性光学响应以及超低功率激发的同时实现,对于新型非线性光学材料的研发具有重要的指导意义。与单层石墨烯相比,量子片—高分子复合薄膜还具有如下独特优势:(1)可溶液加工;(2)可设计柔性;(3)可调性能。复合薄膜优异的非线性饱和吸收性能有望用在锁模激光器中,势必对光子学和非线性光学的发展起到不可磨灭的作用。

该研究成果最近以内封面形式在 *Materials Horizons* 上发表^[9]。实现了二维材料量子片的普适和规模制备,使得在相同协议/标准上建设二维量子片完整数据库/图书馆成为可能,势必会加速二维材料量子片的全面和细致探索。这种普适和规

模制备方法的建立,为系统深入研究二维量子片的全新物理提供了可靠平台,同时为其工业化生产及应用铺平了道路。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306:666
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102: 10451
- [3] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G *et al.* *Science*, 2013, 340:1226419
- [4] Ashton M, Paul J, Sinnott S B *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118: 106101
- [5] Bae S, Kim H, Lee Y *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5: 574
- [6] Xu X Z, Zhang Z H, Dong J C *et al.* *Sci. Bull.*, 2017, 62: 1074
- [7] Wang X W, Sun G Z, Li N *et al.* *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45: 2239
- [8] Han C C, Zhang Y, Gao P *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17: 7767
- [9] Xu Y Q, Chen S L, Dou Z P *et al.* *Mater. Horiz.*, 2019, DOI: 10.1039/c9mh00272c
- [10] Cao L, Meziani M J, Sahu S *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46: 171



Advanced Research Systems 低温超导设备制造专家

1.5K-800K全程低温超导解决方案


低温探针台

ARS生产的低温探针台,是理想的低温测试平台。它提供稳定的变温环境(4K-800K),可在不破坏材料或器件的情况下进行可重复的电学,微波,光电,磁电,磁光等测试。

ARS可提供低温超导磁体探针台、低温电磁体探针台、低温超稳结构探针台、低温闭循环探针台及液氮/液氦探针台等多种探针台以满足客户不同应用需求。

ARS探针台根据客户需要装配直流探针臂、微波探针臂、光纤探针臂。并可选配超高真空结构,真空度优于 10^{-9} Pa,以及快速换样结构。

ARS可接受各种不同结构探针台定制。



超稳结构探针台




超导磁体探针台



低温闭循环探针台



电磁体探针台



DOWELLLAB
扫一扫关注官方微信
了解更多产品信息

天津多为莱博科技有限公司是ARS产品在中国的独家代理
网址: www.dowelllab.com 邮箱: sales@dowelllab.com
销售及服务热线: 022-26802283