

碳基二维晶体材料的研究进展

宋礼, 武鹏, 刘琴, 陈文星

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要: 石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而形成的蜂窝状二维层状晶体, 具有众多奇异的电子、热、机械及光学等特性和广泛的应用前景. 近年来, 受到石墨烯研究的启示, 新型二维层状晶体如六方氮化硼、过渡金属硫族化合物以及硅烯等受到越来越多的关注, 正成为国际学术界的研究热点. 本文简明地评述了碳基二维晶体材料研究的历史及现状, 特别是石墨烯和硼、氮杂化石墨烯的研究进展, 最后对碳基二维新材料的研究发展趋势进行了展望.

关键词: 二维材料; 石墨烯; 六方氮化硼; 杂化结构

中图分类号: O48; O64 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.05.008

引用格式: Song Li, Wu Peng, Liu Qin, et al. Advanced progress of two dimensional carbon-based materials[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(5):425-438.
宋礼, 武鹏, 刘琴, 等. 碳基二维晶体材料的研究进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(5): 425-438.

Advanced progress of two dimensional carbon-based materials

SONG Li, WU Peng, LIU Qin, CHEN Wenxing

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Graphene, consisting of a hexagonal arrangement of carbon atoms on a single plane with sp^2 bond, is the two dimensional (2D) allotrope of carbon with a number of unique properties. Prompted by the blossoming research in graphene, much attention has been focused on graphene hybrids and other 2D materials, i. e. hexagonal boron nitride, TMDs (transition metal dichalcogenides), silicene, etc. This paper presents a brief review of the history and status quo of researches on carbon-based 2D atomic layers, especially graphene and its related hybrids with boron and nitrogen, along with a discussion about what can be expected of studies on 2D carbon-based new materials in the near future.

Key words: two dimensional; graphene; hexagonal boron nitride; hybrid

收稿日期: 2013-10-30; **修回日期:** 2013-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(U1232131, 11321503), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2310000035), 国家重点基础研究发展(973)计划青年项目基金(2014CB848900)资助.

作者简介: 宋礼(通讯作者), 男, 1979年生, 博士/教授. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室教授, 中组部“青年千人计划”入选者. 2001年毕业于陕西师范大学, 2006年于中国科学院物理研究所获理学博士学位. 2006~2012年, 先后在德国慕尼黑大学、美国莱斯大学、日本信州大学从事科研工作, 历任洪堡学者、博士后、副教授, 之后到中国科学技术大学工作. 现主持国家自然科学基金项目、校创新团队培育基金项目. 主要从事纳米材料合成、应用及同步辐射表征等研究. 在 Nature Materials, Nature Communications, Nature Nanotechnology, Advanced Materials 等国际重要期刊发表论文 100 余篇, 被引用 2 200 余次. E-mail: song2012@ustc.edu.cn



0 引言

碳元素广泛存在于茫茫的宇宙间和浩瀚的地球上,其奇异独特的物性和多种多样的形态随着人类社会的进步而逐渐被发现、认识和利用.早在 18 世纪,人们在天然矿石中就已确定了两种单质碳材料:石墨和金刚石,也是人们所熟知的两种碳的三维晶体结构.1985 年在碳家族中发现了零维的 C_{60} , C_{70} 等富勒烯结构,1991 年一维碳纳米管的发现和近年来二维石墨烯的研究都极大地丰富了碳材料科学的研究内涵^[1-2].

石墨烯(graphene)定义为单层石墨层片,是构成三维石墨晶体的基本结构单元^[3-4].作为碳基二维晶体材料的典型代表,石墨烯的发现揭示了科学发展的典型过程.在被实验发现之前,石墨烯在理论上并不是一个新事物.例如,Wallace^[5]在 1947 年就开始研究石墨烯的电子结构,McClure^[6]在 1956 年推导出了相应的波函数方程.1987 年,Mouras 等^[7]首次使用“graphene”这个名称来指代这种石墨的基本结构单元.但传统的理论计算都预测这种碳的二维晶体结构是热力学上不稳定的,在常温常压下会迅速分解,因此理论学家普遍认为石墨烯分子或层片不可能在自由状态下存在.与此同时,实验科学家在实验上进行了一系列的尝试.例如,Rouff 等^[8]在 1999 年就将三维的石墨在硅片上摩擦,得到了厚度很薄的石墨层片,但很可惜没有对产物的厚度做更深入的分析.随后,Kim 等^[9]利用石墨纳米柱在基底表面上摩擦,得到了层数低于 10 层的石墨薄片.2004 年英国的两位俄籍科学家 Geim 和 Novoselov 利用最普通的胶带在高定向热解石墨上反复剥离,最终获得了单层的石墨层片,并在此之上开展了一系列关键物理问题的研究^[10-11].基于在二维石墨烯上的贡献,他们于 2010 年获得诺贝尔物理学奖.回顾历史,早期的理论与后来的实验结果其实是不矛盾的.近期的实验观察表明,无论是独立存在还是沉积在基底上,石墨烯其实都不是一个非常平整的完美平面^[12-13],这就说明有限尺寸的碳二维晶体结构是通过表面形成的褶皱或吸附其他分子来维持自身的稳定性.

近年来,以石墨烯为代表的二维材料研究已经成为国际学术界的热点.初步的研究发现,石墨烯具有与其晶体结构相对应的奇异的电子、热、机械及光学特性,在众多领域具有广泛的应用前

景^[14-19].受石墨烯研发热潮的推动,类石墨烯的二维层状材料,如绝缘的六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)、过渡金属硫族化合物(TMDs)、与硅相对应的单层硅烯(silicene)等也受到广泛关注,逐渐成为国际学术界的研究焦点.由于篇幅有限,本文仅集中阐述石墨烯和杂化石墨烯的研究进展,并对碳基新型二维材料的未来研究进行展望.

1 二维石墨烯晶体

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而形成的蜂窝状二维晶体,是构成石墨、碳纳米管、富勒烯等多种碳材料的基本组成单元(见图 1).单层石墨烯中的每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围碳原子成键,并且都贡献出一个未成键电子.其中 C—C 键的键长约为 0.142 nm,单层石墨烯的厚度仅有 0.35 nm.从几何结构模型来看,这种碳的二维晶体结构非常稳定^[20].例如,碳原子之间的连接极其柔软,在受到外力时,碳原子面可以发生变形,使碳原子不必重新排列来适应外力,从而可以保证其自身的结构稳定性.

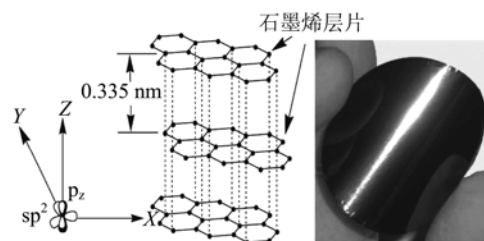


图 1 石墨和石墨烯中的 sp^2 杂化碳原子紧密排列成的六方晶体结构^[3-4]

Fig. 1 Hexagonal rings in layered structure of graphite and monolayer graphene^[3-4]

1.1 石墨烯的制备方法

自 2004 年以来,石墨烯的制备手段从最初的机械剥离法已经开发出多种新型实验合成途径,为石墨烯的进一步研究和应用提供了基础.目前主要用于制备石墨烯的方法包括固相法、气相法和液相法三大类.

固相法是最早用来产生单层石墨烯的方法,其中机械剥离手段是利用石墨层片之间的范德华力较弱,通过简单施加外力或表面摩擦,直接从石墨原料上撕拉下石墨层片,从而获得高质量的石墨烯^[3-4, 10].近年来,人们又逐渐开发了静电沉积、淬火

等工艺手段^[21-22],但是产量仍然很低且尺寸不易控制.为了得到大尺寸的石墨烯产物,人们从早期薄层石墨的制备工艺得到启示,利用金属-碳固溶体或碳化物中的过饱和碳沿着晶体台阶析出在特定晶面上形成较薄的石墨层片,即石墨烯的气相沉积技术.例如2008年,Sutter等^[23]在稀有金属钨上实现了石墨烯的外延生长.随后的研究发现,虽然这种工艺可以扩展到其他金属基底,如铱、镍等^[24-25],但是得到的石墨烯大部分是有多层和单层石墨片层叠加在一起的产物,阻碍了产物的进一步使用.2009年,制备碳纳米管的化学气相沉积法被Li等^[26]成功地应用于石墨烯的合成上,实现了石墨烯的大面积连续合成.化学气相法是通过在高温下热解碳源,在金属基底上沉积并逐渐生长连续的石墨烯薄膜.目前这种工艺逐渐成熟,多种碳源,包括有机气体(甲烷、乙炔等)、液体(乙醇、环己烷等)或固态(聚甲基丙酸甲酯、樟脑、蔗糖等)都被证实可以在金属铜、镍等基底上实现石墨烯的生长^[27-29].气相法可以实现大面积石墨烯的制备,但是产物多为多晶,所以载流子的迁移率不是太高.此外,等离子增强和电弧放电等技术也被用来辅助生长,实现具有特定孔洞结构的石墨烯的低温生长^[30-31].近年来发展的双火焰法可以在镍箔表面制备石墨烯薄膜^[32],但与化学气相沉积相比,其产物的晶化程度和纯净度不高.为了实现石墨烯的大批量生产,适应工业上的应用需求,目前相对成熟的氧化石墨、膨胀石墨制备技术和传统的石墨处理方法都被逐渐改进,用于石墨烯的批量生产.例如,溶剂热合成法是将有机溶剂与碱金属密封在容器中,将反应生成的石墨烯先驱物通过高温裂解生成克量级的石墨烯产物^[33].而传统的液相氧化还原法是将工业生产的石墨原料进行强氧化处理(如Hummers法^[34]),通过化学修饰的官能团来降低石墨层间范德华力,从而在水或其他溶剂中进行分散,形成稳定的氧化石墨烯胶体^[35-37].氧化石墨烯产物经过后处理还原(如化学还原、热还原或催化还原等),可以去除化学官能团,得到含有少量缺陷的石墨烯的批量产物.近年来发展的液相超声剥离法是将石墨或膨胀石墨原料在具有匹配表面能的有机溶剂中进行超声剥离、分散,通过超速离心来得到石墨烯薄片产物^[38-39].同传统的氧化还原法相比,液相剥离法可以得到晶化程度相对较高的石墨烯,但是由于有机分散剂的存在,不利于后续石墨烯的转移和应用.基于石墨烯类似苯基有机超分子

制备的工艺,科学家设计自上而下的合成方法,将有机大分子进行离心化,通过质谱仪纯化后再沉积到基底上最后转换成具有不同形状和尺寸的石墨烯超分子结构,如石墨烯的纳米带、量子点或超晶格等^[40-42].

石墨烯制备工艺的研究是目前研究的热点,也将是后续基础科学和应用研究的基础.石墨烯的制备方法在不断地被发展和更新,用于批量生产具有高纯度、高晶化度和高质量石墨烯的新工艺和新方法仍有极大的探索空间.

1.2 石墨烯性能的研究

在2004年被成功剥离之后,世界上多个研究小组对石墨烯的物理和化学等性能开展了大量的研究和探索,先后发现了石墨烯的诸多特性和电子结构等.

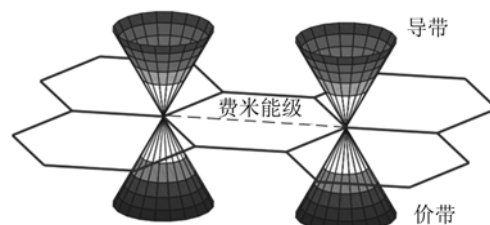


图2 石墨烯的能带结构^[14-15]

Fig. 2 Electronic band structure of graphene^[14-15]

由于 sp^2 杂化成键,石墨烯中的碳原子的p轨道电子可以形成大 π 键, π 电子可以自由移动,从而导致石墨烯具有非常优异的导电性(导电率可达 10^6 S/m),其载流子迁移率可以达到 2×10^5 $cm^2/(V \cdot s)$,为硅中电子迁移率的100多倍^[43-44].理论模拟和实验结果都表明石墨烯是一种典型的半金属^[14],其导带和价带呈圆锥形,且交于一点(“狄拉克点”),如图2所示.近期的研究表明,电子在石墨烯中的传输显示出半整数量子霍尔效应和相对论粒子特性^[15,45-46].与此同时,研究发现石墨烯的电子结构和电学性能极大地受其尺寸、边界和化学修饰的影响.例如,与石墨烯晶体的零能隙的半金属态不同,在纳米宽度的石墨烯条带中,由于条带方向的周期性的量子化限制,电子态依赖于其宽度和边缘形状,从而呈现出半导体特性^[47-49].目前,研究者正在通过控制石墨烯的形状和尺寸来实现对其能隙的控制,并尝试构建多种高性能的电子器件.

石墨烯具有非常独特的光学性能.实验观测结果表明^[50],不同层数的石墨烯在光学显微镜下会显示出不同的颜色和对对比度,可以用来快速分辨石墨

烯的层数. 单层石墨可以透过 97.7% 的可见光, 仅吸收 2.3%^[16]. 此外, 在近红外光谱区, 在强光的辐照下, 由于其宽波段吸收和零能隙的特点, 石墨烯表现出非线性光学行为, 其对光的吸收会达到饱和 (“饱和吸收”).

二维蜂窝状晶体结构的石墨烯具有优良的面内力学性能. 对石墨烯晶体的力学测量结果表明^[17,51], 其抗拉强度和弹性模量可以达到 125 GPa 和 1.1 TPa, 在二维平面上的强度极限为 42 N/m². 石墨烯具有极高的弹性常数和平均自由程, 目前实验上测量的单层石墨烯的热导率可以达到 5.5×10^3 W/(m·K), 并且多层石墨烯的热导率会随着层数的增加有所降低^[18,52]. 此外, 石墨烯中的缺陷和边缘的无序性等都会降低其热导率^[53-55].

1.3 石墨烯的应用探索

对石墨烯诸多优异性能的突破性的发现和当前先进的微纳实验技术的支撑下激发了前所未有的石墨烯应用研究热潮, 在多个学科引起了强烈的关注和讨论, 并已逐步地应用到电子器件、半导体、新能源等众多领域.

由于石墨烯具有独特且优异的载流子输运特性和独特的能带结构, 使得石墨烯有望成为下一代集成电路的基础材料. 石墨烯是零能隙的半金属, 在电场的作用下, 狄拉克-费米子可以从电子(或空穴)连续转变到空穴(或电子), 即通过施加双极性的栅电压, 可使石墨烯的载流子在电子和空穴之间连续变化, 因此特别适合在场效应管方面的应用^[10,14-15]. 目前, 基于石墨烯的背栅、顶栅和纳米石墨烯条带场效应晶体管已被成功地制作出来, 并且逐渐地应用在射频电路和传感器等领域^[3,56-58]. 例如, 2010 年 IBM 公司采用 HfO₂ 作为栅介质和有机聚合物作为隔离层, 成功地制成了 2 英寸晶圆级别的石墨烯晶体管, 其截止射频高达 100 GHz, 性能远远超过具有同样沟道长度的硅基晶体管(见图 3)^[58]. 此外, 石墨烯作为基本构筑单元, 也被用于纳机电系统、超快光电和量子效应器件当中, 进一步的工作正在开展当中^[59-62].

由于表面吸附分子会改变其本身的电荷密度和电导率, 石墨烯可以用作气体分子的探测器或传感器^[63-65]. 例如曼彻斯特大学研究组^[63]研究了石墨烯对多种气体的吸收, 测试了各自独特的电阻率变化曲线, 证实了石墨烯探测器可以达到单个气体分子的精度. 此外, 石墨烯是一种低噪音的电学材料, 不

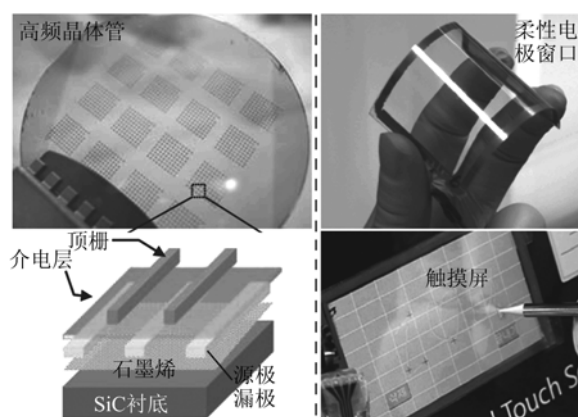


图 3 石墨烯的应用范例^[55-58]

Fig. 3 Few examples of graphene-based applications^[55-58]

仅可以用于化学传感, 也可用于制作在外场或应力状态下的局部探测器. 近期, 研究者利用印章转移的方法, 将石墨烯转移到其他元件基体的活性表面上, 在大单晶薄板上成功压制出石墨烯的回路^[66-67].

基于其优异的导电性和透光性, 石墨烯有望作为透明导电薄膜来取代传统的 ITO 薄膜材料. 2010 年韩国 SKKU 和三星公司利用 Roll-To-Roll 的转移方法, 在铜箔上实现了 30 英寸石墨烯的制备, 其面电阻仅为 30~100 Ω/sq, 单层样品透光率可高达 97.4% (见图 3)^[19]. 目前, 石墨烯作为透明电极已被逐渐应用到液晶显示器件和 LED 器件等方面. 此外, 石墨烯在太阳能电池中也可以作为透明电极窗口材料、电子受体、空穴收集器、对电极和光活性添加剂等, 都能够使电池的性能获得较大的提升^[68-74]. 作为一种新型太阳能电池, 直接利用石墨烯与半导体接触形成异质结的研究被逐渐展开, 目前经过硝酸处理的石墨烯/单晶硅的太阳能电池的转化效率可以达到 5.49%, 更深一步的研究仍在继续^[75].

随着石墨烯制备、化学修饰和分散技术的逐渐开发, 近年来基于石墨烯的聚合物复合材料研究进展很快. 石墨烯具有轻质、高强的特性, 作为复合材料的增强相和功能相可以显著提升复合材料的强度和韧性. 例如, 研究者发现石墨烯面外方向的褶皱可以提供纳米尺度的空间限制, 从而增强其与聚合物链之间的结构, 实现石墨烯与基体自建的载荷传递^[76]. 石墨烯作为导电相或导热相填充聚合物后, 复合材料的电学性能和热学性能极大地依赖于石墨烯的填充率和分散性. 此外, 作为一种特殊的层状复合材料, 石墨烯纸材料是氧化石墨烯通过面内和层

间的物理或者化学交联所形成,具有优异的宏观力学、电学等性能^[77]。

2 二维杂化石墨烯

由于其具有面内 C—C σ 键和面外的 π 电子,二维石墨烯晶体具有很高的结构及化学稳定性,同时也可以通过适合的官能团修饰来得到丰富的化学活性。因此,化学方法改性可以得到多种基于石墨烯的衍生物。例如,作为化学法制备石墨烯的中间产物,氧化石墨烯是在氧化、超声振动等环境下将多层石墨层间的范德华力破坏而形成的单层二维产物,包含石墨烯六角圆环结构和其上随机分布的环氧基、羟基和羧基等官能团。此外,石墨烯表面的孤立 π 电子可以与氢原子形成共价键,因而在不破坏石墨烯六边晶体结构的情况下,通过控制氢化程度,可以将半金属的石墨烯转变为具有能隙的半导体或完全绝缘的石墨烷。最近,人们通过含氟官能团的修饰,成功地把石墨烯转变为具有优异力学性能和良好化学稳定性的绝缘体,有望作为聚四氟乙烯的替代材料。此外,通过空位和拓扑缺陷也可以对石墨烯进行有效掺杂,从而实现对其性能的调控^[78-79]。

与此同时,与传统的硅等半导体一样,石墨烯可以通过不同元素在石墨面内或者边缘进行有效的 p 型或 n 型掺杂,从而形成具有特定电子结构和能隙的半导体。作为在元素周期表中与碳相邻的元素,硼和氮具有与碳相似的原子半径,可以较容易地与碳进行替代,形成多种新型二维层状结构(见图 4)。由于篇幅所限,下面将集中介绍硼、氮杂化的碳基二维新材料的研究进展。

2.1 氮、硼掺杂石墨烯

就化学掺杂来讲,在石墨晶格中引入氮原子后,可以得到氮掺杂石墨烯。氮原子由于具有与碳原子近似的原子半径,可以作为电子供体以取代的方式对石墨烯进行掺杂。目前,实现石墨烯氮掺杂的方法主要有化学气相沉积法^[80-82]、氮气等离子体处理法^[83-84]、电弧放电法^[85]、水热法^[86-87]等。在众多制备氮掺杂石墨烯的方法中,氨气、吡啶、乙腈、三聚氰胺、尿素等含氮化合物及氮等离子体常被作为氮源使用^[88-98]。例如,研究者利用气相沉积法,以甲烷和氨气分别为碳源和氮源,在沉积铜膜的硅片基底上成功制备出了氮掺杂的石墨烯薄层^[90]。随后,研究者利用低成本的三聚氰胺作为氮源,将其与氧化石墨烯研磨均匀后,在惰性气氛下通过高温退火实现

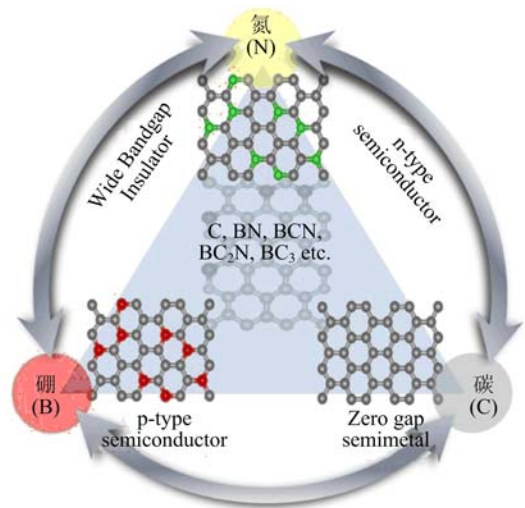


图 4 二维硼、氮杂化石墨烯结构^[116]

Fig. 4 Few examples of two dimensional B-N hybridized graphene structures^[116]

了石墨烯的氮掺杂^[92]。与此同时,研究表明氮掺杂的石墨烯表现出较纯石墨烯更多优异的性能。例如,研究者发现氮元素的掺杂改变了纳米碳材料的电负性,使得氮原子周围的碳原子带有更多的正电荷,从而有利于氧气的吸附活化,进而促进氧气的还原^[96]。利用尿素为氮掺杂剂,水热合成的氮杂化石墨烯具有优异的超级电容性能^[82,97]。近期,中国科学技术大学研究组^[98]发现了掺杂氮原子可以在石墨烯表面诱导形成高的局域电荷/自旋密度而提高其化学活性,成功实现了氮掺杂石墨烯催化还原硝基苯酚的系列反应。

在掺杂硼的石墨烯中,硼可以作为电子受体以取代的方式对石墨晶格中的碳进行替代。由于硼元素的化学稳定性较差,易于与空气中的氧气结合,故石墨烯掺杂硼一直以来较为困难。近年来,研究者通过尝试不同的方法对石墨烯进行硼掺杂的探索,取得了一些较好的进展。例如,利用电弧放电法,在乙硼烷的气氛中,Panchakarla 等^[99]合成了硼掺杂石墨烯。Lin 等^[100]以四氯化碳和三溴化硼为原料,通过水热法制备了具有高导电性的硼杂化石墨烯。此外,通过在氧化硼的气氛下高温退火氧化石墨烯,Sheng 等^[101]制备了具有良好电催化活性的硼掺杂石墨烯。Tang 等^[102]利用微波等离子体方法,通过分解的三甲基硼与石墨烯反应,成功地制备了不同硼含量的杂化石墨烯。Norimatsu 等^[103]通过热解碳化硼,在其表面外延生长了硼掺杂的石墨烯层片。近期,Wang 等^[104]利用苯硼酸作为硼掺杂剂,通过低

温气相沉积法制备了具有高迁移率的 p 型硼掺杂石墨烯. 目前, 人们正在对各种新颖的合成方法开展更深入的探索 and 开发. 与此同时, 研究者亦通过各种表征手段对硼掺杂石墨烯的微结构和电子结构进行了探索. 例如, 扫描隧道显微镜观测结果表明, 硼元素随机地分布在石墨烯晶格内, 形成大量的 Stone-wales 缺陷^[105]. 角分辨光电子能谱被用来研究硼掺杂石墨烯的电子结构^[106], 拉曼光谱的分析可以得到硼掺杂对石墨烯拉曼特征峰的影响^[107]. 可以想象, 随着新合成技术和新表征方法的不断涌现, 硼、氮掺杂石墨烯的研究将更加深入. 同时, 这些硼、氮改性后的石墨烯表现出的优异性能, 必将在微电子、催化、储氢等领域有着重要的应用.

2.2 六方氮化硼/石墨烯的异质结构

氮化硼是由氮原子和硼原子构成的共价键化合物, 具有包括立方氮化硼、六方氮化硼、纤锌矿氮化硼、斜方氮化硼等多种异构体^[108-109]. 其中, 六方氮化硼 (h-BN) 具有类似石墨的层状结构, 是由硼原子和氮原子紧密排列而形成的蜂窝状二维晶体, 其晶格常数 $a=0.250\text{ nm}$, $c=0.666\text{ nm}$. 六方氮化硼层与层之间通过范德华力相连, 是典型的各向异性材料, 并且质地柔软, 可加工性强, 颜色为白色, 俗称“白石墨”. 研究表明, 六方氮化硼层片具有优良的电绝缘性、极好的化学稳定性以及优良的介电性能, 在高温润滑剂、氧化防护和光电功能器件等领域具有重要的应用. 近年来, 随着二维类石墨烯结构的不断探索, 单层六方氮化硼 (“白石墨”) 晶体的研究取得了一系列的进展, 从而大大提高了构建石墨烯与六方氮化硼各种复合新结构的可能性^[110-115]. 初步的研究结果明, 通过不同的方法, 有望实现具有不同结构和奇异特性的六方氮化硼-石墨烯的人工新结构 (见图 5)^[116].

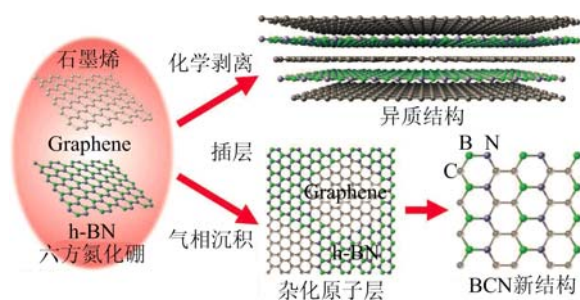


图 5 六方氮化硼与石墨烯的人工结构^[116]

Fig. 5 Examples of artificial hexagonal BN/graphene stacks, heterostructures and other structures^[116]

众所周知, 石墨烯的线性能量色散关系、高迁移率、高热导率等独特性质很大程度上会受到衬底的影响. 例如, 常用的氧化硅衬底会引起额外的载流子散射和电声子相互作用而使其质量下降很多^[117]. 通过后处理方法, 虽然可以得到具有高迁移率的悬空石墨烯, 但是处理过程较为复杂, 并且会引入附加应力、表面污染等不确定性^[118]. 理论研究表明, 六方氮化硼具有原子级平整的表面、无悬挂键、掺杂效应弱等优势, 可以最大限度地保持石墨烯的本征物理性质. Dean 等^[119]首次以六方氮化硼作为石墨烯的支撑基底, 制备出具有高迁移率的石墨烯晶体管器件, 并在其上观测到了清晰的石墨烯量子霍尔效应. Ponomarenko 等^[120]利用物理转移技术把石墨烯晶体与六方氮化硼薄层叠加组合, 制作了具有两个单层石墨烯晶体的异质结器件, 并在双层石墨烯异质结上观测到了强局域化导致的金属-绝缘转变现象. 近期, 研究者通过对物理转移工艺进行改进, 成功地实现了多种具有更加复杂结构的石墨烯异质结和超晶格结构^[121-123]. 与此同时, 由于石墨烯和六方氮化硼有着 1.7% 的晶格失配, 两者不同的堆垛可以产生不同的超晶格周期. 这种二维超晶格可以调控石墨烯的能带结构, 形成附加的狄拉克点, 进而有望探索一系列新的物理现象. 最近, 英国和美国的两个研究组^[124-126]分别在石墨烯/六方氮化硼组成的异质结器件上成功地观测到了新奇的 Hofstadter Butterfly 现象. 目前, 物理转移方法可以实现石墨烯在六方氮化硼表面的转移, 但是这种技术同时也带来结构的不均一、界面污染等问题, 研究者正在开展进一步优化的探索. 最近, 中国的课题组^[127]以甲烷为气源, 通过远程等离子体增强的气相外延技术, 实现了六方氮化硼惰性衬底上石墨烯的可控 van der Waals 外延生长. 随后的原子力显微镜观察结果表明, 外延生长的石墨烯和六方氮化硼衬底具有零转角的晶格堆垛方式, 并且由于晶格失配导致三角摩尔图形出现, 形成了周期为十几个纳米的二维超晶格结构, 这为探索 Hofstadter Butterfly 能谱等一系列新的物理现象提供了有效的手段.

近年来的研究表明, 化学剥离法作为制备二维材料的有效方法, 可以将层状材料在合适的溶剂中, 通过机械超声等手段, 剥离成具有原子级厚度的单层结构^[128-133]. 剥离层片所需要的剥离能与溶剂的表面张力和片层的表面能的匹配程度相关, 故不同的溶剂对不同层片的剥离效果是不同的. 将不同物

质的薄层,如石墨烯层片与氮化硼层片,通过溶液中的混合超声、自组装叠加等手段,可以形成具有复合结构的异质结构.例如,Gao等^[133]利用液相剥离法,实现了不同层数石墨烯和六方氮化硼的叠加 van der Waals 结构,并观察到杂化结构的能级受到两种层片的层数和叠加方式的影响.此外,研究者利用化学气相沉积法,通过工艺次序的调整,制备出石墨烯和六方氮化硼的人工杂化结构^[134-138].例如,Liu等^[134]通过两步气相工艺,实现了石墨烯和六方氮化硼的叠加生长.随后,Yan等^[135]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为固态碳源,在化学气相合成的六方氮化硼的基底上实现了双层石墨烯的生长.Tang等^[136-137]以甲烷为气态碳源,在六方氮化硼基底上生长了具有超晶格结构的石墨烯片层.最近,Kim等^[138]通过改进气相生长工艺,合成出具有不同杂化方式的六方氮化硼/石墨烯异质结构.相关的工作还在进一步开展之中.

2.3 杂化氮化硼-石墨烯原子层

以往的理论研究表明,硼、碳、氮可以相互替代,形成多种具有不同物性的低维度化合物晶体^[139-141],如 BCN, BC₂N, BC₄N 等.早期复合硼碳氮结构的实验工作,主要集中在一维纳米管结构的合成上^[142-144].近年来,二维材料,特别是石墨烯研究工作的广泛开展,推动了二维杂化硼碳氮新结构在实验合成上的探索,并且取得了一系列重要的进展.例如,美国莱斯大学课题组^[145]通过混合气相沉积的方法,实现了具有面内随机排布的杂化氮化硼-石墨烯新型原子层结构.随后,在这种杂化原子层晶体上观测到了特异的绝缘-金属转变输运行为^[146].Levendorf^[147]等利用分步再生长工艺,合成了具有不同晶粒尺寸和晶界的杂化氮化硼-石墨烯面内异质结构,并在其上成功制备出具有原子薄层的微电子器件.Sutter等^[148]以钨为生长衬底,实现了氮化硼在石墨烯边缘上的连续生长,并原位观测了杂化结构的生长过程.近期在 Kim等^[138]化学气相合成的产物中,也观测到了具有面内杂化的氮化硼-石墨烯原子层结构.Wang等^[149]利用化学混合法实现了具有优良电催化氧化还原性质的硼氮共杂化石墨烯新材料.Gao等^[150]在铑(111)衬底上合成了具有齿形边界的石墨烯-六方氮化硼杂化结构.这些实验工作为进一步开展杂化硼碳氮新结构的物性探索和众多理论预言的验证提供了有效的研究对象^[151-153].

3 研究展望

综上所述,石墨烯及其杂化结构具有电子、热、机械及光学等方面的众多奇异特性,在信息光电子、能源环境、生物医学、复合新材料等方面具有广泛的应用前景,因此碳基二维晶体新材料的可控合成、化学调控与改性、器件制备与测量、结构-性能关系的新颖物性探索有望成为材料科学、化学、物理、信息等领域的重要研究方向^[154-160].

石墨烯的出现极大地促进了石墨烯类二维材料的发展.近年来,石墨烯制备工艺上的突破已经极大地推动了类石墨烯二维新材料的相关研究,并对相关学科发展起到了极大的促进作用^[161-163].一种新材料的出现往往能够在多个层面推动产业的进程,最具典型的代表是硅,在信息技术和能源等重大领域至今仍发挥着无可替代的作用.目前的发展趋势表明,石墨烯等二维材料已经在电子信息技术和能源等应用领域崭露头角,但是制备技术的局限性使各种二维晶体的精确控制无法实现,大大阻碍了石墨烯等二维层状材料走向产业化的进程.虽然研究者已通过不同的方法合成出一些二维层状晶体结构,但是在大面积及层数均匀的单晶片制备、化学改性与调控、表征、转移、器件制备与集成、模拟、理论计算等方面的挑战还非常大.此外,液相剥离石墨以及还原氧化的石墨是大量合成石墨烯粉末的有效途径,但是绿色环保、简单的合成类石墨烯的二维层状材料的液相法还有待进一步的研究探索.

目前研究中的二维层状材料种类有限,主要包括石墨烯、六方氮化硼、金属硫化物、碲化铋、硒化铋等.由于组分、晶体结构上的差异,不同的二维层状材料具有各自不同的基本物性,二维层状材料的电学性能覆盖所有的导电特性,即可以是绝缘体、半导体、导体、超导体、拓扑绝缘体和热电体等,具有丰富而新颖的光、电、磁等物理现象^[164-169].因此,基于碳基二维层状材料,如何有效地构筑二维合金体系、多功能的复合体系(如二维层状材料与有机聚合物的功能复合、二维材料的衍生物如氟化石墨烯、不同二维层状材料的异质结及三维构架、不同维度的纳米材料复合等)也将是未来研究发展的一个趋势(见图6).此外,新型复合二维晶体的光学性质、电学性质和磁性研究仍是未来可能取得重大突破的研究方向之一.

对于逻辑器件而言,由于石墨烯是零带隙的半

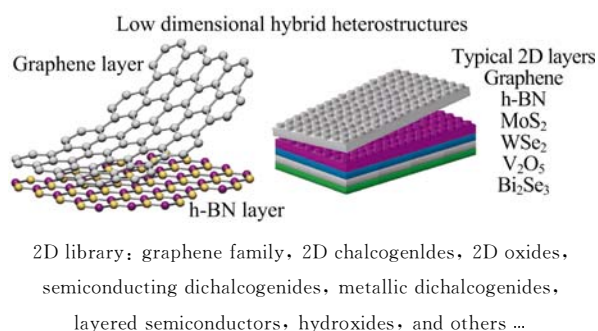


图 6 基于碳基二维材料的新型异质结构^[169]

Fig. 6 New possible hybrid heterostructures building by various 2D layers^[169]

金属材料,很难直接作为场效应晶体管制备高性能的逻辑电路.因此,碳基二维层状材料的能带调控对于其光电子器件应用具有非常重要的作用^[170-173],如二维层状材料的能带在近红外和可见光区的连续调控的研究将为其在超高能量/质量比太阳能电池、红外光电器件的应用提供基础.碳基二维材料的能带调控工程有望通过设计二维层状材料合金、异质结工程以及介电屏蔽等手段来实现.

对于单纯石墨烯而言,其在光电子器件、能量存储与产生、机械增强、各种屏蔽等方面的基础应用研究的报道较多,这对于二维新材料的应用研究有一定的借鉴意义^[174-180].同时,由于不同种类的二维层状材料具有不同的化学键合和晶体结构,从而导致不同的物理、化学特性,在未来的应用上应该有不同的侧重点.对于类石墨烯的二维新材料来说,它们的应用的探索性研究几乎还是一片空白,潜在的应用研究方向包括:化学催化、环境(水处理及空气净化)、洁净能量产生与存储、生物医学器件(传感器等)、发光器件、逻辑器件、射频器件、存储器、光电探测器等.

尽管在一些方面,石墨烯和其他二维层状材料具有比硅更优异的性能,但没有明显的迹象表明在未来 20~30 年内,硅在半导体工业的地位会被改变^[181-184].如何使二维层状新材料与当代半导体技术有效的集成(特别是与硅基器件集成)来发挥其在光电器件应用上的优势,将是未来研究的一个重要研究方向.与此同时,由于小尺寸效应,二维材料的表面和界面效应尤为突出,大多数材料和器件的特殊性质、性能均是由表面和界面性质调控的.在小尺度下,基于二维层状材料的器件制备、表征、性质测量都非常困难,因此,未来可靠的表征技术和有效的

测量手段对于揭示材料的本征性能非常重要.

此外,理论预测与计算对于二维材料的研究意义重大,有望推动二维层状新材料领域的发展.以往的研究经验表明,理论与实验紧密结合是探索低维材料和器件最有效的途径.在未来的二维新材料研究中,发展与实验紧密配合的新模拟技术和新理论方法,将对解释、理解、设计和预言实验起到重要的指导作用.

致谢 本文所引用的工作是在诸多前人的综述和相关书籍的基础上整理的,这里我们谨向他们表示诚挚的感谢和敬意.本文引用了作者与浙江大学徐明生教授等一起研讨的会议资料,特此说明.

参考文献(References)

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162-163.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [4] Hirsch A. The era of carbon allotropes[J]. Nature Mater, 2010, 9: 868-871.
- [5] Wallace P R. The band theory of graphite[J]. Phys Rev, 1947, 71: 622-634.
- [6] McClure J W. Diamagnetism of graphite[J]. Phys Rev, 1956, 104: 666-671.
- [7] Mouas S, Hamm A, Djurado D, et al. Synthesis of first state graphite intercalation compounds with fluorides[J]. Revue de Chemie Minerale, 1987, 24: 572-582.
- [8] Lu X K, Yu M F, Huang H, et al. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets [J]. Nanotechnol, 1999, 10: 269-272.
- [9] Zhang Y B, Small J P, Pontius W V, et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 073104; doi: 10.1063/1.1862334.
- [10] Geim A K. Random walk to graphene[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 6 966-6 985.
- [11] Novoselov K S. Graphene: Materials in the flatland [J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 6 986-7 002.
- [12] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature,

- 2007, 446: 60-63.
- [13] Stolyarava E, Rim K T, Ryu S M, et al. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface [J]. PNAS, 2007, 104: 9 209-9 212.
- [14] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic graphene nanoribbons [J]. Nature, 2006, 444: 347-349.
- [15] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [J]. Nature, 2005, 438: 197-200.
- [16] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320: 1 308.
- [17] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442: 282-286.
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8: 902-907.
- [19] Bae S K, Kim H K, Lee Y B, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. Nature Nanotech, 2010, 5: 574-578.
- [20] 朱宏伟,徐志平,谢丹,等. 石墨烯:结构、制备方法与性能表征[M]. 北京:清华大学出版社,2011.
- [21] Sidorov A N, Yazdanpanah M M, Jalilian R, et al. Electrostatic deposition of graphene [J]. Nanotech, 2007, 18: 135301.
- [22] Tang Y B, Lee C S, Chen Z H, et al. High-quality graphenes via a facile quenching method for field-effect transistors[J]. Nano Lett, 2009, 9: 1 374-1 377.
- [23] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Exptaxial graphene on ruthenium[J]. Nature Mater, 2008, 7: 406-411.
- [24] Coraux J, N'diaye A T, Busse C, et al. Structural coherency of graphene on Ir (111) [J]. Nano Lett, 2008, 8: 565-570.
- [25] Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano Lett, 2009, 9: 30-35.
- [26] Li X S, Cai W W, An J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324: 1 312-1 314.
- [27] Srivastava A, Galande C, Ci L J, et al. Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films[J]. Chem Mater, 2010, 22: 3 457-3 461.
- [28] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nanographenes from camphor by CVD [J]. Chem Phys Lett, 2006, 430: 56-59.
- [29] Sun Z Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources[J]. Nature, 2010, 468: 549-552.
- [30] Dato A, Radmilovic V, Lee Z, et al. Substrate-free-gas-phase synthesis of graphene sheets[J]. Nano Lett, 2008, 8: 2 012-2 016.
- [31] Malesevich A, Vitchev R, Schouteden K, et al. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Nanotech, 2008, 19: 305604.
- [32] Li Z, Zhu H W, Wang K, et al. Ethanol flame synthesis of highly transparent carbon thin films[J]. Carbon, 2011, 49: 237-241.
- [33] Choucair M, Thordarson P, Stride J A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication[J]. Nature Nanotech, 2009, 4: 30-33.
- [34] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80: 1 339.
- [35] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. J Mater Chem, 2006, 16: 155-158.
- [36] Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. Nature Nanotech, 2008, 3: 101-105.
- [37] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. Nature Nanotech, 2009, 4: 217-224.
- [38] Li X L, Zhang G Y, Bai X D, et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films [J]. Nature Nanotech, 2008, 3: 538-542.
- [39] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite[J]. Nature Nanotech, 2008, 3: 563-568.
- [40] Räder H J, Rouhanipour A, Talarico A M, et al. Processing of giant graphene molecules by soft-landing mass spectrometry [J]. Nature Mater, 2006, 5: 276-280.
- [41] Yang X Y, Dou X, Rouhanipour A, et al. Two-dimensional graphene nanoribbons [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 4 216-4 217.
- [42] Cai J M, Ruffieux P, Jaafar R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphenenanoribbons [J]. Nature, 2010, 466: 470-473.
- [43] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Commun, 2008, 146: 351-355.
- [44] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent

- electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457: 706-710.
- [45] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438: 201-204.
- [46] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. Carbon-based electronics[J]. *Nature Nanotech*, 2007, 2: 605-615.
- [47] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Edge state in graphene ribbons; Nanometer size effect and edge shape dependence[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 17 954-17 961.
- [48] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Energy gaps in graphene nanoribbons[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 216803;doi: 10.1103/PhysRevLett.97.216803.
- [49] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y. Energy band gap engineering of graphene nanoribbons [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 206805;doi: 10.1103/PhysRevLett.98.206805.
- [50] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, et al. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy[J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 2 758-2 763.
- [51] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321: 385-388.
- [52] Falkovsky L A. Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene[J]. *Phys Lett A*, 2008, 372: 5 189-5 192.
- [53] Hu J, Ruan X, Chen Y P. Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons; A molecular dynamics study[J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 2 730-2 735.
- [54] Ghosh S, Bao W, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene [J]. *Nature Mater*, 2010, 9: 555-558.
- [55] Savin A V, Kivshar Y S, Hu B. Suppression of thermal conductivity in graphene nanoribbons with rough edges[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82: 195422;doi: 10.1103/PhysRevB.82.195422.
- [56] Wang X R, Ouyang Y J, Li X L, et al. Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 206803; doi: 10.1103/PhysRevLett.100.206803.
- [57] Kim S, Nah J, Jo I, et al. Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 062107;doi: 10.1063/1.3077021.
- [58] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene [J]. *Science*, 2010, 327: 662; doi: 10.1126/science.1184289.
- [59] Robinson J T, Zalautdinov M, Baldwin J W, et al. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 3 441-3 445.
- [60] Prechtel L, Song L, Schuh D, et al. Time-resolved ultrafast photocurrents and terahertz generation in freely suspended graphene[J]. *Nature Commun*, 2012, 3: 646;doi: 10.1038/ncomms1656.
- [61] Trauzettel B, Bulaev D V, Loss D, et al. Spin qubits in graphene quantum dots[J]. *Nature Phys*, 2007, 3: 192-196.
- [62] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, et al. Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots[J]. *Science*, 2008, 320: 356-358.
- [63] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Mater*, 2007, 6: 652-655.
- [64] Wu W, Liu Z H, Jauregui L A, et al. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing [J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 150: 296-300.
- [65] Rangel N L, Seminario J M. Single molecule detection using graphene electrodes[J]. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 2010, 43: 115101;doi: 10.1088/0953-4075/43/11/115101.
- [66] Liang X, Fu Z, Chou S Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active areas on large wafer[J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 3 840-3 844.
- [67] Chen J H, Ishigami M, Jang C, et al. Printed graphene circuits[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 3 623-3 627.
- [68] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3: 270-274.
- [69] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. *Science*, 2008, 319: 1 229-1 232.
- [70] Wang X, Zhi L J, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 323-327.
- [71] Wu J B, Becerril H A, Bao Z N, et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 263302;doi: 10.1063/1.2924771.
- [72] Wang Y, Chen X H, Zhong Y L, et al. Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 0633026;doi: 10.1063/1.3204698.

- [73] Scharber M C, Wuhlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 789-794.
- [74] Geng J X, Liu L J, Yang S B, et al. A simple approach for preparing transparent conductive graphene films using the controlled chemical reduction of exfoliated graphene oxide in an aqueous suspension[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14 433-14 440.
- [75] Li X M, Zhu H W, Wang K L, et al. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 2 743-2 748.
- [76] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3: 327-331.
- [77] Dikin D A, Stankovich S, Zimmney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448: 457-460.
- [78] Carr L D, Lusk M T. Defect engineering: Graphene gets designer defects[J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5: 316-317.
- [79] Lusk M T, Wu D T, Carr L D. Graphene nanoengineering and the inverse Stone-Thrower-Wales defect[J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(15): 155444; doi: 10.1103/PhysRevB.81.155444.
- [80] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(5): 1 752-1 758.
- [81] Meyer J C, Kurasch S, Park H J, et al. Experimental analysis of charge redistribution due to chemical bonding by high-resolution transmission electron microscopy[J]. *Nature Mater*, 2011, 10: 209-215.
- [82] Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(6): 2 472-2 477.
- [83] Shao Y Y, Zhang S, Engelhard M H, et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications[J]. *J Mater Chem* 2010, 20: 7 491-7 496.
- [84] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, et al. Nitrogen-doped graphene and its applications in electrochemical biosensing[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1 790-1 798.
- [85] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, et al. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method [J]. *Carbon*, 2010, 48: 255-259.
- [86] Wang X R, Li X L, Zhang L, et al. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia[J]. *Science*, 2009, 324: 768-771.
- [87] Guo B D, Liu Q, Chen E, et al. Controllable N-doping of graphene [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(12): 4 975-4 980.
- [88] Li X L, Wang H L, Robinson J T, et al. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(43): 15 939-15 944.
- [89] Jin Z, Yao J, Kittrell C, et al. Large-scale growth and characterizations of nitrogen-doped monolayer graphene sheets[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 4 112-4 117.
- [90] Reddy A L M, Srivastava A, Gowda S R, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6 337-6 342.
- [91] Qian W, Cui X, Hao R, et al. Facile preparation of nitrogen-doped few-layer graphene via supercritical reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(7): 2 259-2 264.
- [92] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4 350-4 358.
- [93] Mou Z G, Chen X Y, Du Y K, et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258(5): 1 704-1 710.
- [94] Sun L, Wang L, Tian C G, et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage [J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 4 498-4 506.
- [95] Wakeland S, Martinex R, Grey J K, et al. Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent[J]. *Carbon*, 48(12): 3 463-3 470.
- [96] Qu L T, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1 321-1 326.
- [97] Su P, Guo H L, Peng S, et al. Preparation of nitrogen-doped graphene and its supercapacitive properties[J]. *Acta Phys - Chim Sin*, 2012, 28(11): 2 745-2 753.
- [98] Kong X K, Sun Z Y, Chen M, et al. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3 260-3 266.
- [99] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, et al. Synthesis, structure, and properties of boron and

- nitrogen-doped graphene [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(46): 4 726-4 730.
- [100] Lin T Q, Huang F Q, Liang J, et al. A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 862-865.
- [101] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 390-395.
- [102] Tang Y B, Yin L C, Yang Y, et al. Tunable band gaps and p-type transport properties of boron-doped graphene by controllable ion doping using reactive microwave plasma [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 1 970-1 978.
- [103] Norimatsu W, Hirata K, Yamamota Y, et al. Epitaxial growth of boron-doped graphene by thermal decomposition of B₂C[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24: 314207; doi: 10. 1088/0953-8984/24/31/314207.
- [104] Wang H, Zhou Y, Wu D, et al. Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition [J]. *Small*, 2013, 9(8): 1 316-1 320.
- [105] Zhao L Y, Levendorf M, Goncher S. et al. Local atomic and electronic structure of boron chemical doping in monolayer graphene[J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 4 659-4 665.
- [106] Cattelan M, Agnoli S, Favaro M, et al. Microscopic view on a chemical vapor deposition route to boron-doped graphene nanostructures [J]. *Chem Mater*, 2013, 25: 1 490-1 495.
- [107] Kalbac M, Reina-Cecco A, Farhat H, et al. The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 6 055-6 053.
- [108] Paine R T, Narula C K. Synthetic routes to boron nitride[J]. *Chem Rev*, 1990, 90: 73-91.
- [109] Harper C A. *Handbook of ceramics, glasses and diamonds*[M]. McGraw Hill Professional, 2001.
- [110] Watanabe K, Taiguchi T, Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal [J]. *Nature Mater*, 2004, 3: 404-409.
- [111] Kim G, Jang A R, Jeong H Y, et al. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil[J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 1 834-1 839.
- [112] Song L, Ci L J, Lu H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 3 209-3 215.
- [113] Kim K K, Hsu A, Jia X T, et al. Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 8 583-8 590.
- [114] Oshima C, Itoh A, Rokuta E, et al. A hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene/monolayer h-BN on Ni(111)[J]. *Solid State Commun*, 2000, 116: 37-40.
- [115] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, et al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 073103;doi: 10. 1103/PhysRevB. 76. 073103.
- [116] Song L, Liu Z, Reddy A L, et al. Binary and ternary atomic layers built from carbon, boron, and nitrogen [J]. *Adv Mater*, 2012, 18: 4 878-4 895.
- [117] Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ [J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3: 206-209.
- [118] Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3: 491-495.
- [119] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics [J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5: 722-726.
- [120] Ponomarenko L A, Geim A K, Zhukov A A, et al. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures[J]. *Nature Phys*, 2011, 7: 958-961.
- [121] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures[J]. *Science*, 2012, 335: 947-950.
- [122] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, et al. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices[J]. *Nature Mater*, 2012, 11: 764-767.
- [123] Dean C R, Yong A F, Wang L, et al. Graphene based heterostructures[J]. *Solid State Commun* 2012, 152: 1 275-1 282.
- [124] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, et al. Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices [J]. *Nature*, 2013, 497: 594-597.
- [125] Dean C R, Wang L, Maher P, et al. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices[J]. *Nature*, 2013, 497: 598-602.
- [126] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Yong A F, et al. Massive Dirac fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure [J]. *Science*, 2013, 340: 1 427-1 430.
- [127] Yang W, Chen G R, Shi Z W, et al. Epitaxial growth

- of single-domain graphene on hexagonal boron nitride [J]. *Nature Mater*, 2013, 12: 792-797.
- [128] Han W Q, Wu L, Watanabe K, et al. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 223103;doi: 10.1063/1.3041639.
- [129] Warner J H, Rmmeli M H, Backmatiuk A, et al. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 1 299-1 304.
- [130] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2011, 331: 568-571.
- [131] Taha-Tijerina J, Narayanan T N, Gao G H, et al. Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 1 214-1 220.
- [132] Lin Y, Williams T V, Connell J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(1): 277-283.
- [133] Gao G H, Gao W, Cannuccia E, et al. Artificially stacked atomic layers: Toward new van der Waals solids[J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 3 518-3 525.
- [134] Liu Z, Song L, Zhao S Z, et al. Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers[J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 2 032-2 037.
- [135] Yan Z, Peng Z, Sun Z Z, et al. Growth of bilayer graphene on insulating substrates [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 8 187-8 192.
- [136] Tang S J, Ding G Q, Xie X M, et al. Nucleation and growth of single crystal graphene on hexagonal boron nitride[J]. *Carbon*, 2012, 50: 329-331.
- [137] Tang S J, Wang H M, Zhang Y, et al. Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free chemical vapor deposition[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2666;doi: 10.1038/srep02666.
- [138] Kim S M, Hsu A, Araujo P T, et al. Synthesis of patched or stacked graphene and hBN flakes: A route to hybrid structure discovery[J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 933-941.
- [139] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes[J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 5 081-5 084.
- [140] Yap Y K. B-C-N nanotubes and related nanostructures[M]. New York; Springer, 2009.
- [141] Robio A. Hybridized graphene nanoscale patch works [J]. *Nature Mater*, 2010, 9: 379-380.
- [142] Terrones M, Filho A, Rao A. Doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and applications [M]// *Carbon Nanotubes*. Berlin: Springer, 2008.
- [143] Wang W L, Bai X D, Liu K H, et al. Direct synthesis of B-C-N single-walled nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6 530-6 531.
- [144] Kumar N, Raidongia K, Mishra A K, et al. Synthetic approaches to borocarbonitrides, BC_xN(x=1-2)[J]. *J Solid State Chem*, 2011, 184: 2 902-2 908.
- [145] Ci L J, Song L, Jin C H, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains[J]. *Nature Mater*, 2010, 9: 430-435.
- [146] Song L, Balicas L, Mowbray D J, et al. Anomalous insulator-metal transition in boron nitride-graphene hybrid atomic layers [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 075429;doi: 10.1103/PhysRevB.86.075429.
- [147] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, et al. Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry[J]. *Nature*, 488: 627-632.
- [148] Sutter P, Cortes R, Lahiri J, et al. Interface formation in monolayer graphene-boron nitride heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 4 869-4 874.
- [149] Wang S Y, Zhang L P, Xia Z H, et al. BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4 209-4 212.
- [150] Gao Y B, Zhang Y F, Chen P C, et al. Toward single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges[J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 3 439-3 443.
- [151] Fan X, Shen Z, Liu A G, et al. Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 2 157-2 165.
- [152] Zhou Y G, Wang Z G, Yang P, et al. Novel electronic and magnetic properties of graphene nanoflakes in a boron nitride layer[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7 581-7 586.
- [153] Cahangirov S, Ciraci S. Two-dimensional C/BN core/shell structures[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 165448; doi: 10.1103/PhysRevB.83.165448.
- [154] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Mater*, 2007, 6: 183-191.
- [155] First P N, de Heer W A, Seyller T, et al. Epitaxial graphenes on silicon carbide[J]. *MRS Bulletin*, 2010, 35: 296-305.
- [156] Geim A K. Graphene: Status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324: 1 530-1 534.
- [157] Fuhrer M S, Lau C N, MacDonald A H. Graphene: Materially better carbon [J]. *MRS Bulletin*, 2010, 35: 289-295.

- [158] Dreyer D R, Ruoff R S, Bielawski C W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9 336-9 344.
- [159] Dresselhaus M S, Araujo P T. Perspectives on the 2010 Nobel prize in physics for graphene[J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 6 297-6 302.
- [160] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490: 192-200.
- [161] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 3 906-3 924.
- [162] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials[J]. *Small*, 2010, 6: 711-723.
- [163] Zhang Y, Zhang L Y, Zhou C W. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications [J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2 329-2 339.
- [164] Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, et al. 2D materials: To graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 20-30.
- [165] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: Past, present and future[J]. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1 178-1 271.
- [166] Xu M S, Liang T, Shi M M, et al. Graphene-like two-dimensional materials [J]. *Chem Rev*, 2013, 113: 3 766-3 798.
- [167] Tang Q, Zhou Z. Graphene-analogous low-dimensional materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2013, 58: 1 244-1 315.
- [168] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 2 898-2 926.
- [169] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499: 419-425.
- [170] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109-162.
- [171] Sarma S D, Adam S, Hwang E H, et al. Electronic transport in two-dimensional graphene[J]. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 407-470.
- [172] Guo S, Dong S. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2 644-2 672.
- [173] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 1 061-1 105.
- [174] Pumera M. Graphene-based nanomaterials for energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 668-674.
- [175] Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1 113-1 132.
- [176] Brownson D A C, Kampouris D K, Banks C E. An overview of graphene in energy production and storage applications[J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 4 873-4 885.
- [177] Ratnac K R, Yang W R, Ringer S P, et al. Toward ubiquitous environmental gas sensors-capitalizing on the promise of graphene[J]. *Environ Sci Tech*, 2010, 44: 1 167-1 176.
- [178] Pumera M. Graphene in biosensing [J]. *Mater Today*, 2011, 14: 308-315.
- [179] Avouris P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices[J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 4 285-4 294.
- [180] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 611-622.
- [181] Schwierz F. Graphene transistors [J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5: 487-496.
- [182] Yong A F, Kim P. Electronic transport in graphene heterostructures[J]. *Annu Rev Cond Mat Phys*, 2011, 2: 101-120.
- [183] Huang X, Yin Z Y, Wu S X, et al. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications[J]. *Small*, 2011, 7: 1 876-1 902.
- [184] Palacios T. Graphene electronics: Thinking outside the silicon box [J]. *Nature Nanotech*, 2011, 6: 464-465.
- [185] Ajayan P M, Yakobson B I. Graphene: Pushing the boundaries[J]. *Nature Mater*, 2011, 10: 415-417.