

保温时间对二维二硫化钼生长的影响

熊礼威, 王凯, 李鑫, 陶雪华, 崔宇

(武汉工程大学 材料科学与工程学院 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要: **目的** 研究二维 MoS_2 薄片的生长规律, 为将来过渡金属硫族化合物薄膜的生长提供理论参考与技术经验。**方法** 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备 MoS_2 薄片, 且仅改变薄片生长的保温时间。通过光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 和拉曼光谱分析探究 MoS_2 薄片的生长规律。**结果** MoS_2 薄片由最初的形核点逐渐生长为中心有亮点的三角形 (形核点 MoS_2 拉曼光谱特征峰波数差为 20.25 cm^{-1}) 进一步生长为完整三角形的 MoS_2 薄片 (拉曼光谱特征峰波数差为 18.32 cm^{-1})。随着保温时间的延长, 薄片之间开始“拼接”成膜, 并最终在此膜层上再次形核生长出体相 MoS_2 薄片。**结论** 二维 MoS_2 薄片的生长模式随着生长阶段而表现不同, 最开始以非二维生长模式产生形核点, 而非形核点区域以二维生长模式进行生长。在持续长大阶段, 薄片以二维生长的模式为主导。在“拼接”阶段, 出现多层 MoS_2 区域。在第二层生长阶段, MoS_2 薄片以三维生长的模式生长。

关键词: 二维材料; MoS_2 薄片; CVD; 生长机理; 保温时间; 过渡金属硫族化合物

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0303-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.035

Effect of Holding Time on the Growth of Two-dimensional Molybdenum Disulfide

XIONG Li-wei, WANG Kai, LI Xin, TAO Xue-hua, CUI Yu

(Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials,
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: The work aims to study the growth law of two-dimensional MoS_2 flakes, and provide theoretical reference and technical experience for the future growth of transition metal chalcogenide films. MoS_2 flakes were prepared by chemical vapor deposition (CVD), only the holding time of MoS_2 flakes growth was changed. The growth rule of MoS_2 flakes was investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectrum analysis. The results showed that the MoS_2 flakes gradually grew from the initial nucleation point to a triangle with bright spots at the center (the wave number difference of Raman spectrum characteristic peak for MoS_2 nucleation point was 20.25 cm^{-1}) and further grew into a complete triangular

收稿日期: 2019-11-07; 修订日期: 2020-08-25

Received: 2019-11-07; Revised: 2020-08-25

基金项目: 湖北省大学生创新创业训练计划项目 (S201910490026); 武汉工程大学研究生教育创新基金项目 (CX2018057); 湖北省教育厅重点项目 (D20191503); 武汉工程大学科学研究基金 (K201801)

Fund: Supported by Hubei Province College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (S201910490026), Graduate Innovative Fund of Wuhan Institute of Technology (CX2018057) and Key Project of Education Department of Hubei Province (D20191503); Scientific Research Fund of Wuhan Institute of Technology (K201801)

作者简介: 熊礼威 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为低温等离子技术与薄膜材料。邮箱: zhily2000@126.com

Biography: XIONG Li-wei (1983—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: low temperature plasma technology and thin film materials. E-mail: zhily2000@126.com

引文格式: 熊礼威, 王凯, 李鑫, 等. 保温时间对二维二硫化钼生长的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 303-308.

XIONG Li-wei, WANG Kai, LI Xin, et al. Effect of holding time on the growth of two-dimensional molybdenum disulfide[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 303-308.

MoS₂ flakes (the wave number difference of Raman spectrum characteristic peak was 18.32 cm⁻¹). With the extension of the holding time, filming between the MoS₂ flakes began to "splice", and finally nucleated on top of the film to grow bulk MoS₂ flakes. The growth pattern of two-dimensional MoS₂ flakes varies with the growth stage. The nucleation point is initially generated in a non-two-dimensional growth mode, and the non-nucleation point region is grown in a two-dimensional growth mode. During the continuous growth period, the MoS₂ flakes were dominated by the two-dimensional growth pattern. In the "splicing" phase, multiple layers of MoS₂ regions have emerged. In the second layer, the MoS₂ flakes grow in a three-dimensional growth mode.

KEY WORDS: two-dimensional materials; MoS₂ flakes; CVD; growth mechanism; holding time; transition metal dichalcogenides

石墨烯的问世将人类的视角带入了二维材料的微观世界,二维材料凭借着本身优异的性能被人们广泛地应用于生物医学、信息能源、航天发展等众多领域^[1-5]。二维 MoS₂ 作为一种典型的过渡金属硫族化合物,在二维材料家族中扮演着十分重要的角色^[6-7]。MoS₂ 是一类层状结构的二维材料,常见的 MoS₂ 材料为六方对称晶系(2H 相),其结构为钼原子三棱柱配位,此外还有八面体配位的四方晶系(1T 相)和斜方对称晶系(3R 相)共三种晶体结构。对于单层 MoS₂ 材料来说,在垂直方向上,其尺寸大小达到极限,仅为原子级厚度,此时相应的能带结构也不同于多层或体材料的能带结构。当体相 MoS₂ 材料逐渐变为二维 MoS₂ 材料,以至单层 MoS₂ 时,其带隙随着层数的减小而逐渐增大,由体材料 1.2 eV 的间接带隙转变为单层材料 1.8 eV 的直接带隙^[8]。如图 1 所示,二维 MoS₂ 材料特殊的能带结构以及优异的理化特性,使其在场效应晶体管(FET)^[9-10]、析氢催化反应(HER)^[11-13]、柔性器件(Flexible device)^[14-15]和传感器(Sensor)^[16-17]方面有着广泛的应用。

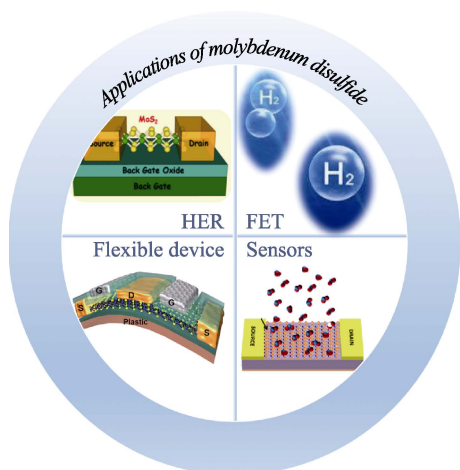


图1 二硫化钼的应用领域

Fig.1 Applications of molybdenum disulfide

当前科研人员对于 MoS₂ 薄片的制备技术日渐成熟^[18-20],但在大尺寸 MoS₂ 薄片或大面积 MoS₂ 薄膜制备领域仍存在很多困难,主要原因是二硫化钼二维生长机理的理论尚未完善。本文将通过化学气相沉积

法制备 MoS₂ 薄膜,并对不同保温条件、不同生长阶段的 MoS₂ 薄片进行形貌及成分分析,从生长模式的角度出发分析出二硫化钼薄片的生长规律,这将为大尺寸 MoS₂ 薄片或大面积 MoS₂ 薄膜制备提供技术指导,并为过渡金属硫化物薄膜的工业化应用提供技术支持和理论依据。

1 实验

本实验通过常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片,实验装置如图 2 所示。实验的原材料为 S 粉和 MoO₃ 粉末,其中管式炉(受热区的长度为 300 mm)低温区域的 S 粉,通过前端氩气流,进入 MoO₃ 粉末所在的管式炉高温区,两者反应,在尾端的沉积区域沉积,最终在蓝宝石衬底上制备出 MoS₂。这种方法可生长一定层数的 MoS₂,薄片质量较高、均匀性较好,且成本便宜。

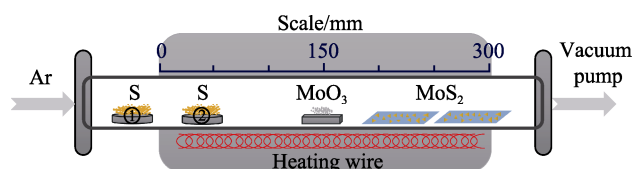


图2 CVD 法制备 MoS₂ 示意图

Fig.2 Schematic diagram of preparation of MoS₂ by CVD

常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片具体步骤如下:

1) 基片的准备。通过金刚石刀将单晶蓝宝石切割成尺寸适合的小片,将小片的蓝宝石衬底分别放入丙酮和去离子水中超声处理 10 min,最后待氮气吹干衬底后,放入管式炉沉积区。

2) 药品的称取。称取 0.2 g 硫粉置于管式炉进气端低温区外侧相切处(图 2 所示①号硫源位置),0.5 g 置于管式炉进气端低温区内侧相切处(图 2 所示②号硫源位置),称取 2 mg MoO₃ 粉末置于管式炉中部的高温区。

3) 检漏与洗气。打开流量计至清洗档位,通入氩气进行洗气操作,重复洗气 3~5 次。

4) 设置好升温程序,开始反应沉积,最终在小片蓝宝石衬底上制备出 MoS₂ 薄片。

在制备 MoS₂ 薄片的实验中,①号位置硫源的作

用为参与 CVD 反应，②号位置硫源的作用为提供富硫的气体氛围。实验中唯一变量为沉积时的保温时间，具体实验参数如表 1 所示。其中 A0 样品为温度升至 800 ℃时立刻停止加热并自然冷却，没有进行保温的样品。

本实验采用光学显微镜（型号为 MR2000）和扫描电子显微镜（型号为 JSM-5510LV）分析样品不同生长阶段的表面形貌。采取激光光谱仪（型号为 Renishaw RM-10001）对不同生长阶段的样品进行拉曼光谱分析，数据分析如表 2 所示。

表 1 常压 CVD 法生长 MoS₂薄片的具体参数
Tab.1 Specific parameters of MoS₂ flakes grown by atmospheric pressure CVD

Sample	Molybdenum source location/mm	Substrate position/mm	Argon flow /(mL·min ⁻¹)	Holding temperature/℃	Heating rate /(℃·min ⁻¹)	Heating time /min
A0						0
A1						5
A2	150	180	30	800	25.8	10
A3	150	180	30	800	25.8	15
A4						20
A5						25

表 2 MoS₂薄片的 Raman 数据分析
Tab.2 Raman data sheet for MoS₂ flakes

Test point number	Sample	E_{2g}^1 peak/cm ⁻¹	A_{1g} peak/cm ⁻¹	Wave number difference/cm ⁻¹	Test point location
1	A1	—	—	—	Blank place on A1
2	A1	386.72	405.04	18.32	The corner of a single triangle on A1
3	A1	385.76	406.01	20.25	The center of the triangle on A1
4	A2	387.69	406.01	18.32	The center of a single triangle (no highlights) on A2
5	A3	385.76	406.01	20.25	The "triangulation" of the two triangles on A3
6	A4	385.76	405.04	19.28	Thin film on A4
7	A5	383.83	408.90	25.07	Triangle on thin film on A5
8	A5	385.76	405.04	19.28	Thin film on A5

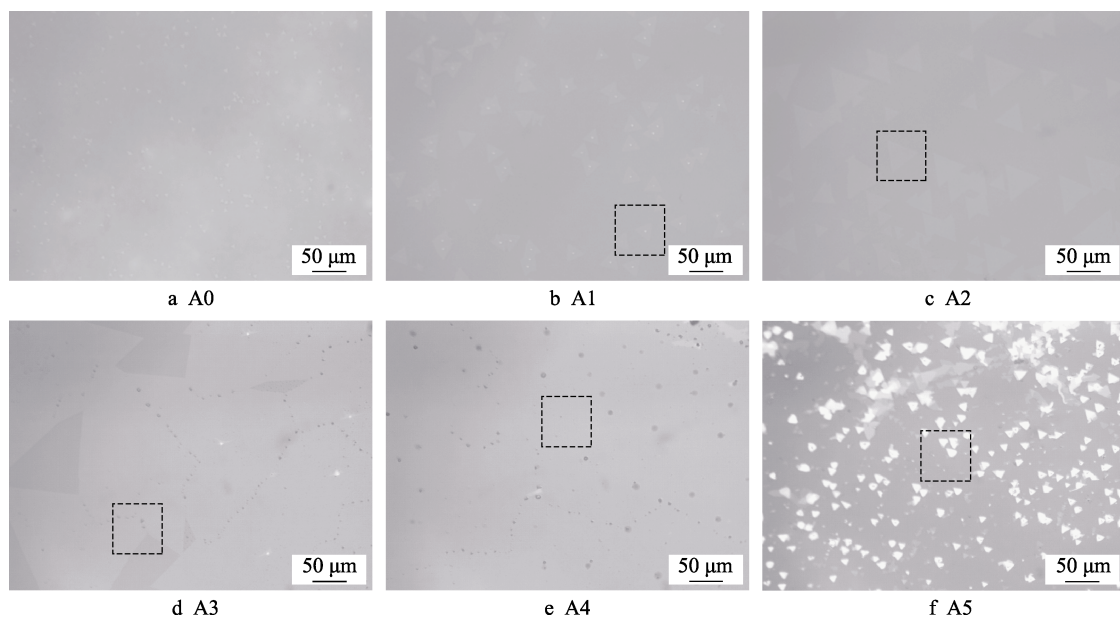
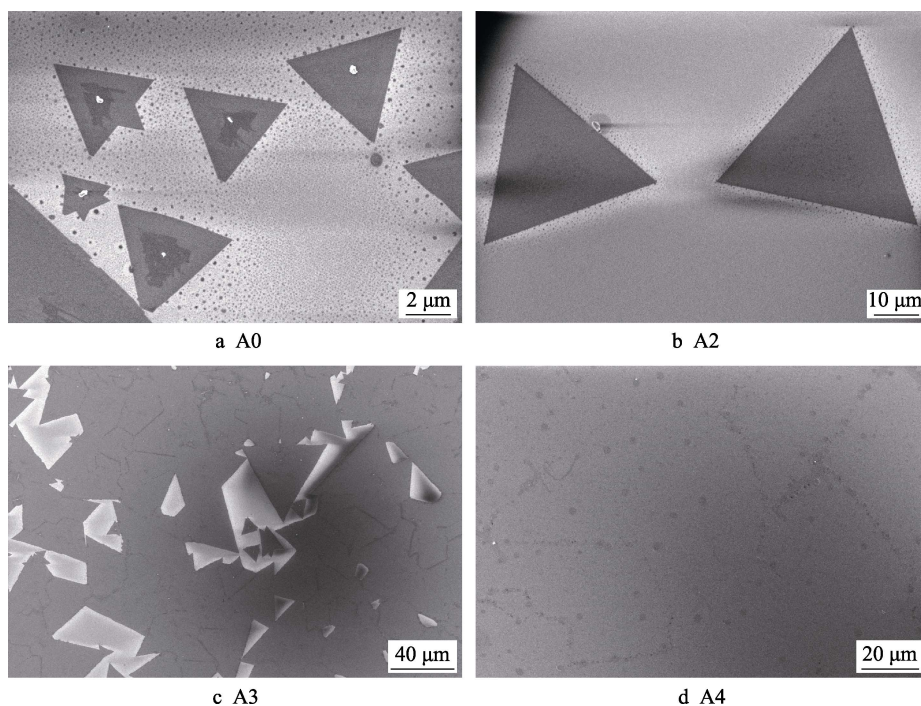
2 结果与讨论

如图 3 所示，通过光学显微镜进行初步观察，图 3a—f 分别都对应着 A0—A5 样品的光学显微图，图像标尺均为 50 μm，图中正方形虚线区域为后期拉曼测试的采样点区域。

从图 3a 中可以观察到，当保温时间为 0 min 时，MoO₃ 和 S 粉在气相中反应时间较短，蓝宝石表面仅出现极小的亮点，此亮点应为 MoS₂ 薄片的形核点。此外可明显观察到，衬底表面无杂质且形核点分布均匀，此时为 MoS₂ 薄片的形核阶段。延长保温时间，前驱体在气相中的反应进一步加强，气相中活性分子增多，随着反应的进行，逐渐被形核点捕获，MoS₂ 薄片开始生长。图 3b 中可明显观察到衬底表面已出现棱角模糊的三角形，且每个三角形中心均有一个白色亮点，此亮点为上一阶段的形核点。延长保温时间至 10 min 时，MoS₂ 薄片是完整且棱角分明的三角形形状，三角形的规格相似，中部形核点消失，如图 3c

所示。形核点消失的原因可能是形核点处的 MoS₂ 在垂直方向热稳定性较差，而水平方向热稳定性较好，随着反应的进行，形核点垂直方向的 MoS₂ 逐渐分解直至消失，此时三角形 MoS₂ 薄片的平均边长约为 50 μm。随着 MoS₂ 薄片的继续生长，三角形尺寸逐渐增大，如图 3d 中的接触痕迹所示，当保温时间为 15 min 时，不同生长方向的单晶 MoS₂ 薄片开始接触，在边界处出现明显的“拼接”行为，在片与片相接触的区域可观察到明显的界限，整体上有“拼接”成膜的趋势。进一步延长保温时间至 20 min，如图 3e 所示，整体上已“拼接”成膜且观察不到大片的 MoS₂ 薄片，在膜层表面仅剩少量空洞与“拼接”的边界痕迹。在图 3f 中，MoS₂ 薄片生长保温时间为 25 min，在“拼接”的膜层表面上二次生长出 MoS₂ 薄片，呈稀疏分布的白亮色小三角形形状。

对样品进行扫描电子显微镜观察，如图 4 所示，图 4a—d 分别为 A0、A2、A3 和 A4 样品的 SEM 微观显微图像。从常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片的 SEM 图

图3 常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片光学显微组织形貌图Fig.3 Optical microscopy of MoS₂ flakes prepared by atmospheric pressure CVD图4 常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片 SEM 图Fig.4 SEM images of MoS₂ flakes prepared by atmospheric pressure CVD

中可发现,样品的形貌、生长状况与光学显微镜下观察的一致。在形核生长阶段,MoS₂薄片中心会有明显突出的形核点,随着保温时间的延长,中心形核点消失,薄片尺寸增大,进而薄片之间相接触,最后“拼接”成膜。

在 MoS₂ 薄片材料的研究中,一般认为,当 MoS₂ 薄片的层数减小时,少层 MoS₂ 之间范德瓦尔斯力的减弱将减小作用在原子上的有效恢复力,因此有关拉曼活性声子模式的频率也将降低。这种认为只能验证主要涉及硫族原子面外 A_{1g} 模式,即层间硫原子垂直

于 MoS₂ 层面的振动模式,此模式对应的特征峰随着层数的减少而发生红移。然而,对于 E_{2g}¹,却观察到不同的趋势(蓝移),表明减少层数时,这种振动模式得到加强。随着层数的增加,MoS₂ 拉曼特征峰波数差从单层的 18 cm⁻¹ 左右逐渐增加为体相 MoS₂ 的 25 cm⁻¹ 左右。可通过拉曼表征中 MoS₂ 薄片的 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 两个振动模式的频率变化及波数差来分析 MoS₂ 的层数^[21-24]。

采取激光光谱仪的激发波长为 532 nm,对样品

进行拉曼光谱分析,具体的数据如表 2 所示。图 5 中的插图分别对应着图 3 中的正方形虚线区域,其中 1 号、2 号和 3 号测试点分别对应着 A1 样品的空白处、单个三角形边角处和三角形中心亮点处,4 号测试点对应 A2 样品单个三角形中心(无亮点)处,5 号测试点对应 A3 样品两个三角形“拼接”处,6 号测试点对应 A4 样品薄片膜层处,7 号和 8 号测试点分别对应 A5 样品薄片膜层上方三角形处和下方薄片膜层处。当 MoS₂ 为单层或少层材料时,由于材料过薄,激光光谱仪接收 MoS₂ 特征信号的同时,也不可避免地接收到蓝宝石衬底特征信号。而对于膜层较厚的体相 MoS₂ 来说,激光光谱仪接收 MoS₂ 特征信号过程中不会出现蓝宝石衬底的特征信号。

如图 5a 所示, A1 样品的 1 号测试点仅出现 417 cm⁻¹ 处的拉曼峰,为蓝宝石衬底的特征峰,表明空白处为蓝宝石衬底表面,而 2 号和 3 号测试点除蓝宝石特征峰外,在 380~410 cm⁻¹ 波数范围内出现了 MoS₂ 薄片的两个特征峰 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 峰。从 1 号、2 号和 3 号测试点可看出, MoS₂ 薄片在形核至生长阶段,其三角形中心形核点区域特征峰的波数差值(20.25 cm⁻¹)大于三角形边角处生长区域(18.32 cm⁻¹)。这表明在 MoS₂ 薄片形核生长阶段,三角形表面形核生长阶段中心区域为非单层的 MoS₂ 形核点,而三角形生长区域为二维的 MoS₂ 薄片。

如图 5b 所示,随着保温时间的延长,在二维 MoS₂

薄片生长过程中,二维生长模式起主导作用,中心形核点逐渐消失,图 5b 中 4 号测试点验证了这点。4 号测试点特征峰 A_{1g} 为 406.01 cm⁻¹,特征峰 E_{2g}¹ 为 387.69 cm⁻¹,两者的波数差为 18.32 cm⁻¹,表明随着生长的进行,中心形核点区域由非单层 MoS₂ 转变为单层 MoS₂。5 号测试点表明,当同一个二维平面内两个不同生长方向的 MoS₂ 薄片相接触时,接触界面会相互形成一个多层的“拼接”区域,其对应的特征峰的波数差值为 20.25 cm⁻¹。这个区域类似于最开始的形核点区域,但是随着生长的进行,该区域的结构不会发生改变,波数差值始终为 20.25 cm⁻¹。而对于除去形核点区域和“拼接”区域的其他区域来说, MoS₂ 的生长仍保留着之前的二维生长模式,6 号测试点的拉曼图验证了这点。

如图 5c 所示,随着 MoS₂ 薄片第一层的生长结束,薄片已“拼接”成膜(如 A5 样品所示),并且在原始的膜层上二次生长出了 MoS₂ 薄片三角形。8 号测试点的拉曼数据表明,底部存在着 MoS₂ 膜层,拉曼测试中出现蓝宝石特征峰,说明 MoS₂ 膜层很薄。而 7 号测试点的拉曼数据表明,上部分的三角形 MoS₂ 薄片的特征峰波数差为 25.07 cm⁻¹(测试点为三角形非中心区域),且拉曼测试中未出现蓝宝石特征峰,说明 MoS₂ 较厚。当保温时间从 20 min 提高到 25 min 时,通过比较 7、8 两处的数据可知,第二层 MoS₂ 生长模式发生改变,此时生长模式为非二维的体相生长。

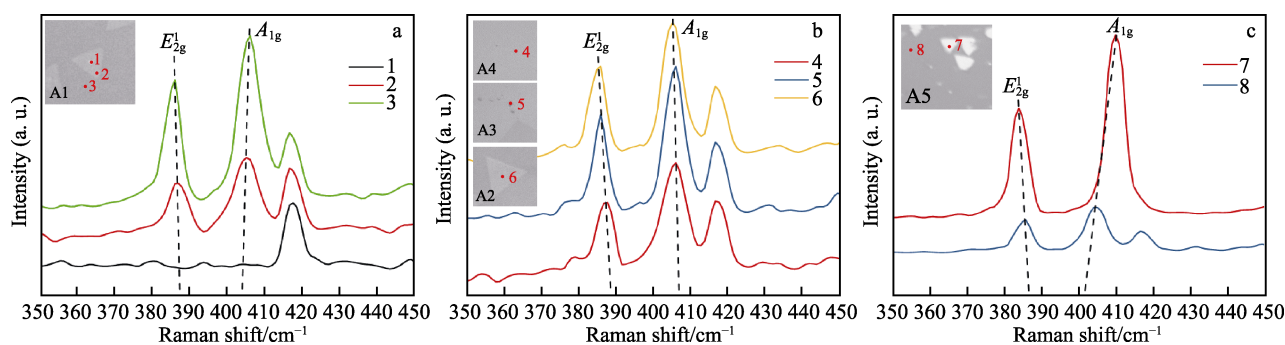


图 5 常压 CVD 法制备 MoS₂ 薄片拉曼图

Fig.5 Raman diagram of MoS₂ flakes prepared by atmospheric pressure CVD

3 结论

采用常压 CVD 制备了 MoS₂ 薄片,研究了不同保温时间下二维 MoS₂ 薄片的生长模式,主要结论如下所述:

1) 二维 MoS₂ 薄片的形核点为非单层的 MoS₂,三角形中心区域与其他区域的生长模式不同。随着生长的进行,形核点会逐渐消失。

2) 在 MoS₂ 薄片持续长大阶段,薄片以二维生长的模式为主导,即只有水平平面生长状态。当不同生长方向的 MoS₂ 薄片相接触时,会出现多层 MoS₂ 区域,此区域的结构不会随着生长发生改变。

3) 随着第一层 MoS₂ 薄片的生长结束,在第一层的基础上, MoS₂ 薄片以三维生长的模式形核生长。

参考文献:

- [1] MENG Z, STOLZ R M, MENDECKI L, et al. Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials[J]. Chemical reviews, 2019, 119(1): 478-598.
- [2] ZHANG Z, LIN P, LIAO Q, et al. Graphene-based mixed-dimensional van der waals heterostructures for advanced optoelectronics[J]. Advanced materials, 2019, 31(37): 1806411.

- [3] LIM H R, KIM H S, QAZI R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment[J]. *Advanced materials*, 2019, 32: 1901924.
- [4] BAE S H, KUM H, KONG W, et al. Integration of bulk materials with two-dimensional materials for physical coupling and applications[J]. *Nature materials*, 2019, 18(6): 550.
- [5] 钟丽华, 张何. 氧化石墨烯在纺织品领域的抗菌应用[J]. *包装工程*, 2019, 40(23): 94-100.
- [5] ZHONG Li-hua, ZHANG He. Antibacterial application of graphene oxide in textiles[J]. *Packaging engineering*, 2019, 40(23): 94-100.
- [6] CAI Z, LIU B, ZOU X, et al. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(13): 6091-6133.
- [7] ZHANG Z, YANG P, HONG M, et al. Recent progress in the controlled synthesis of 2D metallic transition metal dichalcogenides[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(18): 182002.
- [8] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical review letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [9] FANG N, NAGASHIO K. Quantum-mechanical effect in atomically thin MoS₂ FET[J]. *2D Materials*, 2019, 7(1): 014001.
- [10] ZHANG S, XU H, LIAO F, et al. Wafer-scale transferred multilayer MoS₂ for high performance field effect transistors[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(17): 174002.
- [11] LI Y, WANG H, XIE L, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296.
- [12] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10274-10277.
- [13] WU L, LONGO A, DZADE N Y, et al. The origin of high activity of amorphous MoS₂ in the hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(19): 4383-4389.
- [14] SEO J W T, ZHU J, SANGWAN V K, et al. Fully inkjet-printed, mechanically flexible MoS₂ nanosheet photodetectors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(6): 5675-5681.
- [15] ZHENG X, ZHENG Y, ZHANG H, et al. Flexible MoS₂@electrospun PVDF hybrid membrane as advanced anode for lithium storage[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 370: 547-555.
- [16] BARZEGAR M, TIWARI A. On the performance of vertical MoS₂ nanoflakes as a gas sensor[J]. *Vacuum*, 2019, 167: 90-97.
- [17] JIANG C, ZHANG D, SUN Y, et al. Research and development of graphene-like molybdenum disulfide based gas sensor[J]. *Electronic components and materials*, 2017, 36(8):1.
- [18] LI X, ZHU H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications[J]. *Journal of materiomics*, 2015, 1: 33-44.
- [19] ZHENG J, YAN X, LU Z, et al. High-mobility multilayered MoS₂ flakes with low contact resistance grown by chemical vapor deposition[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(13): 1604540.
- [20] LIU H F, WONG S L, CHI D Z. CVD growth of MoS₂-based two-dimensional materials[J]. *Chemical vapor deposition*, 2015, 21: 241-259.
- [21] MOLINA S A, WIRTZ L. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂[J]. *Physical review B*, 2011, 84(15): 155413.
- [22] LI H, ZHANG Q, YAP C C R, et al. From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of raman scattering[J]. *Advanced functional materials*, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [23] ZHAO Y, LUO X, LI H, et al. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WS₂[J]. *Nano letters*, 2013, 13(3): 1007-1015.
- [24] CHEN S Y, ZHENG C, FUHRE M S, et al. Helicity-resolved Raman scattering of MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ atomic layers[J]. *Nano letters*, 2015, 15(4): 2526.

(上接第 252 页)

- [13] WAN T, CHEN D. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain[J]. *Journal of materials science*, 2017, 52(1): 197-207.
- [14] XU Y, CHEN D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2016, 217: 1191-1196.
- [15] YANG Y L, LU X, WANG W. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. *Material design*, 2017, 127: 30-36.
- [16] KIM S M, JEON H, SHIN S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. *Advanced materials*, 2017, 30: 1705145.
- [17] 胡先海, 李根, 咸玉席, 等. 可自修复的黑色聚氨酯材料的制备与性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(5): 134-137.
- [17] HU Xian-hai, LI Gen, XIAN Yu-xi, et al. Preparation and performance of black self-healing polyurethane materials[J]. *Function materials*, 2019, 50(5): 134-137.
- [18] YAMAKOSHI H, DODO K, OKADA M, et al. Imaging of EdU, an alkyne-tagged cell proliferation probe, by Raman microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(16): 6102-6105.
- [19] 菅晓霞, 宋育芳, 赵盟辉, 等. GAP 基自修复粘结剂的制备及性能[J]. *含能材料*, 2019, 27(2): 53-58.
- [19] JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, ZHAO Meng-hui, et al. Preparation and performance of self-healing binder based on GAP[J]. *Chinese journal of energetic materials*, 2019, 27(2): 53-58.
- [20] JIAN X, HU Y, ZHOU W, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2018, 29: 463-469.