

## 垂直排列 $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金纳米片的控制合成及带隙调控

敖伟栋<sup>1,2</sup>, 刘妍<sup>2</sup>, 马青山<sup>2</sup>, 刘欢<sup>1</sup>, 周斌<sup>2</sup>,  
郑霄家<sup>2</sup>, 于东麒<sup>1</sup>, 张文华<sup>2</sup>

(1. 辽宁师范大学 物理与电子技术学院, 大连 116029; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川省新材料研究中心, 成都 610200)

**摘 要:** 二维过渡金属硫属化合物具有优异的电学和光学特性, 形貌控制及带隙调控对于其在光电子学、光子学、纳米电子学领域中的应用至关重要。研究采用 CVD 技术在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上生长了垂直排列  $\text{ReS}_2$  纳米片材料, 硒化处理得到  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片, 并研究了硒化温度(700、850 和 920 °C)及硒化时间(0.5、1 和 1.5 h)对  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片形貌及组分的影响。XPS 元素定量分析及紫外-可见-近红外吸收光谱研究表明  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  样品中 Se 含量可以在  $x=0$ (纯  $\text{ReS}_2$ )到  $x=0.86$  之间调变, 相应材料的带隙可从 1.55 eV (800 nm)调变到 1.28 eV (969 nm)。SEM 结果显示  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的结构受到硒化温度和硒化时间的影响, 硒化温度升高和硒化时间延长会破坏纳米片的垂直结构。上述结果表明本研究成功合成了垂直排列  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片, 该材料在电催化、功能电子器件和光电子器件方面具有潜在应用价值。

**关 键 词:**  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ;  $\text{ReS}_2$ ; 硒化; 垂直排列; 带隙调控

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Controllable Synthesis of Vertically Aligned $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ Nanosheets with Tunable Chemical Compositions and Bandgaps

AO Wei-Dong<sup>1,2</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>, MA Qing-Shan<sup>2</sup>, LIU Huan<sup>1</sup>, ZHOU Bin<sup>2</sup>,  
ZHENG Xiao-Jia<sup>2</sup>, YU Dong-Qi<sup>1</sup>, ZHANG Wen-Hua<sup>2</sup>

(1. School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China; 2. Sichuan Research Center of New Materials, Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610200, China)

**Abstract:** 2D transition metal dichalcogenides (TMDs) have been extensively studied in recent years because of their appealing electrical and optical properties. Both morphology control and bandgap modulation of TMD alloys are critical for their applications in optoelectronics, photonics and nanoelectronics. In this work, the synthesis of vertically aligned  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy nanosheets with tunable compositions on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate was achieved via CVD technology. The resulting  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets were obtained by selenizing the vertically aligned  $\text{ReS}_2$  nanosheets at various temperatures for different durations. The  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  samples were characterized by XRD, SEM, XPS, HRTEM, elemental mapping, Raman spectra, and UV-Vis-NIR absorption spectra. Experimental results showed that the Se contents in  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets can be gradually tuned from  $x=0$  (pure  $\text{ReS}_2$ ) to  $x=0.86$ , and the bandgaps of the products were correspondingly modulated from 1.55 eV (800 nm) to 1.28 eV (969 nm). More-

收稿日期: 2018-01-31; 收到修改稿日期: 2018-03-23

基金项目: 四川省重点研究开发项目(2017GZ0052); 博士后创新人才支持计划(BX201700214)

Key Research and Development Projects of Sichuan Province (2017GZ0052); National Postdoctoral Program for Innovative Talents (BX201700214)

作者简介: 敖伟栋(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: 865592273@qq.com

通讯作者: 于东麒, 副教授. E-mail: useeu@163.com; 张文华, 研究员. E-mail: whzhang@caep.cn

over, the temperature and duration of selenization have huge effect on the morphology of the resulting  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloyed nanosheets, as evidenced by SEM observation. The vertical  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy nanosheets may have significant application potential, *e. g.*, in the electrochemical catalysis, functional electronic and optoelectronic devices.

**Key words:**  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ;  $\text{ReS}_2$ ; selenizing; vertically aligned; bandgap modulation

二维层状过渡金属硫属化合物(如  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{ReS}_2$  和  $\text{ReSe}_2$ )以其独特的电子和光学性质以及在纳米器件中的重要潜在应用<sup>[1-11]</sup>, 引起了广泛关注。制备二维层状过渡金属硫属化合物合金材料是提升器件性能的一种重要策略。最近, 不少研究报道了二维层状过渡金属硫化物合金材料, 并研究了它们在光电器件和催化反应中的应用<sup>[12-16]</sup>。

在二维层状过渡金属硫属化合物中, 铼的硫属化合物( $\text{ReX}_2$ ,  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ )具有独特的不对称结构, 使其在电学和光学特性上具有相当大的各向异性, 在新型器件领域展现出巨大的发展潜力<sup>[17-20]</sup>。另外, 由于硫化铼和硒化铼的微观结构相似, 且带隙不同<sup>[21]</sup>, 通过调变材料的化学组成, 可制备相应的三元体系合金材料  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ , 从而对带隙实现调节<sup>[16]</sup>。

最近, Wen 等<sup>[22]</sup>通过化学气相运输法制备了体相单晶  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金材料, 并通过机械剥离方法获得了单层和多层的  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金材料。Cui 等<sup>[23]</sup>通过化学气相沉积法, 在云母片上外延生长出高度结晶的单层  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金材料。这种垂直结构纳米片材料具有较大的比表面积和高密度的边缘位点, 在催化和气体传感等领域具有潜在的应用价值。

本工作通过两步 CVD 方法, 实现了垂直结构  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片材料的可控制备, 产物具有较高的结晶度。通过控制硒化条件, 调节  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片中 Se 元素的含量 $[\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})]$ , 进而调控材料的光学带隙。

## 1 实验方法

### 1.1 垂直硫化铼( $\text{ReS}_2$ )纳米片的合成

首先, 将~300 nm 厚  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底放在装有 45 mg 高铼酸铵粉末(Alfa Aesar, 99.999%)的氧化铝舟上, 并一起放置在石英管的中间位置; 另一个装有 600 mg 硫粉(aladdin, 99.99%)的氧化铝舟放置在石英管的上游位置。然后, 以 100 sccm 的速率通高纯氩气吹扫 15 min, 再将流速固定在 50 sccm。管式炉以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升到  $450^\circ\text{C}$ , 在此温度下生长 2.5 h。生长结束后, 系统冷却至室温。

### 1.2 垂直 $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米片的合成

将生长的垂直结构硫化铼纳米片放入石英管中, 并把装有 0.4 g 硒粉(aladdin, 99.99%)的氧化铝舟放入炉子的上游位置。用氢氩混合气(5%  $\text{H}_2$ )吹扫 40 min, 然后在 50 sccm 速率下, 以约  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升到硒化温度, 硒化预定时间后, 快速降至室温。实验主要考察了硒化温度和硒化时间对纳米阵列硒含量及形貌的影响: (1)将硒化时间固定为 0.5 h, 考察硒化温度( $700^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$  和  $920^\circ\text{C}$ )的影响; (2)将硒化温度固定为  $850^\circ\text{C}$ , 考察硒化时间(0.5、1 和 1.5 h)的影响。

### 1.3 样品表征

利用 XRD(Bruker D8 ADVANCE,  $\text{CuK}\alpha$ )表征  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片的晶体结构。利用 SEM (Philips XL30 FEG)和 HRTEM (Tecnai G2 F20, 加速电压, 200 kV)表征样品的形貌、微观结构及元素组成。在 Thermo ESCALAB 250Xi XPS 光谱仪系统(1489.6 eV)上完成样品的 XPS 测试。采用共焦拉曼显微系统(Renishaw in Via)测量样品的拉曼光谱。并用紫外-可见-近红外光谱仪(Lambda 950)记录样品的吸收光谱。

### 1.4 $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中硒含量的测定

通过 XPS 定量分析获得样品中的硒含量, 具体是通过 XPS 图谱的分峰拟合得到 Se 的 3p 峰面积  $I_{\text{Se}}$  和 S 的 2p 峰面积  $I_{\text{S}}$ , 再代入如下公式得到:

$$x = \frac{I_{\text{Se}} / S_{\text{Se}}}{I_{\text{Se}} / S_{\text{Se}} + I_{\text{S}} / S_{\text{S}}} \quad (1)$$

其中  $S_{\text{Se}}$  为 Se 的 3p 轨道的灵敏度因子, 取 1.05,  $S_{\text{S}}$  为 S 的 2p 轨道的灵敏度因子, 取 0.54<sup>[24]</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的 SEM 分析

图 1(a)和(b)为通过 CVD 方法制备的  $\text{ReS}_2$  样品的截面和正面 SEM 照片, 从图中可以看到  $\text{ReS}_2$  具有片状结构, 且垂直生长于  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上。图 1(c)~(h)为不同硒化条件下得到的  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片的 SEM 照片。对比图 1(c)~(e)可以发现, 在固定硒化时间为 0.5 h 时, 纳米片的尺寸随着硒化温度的

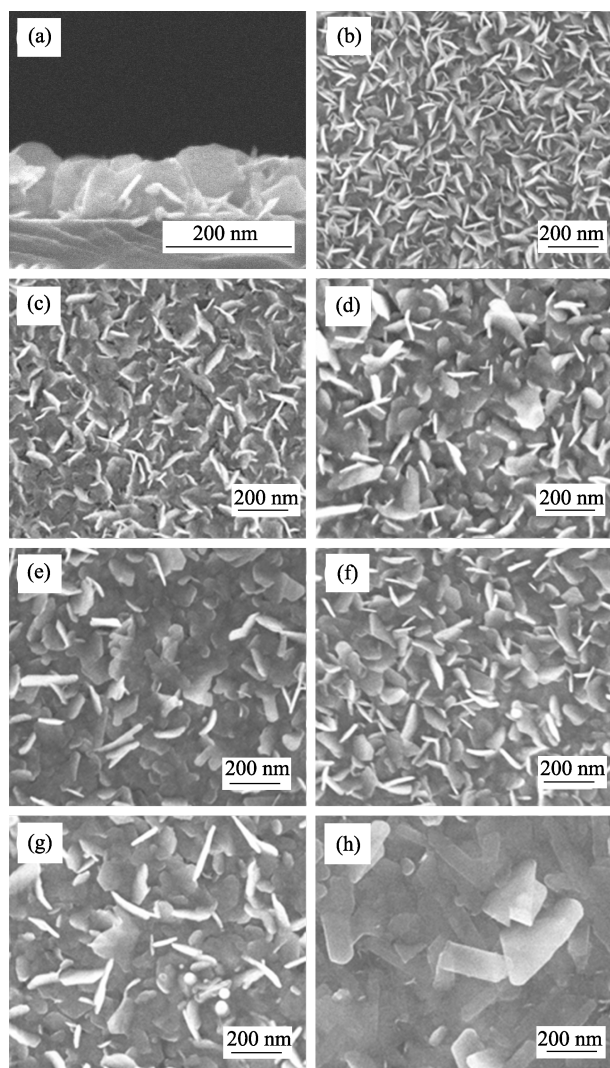


图 1 (a)~(b)  $\text{ReS}_2$  纳米片和(c)~(h)不同硒化条件下得到的  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of  $\text{ReS}_2$  nanosheets grown at  $450^\circ\text{C}$  (a,b) (2.5 h), and (c-h) SEM images of  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets selenized at different conditions (c)  $700^\circ\text{C}$  (0.5 h); (d)  $850^\circ\text{C}$  (0.5 h); (e)  $920^\circ\text{C}$  (0.5 h); (f)  $850^\circ\text{C}$  (1 h); (g)  $850^\circ\text{C}$  (1.5 h); (h)  $920^\circ\text{C}$  (1 h).

升高而变大(对应温度 700、850 和  $920^\circ\text{C}$ )。此外, 硒化时间也对纳米片形貌产生明显影响, 从图 1(d)、(f) 和(g)可以看到, 在硒化温度为  $850^\circ\text{C}$  时, 随硒化时间的延长(0.5、1 和 1.5 h)纳米片的尺寸逐渐增大。但过高的反应温度下, 延长硒化时间会导致形貌的剧烈变化, 破坏垂直结构, 甚至导致结构坍塌, 如图 1(h)为在  $920^\circ\text{C}$  下硒化 1 h 的情况。上述实验结果表明, 硒化温度和硒化时间对  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的结构有很大影响。

## 2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的晶体结构示意图和 XRD 图谱, 可以看出,  $\text{ReS}_2$  和  $\text{ReSe}_2$  纳米片的所有衍射峰分别与三斜晶系硫化铼(PDF # 52-0818)和硒

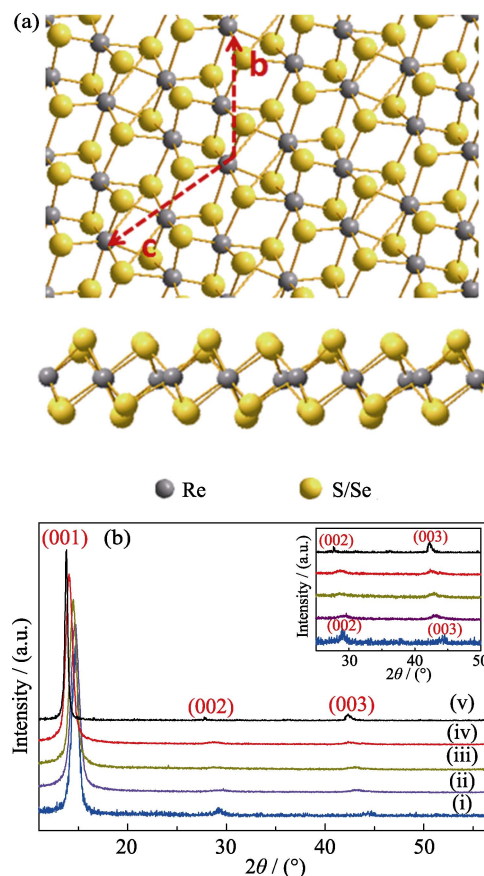


图 2 (a)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金的晶体结构示意图和(b)不同温度硒化得到的  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 XRD 图谱

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the crystal structure of  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets and (b) XRD patterns of (i)  $\text{ReS}_2$  nanosheets grown at  $450^\circ\text{C}$ ; (ii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets selenized at  $700^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets selenized at  $850^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iv)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets selenized at  $920^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (v)  $\text{ReSe}_2$  nanosheets grown at  $750^\circ\text{C}$

化铼(PDF # 52-0828)的主要衍射峰完美吻合。另外, (001)、(002)、(003)衍射峰的位置随着硒化温度的升高而系统地向低角度偏移, 这是由于晶体晶格中较小的 S 原子被较大的 Se 原子所取代而造成的。同时, XRD 没有检测到衍射峰的分裂或多余衍射峰的存在, 说明没有形成杂相,  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片为纯相结构材料。

## 2.3 样品的高分辨透射电镜及元素分布分析

为了深入了解  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片微观晶体结构, 采用 HRTEM 对样品进行结构表征。图 3(a)为  $\text{ReS}_2$  纳米片的 HRTEM 照片, 图中 0.25 nm 的晶面间距与三斜晶系硫化铼(PDF # 52-0818)的(102)晶面相吻合。图 3(b)为  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 HRTEM 照片, 图中 0.29 nm 的晶面间距与  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.5$ ) (PDF # 52-0823)的( $2\bar{2}0$ )晶面间距接近。图 3(d)~(f)是能谱仪对图 3(c)中样品进行扫描时得到的元素

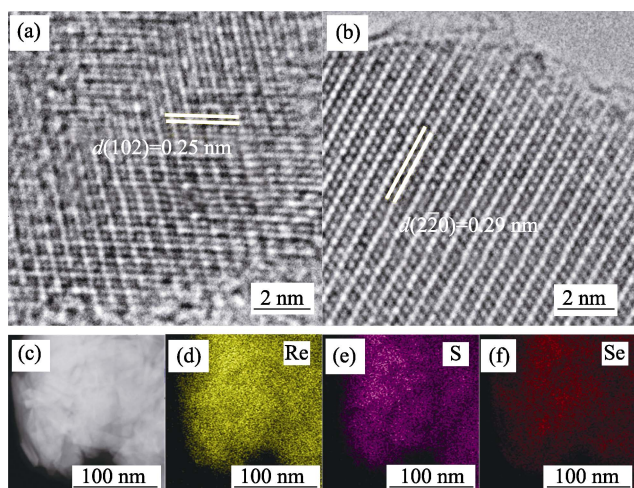


图 3 (a)  $\text{ReS}_2$  纳米片和 (b)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 HRTEM 照片; (c)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 TEM 照片及 (d)~(f) 相应的元素分布

分布图 (Elemental mapping), 可以看到合金纳米片内 Re、S 和 Se 元素呈均匀分布状态。

## 2.4 样品的 XPS 分析

如图 4 所示, 通过 XPS 测试可以进一步了解  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的化学成分和价态分布, 所有四个样品的 Re  $4f_{7/2}$  和 Re  $4f_{5/2}$  峰分别位于  $\sim 41.5$  和  $\sim 44.7$  eV, 表明在  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片中存在  $\text{Re}^{4+}$  [22,25]。图 4(i) 中  $\sim 162.8$  和  $\sim 164.0$  eV 的峰, 可归属为 S  $2p_{3/2}$  和 S  $2p_{1/2}$  [26-27]。图 4(ii)、(iii)、(iv) 中, Se  $3d_{5/2}$  和 Se  $3d_{3/2}$  峰分别位于  $\sim 54.9$  和  $\sim 55.7$  eV [23,28], 表明 Se 原子成功取代了 S 原子。另外, 从图 4 还可以看出各  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  样品中有 S 2p 和 Se 3p 的信号, 新峰 Se  $3p_{3/2}$  和 Se  $3p_{1/2}$  分别位于  $\sim 161.3$  和  $\sim 167.1$  eV 处 [27,29-30], 随着硒化温度的升高, Se  $3p_{3/2}$  和 Se  $3p_{1/2}$  的信号强度增强, 表明 Se 含量随着硒化温度的升高而增加。通过对分峰后的 Se 的 3p 峰及 S 的 2p 峰进行定量分析, 得到样品 i-iv 中硒含量分别为: 0, 0.21, 0.47 和 0.86。

## 2.5 样品的拉曼光谱分析

图 5 给出了  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片 ( $x=0, 0.21, 0.47, 0.86, 1$ ) 的拉曼光谱。对于硫化铼纳米片, 谱图中有三个明显的拉曼信号分别位于  $151.3, 161.0$  和  $211.1 \text{ cm}^{-1}$ , 这与文献 [29] 报道的拉曼图谱相一致。值得注意的是,  $100\sim 150 \text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼信号强度几乎与  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金中的 Se 含量无关, 该信号可以归属为与 Re 原子有关的振动 [22]。对于  $300\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  范围内的多个拉曼信号, 它们都随硒含量的增加而逐步消失, 表明该范围内拉曼峰对应于和 S 原子相关的振动。

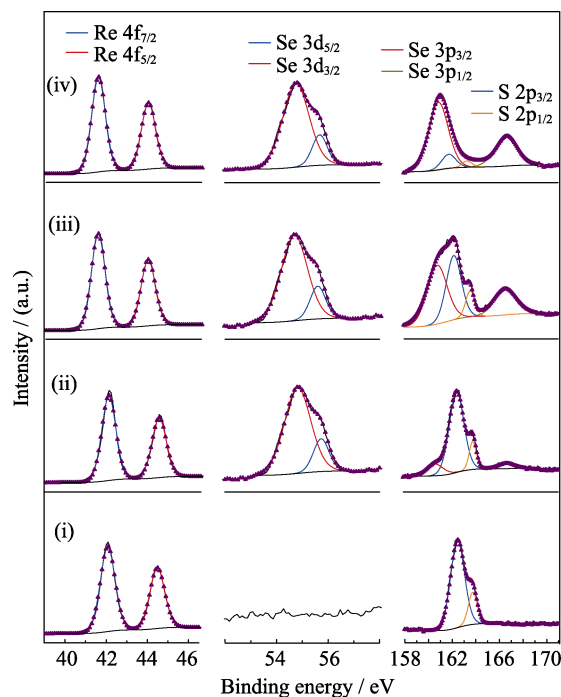


图 4 不同硒化温度下得到的  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 XPS 图谱

Fig. 4 Core-level XPS spectra of the  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets selenized at different temperatures

(i)  $\text{ReS}_2$  ( $x=0$ ) nanosheets grown at  $450^\circ\text{C}$ ; (ii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.21$ ) nanosheets selenized at  $700^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.47$ ) nanosheets selenized at  $850^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iv)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.86$ ) nanosheets selenized at  $920^\circ\text{C}$  for 0.5 h

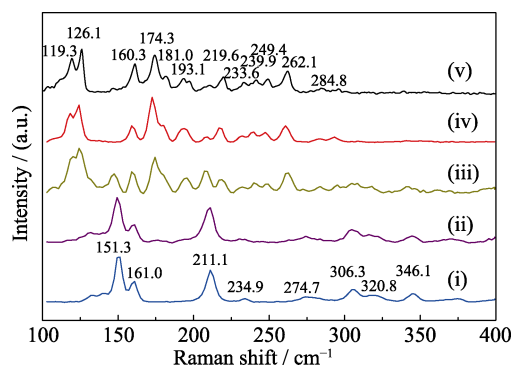


图 5 不同组分  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of the  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets

(i)  $\text{ReS}_2$  ( $x=0$ ) nanosheets grown at  $450^\circ\text{C}$ ; (ii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.21$ ) nanosheets selenized at  $700^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iii)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.47$ ) nanosheets selenized at  $850^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (iv)  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  ( $x=0.86$ ) nanosheets selenized at  $920^\circ\text{C}$  for 0.5 h; (v)  $\text{ReSe}_2$  ( $x=1$ ) nanosheets grown at  $750^\circ\text{C}$

另外, 根据声子振动的主导方向,  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的振动模式可以定义为 Ag-like、Eg-like 和 Cp-like 振动模式 [22]。图 5 给出的  $\text{ReS}_2$  的拉曼光谱图 (曲线 i) 中, 位于  $151.3, 161.0, 211.1, 234.9, 306.3 \text{ cm}^{-1}$  的振动模式可归属为 Eg-like 振动模式; 位于  $274.7, 320.8, 346.1 \text{ cm}^{-1}$  的振动模式归属为 Cp-like 振动模



式。 $\text{ReSe}_2$  的拉曼光谱图(曲线 V)中, 位于  $119.3$  和  $284.8\text{ cm}^{-1}$  的振动模式可归属为 Ag-like 振动模式, 位于  $126.1$ 、 $160.3$ 、 $174.3$ 、 $193.1\text{ cm}^{-1}$  的振动模式归属为 Eg-like 振动模式; 位于  $181.0$ 、 $219.6$ 、 $233.6$ 、 $239.9$ 、 $249.4$ 、 $262.1\text{ cm}^{-1}$  的振动模式归属为 Cp-like 振动模式。

## 2.6 样品的紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)分析

采用 UV-Vis-NIR 对垂直结构  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片进行了吸收光谱的研究, 并通过 Tauc 方程计算得到相应材料光学带隙( $E_g$ )。从图 6(b)中可以看出随着  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片中 Se 含量的增加, 材料的带隙由  $1.55\text{ eV}$  调变到了  $1.28\text{ eV}$ , 并且带隙变化与 Se 含量之间呈现出近似线性关系, 这一现象与维加德定律(Vegard's Law)<sup>[31]</sup>相一致, 再次证明实验成功制备了  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片。

## 3 结论

通过对垂直结构  $\text{ReS}_2$  纳米片进行硒化处理, 得到垂直结构  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片材料。 $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  合金纳米片中 Se 组分能够在  $x=0$  到  $x=0.86$  之间有

效调制。随着材料组分的调变, 材料的光学带隙可以从  $1.55\text{ eV}$  调变到  $1.28\text{ eV}$ 。XRD 和 HRTEM 表征结果显示材料具有较好结晶性。SEM 结果显示硒化温度及时间对纳米片的尺寸和形貌有很大影响。该带隙可调的垂直结构二维合金材料, 有望在功能电子器件和光电器件方面展现潜在的应用价值。

## 参考文献:

- [1] FIORI G, BONACCORSO F, LANNACONE G, *et al.* Electronics based on two-dimensional materials. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**: 768–779.
- [2] WANG Q H, ZADEH K K, KIS A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**: 699–712.
- [3] XU R J, ZHANG S, WANG F, *et al.* Extraordinarily bound quasi-one-dimensional trions in two-dimensional phosphorene atomic semiconductors. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2046–2053.
- [4] KIM T Y, AMANI M, AHN G H, *et al.* Electrical properties of synthesized large-area  $\text{MoS}_2$  field-effect transistors fabricated with inkjet-printed contacts. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2819–2826.
- [5] LI H, QI X Y, ZENG Z Y, *et al.* Investigation of  $\text{MoS}_2$  and graphene nanosheets by magnetic force microscopy. *ACS Nano*, 2013, **7**(3): 2842–2849.
- [6] ELÍAS A L, LÓPEZ N P, BELTRÁN A C, *et al.* Controlled synthesis and transfer of large-area  $\text{WS}_2$  sheets: from single layer to few layers. *ACS Nano*, 2013, **7**(6): 5235–5242.
- [7] LING X, HUANG S X, HASDEO E H, *et al.* Anisotropic electron-photon and electron-phonon interactions in black phosphorus. *Nano Lett*, 2016, **16**(4): 2260–2267.
- [8] WAN X, CHEN K, XIE W G, *et al.* Quantitative analysis of scattering mechanisms in highly crystalline CVD  $\text{MoS}_2$  through a self-limited growth strategy by interface engineering. *Small*, 2016, **12**(4): 438–445.
- [9] TONGAY S, FAN W, KANG J, *et al.* Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD grown  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$  monolayers. *Nano Lett*, 2014, **14**(6): 3185–3190.
- [10] ZHAI Y J, LI J H, CHU X Y, *et al.* Preparation and application of molybdenum disulfide nanostructures. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(9): 897–905.
- [11] KEYSAR K, GONG Y J, YE G L, *et al.* Chemical vapor deposition of monolayer rhenium disulfide ( $\text{ReS}_2$ ). *Adv. Mater.*, 2015, **27**(31): 4640–4648.
- [12] ZHANG Q, WANG W J, KONG X, *et al.* Edge-to-edge oriented self-assembly of  $\text{ReS}_2$  nanoflakes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(35): 11101–11104.
- [13] LI H L, ZHANG Q L, DUAN X D, *et al.* Lateral growth of composition graded atomic layer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(16): 5284–5287.
- [14] KLEE V, PRECIADO E, BARROSO D, *et al.* Superlinear composition-dependent photocurrent in CVD-grown monolayer  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloy devices. *Nano Lett.*, 2015, **15**(4): 2612–2619.
- [15] LI H L, DUAN X D, WU X P, *et al.* Growth of alloy  $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  nanosheets with fully tunable chemical compositions and optical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(10): 3756–3759.
- [16] LIU F C, ZHENG S J, CHATURVEDI A, *et al.* Optoelectronic properties of atomically thin  $\text{ReSSe}$  with weak interlayer coupling. *Nanoscale*, 2016, **8**(11): 5826–5834.
- [17] ZHANG E, JIN Y B, YUAN X, *et al.*  $\text{ReS}_2$ -based field-effect tran-

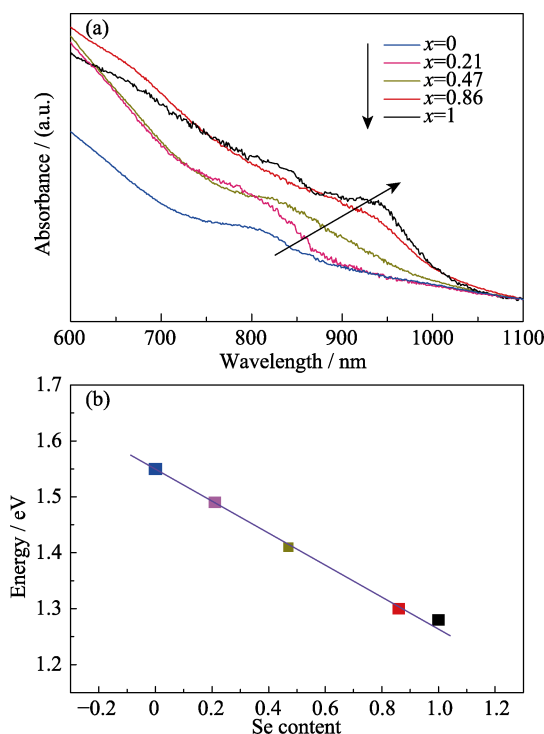


图 6 (a)同组分  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  纳米片的 UV-Vis-NIR 吸收光谱以及(b)纳米片的带隙与 Se 含量间的关系

Fig. 6 (a) UV-Vis-NIR absorption spectra for the  $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  nanosheets with various Se contents and (b) relationship between the band gaps of the nanosheets and the contents of Se in the products

- sistors and photodetectors. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**(26): 4076–4082.
- [18] CUI F F, WANG C, LI X B, *et al.* Tellurium-assisted epitaxial growth of large-area, highly crystalline ReS<sub>2</sub> atomic layers on mica substrate. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(25): 5019–5024.
- [19] ZHANG Q, TAN S J, MENDES R G, *et al.* Extremely weak Van Der Waals coupling in vertical ReS<sub>2</sub> nanowalls for high-current-density lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(13): 2616–2623.
- [20] HAFEEZ M, GAN L, LI H Q, *et al.* Large-area bilayer ReS<sub>2</sub> film/multilayer ReS<sub>2</sub> flakes synthesized by chemical vapor deposition for high performance photodetectors. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**(25): 4551–4560.
- [21] ZHANG J J, WU M H, SHI Z T, *et al.* Composition and interface engineering of alloyed MoS<sub>2</sub>xSe<sub>2</sub>(1-x) nanotubes for enhanced hydrogen evolution reaction activity. *Small*, 2016, **12**(32): 4379–4385.
- [22] WEN W, ZHU Y M, LIU X L, *et al.* Anisotropic spectroscopy and electrical properties of 2D ReS<sub>2</sub>xSe<sub>2</sub>(1-x) alloys with distorted 1T structure. *Small*, 2017, **13**(12): 1603788–1–9.
- [23] CUI F F, FENG Q L, HONG J H, *et al.* Synthesis of large-size 1T' ReS<sub>2</sub>xSe<sub>2</sub>(1-x) alloy monolayer with tunable bandgap and carrier type. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(46): 1705015–1–9.
- [24] BRIGGS D, SEAH M P. Practical Surface Analysis. Volume 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd, 1983: 12–14.
- [25] FUJITA T, ITO Y, TAN Y W, *et al.* Chemically exfoliated ReS<sub>2</sub> nanosheets. *Nanoscale*, 2014, **6**(21): 12458–12462.
- [26] NAYLOR C H, PARKIN W M, PING J L, *et al.* Monolayer single-crystal 1T'-mote<sub>2</sub> grown by chemical vapor deposition exhibits weak antilocalization effect. *Nano Lett.*, 2016, **16**(7): 4297–4304.
- [27] GAO J, LI L, TAN J W, *et al.* Vertically oriented arrays of ReS<sub>2</sub> nanosheets for electrochemical energy storage and electrocatalysis. *Nano Lett.*, 2016, **16**(6): 3780–3787.
- [28] JARIWALA B, VOIRY D, JINDAL A, *et al.* Synthesis and characterization of ReS<sub>2</sub> and ReSe<sub>2</sub> layered chalcogenide single crystals. *Chem. Mater.*, 2016, **28**(10): 3352–3359.
- [29] CHENET D A, ASLAN O B, HUANG P Y, *et al.* In-plane anisotropy in mono- and few-layer ReS<sub>2</sub> probed by raman spectroscopy and scanning transmission electron microscopy. *Nano Lett.*, 2015, **15**(9): 5667–5672.
- [30] SU S H, HSU Y T, CHANG Y H, *et al.* Band gap-tunable molybdenum sulfide selenide monolayer alloy. *Small*, 2014, **10**(13): 2589–2594.
- [31] VEGARD L, SCHJELDERUP H. Constitution of mixed crystals. *Phys. Z.*, 1917, **18**: 93–96.