金-硒前驱体比例对 α-和β- AuSe 的合成及结构稳定性的影响

Aditya Kumar Sahu[1], * 和 Satyabrata Raj[1,2]

[1]物理科学系，印度科学教育与研究学院加尔各答分校，莫汉普尔，纳迪亚，741246，印度

[2]国家高压研究中心，印度科学教育与研究学院加尔各答分校，莫汉普尔，纳迪亚，741246，印度

<escape>*</escape>电子邮箱：
aks16rs023@iiserkol.ac.in

摘要

硒化金（AuSe）是一种尚未得到充分研究的多层化合物。 本文介绍了硒化金纳米颗粒的胶体合成与表征，重点探讨不同金与硒前驱体比例及温度对晶体结构和形貌的影响。结构表征通过X射线衍射图谱完成。在所有合成的 样品中均观察到 α-和 β-AuSe 相共存。根据透射电子显微镜和扫描电子显微镜数据，主要为 α-AuSe相的样品呈纳米带形貌，而主要为 β-AuSe相的样品具有纳米片状结构。所有样品均具有混合相的拉曼振动模。本研究考察了高压对制备所得AuSe样品的影响。 施加外加压力并改变温度可使两个相发生转变。压力会抑制其他相模式的存在，而对应的主导样品振动模式在我们的样品中尤为显著。通过拉曼散射观察到了相变压力。研究结果表明，二维AuSe在多功能应用方面前景广阔，这也鼓励了对这些体系开展更多研究。

关键词：二维材料、硒化金、胶体合成、高压、结构性质

1. 引言

贵金属的典型矿物包括硫化金、硒化物和碲化物。[1] 这些化合物的相关系使其在多种潜在应用中备受关注，包括传感器件、催化剂载体、能量转换与存储系统、光电器件和太阳能电池。[2-9] 虽然 Au-Te 的相特征已得到充分了解，但 Au-Se 体系的研究相对较少。据报道，AuSe 在 Au-Se 体系中存在两种晶相： α-AuSe 和 β-AuSe。Rabenau 等人 [10] 报道了α 和β-AuSe 的晶体结构；Cretier 和 Wiegers[11] 则改进了相关数据，并提出该体系为混合价态（Au^{3+}、Au^{+}）Se^{2-}。基于热力学研究，本研究对 AuSe 变体的特性进行了更全面的分析。

通过调节 Au/Se 摩尔比、时间和温度，可影响 α和β 相 AuSe 的合成。 由于 AuSe 具有层状结构，因此可以构筑具有特定厚度和特性的二维纳米结构。[12] 剥离是一种常用的自上而下合成工艺，可由三维层状结构制备二维纳米材料。[13]剥离可制得薄至单原子层厚度的纳米片，但这些纳米片往往容易破碎，给规模化生产带来挑战。[13,14] 另有研究报道了利用沉积技术制备二维纳米材料。 [15-17] 沉积过程通常需要昂贵的设备，并在高温下进行。[18] 胶体合成是一种利用化学前驱体制备二维纳米材料的自下而上法。 [19]胶体合成所需条件相对温和，设备成本低，且易于扩大生产规模。 [20] 可对包括时间、温度、浓度、前驱体类型和表面活性剂类型在内的反应条件进行一致调节，从而控制所得纳米材料的结构和形貌，并实现其性能的可调控。[21-22]

拉曼散射是获取晶体晶格振动信息最常用的方法之一。[23-25] 拉曼光谱甚至可在高压条件下使用，以了解该体系的性质。因此，它们已成为材料科学中的一种常用技术方法。静水压力可通过体积压缩和晶格畸变影响纳米材料的结构与电子性质。由于表面积体积比极大，纳米晶材料表面存在显著应变。因此，有必要开展高压研究，以理解其在高应力条件下的行为。 该文章描述了胶体合成和

硒化金纳米材料的表征，重点研究不同金与硒前驱体比例及温度对晶体结构及其形貌的影响。此外，还采用拉曼光谱研究 AuSe 的各向异性振动行为。本研究旨在探索 AuSe 的基本特性，全面了解此前尚未发现的相关性质，为未来的实验和理论研究奠定基础，并推动其未来应用的发展。这些研究结果表明，AuSe 是一种新型二维材料，并有望成为多功能光电子学领域的潜在替代材料。

2. 实验

2.1. 材料合成

氯化金（99%）、单质硒粉（99%）、油胺（OLA 70%）、甲苯和无水乙醇（99.9%）购自 Sigma Aldrich，未经进一步处理即直接使用。

在三颈圆底烧瓶中，先通入氩气约30分钟以形成惰性条件，再加入前驱体，并持续通气直至合成反应完成。以下合成方法用于一个样品（命名为A）。首先，在强磁力搅拌和回流条件下，将6 ml OLA加热至100°C，然后逐滴加入溶于2 ml OLA中的硒溶液，使溶液变为浅灰色。随后将温度升至225°C；此时加入溶于2 ml OLA中的金溶液，使反应混合物变为黑色。在225°C下反应4小时。合成另一个样品（命名为B）时，在相同的惰性条件下，将6 ml OLA在强磁力搅拌和回流条件下加热至100°C。随后将金溶于2 ml OLA中，得到的溶液呈橙色。然后将温度升至225°C，再将硒溶于2 ml OLA中，并将所得溶液加入反应体系，使反应混合物变为黑色。在225°C下反应4小时。之后，样品合成过程完成，收集样品并使其自然冷却。随后加入乙醇，使颗粒絮凝并洗去杂质。然后以5500 rpm离心收集材料，并多次洗涤产物，最后在室温下干燥。除α-和β-形式外，单质金和硒也是样品中的杂质。

我们在从常压到340°C的不同温度下进行了合成，并分析最终AuSe产物，以了解样品中金和硒的含量。随后，将合成的样品置于密封石英管中反应以制备样品。初始反应后，样品在250-350°C下退火不同时间（24小时至48小时）。将样品从管中取出，并在空气中用研钵和研杵研磨。手动控制的加热速率设为3°C/min，冷却速率设为5°C/min。采用高纯元素的熔点校准反应温度。在我们的合成过程中，样品A和B分别加热至280℃和340℃。

2.2. 样品表征：

采用配备单色 Cu Kα 辐射的 X 射线衍射仪，在 40 kV 和 15 mA 条件下测量 AuSe 材料的粉末X射线衍射。测量范围为 2θ，从 10 到 90°，步长为 0.02°，温度为 294 K （室温）。使用 HORIBA 光谱仪进行拉曼光谱测量。使用 JEM-2100P 显微镜进行透射电子显微镜（TEM）分析。首先将样品分散在甲苯中，然后将一滴悬浮的纳米材料滴加到铜网格上。分析前，将载有样品的网格置于室温下干燥。使用蔡司场发射扫描电子显微镜获取 AuSe 样品的场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）图像。将粉末样品分散在乙醇中以进行成像，并使用旋涂机将其沉积到经超声清洗的 Si（100）衬底上。高压拉曼测量在室温下、垫片式金刚石对顶砧（DAC）中静水压力条件下进行。使用 DAC 对样品施加高压。通过在不锈钢垫片上钻一个直径为 100 μm 的孔来制备样品腔。将少量粉末样品和红宝石晶体放入不锈钢垫片的孔中。我们使用 4:1 的甲醇-乙醇混合物作为传压介质。根据红宝石晶体的频移计算高压。使用配备 532 nm 激光器和 50× 物镜的奥林巴斯显微镜采集拉曼光谱。

3. 结果与讨论

采用X射线衍射（XRD）、透射电子显微镜（TEM）、场发射扫描电子显微镜（FESEM）、拉曼光谱、能量色散X射线

光谱（EDS）和化学元素映射，对样品的形貌、相结构和晶体尺寸进行了检测和量化。胶体合成的优势在于能够制备尺寸和形状可控的纳米晶体。通过调整时间、温度、溶剂和起始材料等不同因素，可以制备所需的纳米颗粒。在反应中，硒核首先形成；当金前驱体在高于 200 °C 时加入，便会形成 α- AuSe。随后，硒离子浓度降低，由于金离子过量，有利于合成 β-AuSe。过量的金核随后形成金纳米颗粒，从而产生所示的高强度金峰。另一方面，在低温下加入金前驱体会形成富金环境，有利于合成β-AuSe，这一点此前已有 Rabenau 等人报道。[26] 然而，反应中仍有少量金残留；Machogo 等人此前已证明，无论 Au:Se 比如何，金都会残留。[27] 此外，退火结果对化合物的形成有显著影响。

合成材料的晶相和纯度通过X射线衍射测定。粉末样品的室温衍射数据显示存在两种中间相。两相的相对比例受合成过程的组成和温度条件影响。可通过温度研究来影响和改变晶相。温度变化也可能影响样品的纯度。我们将所得数据与现有的α-AuSe（JCPDS: PDF#20-0457）和β-AuSe（JCPDS: PDF#20-0458）衍射数据进行了比较。我们发现，当Au/Se组分置于炉中，在常压下逐渐加热至280° C时，所得样品为两相混合物，且α-相为主相。将该混合物加热至340° C时，形成了β-相，同时含有少量α-相，如图1所示。尽管两相的比例因处理方法和反应温度而异，合成的初始结果仍无法预测。根据我们的研究，β-相主要出现在富金合成中，而α-相似乎出现在富硒合成中。α 和β-AuSe相的存在表明，反应介质有利于这两种晶体生长过程的发生。这说明两相的形成能非常接近。

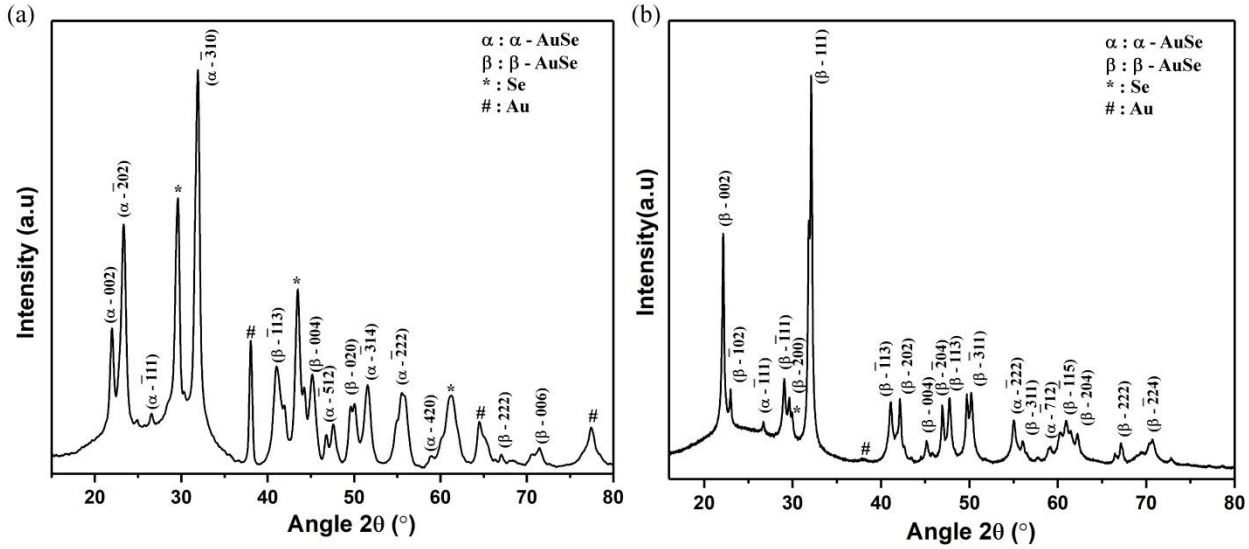

图 1。 采用不同方法合成的 AuSe 的 X射线衍射图谱：（a）样品 A，（b）样品B .

在相关温度下难以使两种硒化金相达到热平衡，因此难以研究它们的相关系。然而，研究所述相的稳定性尚未在实验分析限度内得到确立。 两相的形成温度较低，因此两相之间相互转变的驱动力也较小。胶体合成实验也未能得出明确结论。α 和β 相仅在硒和金杂质大幅过量的晶体中观察到。尽管亚稳相有可能出现，但目前尚无直接证据；这一问题仍有待进一步研究。

采用电子显微镜技术研究了纳米材料的形貌特征。 两种晶相 AuSe 的透射电子显微镜（TEM）图像如图2所示。 如图2(a)，所示，明暗对比较弱、长度和宽度各异的AuSe纳米带与α-AuSe 有关。 图2 (b)显示了尺寸各异、明暗对比明显的较大 AuSe纳米片： β-AuSe。一些纳米片具有较多圆柱状边缘，另一些则呈六边形，并具有清晰的晶面。这些硒化金纳米带上的晶格条纹极为清晰，表明其具有晶体结构。因此，可通过温度实验影响并改变晶相。此外，温度变化也可能影响产物的纯度。因此，我们可以确定在280 ℃ 下制备的样品以α-相为主，而在340℃ 下制备的样品以β-相为主。

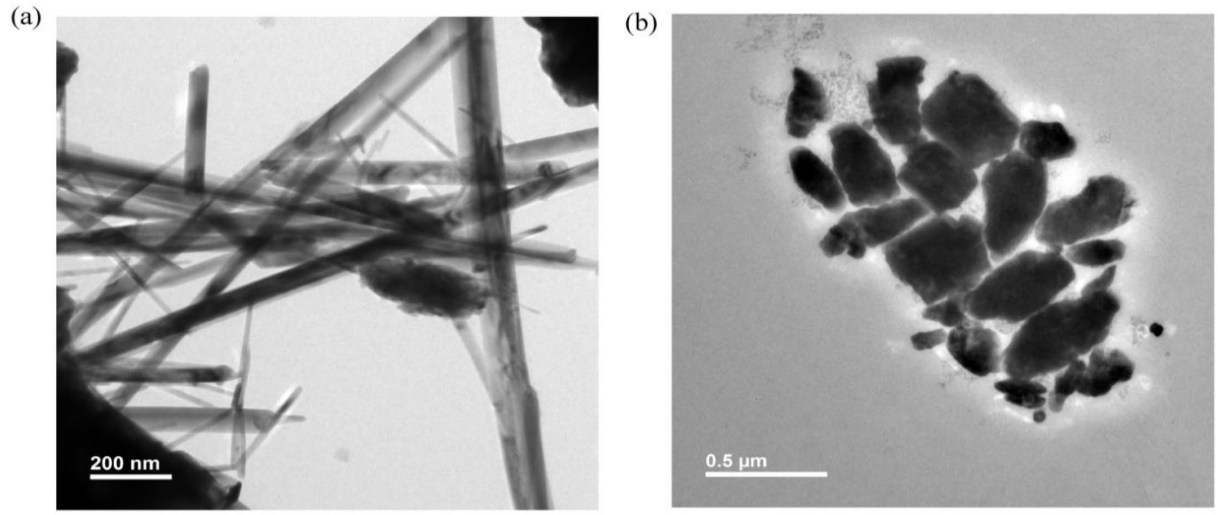

图2. 采用不同反应方法制备的 AuSe纳米晶体的透射电子显微镜图像：(a) 以α-相为主的样品 A 和 (b) 以β-相为主的样品B。

能量色散X射线分析（EDX）系统是透射电子显微镜（TEM）的附加装置，利用显微镜的成像能力来确定目标样品中元素的存在。我们使用 TEM-EDX元素映射来确定样品的均匀性，结果如图3所示。第（i）列展示了所用样品的 HAADF-STEM图像，作为各样品的焦区。元素映射分析显示了两种样品中纳米晶体上的金和硒分布，分别见第（ii）列和第（iii）列。富 β-AuSe 样品中硒离子的浓度降低。如前所述，β-相主要出现在富金混合物中，而 α-相则出现在富硒组合中。

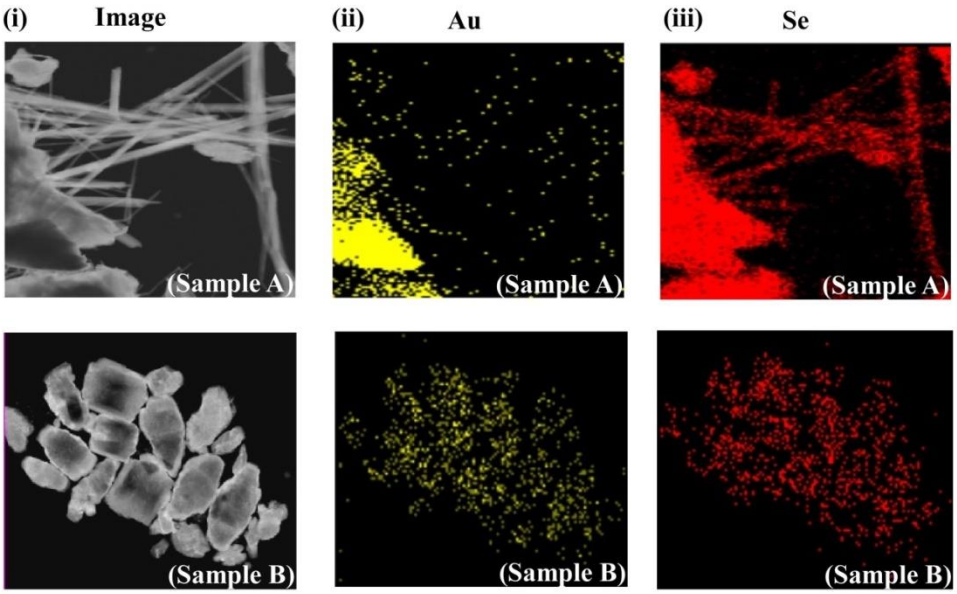

图3. <style id='1'>(i) 样品的 TEM元素映射图像 (A) *α-AuSe* 和 *(B)* *β*-AuSe。样品 A 和 B 中元素 (ii) 金和 (iii) 硒的映射图，分别对应样品 A 和 B。

合成材料的扫描电子显微镜图像如图4所示。 纳米带结构形成于α-AuSe样品中，而纳米片形成于β-AuSe中，这与此前透射电子显微镜图像所显示的结果一致。

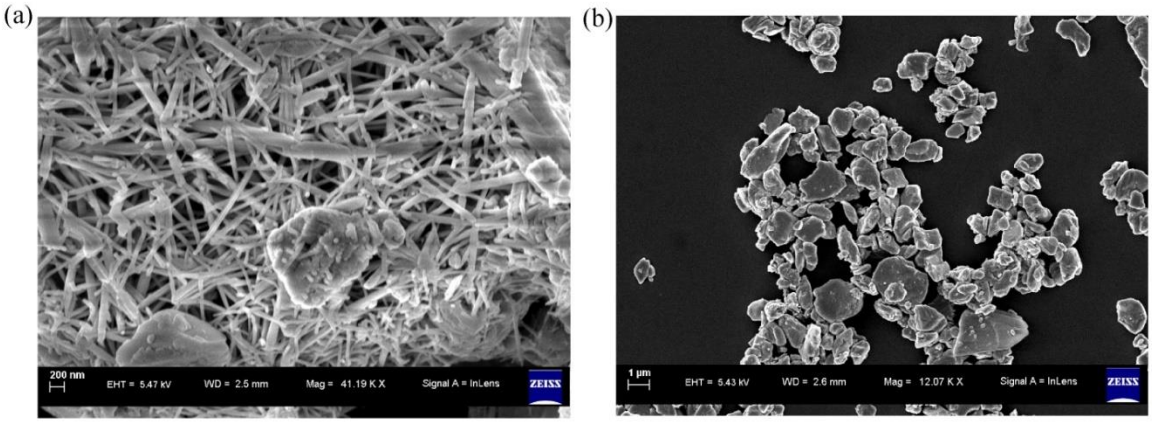

图 4。不同相的 AuSe 样品的扫描电子显微镜图像（*a)* 以 *α* 为主的相的样品 *A*-和 *(b)* 以 *β*-相为主的样品B。

随后使用拉曼光谱仪进一步研究了硒化金的结构。如图 5 所示，样品 A 的实验拉曼光谱（加热至 280℃，即富含 α-AuSe）显示出四个主要峰。相比之下，样品 B 的实验拉曼光谱（加热至 340℃，即富含 β-AuSe）显示出三个主要峰，这与此前的

理论和实验结果一致。[28,29] 在样品 A 中，拉曼峰分别位于 143.7 cm^{-1}、171.7 cm^{-1}、205 cm^{-1} 和 237.4 cm^{-1} 。237.4 cm^{-1} 处的强峰位移对应于 α-AuSe。171.7 cm^{-1} 处的位移与 B_g 正常模式的平面弯曲有关，而 237.4 cm^{-1} 处的位移源于 A_g 正常模式中 Au-Se 键的对称伸缩。205 cm^{-1} 处的峰对应于 β -AuSe。加热至 340° C 的样品在 172 cm^{-1}、206.2 cm^{-1} 和 233 cm^{-1} 处出现振动峰。 172 cm^{-1} 处的峰对应于平面弯曲，而 206.2 cm^{-1} 处的峰对应于 β-AuSe 相的对称伸缩振动（A_g）。 B_g 峰的强度显著高于 A_g 峰，表明 B_g 模式占主导地位。两种模式均在层状平面内振动，且未观察到垂直于该平面的振动模式。结果表明，所制备的样品包含 α-AuSe 和 β-AuSe 相。尽管样品 A 在常压条件下同时含有 α-AuSe 和 β-AuSe 峰，但 α-AuSe 相为主导相；而样品 B 在常压条件下则主要含有 β-AuSe 峰。

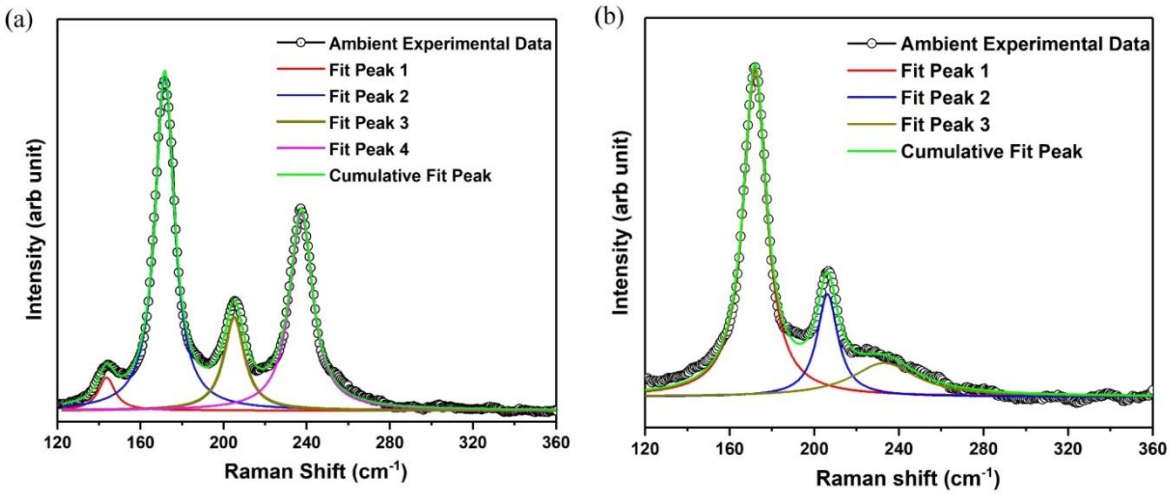

图 5. 常压环境下（a）样品 A 和（b）样品B 的拉曼模

拉曼光谱是识别固体中压力诱导的结构相变的有效技术，这类相变通常表现为振动模式行为的突变。例如，相变导致的对称性降低通常会引起拉曼峰分裂。晶体的初始对称性通常较低，且存在大量拉曼模。同时，更多形式的原子间和分子间相互作用竞争（如氢键、范德华力、静电相互作用和电荷转移）会影响振动的力常数。不同相互作用之间的平衡

在高压下发生偏移，可能导致拉曼模行为不连续性。

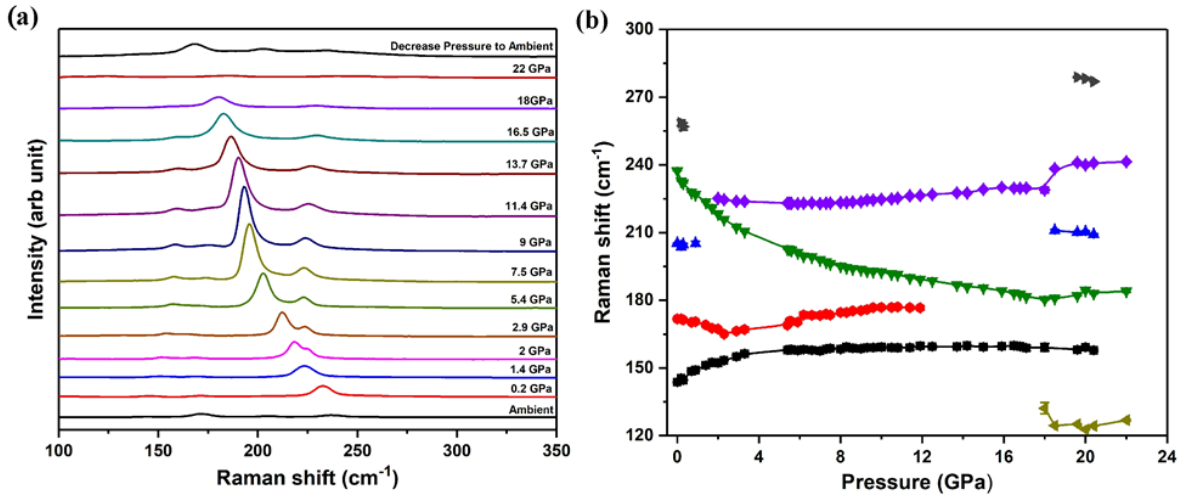

图6. (a) AuSe 样品 A 在不同压力下的高压拉曼光谱；(b) 随压力升高显著拉曼模的拉曼位移。连接线用于参考拉曼位移的变化。

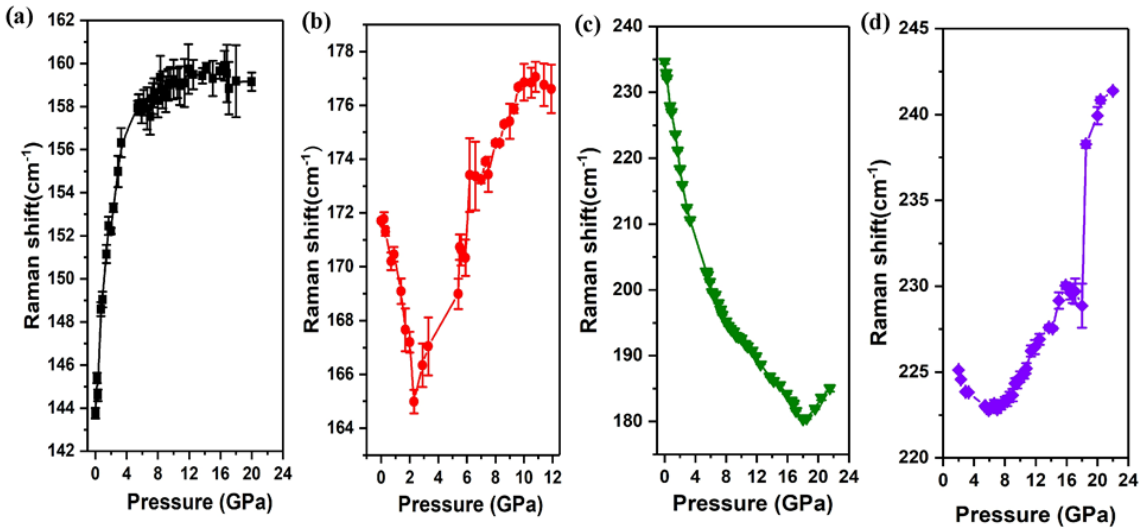

图7. 样品A的各种拉曼模的压力行为（a）-（d）。连接线用于辅助检测拉曼位移的变化。

对这些样品进行了高压拉曼光谱测量。当向样品 A施加 0.2 吉帕压力时，常压下约

171.7 cm^{-1} 处的峰强度降低，而 237.4 cm^{-1} 处的峰强度增加，并随压力升高而成为最强峰，如图6(a)所示。这表明加压后β 振动模式的占比降低，而由于这两相之间的基态能量差较小，α 振动模式变得显著。最初施加压力时，171.7 cm^{-1} 和 237.4 cm^{-1} 附近的两个峰均发生红移，如图6(b)所示。如图6所示，较低波数处的峰较宽且不对称，而较高波数处的峰则明显尖锐且对称。随着压力增加，在约 205 cm^{-1}处观察到一个中等强度峰；当压力达到 1 吉帕时，该峰减弱。随着压力升高、分子间距缩小，这些峰逐渐展宽并减弱。约 265 cm^{-1} 处的峰归因于反对称伸缩振动模式，并随压力增大而进一步减弱。图7(a)–(d)显示了主要振动模式的相对位移。当压力升至 20 吉帕时，约 144 cm^{-1} 处的峰蓝移至 159 cm^{-1}。强峰在 2 吉帕压力下发生峰分裂。这反映了层间分子相互作用的变化。在同样为 2 吉帕时，约 170 cm^{-1} 处的峰最初发生红移，随后随压力升高转为蓝移，并在压力达到 12 吉帕时消失。在 2 吉帕时，强峰分裂为两个峰，分别移至 218.3 cm^{-1} 和 225.1 cm^{-1}。随着压力增加，218.3 cm^{-1} 处的峰在压力升至 18 吉帕前红移至 180.33 cm^{-1}，随后在 22 吉帕时蓝移至 184.1 cm-1。当压力超过 10 吉帕、分子变得致密时，拉曼强度降低，表明发生了电子/结构变化。压力升至 7 吉帕前，第二个分裂峰由 225 cm^{-1} 红移至 223 cm^{-1}，随后随压力升至 22 吉帕而蓝移。在 18 吉帕时，样品出现一些异常。压力从 18 吉帕升至 22 吉帕时，峰强度降低，同时在 209–210 cm^{-1} 和 273–278 cm^{-1}附近出现更多低强度峰。在 124 cm^{-1} –130 cm^{-1} 处形成新峰，证实电子态发生变化并导致对称性改变。在 22 吉帕时，随着压力升高，峰强度逐渐降低直至消失。将压力释放至常压条件后，我们检测到三个拉曼峰，分别位于 168.2 cm^{-1}、202 cm^{-1}和 236 cm^{-1}。压力释放至常压时，最强峰位于 168.2 cm^{-1}。

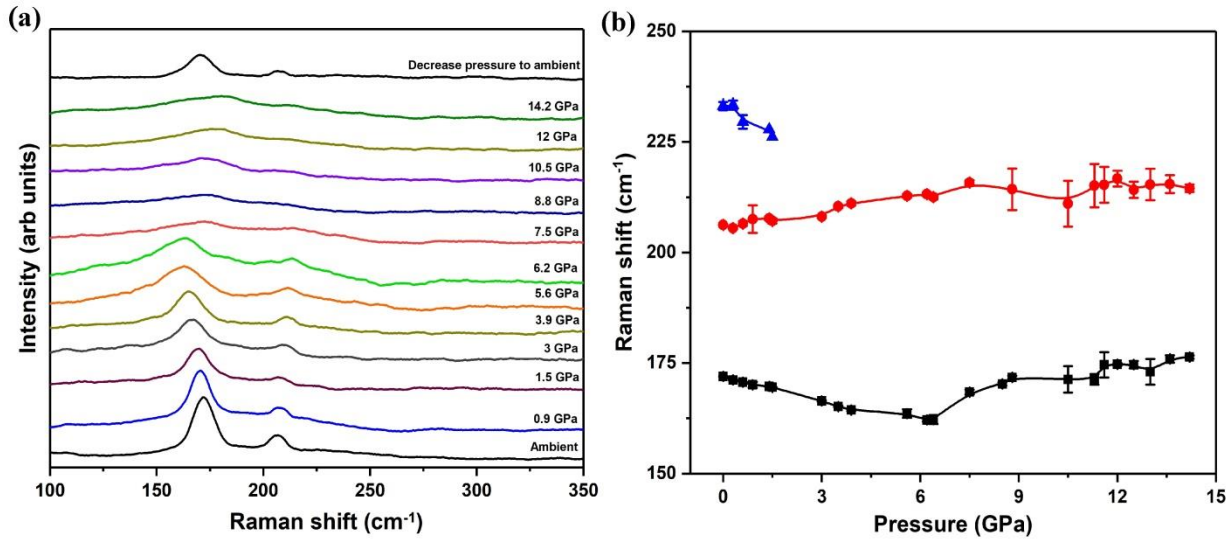

图8. (a) 样品B的AuSe在不同压力下的高压拉曼光谱；(b) 随压力升高显著拉曼模的拉曼位移。连接线用于辅助观察拉曼位移的变化。

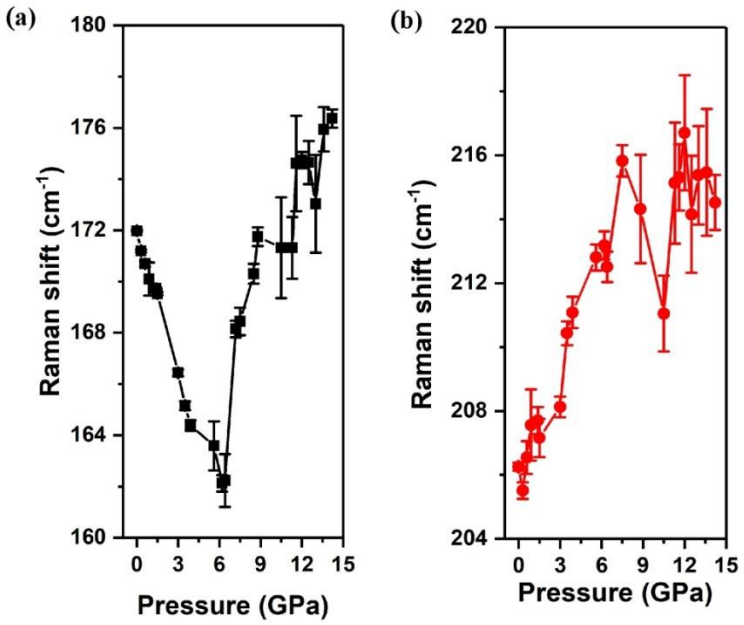

图 9. 样品-B 的各种拉曼模的压力行为 (a)-(b)。连接线用于参考，以检测拉曼位移的变化。

对样品B施加压力时，约 172 cm^{-1} 处的峰在压力达到 6.5 吉帕前红移至 162.5 cm^{-1}（图 8），压力增至 14.2 吉帕时则蓝移至 176.3 cm^{-1} 。压力达到 1.5 吉帕前，约 233 至 226 cm^{-1}，处出现了一些低强度峰，但之后该峰消失。206 cm^{-1} 处的峰在压力达到 8.5 吉帕前蓝移至 216 cm^{-1} ，随后保持在

实验误差范围内。随着压力升高，该峰逐渐展宽，并在 15 吉帕时变平。图 9 (a)-(b) 显示了主要振动模式的相对位移。将压力释放至常压后，我们发现两个显著的峰，分别位于 170.2 cm^{-1} 和 206.2 cm^{-1}。随着压力增大，最高频率达到 216 cm^{-1}。计算得到的声子谱最高频率约为 240 cm^{-1}（低于黑磷烯中 P-P 共价键的 450 cm^{-1} 和 MoS_2中 Mo-S 离子键的 470 cm^{-1} ），这表明金原子与硒原子之间存在一种新型化学相互作用。二维 β-AuSe 与块体具有相同的面内构型， 且层数可能增加，从而使每层厚度显著减小，同时面内晶格常数略有增大。

拉曼峰的位移可能由多种因素引起，包括：(i) 层状材料从块体演变为二维单层材料时会出现峰位移 [30], (ii) 存在外来杂质等缺陷时 [31], 以及 (iii) 缺陷或形貌导致的晶格应变 [32]。未检测到的谱带可能较弱，或被更强的谱带掩盖。随着压力增加，拉曼谱带向更高波数移动，这是因为体系受压时，原子间和分子间相互作用增强。相应的体积压缩主要影响压力诱导的波数位移。分子发生结构变化通常会导致光谱位移。对称性降低可能会产生额外的拉曼峰。晶态化合物中峰高降低且不对称，表明结晶度下降，晶格中的原子排列也不规则。通常，拉伸应力会使拉曼模发生红移。非均匀展宽在非晶材料中更为显著，因为其化学组成、晶体尺寸、分子链长度、形貌和局部环境存在显著差异。等离激元限域会导致纳米晶材料中的峰展宽。实验结果表明，两种化合物都存在异常。这些发现表明，有必要开展进一步研究，以解释两种化合物中各自独特的振动模行为。压力会改变原子核之间的相对几何构型，使电子云弯曲，进而调节回复力。因此，对于短而线性的 Au-Se 键，原子间势中的排斥项会阻碍压缩使 Au 原子和 Se 原子彼此靠近，并使键角减小。我们观察到，高压会减少其他相模式的出现，而相应的主导样品振动模式在我们的样品中非常显著。因此，通过施加外加压力和改变温度，两种相可能会相互转变。

4. 结论

本研究预测了在宽温度范围内制备的 AuSe 体系中各种相的热力学稳定性。我们通过X射线衍射、透射电子显微镜、高分辨率扫描电子显微镜、拉曼光谱、能量色散X射线光谱和化学元素映射，对样品的形貌、相结构和晶体尺寸进行了观察与表征。 通过调整时间、温度、溶剂和起始材料等参数，可以制备所需的纳米颗粒。根据本研究获得的数据，我们观察到了硒化金的典型热力学特性。粉末样品的室温衍射数据表明存在两种中间相， α-AuSe 和 β-AuSe。电子显微镜观察显示， α-AuSe 呈纳米带结构，而 β-AuSe 呈纳米片形貌。我们研究了 α-AuSe 和 β-AuSe 在高压下的拉曼模频移。 我们观察到，高压会减少其他相模式的出现，而相应的主导样品振动模式在我们的样品中非常显著。因此，通过施加外加压力和改变温度，两种转变相可能发生相互转变。尽管如此，AuSe 是一种新颖的体系，属于二维材料家族；与石墨烯类似，它可用作太阳能电池、电池和超级电容器中的电极材料。这些优良特性使二维 AuSe 成为适用于器件应用的理想研究对象。本研究的全部工作将有助于进一步开展 AuSe 材料研究及其应用探索。

参考文献

[1] E. A. Echmaeva、E. G. Osadchii，采用电动势法测定 Ag-Au-Se 和 Ag-Au-Te 体系中化合物的热力学性质，《Geol. Ore Deposits》51 (2009) 247-258。https://doi.org/10.1134/S1075701509030076

[2] Q. Li, K. Xie, D. S. Yuan, Z. Wei, L. Hu, Q. Mao, H. Jiang, Z. Hu, E. Wang, 含有各向异性材料的二维等离子体光子晶体中大绝对光子带隙的调控。Appl. Opt. 2016;55;8541-8549。https://doi.org/10.1364/AO.55.008541

[3] Y. C. Du、G. Qiu、Y. X. Wang、M. Si、X. Xu、W. Wu、P. D. Ye，一维范德华材料碲：应变下的拉曼光谱和磁输运。Nano Lett. 2017；17,6；3965-3973。https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01717

[4] J. K. Qin, G. Qiu, J. Jian, H. Zhou, L. Yang, A. Charnas, D. Y. Zemlyanov, C. Y. Xu, X. Xu, W. Wu, H. Wang, P. D. Ye，《大尺寸二维硒纳米片的可控生长及其电子与光电子应用》。ACS Nano 2017; 11,10; 10222-10229. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04786

[5] L. Vigderman, B. P. Khanal, E. R. Zubarev，《功能化金纳米棒：合成、自组装与传感应用》。Adv. Mater., 2012年, 24, 4811-4841.https://doi.org/10.1002/adma.201201690

[6] M. Zhang, X. Wang，《具有增强光吸收和电荷分离能力、用于光催化析氢的二维共轭聚合物》，Energy Environ. Sci., 2014年, 7, 1902-1906. https://doi.org/10.1039/C3EE44189J

[7] K. Thorkelsson, P. Bai, T. Xu，各向异性纳米材料的自组装及应用：综述，Nano Today，2015年，10(1)，48-66。https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.12.005

[8] R. Xu, X. Zou, B. Liu, H. M. Cheng，二维纳米结构的计算设计与性质预测，Mater. Today，2018，21(4)，391-418。https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.003

[9] J. Wang, J. Qiao, K. Xu, J. Chen, Y. Zhao, B. Qiu, Z. Lin, W. Ji, Y. Chai，具有强链间相互作用和巨磁阻的准一维范德华硒化金，Science Bulletin 65（2020年）1451-1459。https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.05.008

[10] A. Rabenau, H. Schulz，金属硒化物的晶体结构 α-AuSe 和 β-AuSe，J. Less Common Met. 48 (1976年) 89-101. https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90235-6

[11] J. E. Cretier、G. A. Wiegers，硒化金β型的晶体结构，β- AuSe，Mater. Res. Bull. 8（1973年）1427-1430。 https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90027-5

[12] M. A. Airo、S. Gqoba、F. Otieno、M. J. Moloto、N. Moloto，《硒化铟纳米片的结构改性与带隙交叉》，RSC Adv. 6（47）（2016）10259。https://doi.org/10.1039/c6ra00262e

[13] X. Fan、P. Xu、Y. C. Li、D. Zhou、Y. Sun、M. A. T. Nguyen、M. Terrones、T. E. Mallouk，《MoS_2 晶体的可控剥离：制备三层纳米片》，J. Am. Chem. Soc. 138 (15) (2016) 5143-5149。https://doi.org/10.1021/jacs.6b01502

[14] D. Voiry, H. Yamaguchi, J.W. Li, R. Silva, D.C.B. Alves, T. Fujita, M.W. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, 应变化学剥离二硫化钨纳米片的氢析出催化活性增强，Nat. Mater. 12 (2013) 850-5. https://doi.org/10.1038/nmat3700

[15] S. Tongay、W. Fan、J. Kang、J. Park、U. Koldemir、J. Suh、D. S. Narang、K. Liu、J. Ji、J. Li、R. Sinclair、J. Wu，利用化学气相沉积生长的 MoS_2 和 WS_2 单层调控大面积异质结构中的层间耦合，Nano Lett. 14 (6) (2014年) 3185-90.https://doi.org/10.1021/nl500515q

[16] F. Ansari、A. Sobhani、M. Salavati-Niasari，采用液态葡萄糖、麦芽糖和淀粉作为燃料、封端剂和还原剂，简易溶胶-凝胶合成并表征新型 $CoTiO_3/CoFe_2O_4$ 纳米复合材料，J. Colloid Interface Sci. 514 (2018年) 723-732.https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.083

[17] M. Mahdiani, A. Sobhani, F. Ansari, M. Salavati-Niasari，六铁酸铅纳米结构：绿色氨基酸溶胶–凝胶自燃合成、表征及磁性研究，J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 17627- 17634. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7701-0

[18] Y. Zhan、Z. Liu、S. Najmaei、P.M. Ajayan、J. Lou，《在 SiO 上大面积气相生长与表征二硫化钼原子层》$_2$ 衬底，《Small》8（7）（2012年）966-971。https://doi.org/10.1002/smll.201102654

[19] S. Gqoba, M. Airo, N. Ntholeng, L. Machogo, R. Sithole, M.J. Moloto, J. Van Wyk, N. Moloto, In_2S_3纳米片随时间的演变, Materials Today: Proceedings 2 (7) (2015年) 3901-3908. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.08.019

[20] M. Nath, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, 二硫化钼和二硫化钨纳米管的简易合成, Adv. Mater. 13 (4) (2001) 283-286. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:4<283::AID-ADMA283>3.0.CO;2-H

[21] T. Xaba、M.J. Moloto、N. Moloto，使用 (Z)-2-(吡咯烷-2-亚基)硫脲配体通过“绿色”合成制备硫化镉纳米颗粒时水溶性封端分子的影响，《材料快报》146 (2015) 91-95。https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.153

[22] S. M. M. Nelwamondo、M. J. Moloto、R. W. Krause、N. Moloto，使用亲水性葡糖醛酸和巯基乙酸直接合成水溶性硫化铜和硫化镉纳米晶体，《材料研究通报》47 (12) (2012) 4392-4397。https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.042

[23] D. W. Shipp、F. Sinjab、I. Notingher，《拉曼光谱：生命科学中的技术与应用》，《先进光学与光子学》9, 315-428 (2017)。https://doi.org/10.1364/AOP.9.000315

[24] G. Turrell、M. Delhaye、P. Dhamelincourt，《拉曼显微术》的特征，学术出版社，1996年，第27-49页。https://doi.org/10.1016/B978-012189690-4/50022-3

[25] D. A. Long，《拉曼效应：分子拉曼散射理论的统一论述》（约翰·威立父子有限公司，西萨塞克斯，英格兰，2002年）。

[26] A. Rabenau、H. Rau 和 G. Rosenstein，金-硒体系中的相关系，《稀有金属杂志》，1971年，23(3)，291–299。 https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90109-3

[27] L. F. E. Machogo、P. Tetyana、R. Sithole、S. S. Gqoba、N. Phao、M. Ario、P. M. Shumbula、M. J. Moloto、N. Moloto，利用X射线衍射、透射电子显微镜和X射线光电子能谱揭示混合价态 α- 和 β-AuSe纳米结构的结构特性，《应用表面科学》，2018，456，973–979。 https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.141

[28] L. F. E. Machogo, M. Mthimunye, R. K. Sithole, P. Tetyana, N. Phao, G. N. Ngubeni, M. Mlambo, P. S. Mduli, P. M. Shumbula, N. Moloto，阐明硒化金纳米结构的结构性质，新化学杂志，2019，43，5773-5782。https://doi.org/10.1039/C9NJ00142E

[29] P. Bai, S. Guo, S. Zhang, H. Qu, W. Zhou, H. Zeng，原子级薄 AuSe 的电子能带结构和光学性质：第一性原理计算，2019，半导体学报，40，062004。https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/6/062004

[30] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat，从块体到单层 MoS_2：拉曼散射的演变，《先进功能材料》，2012年，22，1385–1390。https://doi.org/10.1002/adfm.201102111

[31] S. Mignuzzi, A. J. Pollard, N. Bonini, B. Bennan, I. S. Gilmore, M. A. Pimenta, D. Richards 和 D. Roy，单层 MoS 中无序对拉曼散射的影响$_2$,，《物理评论B：凝聚态物质与材料物理》，2015年，91，195411。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195411

[32] L. Yang, X. Cui, J. Zhang, K. Wang, M. Shen, S. Zeng, S. A. Dayeh, L. Feng, B. Xiang，晶格应变对 MoS 光学性质的影响$_2$ 纳米片，《科学报告》，2014年，4，5649。https://doi.org/10.1038/srep05649