

MoS₂ 纳米片的制备及其电双稳性能

卢悦, 侯腾轩, 王瑞琦, 吕博昆, 温哲, 马皓天, 刘茜, 李旭, 关丽*

河北大学物理科学与技术学院河北省光电信息材料重点实验室, 河北保定 071002

摘要 利用简易的“一锅法”制备了正丁硫醇修饰的 MoS₂ 纳米片(MoS₂-C₄), 并对其结构、组分、形貌及电双稳性能进行了研究。正丁硫醇在反应过程中既作为硫源, 又作为表面活性剂。X射线衍射(XRD)测试表明制备的样品为六方晶系的 MoS₂。从透射电镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)可以看出样品的形貌为片状, 较大的纳米片是由较小的纳米片自组装而成。测试了样品的吸收光谱, 由吸收峰的位置证明了合成的样品为 2H-MoS₂ 纳米片。利用旋涂法将所制备的纳米片与聚乙烯基咪唑(PVK)的混合物制备了电双稳器件, 通过电流-电压(*I-V*)测试证明了该器件具有很好的电双稳性能。

关键词 材料; 光电材料; 纳米片; 电双稳器件; 二硫化钼; 正丁硫醇

中图分类号 TQ125.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703017

Preparation and Electrical Bistability Properties of MoS₂ Nanosheets

Lu Yue, Hou Tengxuan, Wang Ruiqi, Lü Bokun, Wen Zhe,

Ma Haotian, Liu Qian, Li Xu, Guan Li

Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China

Abstract *n*-butyl mercaptan modified molybdenum disulfide nanosheets (MoS₂-C₄) are synthesized by simple one-pot method. The structure, component, morphology and electrical bistable properties of the samples are investigated. In the reaction process, *n*-butyl mercaptan is not only used as a sulfur source but also used as the surfactant. X-ray diffraction (XRD) test indicate that the obtained sample is MoS₂ with hexagonal system. The sheet-like morphology is confirmed by the transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). And the bigger nanosheets are self-assembled by the lesser nanosheets. The absorption spectrum of the sample is tested and the location of absorption peak reveals that the sample is 2H-MoS₂. Electrical bistable device is fabricated by the mixture of prepared nanosheets and polyvinylcarbazole (PVK). And the device exhibits obvious electrical bistability by *I-V* test.

Key words materials; electro-optical materials; nanosheets; electrical bistable devices; molybdenum disulfide; *n*-butyl mercaptan

OCIS codes 160.2100; 160.6000; 300.1030

1 引言

研究发现,除了原子的组分和排列形式,材料的维度也是影响材料基本性能的一个重要参量。随着具有独特性能的二维石墨烯材料的发现,维度对材料性能的影响引起了人们极大的关注^[1-3]。石墨烯相关领域研究取得的进展吸引了研究人员对其他二维材料进行探索,一些片状的二维过渡金属硫化物(TMDs)由于在自然界含量丰富以及具有半导体带隙可调等特点,也引起了人们的关注^[4-5]。

收稿日期: 2017-02-20; 收到修改稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(61205180)、河北大学实验室开放项目(sy201642, sy201643, sy201644)

作者简介: 卢悦(1991—),女,硕士研究生,主要从事纳米材料的制备及性能方面的研究。E-mail: 1477836870@qq.com

导师简介: 李旭(1978—),男,博士,研究员,主要从事纳米材料、光电器件、发光器件等方面的研究。E-mail: lixcn@sina.com

* 通信联系人。E-mail: lguan@hbu.edu.cn

二硫化钼(MoS_2)是一种典型的拥有层状结构的过渡金属硫化物。作为准二维化合物, MoS_2 是由三层原子(S—Mo—S)通过较弱的范德瓦尔斯作用堆垛而成。 MoS_2 块体材料的带隙为1.2 eV,多层的 MoS_2 材料属于间接带隙半导体材料,而单层的 MoS_2 材料则为直接带隙半导体材料。厚度小于100 nm, MoS_2 的带隙随着厚度的增加逐渐加宽^[6]。二维 MoS_2 材料在光学方面有优异的性能,随着层数的减少,其光致发光和量子效率明显增强。 MoS_2 的迁移率为 $200\sim 500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,这使得它在电学器件方面有潜在的应用^[7]。Li等^[8]利用聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基磺酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等作为表面活性剂通过水热法合成了形貌可控的 MoS_2 ,并研究了不同表面活性剂对 MoS_2 催化性能的影响。Kumari等^[9]通过PEG作为修饰剂利用水热法合成了 MoS_2 纳米片,并研究了纳米片在润滑剂中的应用。Xu等^[10]利用通过热分解滴加在云母基板上的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 得到了单层的 MoS_2 纳米片,并且经巯基乙酸修饰后制作成多巴胺探测器。同时, MoS_2 纳米材料在其他领域的应用也在不断拓展。 MoS_2 纳米材料的制备方法主要包括化学气相沉积(CVD)法^[11]、离子插层和剥离^[12-13]法以及胶体化学合成法^[14]等。在这些方法中,胶体化学合成法是使用较多的制备超薄二维纳米材料的方法。本课题组在前期工作中利用十二硫醇为硫源和表面活性剂通过“一锅法”制备了 MoS_2 纳米片并研究了其光电性能^[15]。

本文采用简单的“一锅法”以正丁硫醇为硫源制备 MoS_2 纳米片,即直接在溶剂中加热钼的前驱物和正丁硫醇的混合物。所制得的样品的结构、形貌和化学组分采用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和X射线能谱(XPS)技术测试得到。 MoS_2 纳米片在半导体聚合物中具有很好的分散性,利用它和有机物的结合制备了具有三明治结构的电双稳器件。在电流电压测试结果中观察到了明显的电双稳现象,并且研究了电双稳器件的载流子传输机理。

2 实验部分

2.1 实验试剂

实验用的材料乙酰丙酮钼,正丁硫醇,十八烯(ODE)和聚乙烯基吡啶(PVK),聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)购自阿拉丁试剂公司,没有提纯直接使用。三氯甲烷,无水乙醇等溶剂购自北京化学试剂公司,也没有提纯。

2.2 MoS_2 纳米片的制备

典型的 MoS_2 纳米片制备过程如下:按 $\text{Mo}:\text{S}=1:6$ 的化学计量比称量乙酰丙酮钼(0.9785 g)和正丁硫醇(1.992 mL)并与20 mL十八烯混合在50 mL的三颈瓶中,将混合溶液进行磁力搅拌并通氮气20 min以除去反应物及烧瓶中的氧气。然后将混合物逐渐升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 并在该温度下反应4 h,在反应过程中一直有氮气保护。反应完成后,移去热源,使反应物冷却至室温。用一定量的三氯甲烷和无水乙醇对生成物进行离心提纯,离心速度为 $7000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,每次离心时间10 min,重复离心4次。然后将得到的 MoS_2 分散到三氯甲烷中以备在后边的实验中使用。文中测试的均为反应温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为240 min的样品。

2.3 基于 MoS_2 纳米片的电双稳器件的制备

用所制备的 MoS_2 纳米片与PVK(质量比为1:1)混合溶于三氯甲烷溶液中,溶液质量浓度为 $15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。电双稳器件的制备过程如下:首先清洗衬底,将带有氧化铟锡(ITO)电极的玻璃衬底先用洗涤剂认真清洗,再用乙醇、丙酮和去离子水分别超声处理30 min,吹干后用臭氧处理10 min。利用旋涂的方法在 $1800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下将PEDOT:PSS旋涂到衬底上作为缓冲层,并在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火15 min。然后,将 MoS_2 和PVK混合溶液在 $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下旋涂于PEDOT:PSS层的上面作为缓冲层。最后,在 10^{-4} Torr ($1\text{ Torr}=133.322\text{ Pa}$)的真空环境下在功能层上面蒸镀100 nm的Al电极。

2.4 MoS_2 纳米片及电双稳器件的测试

用德国布鲁克D8 Advance X射线衍射仪测试了样品的XRD图像,用Nicolet-6700光谱仪测试了样品的傅里叶红外光谱(FITR),用日本岛津UV3101PC光谱仪测试了样品的吸收光谱,用HR Evolution拉曼光谱仪测试了样品的拉曼光谱,用Tecnai G2F20透射电子显微镜采集了样品的TEM图像,用300 W的Al靶辐射源在ESCALAB 250光谱仪测试了样品的XPS,用微机控制的Keithley 2612A测试了器件的I-V曲

线。所有的测试都是在室温下进行的。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 图像分析

为了研究所制备样品的组分,实验测试了样品的 XRD。图 1 给出了 MoS₂-C₄ 纳米片的 XRD 图像。从图 1 中可以看出,样品的衍射峰较宽。根据谢乐公式^[16],样品的尺寸与纳米材料的半峰全宽成反比,比较宽的衍射峰对应尺寸较小的材料。这与所制备的 MoS₂ 属于二维的纳米片相对应。衍射峰分别对应于(100)、(101)、(102)、(103)、(006)、(110)和(008)等晶面,这和标准粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)卡 75-1539 相对应。

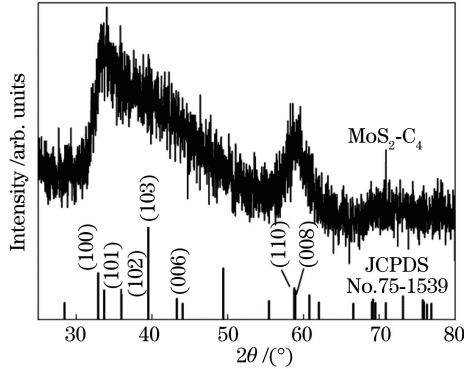


图 1 MoS₂-C₄ 样品的 XRD 图像

Fig. 1 XRD patterns of MoS₂-C₄ sample

3.2 样品的 XPS 分析

为了进一步研究通过正丁硫醇作为硫源制备的 MoS₂-C₄ 纳米材料的组分,实验对样品进行了 XPS 测试。图 2 给出了样品中 Mo 和 S 元素的 XPS 谱及拟合曲线。由图 2(a)可以看出,样品在 224~240 eV 的范围内有三个明显的峰,通过软件对这三个峰进行拟合得到了分别位于 226.5, 232.6, 229.4 eV 的拟合峰,其中 226.5 eV 的峰对应于 S 的 2s 能级,232.6 eV 和 229.4 eV 处的两个峰分别对应于 2H-MoS₂ 中 Mo⁴⁺ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 能级^[17],两个峰之间的能量差为 3.2 eV,这与块材料 MoS₂ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 之间的能量差 3.14 eV 接近。而位于 231.6 eV 和 228.3 eV 的 1T-MoS₂ 的 Mo⁴⁺ 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 态没有出现^[18],结果表明合成的为 2H-MoS₂。图 2(b)中在 160~165 eV 之间有一个明显的峰,通过软件拟合可以得到位于 162.3 eV 和 163.4 eV 处的峰,它们对应于 2H-MoS₂ 的 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2}。XPS 图像分析表明,利用正丁硫醇作为硫源在 280 °C 下合成的是 2H-MoS₂ 纳米材料。

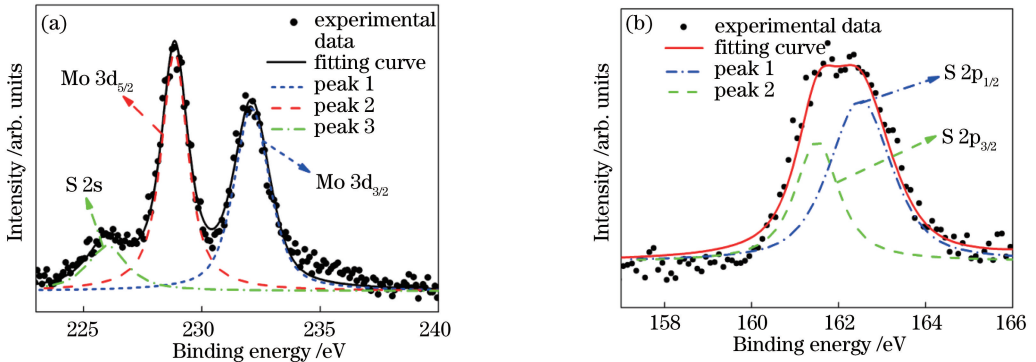


图 2 MoS₂-C₄ 样品中(a) Mo 和(b) S 元素的 XPS 图像

Fig. 2 XPS patterns of (a) Mo and (b) S element in MoS₂-C₄ sample

3.3 样品的红外光谱分析

利用红外光谱可以研究有机、无机复合物的结构成分,通过红外峰的位置确定某些官能团是否存在。为了进一步确认正丁硫醇包覆在 MoS₂ 表面,取 MoS₂ 样品用三氯甲烷稀释到一定浓度,并超声处理 30 min,

然后再利用傅里叶红外光谱仪测试其红外光谱。图 3 给出了样品的红外光谱。烷基硫醇红外光谱在 2921 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 位置有两个由不对称的甲基伸缩振动(CH_3)和对称的亚甲基伸缩振动(CH_2)引起的尖峰^[19];这两个峰的强度比 I_{2921}/I_{2850} 可以用来衡量样品的有序度,比值越小说明有序度越高^[20-21]。实验中这两个样品的峰分别位于 2914.3 cm^{-1} 和 2846.7 cm^{-1} , $I_{2914.3}/I_{2846.7}$ 的值为 0.94,说明样品具有较高的有序度^[22]。硫醇中由于 S—H 键的振动引起的峰位于 2579 cm^{-1} ,这个峰在样品的红外光谱中没有出现,说明样品中的 S—H 键已经断裂并且形成了其他的键。位于 1461.9 cm^{-1} 的峰是由 CH_2 剪式振动引起的,而指纹区 771.5 cm^{-1} 和 729.1 cm^{-1} 处的峰是由 CH_3 振动引起的^[23]。实验结果证明正丁硫醇包覆在 MoS_2 表面,原来的 S—H 键断裂形成了 Mo—S 键。

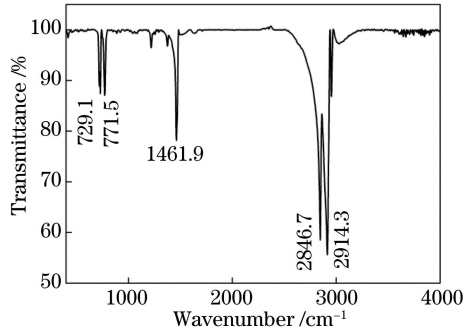


图 3 $\text{MoS}_2\text{-C}_4$ 样品的红外光谱图像

Fig. 3 FTIR patterns of $\text{MoS}_2\text{-C}_4$ sample

3.4 样品的拉曼光谱分析

用拉曼光谱进一步分析样品的分子结构。图 4 给出了 $\text{MoS}_2\text{-C}_4$ 样品的拉曼光谱。可以看到两个明显的宽带分别位于 378.7 cm^{-1} 和 403.3 cm^{-1} 处,这归因于 MoS_2 的面内振动(E_{2g}^1)和面外振动(A_{1g})^[24]。如图 4 插图所示, E_{2g}^1 模式是源于 Mo 原子连接的两个反向振动的硫原子, A_{1g} 归因于相反方向的硫原子的面外振动^[25]。两个振动峰的频率差随着样品厚度的增加而逐渐增大,图 4 中所示峰的频率差为 24.6 cm^{-1} 。而频率的移动归因于包覆在 MoS_2 外面的硫醇的作用。

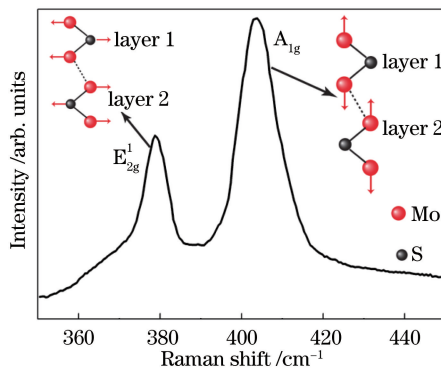


图 4 $\text{MoS}_2\text{-C}_4$ 样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of $\text{MoS}_2\text{-C}_4$ sample

3.5 样品的 TEM 图像

为了进一步研究制备的 MoS_2 的形貌,实验测试了样品的 TEM 图像。由图 5(a)可以看出,此时已经生成了整个的纳米片,纳米片的尺度在 500 nm 左右。图 5(b)是高倍下的样品图像,大的纳米片是由许多小的纳米片自组装而成,小的纳米片边缘大概在 10 nm 左右。而图 5(c)中的高分辨图像(HRTEM)可以观察到样品的晶格,晶格间距为 0.25 nm ,这对应于 JCPDS 卡片 24-0513 的(102)晶向。

3.6 样品的原子力图像

为了进一步确认样品为片状结构,实验将液体样品滴加在云母片上,测试得到了样品的原子力图像(AFM),并对不同的纳米片进行了三维尺度的测量。从图 6 中可以看出,样品平行于云母片的面上的长度在 200 nm 左右。而测试的纳米片的厚度分别约为 $1.8, 2.6, 2.6, 2.3\text{ nm}$ 。 MoS_2 单层的厚度在 $0.7\sim 0.8\text{ nm}$,

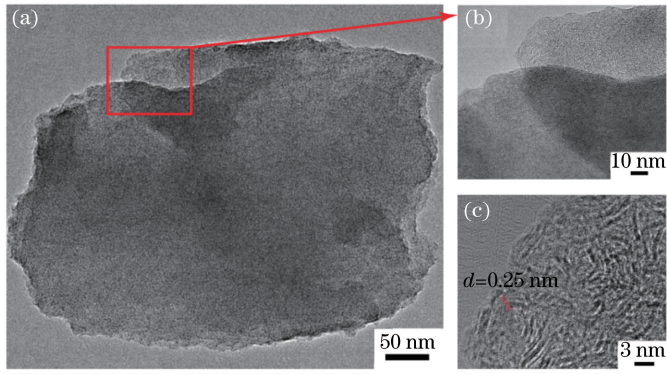


图 5 (a) MoS₂-C₄ 样品的 TEM 图像;(b)部分放大的 TEM 图像;(c) HRTEM 图像

Fig. 5 (a) TEM pattern of MoS₂-C₄ sample; (b) partially amplified TEM pattern; (c) HRTEM pattern

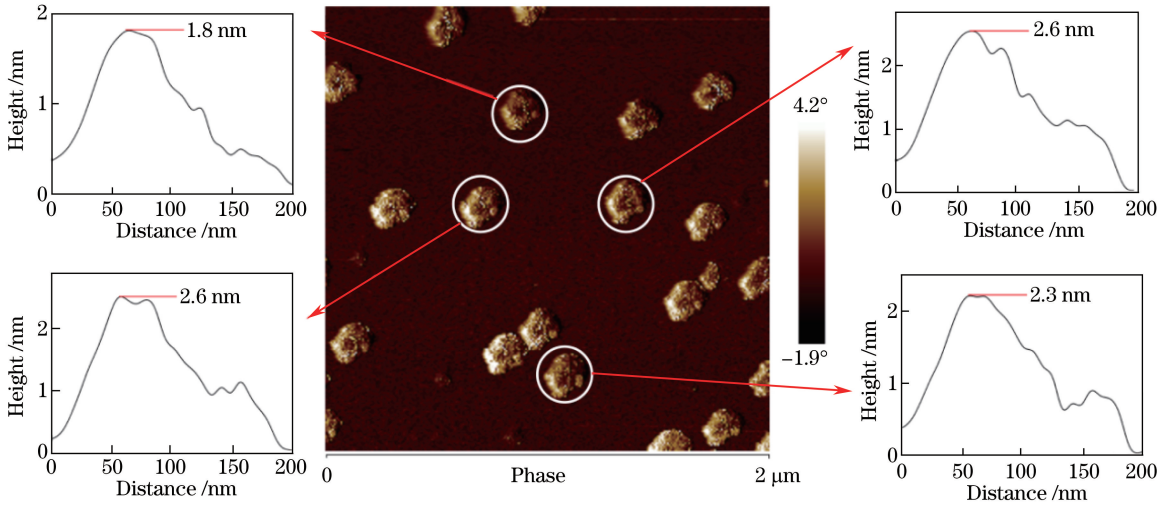


图 6 MoS₂-C₄ 样品的 AFM 图像及厚度分析图像

Fig. 6 AFM pattern and thickness analysis pattern of MoS₂-C₄ sample

所以合成的 MoS₂ 属于二维的纳米片,厚度在 2~3 个 MoS₂ 层以上。

4 MoS₂ 样品的光电性能

4.1 MoS₂ 纳米片的吸收光谱

取液体样品 1 mg 溶于 10 mL 三氯甲烷中,超声分散 1 h,然后放入已超声清洗的比色皿中,利用紫外可见分光光度计测定样品的吸收光谱。从图 7 中可以看出,样品在 400 nm 以下的紫外区有较强的吸收,成包

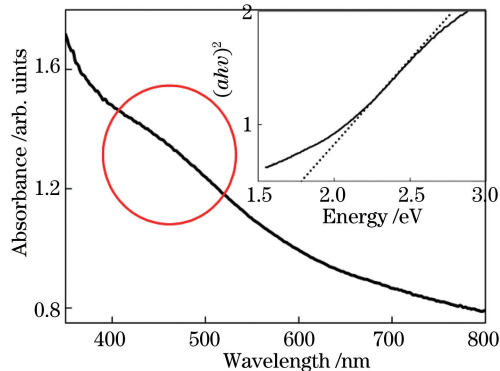


图 7 MoS₂-C₄ 样品的吸收光谱及能量坐标谱

Fig. 7 Absorbance spectrum and energy diagram spectrum of MoS₂-C₄ sample

络状吸收曲线,在 400~500 nm 之间有一个较明显的特征峰,这属于 2H-MoS₂ 的特征峰,反应时间对 2H-MoS₂ 相的形成有很大的影响。

由样品的吸收光谱利用波长外推法可以计算其带隙^[26]。根据 Kubelka-Munk 公式^[27]

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

式中 α 是样品的吸收系数, h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν 为光的频率, E_g 是禁带宽度, C 为常数。以 $h\nu$ 为横坐标, $(\alpha h\nu)^n$ 为纵坐标作图(对于直接带隙材料 $n=1/2$, 而间接带隙半导体材料 $n=2$), 第一吸收峰的拐点处作切线, 切线与横坐标的交点就是带隙宽度。图 7 的插图给出了不同时间的样品的能量坐标系利用外推法得到样品的带隙宽度为 1.75 eV, 与体材料相比带系宽度明显增加, 是由量子尺寸效应引起的。

4.2 MoS₂ 纳米片的电双稳性能

为了研究 MoS₂ 纳米片的电学性能, 将制备好的 MoS₂ 与 PVK 按质量比 1:1 混合, 按照上述过程制备了电双稳器件。分别测试了 -5 V→5 V, -8 V→8 V, -10 V→10 V 下器件的 I - V 曲线。从图 8 中可以看出, 在不同的测试电压下, 器件均表现出较好的电双稳特性。测试顺序如图 8 中 I、II、III 和 IV 所示, 从 -10 V→0 V→10 V→0 V→-10 V。当给器件施加 0 V→10 V 电压时, 器件开始具有较小的电流, 此时为高阻态(OFF 态); 随着电压逐渐升高到 2 V 时, 样品转变为低阻态(ON 态), 这个过程对应存储器件中写的过程。在 ON 态时, 从 10 V→0 V→-10 V 进行扫描, 器件一直保持低阻态。直到给器件加的负压超过 -10 V, 器件电流随着电压减小而降低, 重新进入 OFF 态。在 -2~-5 V 范围内, 样品出现了微分负阻效应(NDR)。从图 8 中可以看出在不同的测试电压下, 器件均表现出较好的电双稳特性, 而没有硫醇包覆的 MoS₂ 和 PVK 则无明显的电双稳现象, 说明硫醇包覆的 MoS₂ 是一种潜在的存储器件材料。

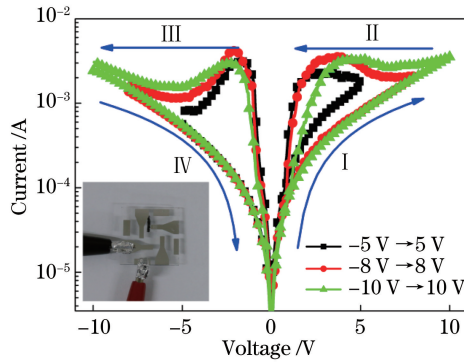


图 8 基于 MoS₂-C₄ 和 PVK 复合物的电双稳器件的 I - V 曲线

Fig. 8 I - V curve of electrical bistable device based on MoS₂-C₄ and PVK compound

5 结 论

本实验利用“一锅法”成功制备了正丁硫醇修饰的 MoS₂-C₄ 纳米片。通过 XRD 分析表明, 合成的样品为 2H-MoS₂, 属于六方晶系。样品的 XPS 谱测试进一步证明合成的样品为硫醇包覆的 2H-MoS₂ 相 MoS₂-C₄ 纳米片。样品的红外光谱表明样品有序度较高, 而 S-H 键已经断裂, 同时形成了 S-Mo 键, 进一步证明 MoS₂ 表面包覆了正丁硫醇。样品的 400~500 nm 范围内的吸收光谱观察到了 2H-MoS₂ 吸收峰, 证明了样品为 2H 相 MoS₂。样品的 TEM 图像表明合成的样品为片状 MoS₂, 在 (102) 晶面生长较快。利用 MoS₂-C₄ 纳米片与 PVK 混合材料作为功能层制备了电双稳器件, 通过器件的 I - V 曲线表明器件具有明显的电双稳效应, -2 V→-5 V 之间出现微分负阻效应, MoS₂-C₄ 纳米片可以作为电双稳器件的候选材料。

致谢 感谢中国科学院半导体研究所的张玲老师在 MoS₂ 性能测试方面的帮助, 感谢河北省首批拔尖人才项目资助。

参 考 文 献

[1] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. Sci, 2009, 324(5934): 1530-1534.

- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, *et al.* The electronic properties of graphene[J]. *Rev Mod Phys*, 2009, 81(1): 109-162.
- [3] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nat Chem*, 2013, 5(4): 263-275.
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nat Nanotech*, 2012, 7(11): 699-712.
- [5] Li H, Yin Z Y, He Q Y, *et al.* Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field effect transistors for sensing NO at room temperature[J]. *Small*, 2012, 8(1): 63-67.
- [6] Li T, Galli G. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(44): 16192-16196.
- [7] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, *et al.* Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂ [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [8] Li M, Wang D E, Li J H, *et al.* Surfactant-assisted hydrothermally synthesized MoS₂ samples with controllable morphologies and structures for anthracene hydrogenation[J]. *Chin J Cata*, 2017, 38(3): 597-606.
- [9] Kumari S, Gusain R, Kumar N, *et al.* PEG-mediated hydrothermal synthesis of hierarchical microspheres of MoS₂ nanosheets and their potential for lubrication application[J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, 42: 87-94.
- [10] Xu B B, Su Y Y, Li L, *et al.* Thiol-functionalized single-layered MoS₂ nanosheet as a photo luminescence sensing platform via charge transfer for dopamine detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 380-388.
- [11] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, *et al.* Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [12] Zeng Z Y, Sun T, Zhu J X, *et al.* An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(36): 9052-9056.
- [13] Zheng J, Zhang H, Dong S H, *et al.* High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide[J]. *Nat Comm*, 2014, 5(1): 2995.
- [14] Yoo D, Kim M, Jeong S, *et al.* Chemical synthetic strategy for single-layer transition-metal chalcogenides[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(42): 14670-14673.
- [15] Li X, Tang A W, Li J T, *et al.* Heating-up synthesis of MoS₂ nanosheets and their electrical bistability performance [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11: 171.
- [16] Warren B E. X-ray diffraction[M]. New York: Dover Publications Inc, 1990: 251-254.
- [17] Tang A W, Qu S Q, Li K, *et al.* One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals[J]. *Nanotech*, 2010, 21(28): 285602.
- [18] Yin Z Y, Zhang X, Cai Y Q, *et al.* Preparation of MoS₂-MoO₃ hybrid nanomaterials for light-emitting diodes [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53(46): 12560-12565.
- [19] Snyder R G, Strauss H L, Elliger C A. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. long, disordered chains[J]. *J Phys Chem*, 1982, 86(26): 5145-5150.
- [20] Sandhyarani N, Pradeep T. An investigation of the structure and properties of layered copper thiolates [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11(11): 1294-1299.
- [21] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to infrared & Raman spectroscopy[M]. New York: Academic Press, 1975.
- [22] Wang Y, Hu Y, Zhang Q, *et al.* One-pot synthesis and optical property of copper(I) sulfide nanodisks [J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(14): 6601-6608.
- [23] Porter M D, Bright T B, Allara D L, *et al.* Spontaneously organized molecular assemblies. 4. structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(12): 3559-3568.
- [24] Huang J W, Dong Z P, Li Y R, *et al.* MoS₂ nanosheet functionalized with Cu nanoparticles and its application for glucose detection [J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(11): 4544-4547.
- [25] Feng Q L, Duan K Y, Ye X L, *et al.* A novel way for detection of eugenol via poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-MoS₂ nano-flower fabricated electrochemical sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192(3): 1-8.
- [26] He J J, Zhou W H, Guo J, *et al.* Inorganic ligand mediated synthesis of CuInS₂ nanocrystals with tunable properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(10): 3638-3644.
- [27] Tian G H, Chen Y J, Zhou W, *et al.* Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(3): 887-892.