

ساخت نانوصفحات تک لایه ای MS_2 ($M=Mo, W$) با استفاده از چیدمان باتری لیتیومی

محمد زیرک^۱، حسن اله داغی^۱ و علیرضا مشفق^{۲،۳}

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۲/۰۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۱۰/۱۲)

چکیده

استفاده از روش درون نفوذی شیمیایی لیتیوم فرایندی مرسوم برای تولید نانوصفحات تک لایه و تک لایه MS_2 ($M=Mo, W$) است. در این روش کنترل شرایط و پارامترهای واکنش مشکل بوده، فرایند تهیه نیز بسیار طولانی است. در این مقاله استفاده از روش درون نفوذی الکتروشیمیایی در چیدمان یک باتری لیتیومی برای رفع این نواقص پیشنهاد شده است. در روش پیشنهادی، کنترل فرایند بسیار دقیق بوده و زمان واکنشها نیز بسیار کوتاه شده است. نتایج تحلیل های میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اسپکتروسکوپی رامان به همراه طیف های جذب اپتیکی به خوبی نشان دادند که با استفاده از چیدمان باتری لیتیومی، نانوصفحات تک لایه ای MoS_2 و WS_2 با فاز کریستالی $1 T$ تهیه شده اند. ضخامت این نانوصفحات حدود 1 نانومتر (تک لایه) بوده و ابعاد عرضی آنها برای MoS_2 و WS_2 به ترتیب 15 ± 170 و 30 ± 200 نانومتر تعیین شد. با استفاده از قانون بیر-لمبرت و به کمک طیف جذب اپتیکی، غلظت محلول های نهایی حاوی نانوصفحات تک لایه ای MoS_2 و WS_2 به ترتیب 0.012 mg/mL و 0.008 mg/mL تخمین زده شد. تهیه موفقیت آمیز نانوصفحات تک لایه ای MS_2 به کمک روش درون نفوذی الکتروشیمیایی لیتیوم در چیدمان باتری لیتیومی می تواند زمینه مناسبی برای مطالعه خواص منحصر به فرد این تک لایه ها را در زمینه های کاتالیستی، اپتوالکترونیک و ... فراهم آورد.

واژه های کلیدی: درون نفوذی الکتروشیمیایی، باتری لیتیومی، نانوصفحات تک لایه، MoS_2 و WS_2

۱. مقدمه

فلزی M ($M=W, Mo$) بین دو صفحه از اتم های گوگرد قرار گرفته (S-M-S) و این سه دسته صفحه به وسیله نیروی قوی کوالانسی به یکدیگر متصل می شوند و یک تک لایه MS_2 را تشکیل می دهند. بنابراین، هر تک لایه MS_2 شامل سه صفحه اتمی است. داخل هر صفحه اتم ها آرایش لانه زنبوری (شبه گرافن [۱]) دارند. تک لایه های MS_2 از طریق نیروی ضعیف

دی سولفید مولیبدن (MoS_2) و دی سولفید تنگستن (WS_2) دو عضو معروف خانواده دی کالکوژن های فلزات واسطه (TMDs) هستند. این دو ماده در حالت طبیعی ساختاری لایه ای شبیه گرافیت دارند. در این ساختار لایه ای، یک صفحه از اتم های

۱. Transition Metal Dichalcogenides

محیط با تقارن D_{3d} ، اوربیتال‌های d غیرمقیید به اوربیتال‌های $y^2 - x^2, x^2 - y^2, dz^2$ و xy, xz, yz شکسته می‌شوند. اوربیتال $y^2 - x^2, x^2 - y^2, dz^2$ می‌تواند یک جفت الکترون به اشتراک بگذارد، در حالی که اوربیتال xy, xz, yz می‌تواند دو جفت الکترون نگه دارد. تحت تقارن D_{3h} ، اوربیتال‌های d به سه اوربیتال هیبریدی $dx^2 - y^2, xy, dz^2$ ، dxz, yz تبدیل می‌شوند. حال اگر یکی از این اوربیتال‌ها نیمه پر باشند، TMDs خواص فلزی از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال در گروه ۵، اوربیتال dz^2 نیمه پر است. بنابراین TMDs در این گروه مانند NbSe₂ خواص فلزی دارد. در مقابل اوربیتال dz^2 در گروه ۶ کاملاً پر است، لذا TMDs در این گروه نیمه رسانا هستند. فازهای ذکر شده برای TMDs گروه ۵ و ۶، فازهای پایدار آنها هستند [۱۴]. برای MoS₂ و WS₂ ساختار بلوری ۱T خاصیت فلزگونه و ساختار 2H خاصیت نیمه‌رسانایی دارد. در ساختار 1T-MS₂ در هر سلول واحد یک اتم M به صورت هشت وجهی توسط ۶ اتم گوگرد احاطه شده‌اند و در هر سلول واحد یک مولکول S-M-S قرار می‌گیرد. در حالی که در ساختار 2H-MS₂ هر اتم M به صورت سه گوش منشوری توسط ۶ اتم گوگرد احاطه شده و در هر سلول واحد، دو واحد S-M-S وجود دارد. اما در حالت تک‌لایه، ساختار 2H به 1H تبدیل می‌شود، یعنی در هر سلول واحد یک مولکول S-M-S قرار می‌گیرد [۲]. نحوه چینش اتم‌ها در دو ساختار T و H در مقالات اخیرمان نمایش داده شده است [۲ و ۱۵].

بر اساس بررسی‌های محققین، خاصیت کاتالیستی ساختار فلزی 1T بسیار بیشتر از فاز نیمه‌رسانای H است [۱۶ و ۱۷]. فاز 1T در طبیعت یافت نمی‌شود. MoS₂ به صورت مولیبدنیت و WS₂ به صورت تنگستنیت وجود دارد که هر دو ساختار 2H دارند. بنابراین محققان به دنبال راهی هستند که بتوانند از مواد طبیعی 2H-MS₂ به ساختار دوبعدی با فاز فلز گونه 1T-MS₂ برسند [۱۷ و ۱۸].

هر چقدر ضخامت نانوصفحات کمتر باشد، نسبت اتم‌های لایه‌ای به کل اتم‌ها بیشتر شده و در نتیجه فعالیت کاتالیستی آنها

واندروالسی روی یکدیگر قرار می‌گیرند و توده آن ماده را تشکیل می‌دهند [۲ و ۳]. با غلبه بر نیروی ضعیف بین لایه‌ای می‌توان تک لایه این مواد را از توده آنها به روش‌های مختلف استخراج کرده و یک کریستال دوبعدی از آنها تهیه کرد. همان گونه که کریستال دوبعدی گرافن خواص شگفت‌انگیز و بسیار متفاوتی از توده خود (گرافیت) دارد [۱، ۴ و ۵]، کریستال‌های دوبعدی MS₂ نیز خواص بسیار متفاوتی نسبت به توده خود دارند. ظهور و بروز این خواص متفاوت و شگرف باعث شده است که در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی به این خانواده از مواد برای کاربرد در حوزه های اپتیک، باتری‌های لیتیومی، کاتالیست‌ها و الکتروکاتالیست‌ها و ... معطوف شود [۲، ۳، ۶ و ۷]. به عنوان مثال، MoS₂ و WS₂ در حالت توده‌ای یک نیمه هادی با گاف غیرمستقیم در حدود ۱٫۲ eV هستند. به دلیل اندازه گاف مناسب توجه زیادی به آنها در حوزه وسایل فتوولتایی و کاربردهای فتوکاتالیستی شده است. وقتی ضخامت کریستال MoS₂ و WS₂ به زیر ۱۰۰ nm کاهش می‌یابد، به دلیل بروز اثر محدودیت کوانتومی اندازه گاف این مواد افزایش می‌یابد و هنگامی که ضخامت آنها به اندازه یک تک‌لایه کاهش یابد به یک نیمه هادی با گاف مستقیم تبدیل شده و اندازه گاف آنها به حدود ۲ eV افزایش پیدا می‌کند [۲، ۸ و ۹].

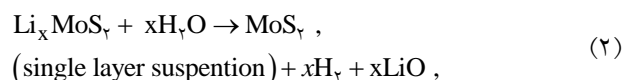
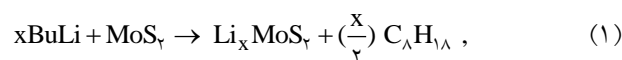
بر اساس مشاهدات و اندازه‌گیری‌های تجربی، لایه‌های نانوصفحات دوبعدی MS₂ از نظر کاتالیستی بسیار فعال‌اند [۱۰ و ۱۱]. بنابراین امیدهای زیاد وجود دارد که این نانوصفحات با خاصیت کاتالیستی بالا بتوانند جایگزین ماده گران قیمت پلاتین به ویژه برای تولید هیدروژن از آب به روش کاتالیستی و الکتروکاتالیستی شوند [۱۲ و ۱۳]. میزان فعالیت کاتالیستی نانوصفحات MS₂ به مورفولوژی و ساختار کریستالی آنها بستگی دارد. تک لایه‌های TMDs دو نوع ساختار کریستالی دارند: سه گوش منشوری و هشت وجهی. فاز سه گوش منشوری به گروه D_{3h} تعلق دارد (که فاز H نیز نامیده می‌شود) و برای TMDs گروه‌های ۵ و ۶ فاز پایدار است. در مقابل، ساختار هشت وجهی (که فاز 1T نیز نامیده می‌شود) در دیگر TMDs فاز پایدار است و تقارن D_{3d} برای فلز مرکزی دارد. در

M ۱٫۶ باشد [۲۶ و ۲۷]، که این غلظت بالا، مقدار ماده مصرفی و هزینه فرایند را به شدت افزایش می‌دهد. اعمال دمای ۱۰۰°C به مدت چندین روز نیز از دیگر معایب اقتصادی فرایند تولید در این روش است.

در پژوهش حاضر، اصلاحاتی برای روش درون نفوذی لیتیوم پیشنهاد شده است تا مقدار ماده مصرفی و همچنین زمان فرایند به مقدار قابل توجهی کاهش یابد. بدین منظور ابتدا پودر توده MS_۲ بر روی بستر رسانا به صورت الکتروکود لایه نشانی شد تا بتوان با اعمال میدان الکتریکی فرایند نفوذ یون‌های لیتیوم را تسریع و همچنین کنترل کرد. بنابراین فرایند درون نفوذی لیتیوم به صورت الکتروشیمیایی انجام گرفت. برای کاهش مصرف الکتروولت باید تا حد ممکن فاصله میان الکترودها و حجم محفظه دستگاه را کم کرد. این کار با قرار دادن یک جدا کننده متخلخل بین الکترودها که از تماس الکتریکی آنها جلوگیری کرده اما مانع عبور الکتروولت نشود، امکان‌پذیر است. برای حذف نیاز به جریان مستمر گاز آرگون، باید چیدمان مورد استفاده به طور کامل آب‌بندی شود. تمام این شرایط در چیدمان باتری‌های لیتیومی سکه‌ای فراهم می‌شود. لذا در این تحقیق، با استفاده از ساختمان یک باتری لیتیومی، فرایند درون نفوذی لیتیوم به روش الکتروشیمیایی روی الکترودهای MS_۲ انجام گرفت. با این روش، مصرف الکتروولت بسیار کاهش پیدا کرد (حدود دو قطره برای هر باتری) و همچنین کل فرایند در حدود ۴ ساعت به پایان رسید، که در نهایت منجر به تولید نانوصفحات تک‌لایه‌ای MS_۲ شد. از مهم‌ترین مزیت‌های این روش کنترل دقیق میزان نفوذ یون لیتیوم از طریق دنبال کردن و بررسی نمودارهای الکتروشیمیایی باتری لیتیومی است، که جزئیات آن در این پژوهش بررسی خواهد شد. نانوصفحات تک‌لایه‌ای MS_۲ تهیه شده به این روش می‌توانند برای کاربردهای کاتالیستی بسیار سودمند باشند. در جدول ۱ روش‌های متداول شیمیایی برای ساخت نانوصفحات دو بعدی تک‌لایه MS_۲ با روش استفاده شده در این پژوهش مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند. مروری بسیار جامع و کامل بر انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی ساخت نانوصفحات دو

افزایش می‌یابد [۱۶ و ۱۹]. بنابراین بیشترین فعالیت کاتالیستی هنگامی به دست می‌آید که ضخامت نانوصفحات به اندازه یک تک‌لایه شود. لذا برای داشتن کاتالیستی با فعالیت بالا که بتواند جایگزین پلاتین شود باید روشی پیدا کرد که در مقیاس وسیع و ارزان اولاً بتواند فاز ۲H را به فاز ۱T تبدیل کند و ثانياً تا حد ممکن، ضخامت نانوصفحات به دست آمده پایین باشد، که مطلوب‌ترین حالت، سنتز تک‌لایه از این مواد است.

روش‌های گوناگونی برای تهیه و استخراج تک‌لایه MS_۲ از توده آن گزارش شده است. این روش‌ها شامل لایه نشانی به وسیله تبخیر شیمیایی^۱ (CVD) [۲۰]، رویه سابی مکانیکی [۲۱]، درون نفوذی یون لیتیوم [۲۲] هستند که به طور رایج از آنها استفاده می‌شوند. در میان روش‌های مذکور، مرسوم‌ترین روشی که منجر به تورق توده MS_۲ و تهیه تک‌لایه آن با فاز ۱T می‌شود، روش درون نفوذی یون لیتیوم است. در این روش، توده MS_۲ در در محلول بوتیل لیتیوم (حل شده در هگزان) غوطه ور شده و دمای ۱۰۰°C به مدت چندین روز به سیستم اعمال می‌شود. تحت این شرایط، یون‌های لیتیوم بین لایه‌های MS_۲ نفوذ می‌کنند و باعث تشکیل Li_xMS_۲ می‌شود. سپس این ترکیب در معرض مولکول‌های آب قرار می‌گیرد. واکنش اتم‌های لیتیوم با مولکول‌های آب باعث تولید گاز هیدروژن می‌شود، خروج گاز هیدروژن باعث جدا شدن لایه‌های MS_۲ از یکدیگر شده و منجر به تولید تک‌لایه‌های آنها می‌شود. ثابت شده است که نفوذ یون لیتیوم میان لایه‌های MS_۲ باعث تغییر فاز آنها از ۲H به ۱T می‌شود [۲۳]. واکنش‌های ذکر شده در این روش به صورت زیر رخ می‌دهند [۲۴ و ۲۵]



تمام مراحل نفوذ یون لیتیوم باید در محیط عاری از رطوبت و اکسیژن انجام شود که معمولاً فرایند تحت عبور مستمر گاز آرگون صورت می‌گیرد. همچنین در این روش برای به دست آوردن نتیجه مطلوب، غلظت محلول بوتیل لیتیوم باید بیشتر از

۱. Chemical Vapor Deposition

جدول ۱. بررسی مزایا و معایب روش‌های متداول شیمیایی برای تهیه نانوصفحات دوبعدی تک لایه MS_۲.

نام روش	مزایا	معایب	مرجع
تورق فاز مایع ^۱	مقرون به صرفه بودن، تجهیزات ساده، ایمن بودن	زمان بسیار طولانی (چندین روز)، بازدهی بسیار پایین در تولید نانوصفحات تک لایه	[۳ و ۲]
درون نفوذی شیمیایی لیتیوم	تولید نانوصفحات تک لایه	زمان طولانی (۴۸ ساعت)، دمای کار بالا (۱۰۰°C)، سخت بودن کنترل فرایند، بازدهی پایین	[۲]
درون نفوذی سولوترمال لیتیوم	تولید نانوصفحات تک لایه، بازدهی قابل قبول، زمان کوتاه	عدم کنترل دقیق میزان درون نفوذی، خطرناک بودن روش	[۱۵]
درون نفوذی الکتروشیمیایی لیتیوم به کمک چیدمان باتری لیتیومی	مصرف بسیار کم ماده اولیه، کنترل پذیری و دقت بالا، ایمن بودن، زمان کوتاه، دمای کار پایین (دمای اتاق)	عدم توانایی برای تولید انبوه	پژوهش حاضر

بعدی MS_۲ در مقاله اخیرمان به چاپ رسیده است [۲].

۲. بخش تجربی

۲.۱. مواد

برای انجام این تحقیق، از پودر اولیه تجاری WS_۲ و MoS_۲ (شرکت علاءالدین، چین)، اتیلن کربنات (EC)، دی‌متیل کربنات (DMC) و نمک LiPF_۶ (مرک)، ورقه نازک متخلخل از جنس پلیمر PP، چسباننده PVDF^۲ و حلال NMP^۳ (مرک)، کربن بلک (Cb) (مرک) و سورفکتانت (SDBS) استفاده شد. برای مطالعه و تعیین ضخامت نانوصفحات به دست آمده، از زیرلایه میکا با خلوص بالا، استفاده شد.

۲.۲. روش کار

در یک باتری لیتیومی، از برگه لیتیوم به عنوان آنود، از مخلوط دو حلال اتیلن کربنات (EC) و دی‌متیل کربنات (DMC) با حجم مساوی به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود که نمک LiPF_۶ با غلظت ۱ M در آن حل می‌شود. سپس از یک میزبان یون‌های لیتیوم به عنوان کاتد استفاده می‌شود، که این میزبان باید روی زیرلایه رسانا نشانده شده باشد. الکترودها در چیدمان

۱. Liquid exfoliation

۲. Poly(vinylidene fluoride) binder

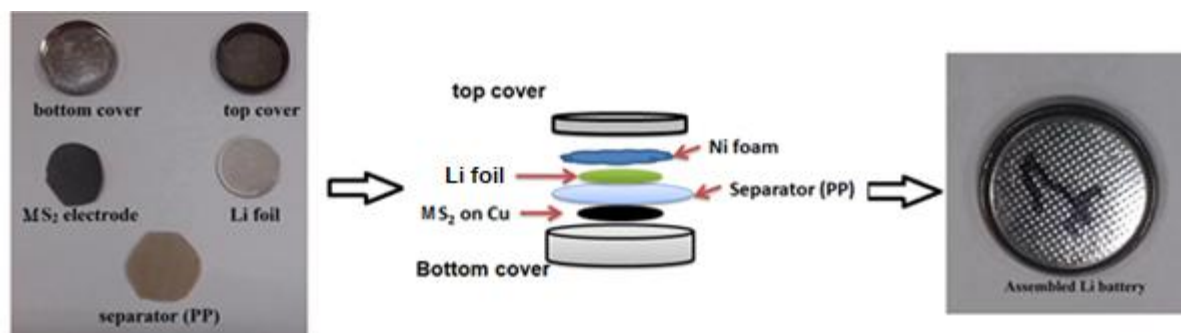
۳. N-Methylpyrrolidone

یک باتری لیتیومی به وسیله یک جداکننده میکرو-متخلخل پلیمری از هم جدا می‌شوند. مرسوم‌ترین جدا کننده مورد استفاده، پلیمر PP است.

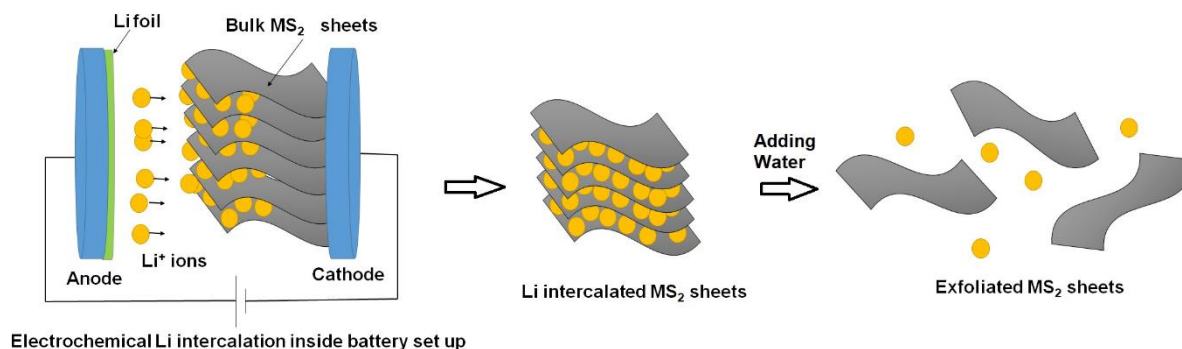
به منظور درون نفوذی لیتیوم، این میزبان همان توده MS_۲ است که معمولاً بر روی زیرلایه مس نشانده می‌شود. برای تهیه الکتروده MS_۲/Cu، ابتدا چسباننده PVDF در حلال NMP حل شد تا یک چسب غلیظ تهیه شود. پودر توده MS_۲ به همراه ماده رسانای کربن بلک (Cb) در هاون سنگی به خوبی ساییده شده تا ذرات بزرگ خرد شده و یک پودر یکدست تهیه شود. از چسب تهیه شده چندین قطره به پودر ساییده شده اضافه شد تا یک خمیر همگن به دست آید. در خمیر به دست آمده نسبت جرمی اجزای آن MS_۲:PVDF:Cb برابر ۱۰:۱۰:۸۰ انتخاب شد. خمیر به دست آمده به روش دکتربلید^۴ روی زیرلایه مس به صورت یکنواخت لایه نشانی شد. لایه‌های MS_۲/Cu داخل کوره خلاء (فشار ۲۰ Torr) قرار گرفته و در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴h حرارت داده شدند تا حلال NMP کاملاً از لایه‌ها حذف شود.

برای ساخت باتری لیتیومی (به منظور درون نفوذی الکتروشیمیایی MS_۲)، ابتدا الکتروده MS_۲/Cu روی قاب پایینی باتری قرار گرفت؛ سپس جداکننده PP روی آن قرار داده شد.

۴. Doctor Blade



(الف)



(ب)

شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) اجزای باتری لیتیومی مورد استفاده به منظور درون نفوذی الکتروشیمیایی لیتیوم (شکل سمت چپ)، موقعیت نسبی و نحوه چینش اجزا (شکل میانی) و باتری نهایی تهیه شده با الکتروود MS_2/Cu (شکل سمت راست). (ب) مراحل و فرایندهای درون نفوذی لیتیوم داخل چیدمان باتری (شکل سمت چپ)، صفحات درون نفوذی شده پس از خروج از باتری (شکل میانی) و صفحات متورق شده دو بعدی نهایی (شکل سمت راست).

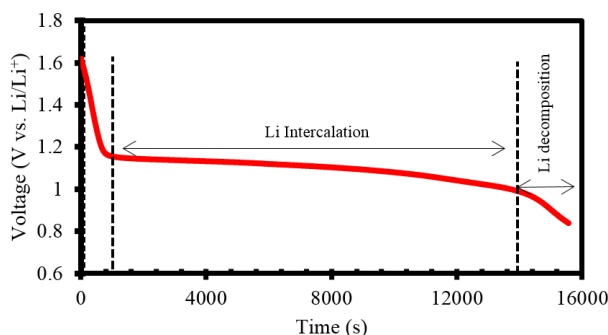
شد، تا از روی آن برگه لیتیوم و بعد یک فوم نیکل گذاشته شد. سپس حدود دو قطره از الکتروولیت بر روی مجموعه الکترودها و جداکننده ریخته شد به گونه‌ای که تمام مجموعه داخل الکتروولیت غوطه‌ور شد. در انتها قاب بالایی باتری گذاشته شده و تحت فشار بالا (۱۰ atm) تمام اجزای باتری به یکدیگر محکم بسته شدند، به گونه‌ای که قاب‌های پایینی و بالایی که به ترتیب به آند و کاتد متصلند با هم اتصال نداشته باشند. تمام مراحل تهیه باتری و چیدن اجزای آن داخل جعبه ایزوله انجام شد و بعد از تهیه، باتری از جعبه ایزوله خارج شد. تصاویر اجزای باتری لیتیومی و نحوه چینش آنها به همراه باتری تهیه شده، در شکل ۱. الف نشان داده شده است.

برای اعمال میدان الکتریکی بین الکترودها، از مد جریان ثابت دشارژ استفاده شد و جریان ۵۰ میکروآمپر اعمال شد و از طریق دستگاه اتولب نمودار تغییرات ولتاژ برحسب زمان دنبال

شد، تا از روی آن بتوان میزان بهینه نفوذ لیتیوم را تعیین کرد. بعد از اتمام فرایند دشارژ، باتری سریعاً به درون جعبه ایزوله منتقل شده و اجزای آن از هم جدا شدند. الکتروود درون نفوذی شده MS_2/Cu به داخل یک ظرف درب دار منتقل شده، درب ظرف محکم بسته شده و از جعبه ایزوله خارج شد. سپس درب آن باز شده و سریعاً آب داخل ظرف ریخته شده و تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. به دلیل واکنش لایه MS_2 با آب، حباب‌هایی که با چشم دیده می‌شدند، از داخل محلول خارج شدند و محلولی تیره رنگ ظاهر شد. فرایندهای رخ داده به صورت طرح وار در شکل ۱. ب نمایش داده شده است. بعد از یک ساعت در حضور امواج فراصوت، محلول به مدت ۲۴ ساعت در شرایط اتاق نگهداری شد و پس از آن دو سوم بالایی محلول تهیه شده با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۴۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت، دو سوم محلول سانتریفیوژ شده به

بر روی آن برگه لیتیوم و بعد یک فوم نیکل گذاشته شد. سپس حدود دو قطره از الکتروولیت بر روی مجموعه الکترودها و جداکننده ریخته شد به گونه‌ای که تمام مجموعه داخل الکتروولیت غوطه‌ور شد. در انتها قاب بالایی باتری گذاشته شده و تحت فشار بالا (۱۰ atm) تمام اجزای باتری به یکدیگر محکم بسته شدند، به گونه‌ای که قاب‌های پایینی و بالایی که به ترتیب به آند و کاتد متصلند با هم اتصال نداشته باشند. تمام مراحل تهیه باتری و چیدن اجزای آن داخل جعبه ایزوله انجام شد و بعد از تهیه، باتری از جعبه ایزوله خارج شد. تصاویر اجزای باتری لیتیومی و نحوه چینش آنها به همراه باتری تهیه شده، در شکل ۱. الف نشان داده شده است.

برای اعمال میدان الکتریکی بین الکترودها، از مد جریان ثابت دشارژ استفاده شد و جریان ۵۰ میکروآمپر اعمال شد و از طریق دستگاه اتولب نمودار تغییرات ولتاژ برحسب زمان دنبال



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار دشارژ باتری لیتیومی شامل الکترودی WS₂/Cu.

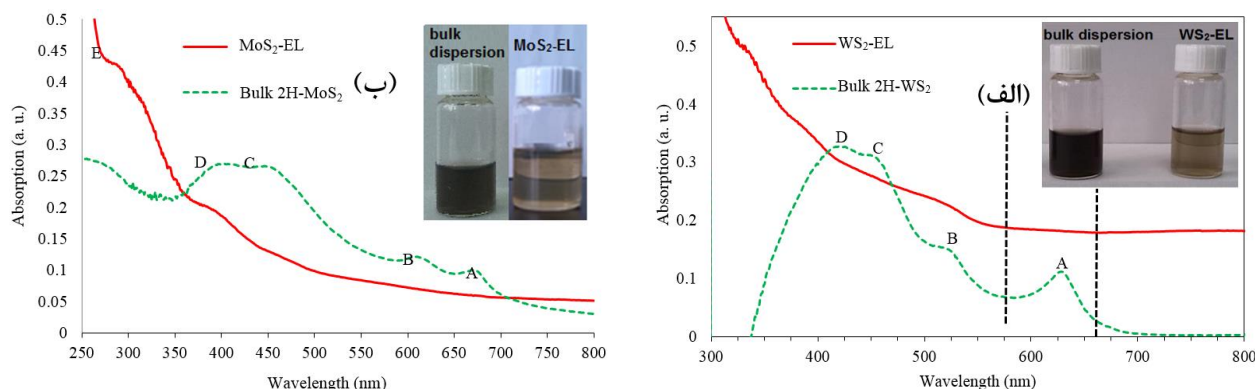
۳. نتایج و بحث

نمودار نوعی دشارژ باتری ساخته شده (شامل الکترودی WS₂/Cu) در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمودار، با نمودارهای نوعی به دست آمده به روش درون نفوذی الکتروشیمیایی گزارش شده برای الکترودهای WS₂ و MoS₂ کاملاً منطبق است [۱۳، ۲۸ و ۲۹]. همان گونه که مشاهده می شود اختلاف پتانسیل بین دو الکترودی در محدوده ۱٫۱ V با گذر زمان (که متناسب با مقدار x در ترکیب Li_xWS₂ است) تقریباً ثابت می ماند. این محدوده نشان دهنده نفوذ یون های لیتیوم بین لایه های WS₂ است. پس از آن که نفوذ این یون ها بین لایه ها به طور کامل انجام شد، اختلاف پتانسیل بین دو الکترودی کاهش می یابد. با مشاهده این افت، باید فرایند درون-نفوذی متوقف شود. اگر قبل از آن فرایند متوقف شود، لیتیوم به اندازه کافی نفوذ نکرده و تورق لایه ها به طور کامل انجام نمی شود. در نتیجه به جای نانوصفحات تک لایه، بیشتر نانوصفحات چندلایه به دست می آید. اگر بعد از ناحیه مشخص شده، فرایند ادامه پیدا کند، نفوذ بیش از حد یون لیتیوم باعث تجزیه WS₂ و تولید Li₂S می شود [۲۹]. زمان رسیدن به این نقطه تعیین کننده، وابسته به ضخامت لایه در الکترودی WS₂/Cu و همچنین جریان اعمالی به سیستم است. با توجه به نمودار به دست آمده، باتری بعد از ۱۵۰۰۰ ثانیه (تقریباً ۴ ساعت) از دستگاه اتولب جدا شد. مشابه همین نمودار برای باتری لیتیومی که با الکترودی MoS₂/Cu ساخته شده بود نیز به دست آمد. با این تفاوت که با اعمال فرایند دشارژ، باتری بعد از سه ساعت و نیم از دستگاه جدا شد. اولین و ساده ترین تحلیل برای

عنوان محصول نهایی انتخاب شد. تعلیق WS₂ و MoS₂ که با این روش به دست آمدند به ترتیب WS₂-EL و MoS₂-EL نامگذاری شدند.

۳.۲. مشخصه یابی

تعیین و شناسایی فاز و مدهای غالب نمونه های سنتز شده با استفاده از اسپکتروسکوپی Raman (Invia Renishaw) انجام گرفت. در تحلیل های رامان، از لیزر محرک با طول موج ۵۱۴٫۵ nm استفاده شد و تمامی طیف های به دست آمده بر اساس قله رامان سیلیکون واقع در عدد موج ۵۲۰ cm⁻¹ مدرج شدند. لازم به ذکر است که برای تهیه طیف رامان، مقداری از محلول نانوصفحات MS₂ روی زیرلایه سیلیکون چکانده و در دمای ۷۰°C خشک شدند. سپس از این نمونه های خشک شده، برای تهیه طیف رامان استفاده شد. از اسپکتروفوتومتر PGENERAL T6 به منظور اندازه گیری و مطالعه طیف جذب اپتیکی نمونه ها استفاده شد. ساختار ریز نانوصفحات به دست آمده به کمک تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (Tecnai-G2-F30, USA) بررسی شد. بررسی ضخامت و ابعاد نانوصفحات به دست آمده، با به کارگیری دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM (Agilent SPM 5500, USA) در مد غیرتماسی انجام گرفت. برای تعیین تعداد لایه های نانوصفحات دوبعدی مانند گرافن و MoS₂ و ... به کمک تحلیل AFM، نیاز است که این نانوصفحات با غلظت کم روی زیرلایه های بسیار هموار (در مقیاس اتمی) مانند سیلیکون و میکا لایه نشانی شوند. به همین منظور از محلول MS₂ بسیار رقیق شده، جهت تحلیل AFM استفاده شد.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف جذب اپتیکی نانوصفحات سنتز شده: (الف) نمونه WS_2 -EL و (ب) نمونه MoS_2 -EL. طیف جذب اپتیکی استاندارد توده $2H-WS_2$ و $2H-MoS_2$ مربوط به هر نمودار نیز برای مقایسه رسم شده است. در گوشه هر نمودار، تصویر نمونه‌های سنتز شده و سوسپانسیون ماده توده قبل از سنتز مربوط به هر ماده نشان داده شده است.

و D به ترتیب مربوط به گذار الکترون‌ها از نوار پرشده dz^2 به نوارهای خالی x^2-y^2 ، dxy و yz هستند [۹ و ۳۲]. هنگامی که گذار فاز از $2H$ به $1T$ اتفاق می‌افتد، قله‌های جذب اکسایتونی A و B از طیف جذب اپتیکی حذف می‌شوند. عدم وجود این قله‌ها برای نمونه MoS_2 -EL نشان می‌دهد محلول نهایی شامل نانوصفحات MoS_2 با فاز $1T$ است.

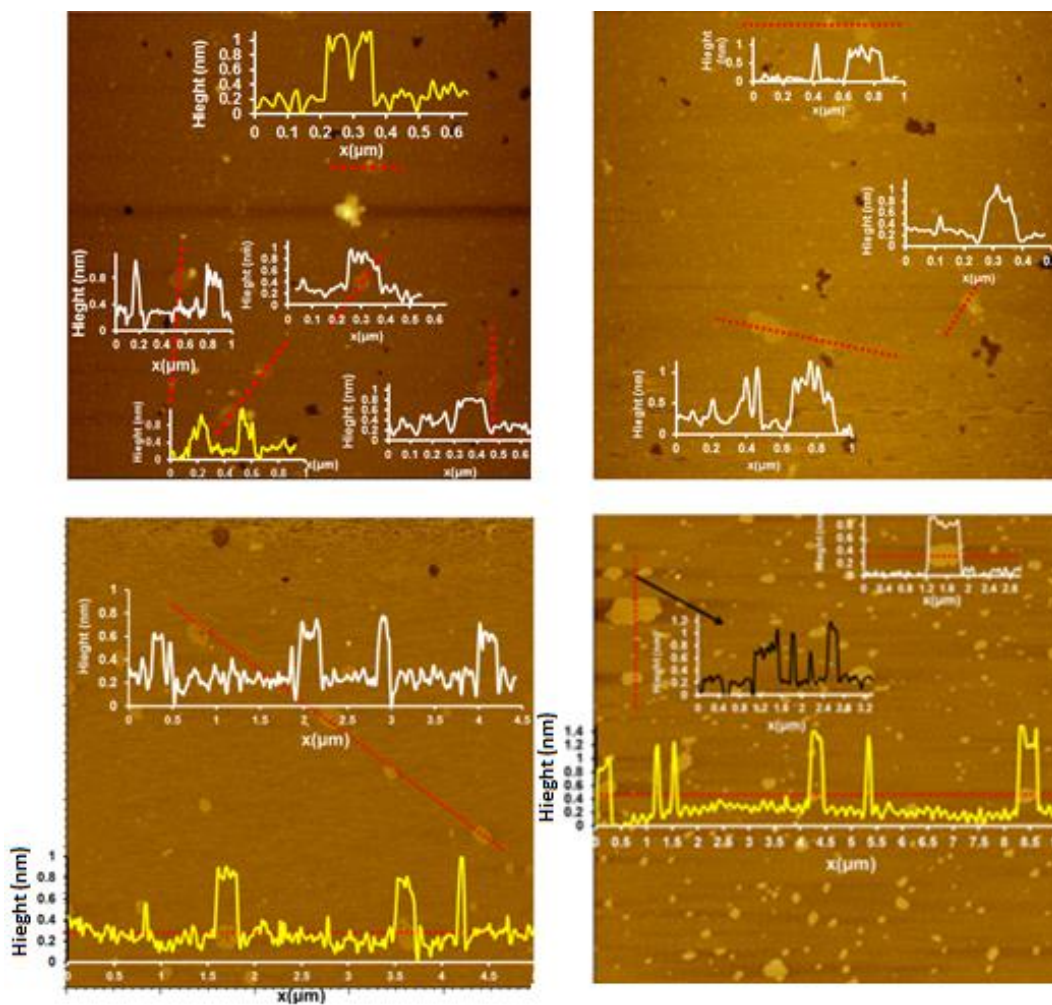
غلظت نهایی محلول‌های به دست آمده با استفاده از قانون بیر-لمبرت^۱ محاسبه شد. در این قانون $A=\alpha c l$ که در اینجا A میزان جذب نمونه، l ضخامت نمونه به هنگام عبور نور و α ضریب جذب نمونه است. برای نانوصفحات MoS_2 و WS_2 به ترتیب برابر 3400 و $2756 \text{ mg} \cdot (\text{mL})^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ گزارش شده است [۳]. با دانستن α و $l=0.01 \text{ m}$ و قرار دادن A از روی طیف جذب در قله C، غلظت نمونه WS_2 -EL حدود 0.008 mg/mL و غلظت نمونه MoS_2 -EL حدود 0.012 mg/mL تخمین زده شد.

برای تعیین ضخامت نانوصفحات به دست آمده به روش AFM، مقداری از محلول‌های تهیه شده رقیق شد و چند قطره از آنها روی زیرلایه میکای چرخان (با سرعت 1500 rpm به مدت 20 ثانیه) لایه‌نشانی شده و در کوره در دمای 70°C خشک شدند. تصاویر AFM به دست آمده از این نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود،

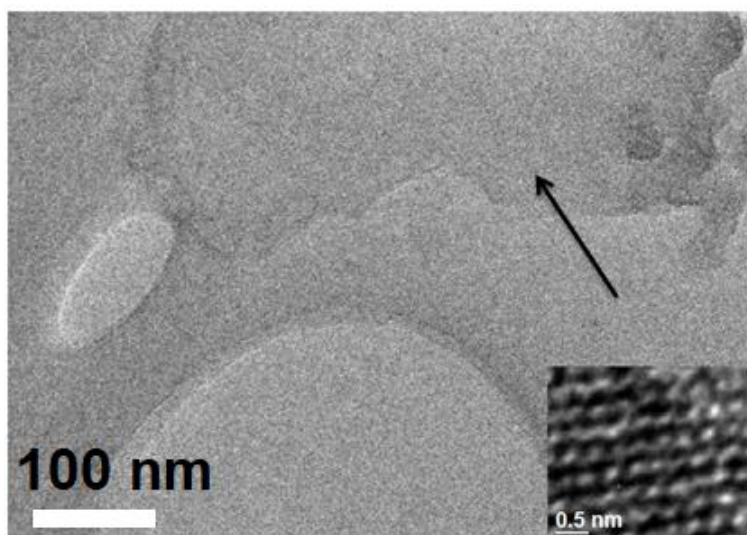
نمونه‌های MoS_2 -EL و WS_2 -EL بررسی طیف جذب اپتیکی آنهاست. در شکل ۳. الف طیف جذب اپتیکی نمونه WS_2 -EL نشان داده شده و با طیف جذب استاندارد فاز $2H-WS_2$ مقایسه شده است. در نقطه K از ناحیه بریلوئن $2H-WS_2$ به دلیل شکافتگی اسپین مدار، اکسایتون‌های A و B ایجاد می‌شوند که منجر به بروز قله‌های متناظر در طیف جذب به ترتیب در مکان‌های 635 nm و 530 nm می‌شود. قله‌های C و D که به ترتیب در طول موج‌های 460 nm و 425 nm ظاهر شده‌اند مربوط به گذارهای عمیق بین ترازهای نوار ظرفیت با نوار رسانش است [۳، ۳۰ و ۳۱]. همان گونه که در شکل ۳ الف مشاهده می‌شود، در طیف جذب نمونه WS_2 -EL قله جذب اکسایتونی A، که مشخصه خاصیت نیمه‌رسانایی و فاز $2H-WS_2$ است، وجود ندارد و تنها گذارهای عمیق بین چگالی حالت‌های ترازهای ظرفیت و رسانش مشاهده می‌شود. عدم ظهور قله A، به خوبی نشان دهنده تغییر فاز WS_2 در حین فرایند درون‌نفوذی لیتیوم از $2H$ به $1T$ است که در گزارش‌های دیگر محققین نیز به آن اشاره شده است [۱۳، ۲۸].

در شکل ۳. ب همانند WS_2 ، در طیف جذب استاندارد فاز $2H-MoS_2$ نیز چهار قله جذب مشاهده می‌شود. قله‌های جذب اکسایتونی A و B که در طول موج‌های 677 nm و 627 nm ظاهر می‌شوند مربوط به گذارهای ناشی از شکافتگی اسپین-مدار در نقطه K از سلول واحد فاز $2H$ است. قله‌های جذب C

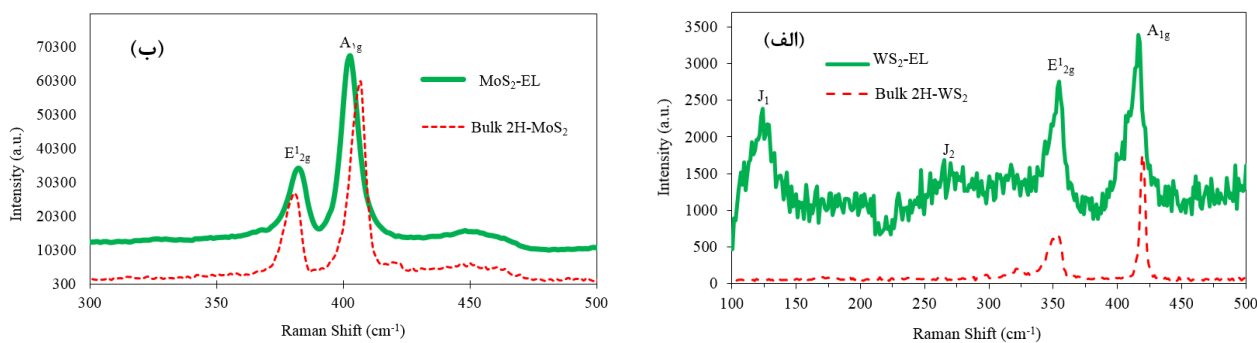
۱. Beer-Lambert law



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر دوبعدی AFM به همراه پروفایل‌های مربوطه (نشان دهنده ضخامت هر صفحه)، به دست آمده از نانوصفحات تک لایه MoS_۲ (دو تصویر بالایی)، و WS_۲ (دو تصویر پایینی).



شکل ۵. تصویر TEM از یک نانوصفحه MoS_۲ تک لایه به دست آمده از نمونه MoS_۲-EL. در گوشه پایین سمت راست، تصویر HRTEM از لایه مربوطه نشان داده شده است.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف رامان نانوصفحات سنتز شده: (الف) نمونه WS_2 -EL و (ب) نمونه MoS_2 -EL. طیف رامان استاندارد توده $2H-WS_2$ و $2H-MoS_2$ نیز در هر نمودار برای مقایسه، رسم شده است.

در تمام این تصاویر، ضخامت صفحات به دست آمده حدود ۱ nm تعیین شده است، که نشان دهنده سنتز تک لایه‌های MoS_2 و WS_2 به این روش است. با توجه به تحلیل تصاویر AFM، متوسط ابعاد عرضی نانوصفحات تک لایه MoS_2 و WS_2 به ترتیب حدود 15 ± 170 nm و 30 ± 200 nm تعیین شد. چند قطره از محلول‌های WS_2 -EL و MoS_2 -EL بر روی زیرلایه‌های مسی پوشیده شده با کربن (مخصوص دستگاه TEM) چکانده شد تا تک لایه‌های MoS_2 و WS_2 تهیه شده، با تحلیل TEM نیز بررسی شود. تصویر TEM به دست آمده از یکی از این تک لایه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. تباین^۱ بسیار کم نانوصفحه مشخص شده در شکل، نشان دهنده ضخامت بسیار کم آن است، که با توجه به گزارش‌های دیگر محققین می‌توان لایه‌ای با این تباین پایین را یک تک لایه منظور کرد [۲۸]. تصویر HRTEM ارائه شده در گوشه پایین سمت راست نیز ساختار شش گوشه نانوصفحات به دست آمده را نشان می‌دهد.

برای تخمین تعداد لایه‌های نانوصفحات MoS_2 و WS_2 می‌توان از تحلیل طیف رامان آنها نیز استفاده کرد. در طیف رامان این دو ماده، دو مد غالب درون صفحه‌ای E'_{2g} و مد برون صفحه‌ای A_{1g} وجود دارد. مکان مدهای مشخصه در طیف رامان نشان دهنده ساختار کریستالی ماده می‌باشد. همچنین در مواد لایه‌ای MoS_2 و WS_2 مکان این مدها در طیف رامان وابسته به تعداد لایه‌های ماده است [۲۹، ۳۳ و ۳۴]. مکان

مدهای E'_{2g} و A_{1g} برای توده WS_2 به ترتیب در عدد موج 355 و 420 cm^{-1} و برای توده MoS_2 به ترتیب در مکان‌های 382 و 408 cm^{-1} در طیف رامان قرار دارند [۲۹ و ۳۱]. با کاهش تعداد لایه‌های این مواد فاصله این دو مد کاهش می‌یابد. فاصله دو مد غالب رامان برای WS_2 در حالت توده‌ای برابر 65 cm^{-1} و در حالت تک لایه بر 62 cm^{-1} است. فاصله بین این دو قله در توده MoS_2 برابر 26 cm^{-1} و در تک لایه آن برابر 18 cm^{-1} است [۲۹، ۳۳ و ۳۴]. بنابراین با استفاده از طیف رامان می‌توان اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ماهیت و ضخامت نانوصفحات MS_2 به دست آورد. بنابراین برای تأیید تک لایه‌ای بودن نانوصفحات سنتز شده، از تحلیل رامان نیز استفاده شد.

یکی دو قطره از نمونه‌های به دست آمده روی زیرلایه $SiO_2/Si(100)$ چرخان (با سرعت 1500 rpm به مدت 30 s) چکانده شد. بعد از خشک شدن نمونه در کوره در دمای 70 °C به مدت 6 h، از لایه‌های به دست آمده تحلیل رامان گرفته شد. طیف رامان به دست آمده برای نمونه WS_2 -EL در شکل ۶. الف نشان داده شده است. وجود قله‌های J_1 و J_2 در طیف به دست آمده نشان می‌دهد که نانوصفحات تهیه شده در فاز $2H-WS_2$ سنتز شده‌اند [۳۵]. حضور قله پرشدت E'_{2g} نشان می‌دهد که در حین فرایند آماده سازی برای تحلیل رامان، مقداری از نانوصفحات به فاز $2H-WS_2$ تغییر فاز داده‌اند. نتیجه مهم‌تری که از طیف رامان نمونه WS_2 -EL استنتاج می‌شود، سنتز موفقیت آمیز تک لایه‌های WS_2 در این نمونه است. مکان

۱. Contrast

جدول ۲. مشخصات نانوصفحات MoS_2 و WS_2 به دست آمده به روش درون نفوذی الکتروشیمیایی لیتیوم در چیدمان باتری لیتیومی.

MoS ₂	WS ₂	مشخصات
۳٫۵	۴	زمان انجام فرایند (ساعت)
0.012 ± 0.003	0.008 ± 0.002	غلظت محلول نهایی (mg/mL)
170 ± 15	200 ± 30	اندازه متوسط عرضی نانوصفحات (nm)
۱~ (تک لایه)	۱~ (تک لایه)	ضخامت نانوصفحات (nm)

۴. بررسی پایداری نانوصفحات تک لایه MS_2 تهیه شده با چیدمان باتری لیتیومی

با توجه به طیف‌های جذب اپتیکی و نتایج تحلیل رامان، مشخص شد که نانوصفحات تک لایه WS_2 و MoS_2 در این روش با فاز T ۱، تهیه می‌شوند. این فاز ناپایدار بوده و با گذشت زمان، به فاز ۲H تبدیل می‌شود [۲]. هم‌زمان در حین این گذار فاز، تک لایه‌های به دست آمده به هم پیوسته و نانوصفحات چندلایه را تشکیل می‌دهند. با تشکیل لایه‌های ضخیم‌تر و سنگین‌تر، نانوصفحات به مرور زمان در ظرف حاوی محلول ته نشین می‌شوند و غلظت محلول کاهش پیدا می‌کند. بنابر این، تغییرات غلظت محلول‌های به دست آمده می‌تواند معیار مناسبی برای بررسی پایداری نانوصفحات باشد. برای جلوگیری از به هم پیوستن و اتصال نانوصفحات تک لایه، به محلول‌های نهایی، سورفکتانت (SDBS) اضافه شد. غلظت سورفکتانت اضافه شده 0.025 mg/mL در نظر گرفته شد. هر چقدر غلظت سورفکتانت بیشتر باشد پایداری محلول‌ها بیشتر می‌شود. اما غلظت بسیار زیاد سورفکتانت، استفاده از نمونه‌های سنتز شده را برای کاربردهای بعدی با مشکل مواجه می‌سازد. در نتیجه باید یک حد متوسط از غلظت سورفکتانت استفاده شود تا هم پایداری مطلوبی ایجاد کرده و هم کاربرد نمونه‌های سنتز شده برای موارد مختلف را با مشکل مواجه نسازد. با توجه به آزمایش‌هایی که انجام شد، کمینه غلظتی از سورفکتانت که پایداری مطلوبی ایجاد می‌کند، برابر 0.025 mg/mL تعیین شد.

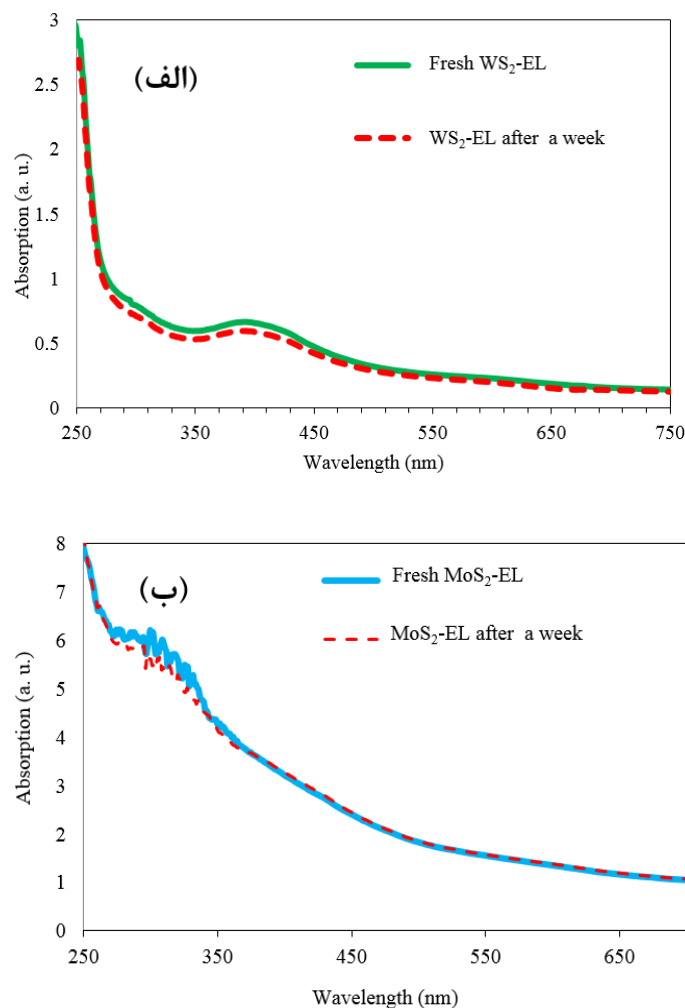
تغییرات میزان جذب اپتیکی نمونه‌های تازه تهیه شده در

قله‌های A_{1g} و E_{1g} به ترتیب در طول موج‌های 417.1 و 355.2 cm^{-1} واقع شده است که به خوبی با مقادیر گزارش شده برای تک لایه‌های WS_2 همخوانی دارد [۳۶ و ۳۷].

همان گونه که از شکل ۶. ب مشاهده می‌شود دو قله مشخصه A_{1g} و E_{1g} در طیف رامان نمونه $\text{MoS}_2\text{-EL}$ وجود دارد، که نسبت به مکان متناظرشان در توده MoS_2 به میزان قابل توجهی جابه‌جا شده‌اند. وجود این دو قله مشخصه در طیف رامان نمونه $\text{MoS}_2\text{-EL}$ نشان می‌دهد نانوصفحات مشاهده شده در تصاویر AFM همان نانوصفحات MoS_2 هستند. نکته مهم دیگر، مکان این قله‌ها برای نمونه $\text{MoS}_2\text{-EL}$ است. قله‌های A_{1g} و E_{1g} برای این نمونه به ترتیب در مکان‌های 402 و 383.7 cm^{-1} قرار دارند که با مقادیر گزارش شده برای تک لایه MoS_2 کاملاً سازگاری دارد [۳۸-۴۰].

نتایج تحلیل رامان نشان می‌دهد که می‌توان توده MoS_2 و WS_2 را با استفاده از روش درون نفوذی لیتیوم در چیدمان باتری لیتیومی متورق کرده و نانوصفحات تک لایه با فاز شبه فلزی T ۱ به دست آورد. تمام قله‌های مشاهده شده در طیف رامان نمونه‌ها مربوط به MoS_2 و WS_2 است و این نشان می‌دهد که در حین فرایند ساخت، نمونه‌ها اکسید نشده و یا به دیگر مواد تجزیه نشده‌اند. با توجه به تحلیل نتایج تحلیل‌های TEM، AFM و رامان، سنتز نانوصفحات تک لایه WS_2 و MoS_2 با استفاده از چیدمان باتری لیتیومی، به خوبی تأیید می‌شود.

مشخصات نانوصفحات MS_2 که با تورق توده تجاری آنها در چیدمان باتری لیتیومی تهیه شده‌اند، در جدول ۲ خلاصه شده است.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه طیف جذب اپتیکی نمونه محلول حاوی سورفکتانت SDBS و نانوصفحات تک لایه MS_2 تهیه شده در چیدمان باتری لیتیومی، بلافاصله بعد از تهیه و همچنین یک هفته پس از آن.

غلظت کم سورفکتانت و در کمتر از یک هفته پس از تهیه، استفاده شود.

۵. نتیجه گیری

برای غلبه بر مشکلات روش مرسوم درون نفوذی شیمیایی لیتیوم برای تولید نانوصفحات MS_2 ، روش درون نفوذی الکتروشیمیایی لیتیوم با استفاده از چیدمان باتری لیتیومی پیشنهاد شد. در روش پیشنهادی، پارامترها و شرایط واکنش به راحتی قابل کنترل اند و زمان فرایند نسبت به روش مرسوم بسیار کمتر است. با استفاده از این روش نانوصفحات تک لایه‌ای WS_2 و MoS_2 با موفقیت تهیه شدند. با استفاده از

مقایسه با نمونه‌هایی که یک هفته از سنتز آن می‌گذرد در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود طیف جذب نمونه‌های تازه و نمونه‌هایی که یک هفته از تهیه آنها می‌گذرد، تطابق بسیار خوبی با هم دارند. بنابراین افزودن سورفکتانت پایداری مطلوبی را در طی یک هفته در نمونه‌ها ایجاد کرده است. برای برقراری پایداری بیشتر در زمان‌های طولانی‌تر لازم است که غلظت سورفکتانت را افزایش داد. افزایش غلظت سورفکتانت استفاده از محلول را برای کاربردهای بعدی با محدودیت مواجه می‌کند. با توجه به نتایج به دست آمده، برای استفاده از تک لایه‌های MS_2 برای کاربردهای گوناگون، پیشنهاد می‌شود از نمونه تهیه شده با

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه حکیم سبزواری و شورای پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و همچنین ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (ریاست جمهوری) به خاطر حمایت های مالی آنها، تشکر و قدردانی می کنند. همچنین نویسنده مسئول مقاله از پشتیبانی مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (کرسی فیزیک سطح و فصل مشترک) سپاسگزاری می کند.

نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی ابعاد عرضی این نانوصفحات تک لایه برای MoS_2 و WS_2 به ترتیب $15 \pm$ و 170 ± 30 نانومتر تعیین شد. با افزودن نوع سورفکتانت مناسب در غلظت مناسب می توان به محلولی پایدار از این نانوصفحات تک لایه ای دست یافت که برای کاربردهای کاتالیستی و اپتوالکترونیکی بسیار سودمند خواهد بود.

مراجع

- Asefa, V B Shenoy, G Eda, and M Chhowalla, *Nano Lett.* **13**, 12 (2013) 6222.
- X Sun, J Dai, Y Guo, C Wu, F Hu, J Zhao, X Zeng, and Y Xie, *Nanoscale* **6**, 14 (2014) 8359.
- A N Enyashin, L Y L Houben, I Popov, M Weidenbach, R Tenne, M Bar-Sadan, and G Seifert, *J. Phys. Chem. C* **115**, 50 (2011) 24586.
- M A L., A S Daniel, C R English, F Meng, A Forticaux, R J Hamers, and S Jin, *Energy Environ. Sci.* **7**, 8 (2014) 2608.
- Y Zhan, Z Liu, S Najmaei, P M Ajayan, and J Lou, *Small* **8**, 7 (2012) 966.
- Z Yin, H Li, H Li, L Jiang, Y Shi, Y Sun, G Lu, Q Zhang, X Chen, and H Zhang, *ACS Nano* **6**, 1 (2012) 74.
- P Joensen, R F Frindt, and S R Morrison, *Mater. Res. Bull.* **21**, 4 (1986) 457.
- L Wang, Z Xu, W Wang, and X Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 18 (2014) 6693.
- D W Murphy, F J Di Salvo, G W Hull, and J V Waszczak, *Inorg. Chem.* **15**, 1 (1976) 17.
- J Wan, S D Lacey, J Dai, W Bao, M S Fuhrer, and L Hu, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 24 (2016) 6742.
- B Z Lin, C Ding, B H Xu, Z J Chen, and Y L Chen, *Mater. Res. Bull.* **44**, 4 (2009) 719.
- P Joensen, E Crozier, N Alberding, and R F Frindt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 26 (1987) 4043.
- Z Zeng, Z Yin, X Huang, H Li, Q He, G Lu, F Boey, and H Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 47 (2011) 1093.
- E Benavente, M A Santa Ana, F Mendizabal, and G Gonzalez, *Coord. Chem. Rev.* **224**, 1-2 (2002) 87.
- W Zhao, Z Ghorannevis, L Chu, M Toh, C Kloc, P-H Tan, and G Eda, *ACS Nano* **7**, 1 (2013) 791.
- L F Mattheiss, *Phys. Rev. B* **8**, 8 (1973) 3719.
- L A King, W Zhao, M Chhowalla, D J Riley, and G Eda, *J. Mater. Chem. A* **1**, 31 (2013) 8935.
- G Eda, H Yamaguchi, D Voiry, T Fujita, M Chen, and M Chhowalla, *Nano Lett.* **11**, 12 (2011) 5111.
- H Li, Q Zhang, C Chong, R Yap, B K Tay, T H T 1. H Khatami, E Moomivand, B Abdollahipour, and R Mohammadkhani, *Iranian J. Phys. Res.* **17**, 3 (2017) 485.
- M Samadi, N Sarikhani, M Zirak, Hua Zhang, Hao-Li Zhang, and A Z Moshfegh, *Nanoscale Horizon* **3**, 2 (2018) 90.
- J N Coleman, *et al.*, *Science* **331** (6017) (2011) 568.
- R Aram and R Rasouli, *Iranian J. Phys. Res.* **16**, 1 (2016) 19.
- R Mohammadi and P Sahebsara, *Iran. J. Phys. Res.* **12**, 4 (2013) 317.
- ر محمدی و پ صاحب سرا، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۲**، ۴ (۱۳۹۱) ۳۱۷.
- F M Pesci, M S Sokolikova, C Grotta, P C Sherrell, F Reale, K Sharda, N Ni, P Palczynski, and C Mattevi, *ACS Catalysis* **7**, 8 (2017) 4990.
- C Han, Y Zhang, P Gao, S Chen, X Liu, Y Mi, J Zhang, Y Ma, W Jiang, and J Chang, *Nano Lett.* **17**, n 12 (2017) 7767.
- K F Mak, C Lee, J Hone, J Shan, and T F Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 13.
- G Eda, H Yamaguchi, D Voiry, T Fujita, M Chen, and M Chhowalla, *Nano Lett.* **11**, 12 (2011) 5111.
- J Yang, D Voiry, S Joon Ahn, D Kang, A Y Kim, M Chhowalla, and H S Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 51 (2013) 13751.
- D Y Chung, S K Park, Y H Chung, S H Yu, D H Lim, N Jung, H C Ham, H Y Park, Y Piao, S J Yoo, and Y E Sung, *Nanoscale* **6**, 4 (2014) 2131.
- L Cheng, W Huang, Q Gong, C Liu, Z Liu, Y Li, and H Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 30 (2014) 7860.
- H Wang, Z Lu, D Kong, J Sun, T M Hymel, and Y Cui, *ACS Nano* **8**, 5 (2014) 4940.
- K-G Zhou and H-L Zhang, *Small* **11**, 27 (2015) 3206.
- محمد زیرک، نوید ساریخانی، عمران مرادلو، هائولی ژنگ و علیرضا مشفق، *نانومقیاس*، **۳** (۱۳۹۳) ۱۳۸.
- D Voiry, M Salehi, R Silva, T Fujita, M Chen, T

- Culbertson, and B T Jonker, *Sci. Rep.* **6** (2016) 19159.
38. C Lee, H Yan, L E Brus, T F Heinz, J Hone, and S Ryu, *ACS Nano* **4**, 5 (2010) 2695.
39. H Li, Q. Zhang, C C R Yap, B K Tay, T H T Edwin, A Olivier, and D Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 7 (2012) 1385.
40. K Gołasa, M Grzeszczyk, R Bozek, P Leszczyński, A Wyszmołek, M Potemski, and A Babiński, *Solid State Commun* **197** (2014) 53.
- Edwin, A Olivier, and D Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 7 (2012) 1385.
35. D Voiry, H Yamaguchi, J Li, Ra. Silva, D CB Alves, T Fujita, M Chen, T Asefa, V B Shenoy, and G Eda, *Nat. Mater.* **12**, 9 (2013) 850.
36. A Berkdemir, H R Gutierrez, A R Botello-Mendez, N Perea-Lopez, A Laura Elias, C-I Chia, B Wang, V H Crespi, F Lopez-Urias, J-C Charlier, H Terrones, and M Terrones, *Sci. Rep.* **3** (2013) 1755.
37. K M McCreary, A T Hanbicki, G G Jernigan, J C