

Research Progress on MoS₂ Prepared by Chemical Vapor Deposition

Jie Wang, Qiuyue Chen, Yongping Zhang

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing
Email: zhangyyping6@swu.edu.cn

Received: Jan. 2nd, 2016; accepted: Jan. 19th, 2017; published: Jan. 22nd, 2017

Abstract

Nanostructured MoS₂, a two dimensional transition-metal dichalcogenides, has found extensive application in photovoltaic, visible light catalysts, lubricity and friction performance because of its unusual physical and chemical properties. Chemical vapor deposition is one of the most practical methods to prepare the large area and high quality MoS₂ among all the physical or chemical methods. This paper reviews the effect of the reaction time, carrier gas flow rate, stoichiometric ratio of precursors and substrate position on the morphology and structure of MoS₂. Two-dimensional layered MoS₂ may find optimal utilizations since its property varies significantly with different structures.

Keywords

Transition-Metal Dichalcogenides, MoS₂, Chemical Vapor Deposition, Nanostructured Materials

化学气相沉积法制备MoS₂的研究进展

王 洁, 陈秋月, 张永平

西南大学材料与能源学部, 重庆
Email: zhangyyping6@swu.edu.cn

收稿日期: 2017年1月2日; 录用日期: 2017年1月19日; 发布日期: 2017年1月22日

摘 要

二维纳米结构的过渡族金属硫化物MoS₂有着不同寻常的物理化学性质, 在光电性能、可见光催化、润滑性和摩擦性方面有着广泛的应用价值。制备纳米结构MoS₂有物理的和化学的方法, 其中化学气相沉积是一种简便实用的生长大面积高质量MoS₂的方法。本文详细讨论了化学气相沉积过程中反应时间、载气体

流速、先驱体化学计量比和基体放置位置等因素对 MoS_2 结构的影响。不同结构的 MoS_2 对其性质有决定性的影响,使得这种层状二维材料获得广泛的应用。

关键词

过渡族金属硫化物, MoS_2 , 化学气相沉积, 纳米材料

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 背景

自从发现石墨烯后,人们认识到二维纳米材料具有不寻常的物理和化学性能,这引起了科学家极大的关注。过渡族金属氧化物和硫化物是一类具有层状结构的二维材料,起初人们在 1000°C 硫化氢气氛中硫化 WO_3 粉末得到 WS_2 , 后来,又发现无机富勒烯结构的化合物 MoS_2 [1] [2] [3] [4] [5]。接着,人们发现了纳米棒[6]、纳米线[7]、纳米片[8]、树枝状和三角形[9]等不同形貌的二硫化钼。如图 1 所示,禁带宽度约为 1.2 eV 的体材料 MoS_2 和其多层结构材料的能带结构表现为间接带隙,且层数的不断减少,其禁带宽度逐渐增加,当它为单层结构时,禁带宽度增大到 1.9 eV,能带结构由间接带隙变为直接带隙[10]-[19]。 MoS_2 层内是很强的 Mo-S 化学键,层与层之间有着较弱的范德华力,使得离子、原子或分子易于插入但不破坏其层内结构,故在化学稳定性、润滑和摩擦磨损方面有着广泛的应用。而且相对于零带隙的石墨烯,拥有更大的带隙的 MoS_2 在场致发射晶体管和光电器件中应用非常重要,其中单层的类石墨烯 MoS_2 光电性能最佳。

二硫化钼(MoS_2)是辉钼矿的主要成分,具有金属光泽的蓝灰色至黑色固体粉末,形貌类似于石墨。除强氧化性酸以外, MoS_2 可抵抗大多数酸碱腐蚀,也不太溶于有机溶剂,在空气中 320°C 被氧化,但稳定存在于 1100°C 以下的真空或惰性气氛中,表现出良好的化学稳定性。 MoS_2 具有层状的六方晶体结构[21] [22],层间的范德华力相比较弱,容易滑动,有良好的润滑性。因为其良好的化学稳定性及润滑摩擦性,故适合作为固体润滑剂应用在机械、航空航天等不同的苛刻环境中。

二硫化钼具有三方和六方晶系,其中六方晶系是典型的三明治结构[23] [24]。图 2 为典型的过渡金属硫化物 MX_2 的分子结构和三种晶型的示意图,其中图 2(a)可以看出,每个 MX_2 分子层分为三个原子层,上下两层 X 原子层夹着金属 M 原子层。M 可表示为 Mo 元素, S 则由 X 表示,即每个 Mo 原子都被 6 个 S 原子包围着。在 MoS_2 结构中,每个 Mo 原子在 S-Mo-S 层内为六配位,形成三种晶体结构即 IT (正方)、2H (六方)以及 3R (菱形)晶型,如图 2(b)所示。IT- MoS_2 结构中 Mo 原子为八面体配位,正方对称,1 个 S-Mo-S 单分子层构成一个晶胞,该种晶型结构往往具有金属或准金属性。2H- MoS_2 和 3R- MoS_2 中 Mo 原子都为三角棱柱配位,其中 2H- MoS_2 六角对称,由 2 个 S-Mo-S 单位构成一个晶胞,而 3R- MoS_2 菱形对称,结构特点是 3 个 S-Mo-S 单位构成一个晶胞。IT 和 3R 型 MoS_2 为亚稳相,2H- MoS_2 为稳定相[25]。

我们研究组的王轩曾经介绍过 MoS_2 纳米片的制备和表征方法,总结了单层或纳米片在光电器件方面的应用[26]。本文主要评述化学气相沉积法制备 MoS_2 纳米片工艺及其在光催化和摩擦磨损领域的应用。

2. MoS_2 的制备方法

2.1. MoS_2 的物理制备方法

物理法是粉碎、切割 MoS_2 使其细化或获得涂层的方法,其特点是物质结构不改变。在物理方法中常

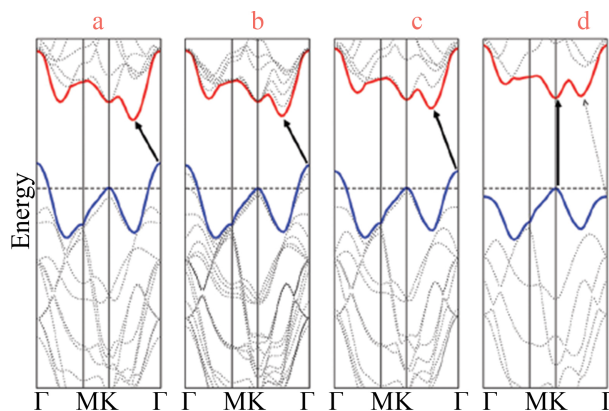


Figure 1. Calculated band structures of (a) bulk MoS₂, (b) quadrilayer MoS₂, (c) bilayer MoS₂, and (d) monolayer MoS₂ [12]

图 1. (a) MoS₂ 体材料、(b) 四层 MoS₂、(c) 双层 MoS₂ 和(d) 单层 MoS₂ 的能带结构图[12]

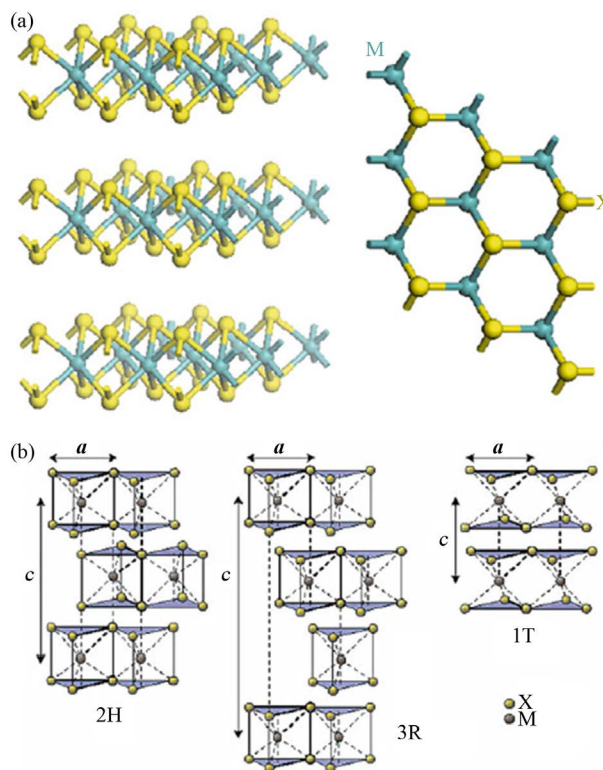


Figure 2. (a) A typical molecular structure of MX₂, with the chalcogen atoms (X) in yellow and the metal atoms (M) in gray; (b) Schematics of the structural polytypes: 1 T, 2 H, 3 R [20]

图 2. (a) 典型的 MX₂ 分子结构，其中黄色为硫族原子(X)，灰色为金属原子(M)；(b) 多种类型的结构图：1T、2H、3R [20]

见的方法有：机械剥离[27] [28] [29]、溅射法[30]、真空蒸发法、离子束、外延法。

用气流喷射磨获得了 MoS₂ 超细粉末；纯度为 99.9%以上的二硫化钼粉体超音气流粉碎，可得到纳米片状 MoS₂；在材料表面获得纳米 MoS₂ 薄膜或涂层，可利用物理溅射法，如利用直流磁溅射[29]或等离子喷涂技术；也可利用高能物理破碎，如激光法[31]和高压电弧法[32]。

液相超声法制备单层或多层 MoS_2 溶液通常是借助超声波超声特定的有机溶剂或水中的 MoS_2 粉末。有机溶剂可以是某种,也可以是多种混合液,如 Coleman 等[23]利用不同的溶剂液相剥离 MoS_2 ; 而 Zhang 等[33]获得的 MoS_2 纳米片是用氯仿和乙腈的混合溶剂液相剥离得到的。

物理法制备纳米 MoS_2 虽然不破坏原有的 MoS_2 的晶格结构,但是需要较高纯度的原料在惰性气体保护下才能进行制备,其设备比较精密且昂贵,成本较高。

2.2. MoS_2 的化学制备方法

2.2.1. 水热法

水热法是指水或者有机溶剂为反应介质的封闭的高温高压容器中,溶解难溶或者不溶的物质并重结晶的方法。1) 均相成核; 2) 核的生长; 3) 从反应体系中分离的一定尺寸颗粒为水热法制备纳米材料的液相体系的三个主要阶段。

Hwang 等[34]通过水热法用先驱体六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)和硫粉制备 MoS_2 纳米片。Wang 等[35]通过以钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)为原料水热合成的 MoO_3 和硫脲(H_2NCSNH_2)为先驱体,得到了 3D MoS_2 纳米花。

水热法通过控制反应温度、反应压强及体系酸碱度制备的 MoS_2 虽然重复性好,易于合成各种形貌,但是生产周期长,结晶性很差。

2.2.2. 溶液法

溶液法一般是在开放(常温常压下)的容器设备中,一次或多次的化学反应制备得到所需产物的方法。因为受大气压强限制,溶液温度低于沸腾温度。

Bezverkhly 等[36] [37]在常温常压环境中,直接用联氨还原硫代钼酸铵制备了 MoS_2 。Afanasiev 等[38] [39]在分散剂丙酮和水条件下,过滤干燥用原料 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12}$ 电解方法生成棕色的 MoS_3 沉淀,再在高温的氢气氛中进行脱硫,分解得到 MoS_2 。

2.2.3. 化学气相沉积法

化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, 简称 CVD)是固体先驱体在高温条件下升华为气态并发生化学反应,经过冷凝后,在基体表面上生成固态物质沉积的方法。本质上,它属于原子范畴的气态传质过程。在高温条件下含有适量硫源的混合气体,使三氧化钼中的六价钼还原成四价,然后硫化得到纳米 MoS_2 。其中,硫源可以是 H_2S 或气态 S 单质,钼源主要是钼的氧化物。

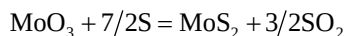
Muijsers 等[40]用 MoO_3 与 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合气体的反应。这种气固反应只能在固体原料表面进行,因此要得到分散性好的产物,反应物必须得到有效的分解。且此方法对设备要求较为苛刻,对设备环境要求也高,有废气。

Cao Y 等[9]在高纯氩气气氛的石英管反应器中,以 MoO_3 和升华硫为原料,制备纳米 MoS_2 。也可以在氢气氛下煅烧用硫化铵和钼酸钠酸化后得到的非晶态三硫化钼微粒,得到片状二硫化钼微粒。

化学气相沉积法是最实用的生成大面积高质量 MoS_2 的方法[41] [42] [43],我们通过蒸发高纯 MoO_3 和 S 先驱体,生成的 MoS_2 纳米薄片,研究了不同形貌结构和光致发光性能的关系。 MoS_2 纳米薄片的形貌和样品位置的关系如图 3 所示,可见样品位置距离 S 源越远,纳米片越薄。过程具有流程短、节省能源消耗、过程连续、产品纯度高,最适合工业化生产。

2.3. MoS_2 的化学气相沉积影响因素

通过蒸发高纯的先驱体 MoO_3 和 S 粉末,还原-硫化反应协同生成 MoS_2 纳米材料。公式表示为:



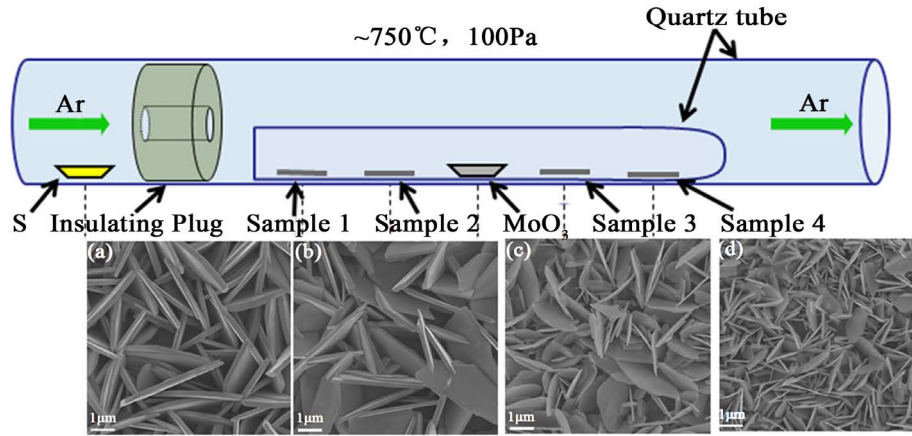


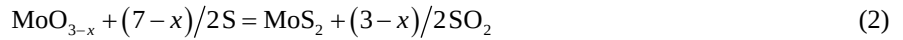
Figure 3. The SEM images of the MoS₂ nanosheets of 4 samples placed at different positions [43]

图 3. 不同放置位置样品上 MoS₂ 纳米片形貌[43]

计算得出 MoS₂ 形成能量为 $H_f = E_{(\text{MoS}_2)} + 3/2 E_{(\text{SO}_2)} - E_{(\text{MoO}_3)} - 7/2 E_{(\text{S})}$ ，其中 $E_{(\text{MoS}_2)}$ 、 $E_{(\text{SO}_2)}$ 、 $E_{(\text{MoO}_3)}$ 、 $E_{(\text{S})}$ 分别为二硫化钼、二氧化硫气体、三氧化钼粉末和硫粉的总能量。体材料 2H-MoS₂ 和 3R-MoS₂ 用第一原则计算每个公式单元分别为 0.193 eV、0.187 eV，2 H-MoS₂ 能量低于 3R-MoS₂，每个单位公式相差 0.06 eV。这就解释了化学气相沉积中生成的两者之间，为何 3R-MoS₂ 比 2H-MoS₂ 少的原因。

CVD 方法制备纳米 MoS₂，因为复杂的沉淀程序，精确地动力学分析通常是不可能的。气体浓度、反应温度、几何学影响和气体流动模式都是影响产品结构和性能的限制率因素，但质量运输和表面动力学是主要控制的关键。

以 MoO₃ 和 S 为原料，还原与硫代同步进行的过程，可能的反应方程式如下：



如反应式(1)，即反应时间过短，硫代过程不充分，生成了中间产物 MoO₂；当反应时间充分时，MoO₃ 充分硫化，生成 MoS₂，如反应式(2)。反应时间体现在升温速率及保温时间上，若升温时间太慢，MoO₃ 粉末可能在未蒸发前就被硫化了。

气流速度是化学气相沉积中至关重要的因素，结果影响产物结构和形貌。若其反应过程用上述(1)、(2)、(3)式描述的，反应器内气流速度太大会导致还原性气氛太强，就会有低蒸汽压的 MoO₂ 生成；如果 S 气氛太弱，即反应器内气流速度太小，使得 MoO₃ 将不能被完全硫化，就会生成中间产物 MoO_{2-x}S_x。

采用化学气相沉积法在不同氩气流环境中，加热 S 和 MoO₃。实验结果表明，载气流为 100 sccm 时，生长成树枝状三角形 MoS₂ 晶须多层结构；载气流为 30 sccm 时，生长成单层的 MoS₂ 纳米片。此实验中，Mo:S < 1:2，富硫，Mo 锯齿终端不饱和的 Mo 原子暴露在外，比 S 终端的不稳定能量多，使与自由 S 原子的结合可能性大大增加；流量越高，晶体生长率增加，促进了块状转化进程。

先驱体 S 和 MoO₃ 化学计量比直接影响到被蒸发的反应气体浓度，继而影响到产物的形貌与结构。化学计量比分别为 3:1 和 3:2 的 S 和 MoO₃ 粉末的实验[44]，均生成了单层的 MoS₂，但化学计量比的不同，使得它们的形貌有所不同。S:MoO₃ 化学计量比为 3:1 时，硫气氛充足，硫锯齿终端生长速率比钼的快，短时间内使得结晶形貌向三角形转变；S:MoO₃ 化学计量比为 3:2 时，减少了生长室内的硫浓度，相应的就减少了硫的化学潜力，形成了截去顶端的三角形形貌。

顺着载气流动方向，MoO₃ 浓度在远离 MoO₃ 粉末的基体上会越来越少，这就影响 MoS₂ 的平均生长

率。在富硫气氛下，且有大量先驱体原料， MoS_2 晶体生长更多可能是动力学条件而非热力学。离 MoO_3 最远的基体上 MoS_2 生长速率最慢，是纳米棒晶体生长的早期阶段；越接近 MoO_3 粉末， MoO_3 浓度增加， MoS_2 生长速率增加[45]， MoS_2 纳米棒的长度和大小都更大了。

在低压真空环境中，先驱体提供蒸发材料，其质量比率、升温速率及保温时间决定了先驱体蒸发量。蒸发形成了一定浓度的反应物，惰性载气体载着硫蒸气向三氧化钼舟方向运动，依靠着复杂的动力学及热力学，与蒸发的三氧化钼气体反应，不同位置的基体位置的三氧化钼浓度不同，硫化后沉积的二硫化钼结构和形貌也不同。不同结构的二硫化钼，其相对应的应用有很大的不同。

3. MoS_2 的性能及应用

3.1. MoS_2 具有很好的光学性能

半导体材料 MoS_2 纳米线和纳米棒的光学性能不如层状。Andrea 等[12]采用微机械剥离法，证明层状 MoS_2 在 620 nm 和 670 nm 附近有明显的吸光性，而且吸光性依赖于 MoS_2 的层数和厚度。 MoS_2 的体材料为间接半导体，随着原子层数的减少，单层 MoS_2 过渡到约 1.90 eV 的直接带隙，其电子的跃迁方式是从导带到价带的竖直跃迁，具有紫外光谱吸收峰[46]，说明单层 MoS_2 具有很强的光致发光。因为直接带隙的 MoS_2 有高的响应率和低的噪声等效功率，故可以被利用在垂直的光电器件，如光电晶体管和光电探测器等。在室温条件下，使用氧化钨作为栅极介电层时，单层的类石墨烯 MoS_2 迁移率为 $200 \text{ cm}^2/\text{V}$ ，单层晶体管的室温开/关比率为 1×10^8 ，且有着超低待机功耗[10]。Lee [47]等研究了单至三层的 MoS_2 光电探测器，发现双层和三层的 MoS_2 对波长为 680 nm 的红光有良好的光响应，而单层 MoS_2 虽然对红光光响应很弱，但却对波长为 550 nm 的绿光及 365 nm 的紫外线有显著的光响应。说明二维 MoS_2 的带隙结构依赖于层数而反映，可以用于不同需求的光电器件。

3.2. MoS_2 的光催化性能

不同尺寸大小和形貌结构的 MoS_2 的禁带宽度在 1.1~1.9 eV 之间。当受到 $\lambda < 700 \text{ nm}$ 的光照射时，电子吸收光子能量发生跃迁，导带上形成带正电的空穴，价带上是带负电的高活性电子。有机溶剂的降解主要是由于那些吸附在 MoS_2 表面的电子空穴的作用。被表面吸附的氧分子诱捕在强还原性的光生电子作用下产生 H_2O_2 ，而强氧化性的光致空穴可以直接与有机染料反应生成中间体。以水为溶剂时，空穴的氧化诱捕可以通过水分子来完成，或者是被表面的羟基基团诱捕，生成可以氧化绝大多数的有机物的高活性羟基自由基。高活性的羟基自由基是降解有机染料的关键物质，可以将其分解成 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等小的有机矿化产物。

在光催化过程中，催化活性的高低不仅与催化剂对可见光的吸收度、禁带宽度和表面捕获光生成的电子-空穴的能力有关，比表面积也是一个评判光催化活性的重要因素[48]。粘附在 MoS_2 表面的电子、空穴是 MoS_2 光催化有机物的氧化分解的主要因素，一般情况下认为，相同的光催化剂量的体表面积越大，表面吸收的光子越多，意味着有提供了更多的反应面积和活性位。 MoS_2 催化中心主要位于夹心层边缘，从根本上讲，要提高 MoS_2 的催化效率就是要增大 MoS_2 的边缘面积[49]。木耳状硫化钼无法光降解有机溶液的原因是稳定的漂浮在溶液的表面，不能沉降也不能很好地分散在溶液中，影响到光吸收。在合成新型催化剂方面，单分子层的 MoS_2 作为先驱体具有潜在的应用价值[50]。禁带宽度窄的 MoS_2 纳米结构，比其他半导体材料对可见光吸收更好，在光催化领域有很大应用潜力。

3.3. MoS_2 具有良好的摩擦磨损性能

MoS_2 属于六方晶系，具有层状结构。 MoS_2 层间是靠微弱的范德华力结合的，很小的力就可以使层

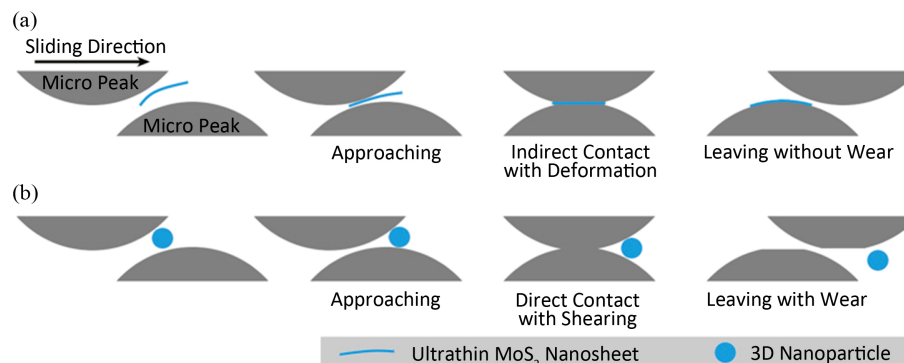


Figure 4. Lubrication mechanism of (a) ultrathin MoS₂ nanosheets and (b) 3D nanoparticles [53]

图 4. (a) 超薄 MoS₂ 纳米片和 (b) 3D 纳米颗粒的润滑机理[53]

断裂形成滑动，因而具有较低的摩擦系数。MoS₂ 直接作为金属设备固体润滑剂的摩擦学性能优良，是因为 S 硫原子与金属之间有很强的粘着力，不会轻易从金属设备表面脱落。MoS₂ 因为有着良好的化学稳定性，故不仅不影响润滑脂的腐蚀性及氧化稳定性，并且能明显改善润滑脂的承载能力与抗摩性能，还可以在无法使用液体润滑的苛刻环境中(如高真空、高载及高温)作为航天航空领域的固体润滑剂[51]。由于 MoS₂ 有高承载能力、强吸附性与低摩擦系数性能，液体石蜡中加入 MoS₂ 微球可以有效改善了基础油的极压性能和抗磨减摩性能。

MoS₂ 的自润滑涂层(薄膜)或含难熔金属的 MoS₂ 基复合材料润滑性能优异，可采用气相沉积、化学镀、粘结、离子溅射等方法制备，大大降低了基体材料的摩擦磨损[52] [53] [54]。超薄片容易进到接触区里，两个相对的凸起不会直接接触，由于纳米片的保护而减小磨损；而对 3D 颗粒来说，很可能被推开使相对的凸起直接接触导致磨损，如图 4 所示。

MoS₂ 也可以作为填充剂加入到塑料基自润滑材料中[55]，多数情况下，可以提高塑料基体的减摩与耐磨性能，比如聚甲醛[56] [57]、超高分子量聚乙烯、碳纤维织物、聚酰亚胺等聚合物，但添加 MoS₂ 的尼龙-6 塑料基体的摩擦学性能没有得到提高[58]。

4. 结论

化学气相沉积法是最简便实用的生成大面积高质量 MoS₂ 的方法。用 S 和 MoO₃ 作为先驱体的化学气相沉积法中，反应时间、载气体流速、先驱体化学计量比和基体放置位置等因素对 MoS₂ 结构形貌都有影响，而形貌结构决定其性能和应用。不同层状 MoS₂ 对不同波长的光有光响应，可用于不同需求的光电器件；形貌边缘面积越大的 MoS₂，其光催化性越好；在润滑油中加入 MoS₂ 或其复合材料，润滑油热稳定性、承载能力与抗摩性有显著提高。不同形貌的 MoS₂ 由于性质不同而有不同的应用，制定相应的化学气相沉积参数，实现 MoS₂ 形貌结构的可控生长，寻找最优的应用性能。

基金项目

中央高校基本科研业务费资助项目(XDJK2016D002)。

参考文献 (References)

- [1] Remskar, M., Mrzel, A., Skraba, Z., et al. (2001) Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS₂ Nanotubes. *Science*, **292**, 479-481. <https://doi.org/10.1126/science.1059011>
- [2] Remskar, M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials*, **16**, 1497-1504. <https://doi.org/10.1002/adma.200306428>

- [3] Nath, M., Govindaraj, A. and Rao, C.N.R. (2001) Simple Synthesis of MoS₂ and WS₂ Nanotubes. *Advanced Materials*, **13**, 283-286. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200102\)13:4<283::AID-ADMA283>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:4<283::AID-ADMA283>3.0.CO;2-H)
- [4] Rao, C.N.R. and Nath, M. (2003) Inorganic Nanotubes. *Dalton Transactions*, **2003**, 1-24. <https://doi.org/10.1039/b208990b>
- [5] Enyashin, A.N., Gemming, S., Bar-Sadan, M., et al. (2007) Structure and Stability of Molybdenum Sulfide Fullerenes. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 623-627. <https://doi.org/10.1002/anie.200602136>
- [6] Tian, Y., He, Y. and Zhu, Y. (2004) Low Temperature Synthesis and Characterization of Molybdenum Disulfide Nanotubes and Nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, **87**, 87-90. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.010>
- [7] Han, S., Yuan, C., Luo, X., et al. (2015) Horizontal Growth of MoS₂ Nanowires by Chemical Vapour Deposition. *RSC Advances*, **5**, 68283. <https://doi.org/10.1039/C5RA13733K>
- [8] Cheng, Y., Yao, K., Yang, Y., et al. (2013) Van der Waals Epitaxial Growth of MoS₂ on SiO₂/Si by Chemical Vapor Deposition. *RSC Advances*, **3**, 17287-17293. <https://doi.org/10.1039/c3ra42171f>
- [9] Cao, Y., Luo, X., Han, S., et al. (2015) Influences of Carrier Gas Flow Rate on the Morphologies of MoS₂ Flakes. *Chemical Physics Letters*, **631**, 30-33. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.001>
- [10] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., et al. (2011) Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nature Nanotechnology*, **6**, 147-150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
- [11] Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T. (2010) Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, **105**, Article ID: 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- [12] Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., et al. (2010) Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, **10**, 1271-1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
- [13] Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., et al. (2011) Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, **11**, 5111-5116. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>
- [14] Radisavljevic, B., Whitwick, M.B. and Kis, A. (2011) Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. *ACS Nano*, **5**, 9934-9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>
- [15] Yin, Z., Li, H., Li, H., et al. (2011) Single-Layer MoS₂ Phototransistors. *ACS Nano*, **6**, 74-80. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
- [16] He, Q., Zeng, Z., Yin, Z., et al. (2012) Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications. *Small*, **8**, 2994-2999. <https://doi.org/10.1002/sml.201201224>
- [17] Liu, J., Zeng, Z., Cao, X., et al. (2012) Preparation of MoS₂-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Non-volatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Small*, **8**, 3517-3522. <https://doi.org/10.1002/sml.201200999>
- [18] Wang, H., Yu, L., Lee, Y.H., et al. (2012) Integrated Circuits Based on Bilayer MoS₂ Transistors. *Nano Letters*, **12**, 4674-4680. <https://doi.org/10.1021/nl302015v>
- [19] Pu, J., Yomogida, Y., Liu, K.K., et al. (2012) Highly Flexible MoS₂ Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics. *Nano Letters*, **12**, 4013-4017. <https://doi.org/10.1021/nl301335q>
- [20] Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N. and Strano, M.S. (2012) Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699-712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [21] Zhang, Z.J., Zhang, J. and Xue, Q.J. (1994) Synthesis and Characterization of a Molybdenum Disulfide Nanocluster. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 12973-12977. <https://doi.org/10.1021/j100100a027>
- [22] Benavente, E., Santa, M.A., Mendizabal, F. and González, G. (2002) Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coordination Chemistry Reviews*, **224**, 87-109. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00392-7)
- [23] Coleman, J.N., Lotya, M., Oneill, A., et al. (2011) Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, **331**, 568-571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>
- [24] Huang, X., Zeng, Z. and Zhang, H. (2013) Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 1934-1946. <https://doi.org/10.1039/c2cs35387c>
- [25] Fleischauer, P.D., Lince, J.R., Bertrand, P.A. and Bauer, R. (1989) Electronic Structure and Lubrication Properties of Molybdenum Disulfide: A Qualitative Molecular Orbital Approach. *Langmuir*, **5**, 1009-1015. <https://doi.org/10.1021/la00088a022>
- [26] 王轩, 宋礼, 陈露, 宋欢欢, 张永平. 二硫化钼纳米片的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2014, 2(4): 49-62.
- [27] Smorygo, O., Vomnín, S., Bertrand, P. and Smurov, I. (2004) Fabrication of Thick Molybdenum Disulphide Coatings by Thermal-Diffusion Synthesis. *Tribology Letters*, **17**, 723-726. <https://doi.org/10.1007/s11249-004-8079-8>

- [28] Wang, H., Xu, B., Liu, J. and Zhuang, D. (2005) Microstructures and Tribological Properties on the Composite MoS₂ Films Prepared by a Novel Two-Step Method. *Materials Chemistry and Physics*, **91**, 494-499. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.039>
- [29] Benameur, M.M., Radisavljevic, B., Heron, J.S., Sahoo, S., Berger, H. and Kis, A. (2011) Visibility of Dichalcogenide Nanolayers. *Nanotechnology*, **22**, Article ID: 125706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/12/125706>
- [30] Wang, J., Lauwerens, W., Wieers, E., Stals, L.M., He, J. and Celis, J.P. (2001) Structure and Tribological Properties of MoS_x Coatings Prepared by Bipolar DC Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **139**, 143-152. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)00988-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)00988-4)
- [31] Sen, R., Govindaraj, A., Suenaga, K., et al. (2001) Encapsulated and Hollow Closed-Cage Structures of WS₂ and MoS₂ Prepared by Laser Ablation at 450-1050°C. *Chemical Physics Letters*, **340**, 242-248. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00419-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00419-5)
- [32] Chhowalla, M. and Amarutunga, G.A.J. (2000) Thin Films of Fullerene-Like MoS₂ Nanoparticles with Ultra-Low Friction and Wear. *Nature*, **40**, 164-167. <https://doi.org/10.1038/35025020>
- [33] Zhang, S.L., Choi, H.H., Yue, H. and Yang, W. (2014) Controlled Exfoliation of Molybdenum Disulfide for Developing Thin Film Humidity Sensor. *Current Applied Physics*, **14**, 264-268. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.031>
- [34] Hwang, H., Kim, H. and Cho, J. (2011) MoS₂ Nanoplates Consisting of Disordered Graphene-Like Layers for High Rate Lithium Battery Anode Materials. *Nano Letters*, **11**, 4826-4830. <https://doi.org/10.1021/nl202675f>
- [35] Wang, X., Ding, J., Yao, S., et al. (2014) High Supercapacitor and Adsorption Behaviors of Flower-Like MoS₂ Nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 15958-15963. <https://doi.org/10.1039/C4TA03044C>
- [36] Bezverkhly, I., Afanasiev, P. and Lacroix, M. (2000) Aqueous Preparation of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. *Inorganic Chemistry*, **39**, 5416-5417. <https://doi.org/10.1021/ic000627i>
- [37] Bezverkhly, I., Afanasiev, P. and Lacroix, M. (2005) Promotion of Highly Loaded MoS₂/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared in Aqueous Solution. *Journal of Catalysis*, **230**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.009>
- [38] Afanasiev, P., Geantet, C., Thomazeau, C. and Jouget, B. (2000) Molybdenum Polysulfide Hollow Microtubules Grown at Room Temperature from Solution. *Chemical Communications*, **2000**, 1001-1002. <https://doi.org/10.1039/b001406k>
- [39] Afanasiev, P. and Bezverkhly, I. (2003) Genesis of Vesicle-Like and Tubular Morphologies in Inorganic Precipitates: Amorphous Mo Oxydisulfides. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 2678-2683. <https://doi.org/10.1021/jp021655k>
- [40] Muijsers, J.C., Weber, T., Vanhardeveld, R.M., Zandbergen, H.W. and Niemantsverdriet, J.W. (1995) Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using MoO₃/SiO₂/Si (100) Model Catalysts and Mo-IV 3-Sulfur Cluster Compounds. *Journal of Catalysis*, **157**, 698-705. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1335>
- [41] Wang, X. and Zhang, Y. (2016) Tuning the Structure of MoO₃ Nanoplates via MoS₂ Oxidation. *Philosophical Magazine Letters*, **96**, 347-354. <https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1223366>
- [42] Wang, X., Zhang, Y.P. and Chen, Z.Q. (2016) Effect of MoO₃ Constituents on the Growth of MoS₂ Nanosheets by Chemical Vapor Deposition. *Materials Research Express*, **3**, Article ID: 065014.
- [43] Wang, X., Zhang, Y.P. and Chen, Z.Q. (2016) Morphological Evolution of MoS₂ Nanosheets by Chemical Vapor Deposition. *Chalcogenide Letters*, **13**, 351-357.
- [44] Cao, Y., Luo, X., Yuan, C., et al. (2015) Morphology Engineering of Monolayer MoS₂ by Adjusting Chemical Environment during Growth. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **74**, 292-296. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.07.017>
- [45] Han, S., Luo, X., Cao, Y., et al. (2015) Morphology Evolution of MoS₂ Nanorods Grown by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Crystal Growth*, **430**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.08.005>
- [46] Smith, R.J., King, P.J., Lotya, M., et al. (2011) Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions. *Advanced Materials*, **23**, 3944-3948. <https://doi.org/10.1002/adma.201102584>
- [47] Lee, H.S., Min, S.W., Chang, Y.G., et al. (2012) MoS₂ Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap. *Nano Letters*, **12**, 3695-3700. <https://doi.org/10.1021/nl301485q>
- [48] Yang, H., Huang, C., Li, X., Shi, R. and Zhang, K. (2005) Luminescent and Photocatalytic Properties of Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized via Microwave Irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **90**, 155-158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.028>
- [49] Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O. and Grimblot, J. (1994) Morphology Study of MoS₂- and WS₂-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy. *Journal of Catalysis*, **147**, 123-132. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1122>
- [50] Miremadi, B.K. and Morrison, S.R. (1987) High Activity Catalyst from Exfoliated MoS₂. *Journal of Catalysis*, **103**,

- 334-345. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90125-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90125-4)
- [51] Cizaire, L., Vacher, B., Le Mogne, T., *et al.* (2002) Mechanisms of Ultra-Low Friction by Hollow Inorganic Fullerene-Like MoS₂ Nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, **160**, 282-287. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00420-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00420-6)
- [52] Yu, L.G., Zhang, P.Y. and Du, Z.L. (2000) Tribological Behavior and Structural Change of the LB Film of MoS₂ Nanoparticles Coated with Dialkyldithiophosphate. *Surface Coatings Technology*, **130**, 110-115. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00691-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00691-5)
- [53] Chen, Z., Liu, X., Liu, Y., Selda, G. and Luo, J. (2015) Ultrathin MoS₂ Nanosheets with Superior Extreme Pressure Property as Boundary Lubricants. *Science Reports*, **5**, Article Number: 12869.
- [54] Hu, J.J., Bultman, J.E. and Zabinski, J.S. (2006) Microstructure and Lubrication Mechanism of Multilayered MoS₂/Sb₂O₃ Thin Films. *Tribology Letters*, **21**, 169-174. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9035-6>
- [55] Rapoport, L., Nepomnyashchy, O., Verdyan, A., *et al.* (2004) Polymer Nanocomposites with Fullerene-Like Solid Lubricant. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 44-48. <https://doi.org/10.1002/adem.200300512>
- [56] Hu, K.H., Wang, J., Schraube, S., *et al.* (2007) Tribological Behavior of Self-Lubrication Bearing Materials of Steel-Copper-Polyoxymethylene Containing MoS₂-IC Nanoparticles. *ASME/STLE 2007 International Joint Tribology Conference*, San Diego, 22-24 October 2007, 787-789. <https://doi.org/10.1115/IJTC2007-44132>
- [57] Wang, J., Hu, K.H., Xu, Y.F. and Hu, X.G. (2008) Structural, Thermal, and Tribological Properties of Intercalated Polyoxymethylene/Molybdenum Disulfide Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 91-96. <https://doi.org/10.1002/app.28519>
- [58] Liu, W.M., Huang, C.X., Gao, L., Wang, J. and Dang, H. (1991) Study of the Friction and Wear Properties of MoS₂-Filled Nylon 6. *Wear*, **151**, 111-118. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90350-4](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90350-4)

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org