

石墨烯纳米带的可控制备研究进展

宁聪聪^a 杨倩^{*,b} 毛阿敏^a 唐梓嘉^a 金燕^a 胡宝山^{*,a}

(^a 重庆大学 化学化工学院 重庆 401331)

(^b 重庆科技学院 冶金与材料工程学院 重庆 401331)

摘要 石墨烯纳米带是宽度为纳米尺度的石墨烯条带,根据其边缘构型的不同可以分为锯齿型石墨烯纳米带和扶手型石墨烯纳米带。纳米尺度导致的量子限域效应和边缘构型引起的边缘效应能够调节石墨烯纳米带的电子结构,打开石墨烯的带隙。而且,石墨烯纳米带具有极大的长宽比和极高比例的边缘原子,为通过结构裁剪实现功能定制提供了无限可能。这些几何和电子结构特性使得石墨烯纳米带在电子器件等诸多领域比石墨烯具有更大的应用潜力,因此,石墨烯纳米带的相关研究一直是纳米材料领域的热点。基于此,本综述首先介绍了石墨烯纳米带的结构和性质,全面介绍了石墨烯纳米带的制备方法,相应的制备方法可以分为两部分:(1)自上而下法:通过等离子体、离子束、扫描隧道显微镜和金属纳米颗粒对石墨烯和碳纳米管进行刻蚀和切割,制备石墨烯纳米带。该方法面临最大挑战在于如何提高刻蚀和切割精度。(2)自下而上法:利用含碳前驱体,如有机化合物、碳氢化合物气体以及碳化硅等,制备石墨烯纳米带。该方法利于实现原子精度的结构控制,尤其是化学气相沉积法有望实现低成本、规模化制备。最后展望石墨烯纳米带研究的挑战和前景。我们相信,随着材料和技术的创新发展,石墨烯纳米带必将成为一种具有巨大应用潜力的新型功能材料。

关键词 石墨烯纳米带;制备;结构;性质;功能化

Research Progress in Controllable Preparation of Graphene Nanoribbons

Ning, Congcong^a Yang, Qian^{*,b} Mao, Amin^a Tang, Zijia^a Jin, Yan^a Hu, Baoshan^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331)

(^b School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331)

Abstract Graphene nanoribbons (GNRs) are the ribbons of graphene with a width of nanoscale. According to the different edge configurations, the GNRs can be classified into Zigzag-edge graphene nanoribbons (ZGNRs) and Armchair-edge graphene nanoribbons (AGNRs), strongly affecting electronic structure and properties of GNRs. The triggered quantum confinement and edge effects by rationalizing the structural design can open the bandgap of GNRs. Besides, GNRs have huge length-to-width ratio and proportion of edge atoms, which provide infinite possibilities for realizing functional customization through structure tailoring. These geometric and electronic structural properties make graphene nanoribbons have more application potential than graphene in many fields such as electronic devices. Therefore, the related research of graphene nanoribbons has been a hot spot in the field of nanomaterials. This review introduces the structures and properties of graphene nanoribbons firstly, and then provides a comprehensive picture of the preparation approaches of GNRs, and the corresponding preparation methods can be divided into two parts: (1) Top-down categories: The GNRs are obtained by the etching and cutting of graphene, as well as carbon nanotubes (CNTs), with utilizing the plasma, ion beam, scanning tunneling microscope and metal nanoparticles. However, these methods are still in the stage of laboratory research, and fabrication of high quality GNRs is difficult because of lacking the processing accuracy. (2) Bottom-up categories: The GNRs can be synthesized using carbon containing precursors, e.g. organic compounds, hydrocarbon gas and SiC. The bottom-up method facilitates to prepare several nanometers-width GNRs with a certain degree of controllability, among which ultra-narrow GNRs can be fabricated using organic synthesis, and the chemical vapor deposition (CVD) method is expected to achieve the industrial production of high-quality GNRs with low-cost preparation. Finally, we discuss the challenges and prospects of the research of GNRs. We believe that GNRs will become a new structural and functional material with great application potential in numerous fields, as is catalyzed by innovative development of materials and techniques.

Keywords graphene nanoribbons; preparation; structure; property; functionalization

* E-mail: qianyang@cqust.edu.cn; hubaoshan@cqu.edu.cn

Received December 28, 2022; published March 16, 2023.

Project supported by the Science and Technology Research Project of Chongqing Education Commission (KJZD-M202000102), the National Natural Science Foundation of China (22005040), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2021CDJQY-005).

项目受重庆市教委科技攻关项目(KJZD-M202000102)、国家自然科学基金(22005040)和中央高校科研业务专项基金(2021CDJQY-005)资助。

1 引言

石墨烯作为 sp^2 杂化碳原子以六元环共价键连接而成的最薄的二维原子晶体材料, 拥有诸多优异的性质, 如: 高热传导率($5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[1]、高载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[2]、高杨氏模量(约为 1100 GPa)^[3]、高透光性(单层石墨烯透光率: 97.7%)^[4]、高比表面积($2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]、高强度(约 130 GPa)^[6]以及优异的机械性能。因此, 石墨烯在光电子器件、电池、超级电容器、储氢、场发射以及超灵敏传感器等领域都有广阔的应用前景。最初, 理论认为完美的二维结构无法在非绝对零度下稳定存在, 直到 2004 年, 英国曼彻斯特大学 Novoselov 和 Geim 团队^[7]采用胶带反复剥离高定向石墨, 首次得到少层石墨烯片, 两人因“在二维石墨烯材料上的开创性实验”于 2010 年共同获得诺贝尔物理学奖, 石墨烯也迅速成为纳米材料科学领域的一颗新星。为了拓展石墨烯的结构和功能特性, 多种形态的石墨烯衍生物, 如石墨烯量子点^[8]、石墨烯纤维^[6]、石墨烯薄膜^[9]、石墨烯气凝胶^[10]、石墨烯纳米片^[11]、石墨烯纳米带(Graphene nanoribbons, GNRs)^[12], 被广泛研究和应用。

与普通半导体不同, 石墨烯的导带和价带之间不存在带隙, 难以直接应用于需要高开关比的电子器件。因此, 如何打开石墨烯的带隙成为推动其微纳电子器件应用的关键所在。目前, 打开石墨烯带隙的主要方法有, 化学修饰法^[13]、施加单向轴应力^[14]、双层石墨烯施加垂直电场^[15]、制备石墨烯纳米带^[16]以及制备准一维石墨烯纳米带^[17]等。因为 GNRs 一方面继承了石墨烯诸多的优异性质, 一方面能依据量子限域效应和边缘效应, 通过调节 GNRs 的宽度和边缘构象来打开并调节 GNRs 的带隙, 所以 GNRs 具有比石墨烯更加灵活的性质和特定的应用价值。

目前, GNRs 的制备方法主要分为“自上而下”和“自下而上”两大类。“自上而下”法通常是以碳纳米管或者石墨烯为原材料, 通过物理的或者化学的方式进行切割, 从而制备得到 GNRs; “自下而上”法则是应用含有碳元素的物质作为前驱体, 生长获得 GNRs。本综述简

述了 GNRs 的结构、性质与应用, 分别从“自上而下”和“自下而上”两个角度, 对比分析目前 GNRs 的制备方法, 展望 GNRs 的研究前景。

2 石墨烯纳米带的结构和性质

2.1 结构

GNRs 是石墨烯沿某一方向缩小到纳米尺度的准一维产物, 根据不同的边缘结构, GNRs 主要分为锯齿型石墨烯纳米带(Zigzag-edge graphene nanoribbons, ZGNRs)和扶手椅型石墨烯纳米带(Armchair-edge graphene nanoribbons, AGNRs)^[18], 如图 1a, 1b。在实际制备 GNRs 的过程中, 边缘均会存在一定的混乱度, 包括边缘空位(图 1c)、锯齿型边缘和扶手椅型边缘共存(图 1d)、晶格变形, 而且杂质或缺陷也会诱导其边缘出现掺杂、钝化、吸附等, 因此较难得到结构严格规则的 AGNRs 和 ZGNRs。这些混乱度会一定程度上导致 GNRs 性能的下降。

此外, GNRs 边缘上的碳原子均存在悬键, 这种结构极易引起边缘结构重排导致载流子迁移率降低, 对 GNRs 结构进行边缘处理, 可以大大提高 GNRs 的结构稳定性。根据条带边缘饱和程度不同, 可以采用不同的处理方式, 其中 sp^2 杂化形式的 GNRs 采用钝化方式处理, sp^3 杂化形式的 GNRs 则采取饱和方式处理^[19]。

2.2 电学性质

GNRs 因其特殊的边缘效应而在电学性能上更加可调, 在量子器件、晶体管等方面具有更加广阔的应用前景。电学性质对边缘构型具有强烈依赖性, 紧束缚模型认为, ZGNRs 在费米能级上具有特殊的局域边缘态, 表现为金属性, 而 AGNRs 的带隙随纳米带宽的变化呈现震荡性的变化规律^[19]。Son 等^[20]采用第一性原理计算得出 AGNRs 与 ZGNRs 都具有非零的直接带隙, 但两种带隙产生的原理不同。AGNRs 的带隙是量子限域和边缘效应引起的, 而 ZGNRs 带隙是由边缘自旋的有序态导致交错的亚晶格势能造成, 且受晶格取向共同影响^[21]。

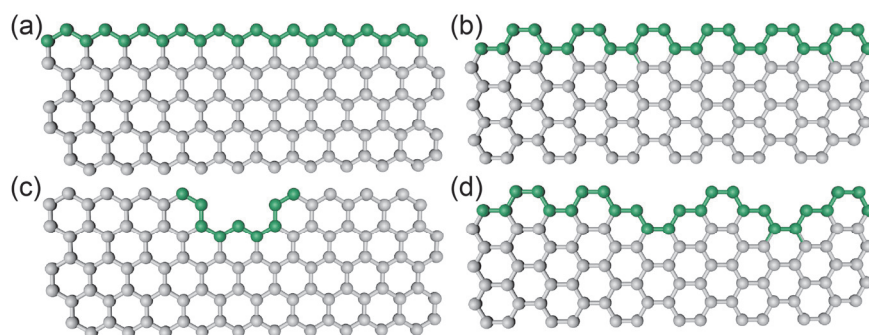


图1 GNRs的构型图。(a)锯齿型石墨烯纳米带;(b)扶手椅型石墨烯纳米带;(c)边缘空位的石墨烯纳米带;(d) ZGNRs-AGNRs交替出现的 GNRs
Figure 1 Structure illustration of graphene nanoribbons. (a) Zigzag-edge graphene nanoribbons; (b) Armchair-edge graphene nanoribbons; (c) GNRs with edge vacancy; (d) GNRs with ZGNRs-AGNRs alternate edge

2.3 磁学性质

GNRs 的磁性与石墨烯不同, 且不同边缘结构的 GNRs 磁性也存在差异, 其差异来源于能带结构对边缘构型的高度敏感性. 当 ZGNRs 边缘电子的自旋方向相同时, 产生反铁磁性, 表现为直接带隙半导体, 而铁磁性的 ZGNRs 表现为金属性, 且能量较高而不稳定; AGNRs 则是无磁性的^[22].

2.4 光学性质

在光学方面, 不同边缘结构的 GNRs 横向和纵向吸光效果不同. 研究发现, ZGNRs 的激发态和基态都是高自旋态, 尽管是低激发能量, ZGNRs 横向吸光的能力仍然很强, 而且激发态发射出的荧光也有很高的量子效率^[22]. 但 AGNRs 在荧光范围内的量子效率却很低.

2.5 化学反应性

GNRs 具有非成键 π 电子以及特殊的能带结构, 化学反应性很高, 易与其他原子或基团反应, 实现 GNRs 的功能化. GNRs 的边缘结构和宽度与其反应性密切相关. 经研究发现, ZGNRs 的反应性随宽度的减小而提高, AGNRs 的反应性则随宽度的减小而降低^[23]. 其中由于 ZGNRs 特殊的边缘态结构, 当其宽度降低至 10 nm 以下时, 反应性最好^[19].

3 石墨烯纳米带的制备方法

高质量 GNRs 的可控制备对推进其应用至关重要. 如前所述, GNRs 的制备方法大致可以分为“自上而下”和“自下而上”两大类. 本节主要论述切割石墨烯、切割碳纳米管、有机合成、SiC 外延生长以及化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 生长等方法, 同时分析不同制备方法的特点及其所面临的挑战.

3.1 自上而下法制备石墨烯纳米带

3.1.1 切割石墨烯制备 GNRs

自 2004 年首次采用机械剥离法制备得到石墨烯以后^[7], 石墨烯的制备技术日趋成熟, 因此将大面积石墨烯薄膜作为原料, “自上而下”制备 GNRs 成为主要方法之一. 该方法的关键在于选择性地去除部分石墨烯, 因此可以选择掩模与光刻相结合的技术制备 GNRs, 也可以直接利用选区刻蚀的技术, 比如等离子体刻蚀、聚焦离子束刻蚀、扫描隧道显微镜刻蚀以及纳米粒子切割等, 制备得到不同尺寸的 GNRs.

(1) 掩模刻蚀法

利用光刻胶和电子束曝光在单层石墨烯上制造出掩模图案, 再用等离子体刻蚀去除未受掩模保护的石墨烯便可得到 GNRs. Novoselov 等^[7]利用机械剥离法得到石墨烯片, 在石墨烯薄片上旋涂 HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) 高精度光刻胶, 再用掩模和电子束光刻 (EBL) 对其进行预图案化处理, 制备掩模版, 最后通过

氧等离子体完成石墨烯掩模刻蚀, 得到了宽度为 15~90 nm、长度约 2 μm 的 GNRs (如图 2a~2c)^[21]. Sun 等^[24]沿用该方法得到 GNRs, 将其组装成 GNRs 场效应晶体管 (GNR-FET) (图 2d, 2e), 当温度为 5.4 K 时, 开关比可以达到 10^5 . Su 等^[25]通过针尖增强拉曼光谱证明 EBL 技术的固有缺陷导致 GNRs 质量不高, 尽管如此, 该方法仍是大面积可控制备图案化 GNRs 的有效方法.

除了传统的光刻胶外, 石墨烯转移的常用介质聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 同样可以达到光刻效果, 还可以避免引入其他物质对石墨烯造成污染. Wang 等^[26]选用 PMMA 作为光刻胶, 铝线沉积在石墨烯表面作为掩模版, 再用氩等离子体刻蚀暴露的石墨烯区域, 最后用 KOH 溶液去除铝线, 得到宽度为 20 nm 的 GNRs.

然而, 光刻胶内部存在电子散射, 导致电子束光刻技术的实际分辨率大大降低, 尤其是当图案宽度缩小到纳米级别时, 加工误差较大, 所制得的 GNRs 宽度并不均匀. 另外, 刻蚀过程也会破坏 GNRs 的边缘结构, 无法得到原子级平滑的 GNRs, 导致纳米带的电子迁移率、开关比等电学性能降低, 在加工过程中用到的光刻胶也难以完全去除, 影响后续器件加工.

为了解决光刻导致的掩模加工精度低等问题, Bai 等^[27]将石墨烯薄膜负载在 Si/SiO₂ 基底上, 以硅纳米线阵列作掩模版, 利用氧等离子体选择性刻蚀石墨烯区域. 初始刻蚀主要是垂直刻蚀, 可以获得与纳米线宽度相当的 GNRs, 随后再经过横向刻蚀, 进一步缩小 GNRs 的宽度 (图 2f). 刻蚀完成后, 通过简单的超声处理即可除掉纳米线, 获得裸露的 GNRs. 该方法可以有效避免光刻胶掩模对等离子体加工精度的影响, 制备的 GNRs 宽度可以达到 6 nm. 此外, 通过纳米线打印技术在石墨烯薄膜表面沉积排列整齐的聚乙烯醇纳米线同样可以作为掩模版, 经光刻、等离子体刻蚀, 快速制备 GNRs^[28]. 目前, Jeon 等^[29]已经用塑料纳米线作掩模版证明离子体掩模刻蚀可以用于晶圆尺度 GNRs 阵列的制备, 制备的核心是刻蚀未经保护的石墨烯薄膜, 如图 2g. 但纳米线掩模难以大范围对准, 因此无法应用于大面积 GNRs 制备.

除了上述的外加掩模版法制备 GNRs, 刘忠范等^[30]在 CVD 法制备石墨烯薄膜的基础上, 巧妙地运用石墨烯制备中产生的褶皱进行自掩模刻蚀, 制备了 GNRs 阵列. 该方法首先对铜箔进行机械加工使其表面沿特定晶面产生一系列平行划痕后进行石墨烯薄膜的生长, 再借助 PMMA 将石墨烯保持原有形状进行转移, 形成规律分布的石墨烯褶皱. 最后, 利用石墨烯自身形成的褶皱作为掩模版进行等离子体刻蚀, 通过精细调控等离子体刻蚀工艺参数, 制备得到 GNRs (图 2h~2l). 得益于石墨烯薄膜较高的柔韧性, 以及与铜基底较弱的相互作用, 石墨烯薄膜可以很好地复制铜箔表面的形貌, 该方法制备的 GNRs 宽度在 10 nm 左右, 且长宽一致性较好.

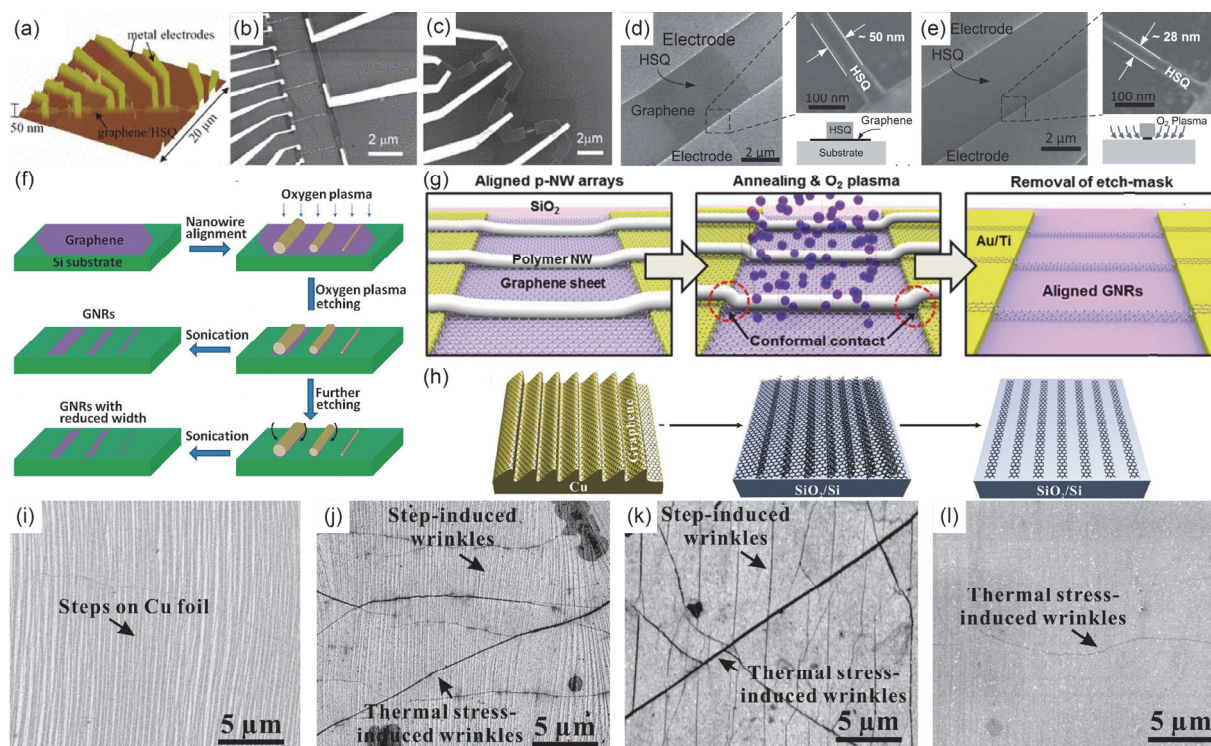


图2 掩模辅助切割石墨烯制备石墨烯纳米带。(a) HSQ 保护下掩模刻蚀 GNR 的原子力显微镜(AFM)图像^[21]; (b)不同宽度平行 GNR 的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图像^[21]; (c) GNRs 器件的 SEM 图像^[21]; (d, e)氧等离子体刻蚀前(d)、后(e) GNRs-FET 的 SEM 图像^[24]; (f)纳米线掩模等离子体刻蚀制备 GNR 的工艺原理图^[27]; (g)纳米线掩模等离子体刻蚀制备 GNR 的工艺原理图^[29]; (h~l)石墨烯褶皱自掩模制备 GNRs 阵列^[30]

Figure 2 Preparation of graphene nanoribbons by cutting graphene with mask. (a) AFM image of GNRs covered by a protective HSQ etch mask^[21]; (b) SEM image of fabricated parallel GNRs with different widths^[21]; (c) SEM image of a device containing GNR^[21]; (d, e) SEM images and cross sections of FETs before (d) and after (e) oxygen plasma etched graphene^[24]; (f) schematic fabrication process to obtain GNRs by oxygen plasma etch with a nanowire etch mask^[27]; (g) Schematic illustration of the nanowire-masked O₂ plasma etching process^[29]; (h~l) wrinkle engineering for fabricating GNRs array^[30]

(2)无掩模刻蚀法

由于掩模刻蚀具有容易引入不可控的边缘缺陷、GNRs 质量不高等问题, 研究者们尝试选择依据不同刻蚀源的无掩模刻蚀方法制备 GNRs。其中, 最常用的刻蚀方法包括等离子体刻蚀、聚焦离子束刻蚀、扫描隧道显微镜刻蚀、纳米粒子刻蚀等。

等离子体刻蚀选用等离子体作为刻蚀源。等离子体是除固体、液体和气体之外的物质的第四种状态, 含有大量的电离粒子, 具有足够的能量切割石墨烯, 不仅可以掩模刻蚀, 也可以无掩模刻蚀得到 GNRs。等离子体刻蚀可以显著改进电子束光刻无法控制边缘缺陷的缺点, 实现石墨烯各向异性的可控刻蚀, 制备不同宽度的 GNRs。Zhang 等^[31]使用氢等离子体刻蚀得到 GNRs, 经高分辨扫描隧道显微镜和第一性原理计算得出制备的 GNRs 边缘结构完整且未被杂化。Wu 等^[32]在六方氮化硼(h-BN)基底上用氢等离子体成功制备出 70 nm 的 ZGNRs。

聚焦离子束同样可以作为刻蚀源制备 GNRs。聚焦离子束刻蚀技术的加工精度受不同的离子源所影响, 常用的离子源有氦离子、氟离子^[33]等。其中, 氦离子聚焦光斑和散射波长更小, 分辨率更高。为精准地控制 GNRs 的宽度、长宽比、阵列密度等问题, Lemme 等^[34]

利用氦离子束刻蚀石墨烯, 得到了约 10 nm 宽度的 GNRs 并制成 GNR-FET。随后, Abbas 等^[35]沿用该技术, 通过离子束刻蚀制备得到宽度为 5 nm 的 GNRs 阵列(制备方案如图 3a), 纳米带的长宽比可以达到 400, 其制备的传感器性能也远优于其他石墨烯基传感器。但离子束刻蚀制备的 GNRs 与电子束光刻相比, 拉曼光谱中的 D 带没有明显减弱, 证明两种方法均会引入缺陷。

扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)刻蚀也是制备 GNRs 的一种手段。该技术通过施加远高于扫描成像的偏压, 以恒定的速度移动 STM 探针, 刻蚀探针下方的石墨烯, 获得目标几何形状。STM 针尖尖端可以固定单个原子, 并产生稳定的隧道电流, 因此拥有原子级分辨率。通过改变探针移动方向, 便可实现石墨烯的定向切割, 制备边缘光滑的 GNRs。另外, 该方法可以通过调节移动角度定制结构更复杂的纳米带, Levente 等^[36]利用 STM 刻蚀法制备出扶手椅型和锯齿型连接组成的面内异质结。然而, 该方法在刻蚀过程中需要使用导电基底以保证一定的隧道电流, 不能直接应用于绝缘基底表面的刻蚀过程, 限制了对 GNRs 电子结构的进一步探究。此外, STM 刻蚀法所需设备昂贵, 生产效率低, 只适用于实验室范围内制备 GNRs, 不利于实现规模化生产。

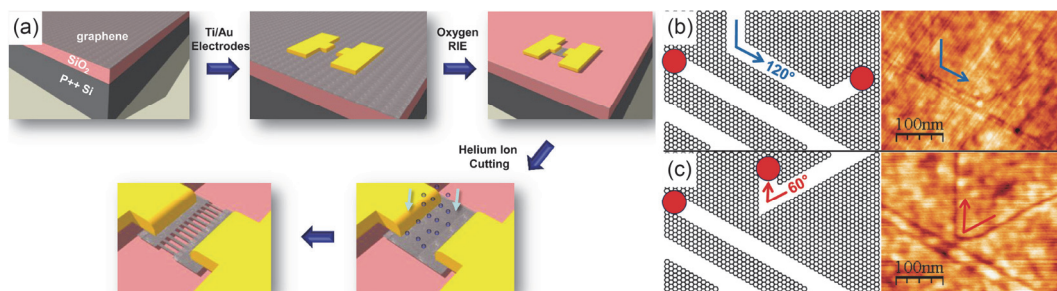


图3 无掩模切割石墨制备石墨烯纳米带. (a)氦离子束刻蚀制备 GNRs 示意图^[35]; (b, c)纳米粒子刻蚀石墨烯形成两个 120°角(b)和一个 60°角(c)的示意图和 AFM 图^[38]

Figure 3 Preparation of graphene nanoribbons by cutting graphene without mask. (a) Scheme of GNR arrays fabricated by helium ion beam lithography^[35]; (b, c) drawing and AFM image of a nanoribbon created by a nanoparticle, forming two angles of 120° (b) and one angle of 60° (c)^[38]

此外, 金属纳米粒子同样可以作为刻蚀源, 无需掩模版制备 GNRs. 金属纳米粒子切割法是在一定温度下利用高催化活性的纳米颗粒(通常选用 Ni^[37-38]、Fe^[39])催化 H₂ 与石墨烯发生反应. 这些纳米颗粒在特定的条件下, 根据石墨烯层内特定晶体结构的碳原子的能量和反应活性差异, 会优先断裂石墨烯特定边缘的 C—C 键以形成游离的碳自由基, 进而快速与 H₂ 结合形成甲烷等气态产物, 从而达到切割的效果. Campos 等^[38]发现 Ni 粒子刻蚀石墨烯的临近边缘之间的夹角为 60°或者 120°, 进而成功制备出纳米带、等边三角形和其他石墨烯结构(图 3b, 3c). 研究表明, 这种特定角度刻蚀的原因在于金属纳米粒子在不同的位置发生刻蚀所需能量不同以及纳米粒子对石墨烯不同晶格取向的亲合性不同, 其中, Ni 粒子刻蚀锯齿型边缘需要更高能量, 故扶手椅型边缘更容易发生刻蚀^[40]. Schaffel 等^[41]采用 Co 纳米粒子作为催化剂, 制备了边缘为扶手椅型的 GNRs. 该方法可以获得尺寸可控、边缘光滑、质量较高的 GNRs, 但制备成本高, 产量低. 此外, 金属氧化物颗粒, 比如 CuO 和 ZnO, 也具备定向刻蚀石墨烯的能力. Kim 团队^[42]和 Rümmele 等^[43]均证明 ZnO 和 CuO 可以在惰性气氛中刻蚀石墨烯, 并且与金属纳米颗粒在反应中形成 CH₄ 不同, 金属氧化物颗粒包裹在石墨烯褶皱中, 并从石墨烯缺口渗出, 在刻蚀过程中形成 CO/CO₂, 生成的气体使石墨烯发生破裂刻蚀. 这些发现为通过选择纳米颗粒的种类和结构, 调控 GNRs 结构提供诸多可能.

3.1.2 切割碳纳米管制备 GNRs

直接以一维碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)作为原料进行切割, 增加了通过纳米管的管径和螺旋性两个自由度来控制 GNRs 的宽度和边缘构象的可能性. CNTs 切割法利用外力将管状 CNTs 沿着轴向切割成边缘光滑且较窄的带状 GNRs. 目前切割 CNTs 的方法主要有氧化反应切割法、纳米粒子催化反应切割法、等离子体切割法、插层剥离法、微爆法、电流法等.

(1)氧化反应切割法

Kosynkin 等^[44]利用浓硫酸与高锰酸钾混合液纵向切割解开多壁碳纳米管(Multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)侧壁, 制备了氧化 GNRs(图 4a). 首先将多壁

碳纳米管分散于浓硫酸中, 然后用高锰酸钾溶液依次在室温和 55~70 °C 各处理 1 h, 利用高锰酸钾的强氧化性将碳纳米管的碳碳双键氧化断开, 最终得到边缘和表面键合了大量官能团的氧化石墨烯纳米带. 研究表明, CNTs 的切割几乎沿直线进行, 氧化剂最初的攻击位置以及碳纳米管的手性角度决定氧化切割是线性纵向切割还是螺旋切割, 且可通过调节反应温度、时间、酸的种类、强度和用量来控制含氧官能团的种类和数量. Tour 等^[45]引入弱酸 H₃PO₄ 和 C₂H₅F₃O₂, 在纳米带表面形成二元醇保护以阻止其过度氧化, 减少了含氧官能团的生成, 对于 GNRs 功能化具有重要意义.

(2)纳米粒子切割法

类似于金属纳米粒子切割石墨烯技术, Elias 等^[46]采用金属纳米粒子(Ni 或 Co)纵向切割 MWCNTs 来制备 GNRs(如图 4b~4d). 金属颗粒作为催化剂沿着纳米管切割 sp² 杂化的碳原子, 催化碳原子加氢释放出烃类, 从而得到长 100~500 nm、宽 15~40 nm 的 GNRs. 与其他方法相比, 该方法不涉及化学试剂处理, 因此制备的纳米带边缘更加洁净. 纳米颗粒的定向运动切割碳纳米管的原因与切割石墨烯大致相同, 均为纳米颗粒对 CNTs 不同边缘位点较大的亲合性差异, 如 Ni 纳米颗粒因为切割锯齿型边缘所需自由能较高, 故更倾向于刻蚀扶手椅型边缘. 但金属颗粒自身的尺寸均一性较难控制, 区域性反应扰动会导致切割方向的随机性和无规则性, 造成纳米带的边缘结构混乱等问题, 严重影响 GNRs 的电学性质.

(3)等离子体切割法

Jiao 等^[47]采用氩等离子体刻蚀方法将 CNTs 切割成纳米带. 为了消除等离子体在刻蚀程度和刻蚀方向上的不可控性, 创新地将 MWCNTs 嵌入 PMMA 层中, 然后用氩等离子体刻蚀 PMMA/MWCNTs 复合体(图 4e). 由于没有受到 PMMA 的保护, CNTs 的顶壁以更快的速度被等离子体蚀刻, 除去 PMMA 后即得到 GNRs. 通过调控 MWCNTs 的直径、层数以及蚀刻时间制备出宽度较窄(10~20 nm)的单层或多层 GNRs.

(4)其他方法

除了传统切割 CNTs 的一些方法, 微爆法、电流法、

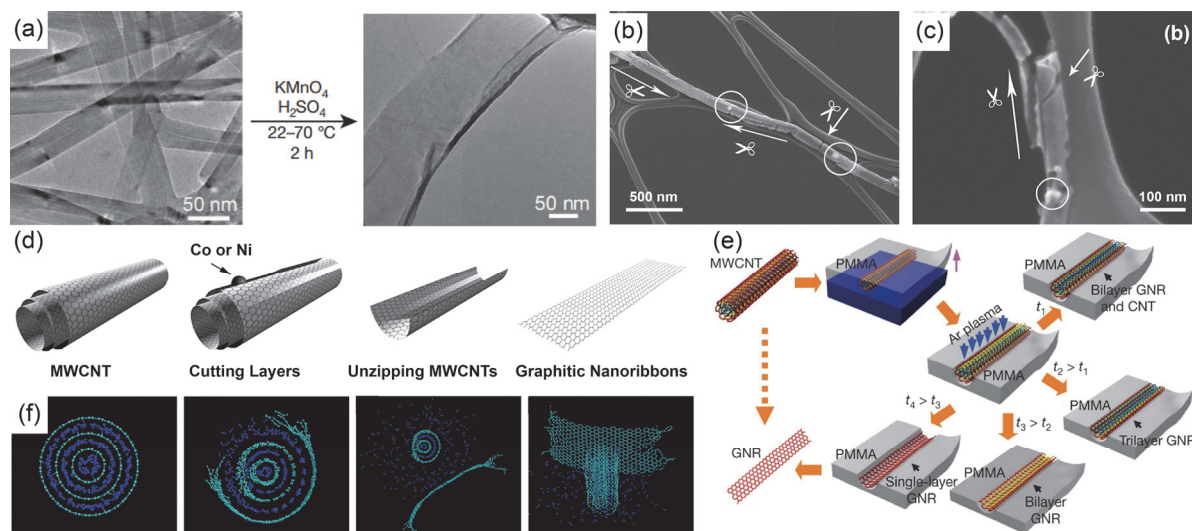


图4 切割碳纳米管法制备石墨烯纳米带。(a)切割CNTs管壁制备GNRs的透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)^[44]; (b, c) Ni纳米粒子切割MWCNTs的SEM图像^[46]; (d) Ni或Co金属纳米粒子沿轴向切割MWCNTs制备GNRs的不同阶段示意图^[46]; (e)等离子体刻蚀PMMA/MWCNTs复合体制备GNRs的示意图^[47]; (f)裂解CNTs制备GNRs的分子动力学模拟图^[48]

Figure 4 Preparation of graphene nanoribbons by cutting carbon nanotubes. (a) TEM images of the gradual unzipping of one wall of a carbon nanotube to form a nanoribbon^[44]; (b, c) SEM images of MWCNTs cut with Ni nanoparticles^[46]; (d) schematic diagram representing different stages of cutting MWCNTs along their axes with Ni or Co metal nanoparticles^[46]; (e) making GNRs from MWCNTs which are partially embedded in PMMA^[47]; (f) molecular dynamics simulation of making GNRs by unzipping CNTs^[48]

压扁碳纳米管、插层剥离法等方法也可以将CNTs制备成GNRs。

微爆法是指在CNTs内腔或者壁间填充物质,物质膨胀后使CNTs发生裂解得到GNRs。Morelos-Gomez等^[48]在CNTs中填充液氮,瞬间加热使温度急剧升高,氮气体积膨胀促使CNTs沿结构缺陷处逐渐裂解形成GNRs,裂解过程的分子动力学模拟结果如图4f。Fan等^[49]在CNTs中填充K,利用K和H₂O反应产生H₂且伴随着温度迅速升高的过程,使H₂在狭小空间内迅速膨胀将GNTs裂解得到GNRs。在高真空条件下,对CNTs施加适当的电压,通过外加电流诱导CNTs外层裂解,同样可以形成宽度约45 nm的GNRs^[50]。经电流法制备的GNRs纯度较高,导电性较好,但产率较低。

此外,研究人员首先通过高压压扁CNTs,再利用热处理防止其径向变形,制备出具有光滑闭合边缘且宽度均小于10 nm的GNRs,宽度最窄可至1.4 nm,带隙可达数百毫电子伏特^[43]。采用水与低浓度硫酸混合产生的高压蒸汽同样可以裂解CNTs,获得溶解性更好,更加平展的GNRs^[51]。利用插层剥离的方法,将CNTs的端部浸入含Li离子的氨水中,Li离子吸附在CNTs上使其壁间距离变大,最后经酸处理和热处理打开得到GNRs,但该方法产率较低^[52]。

3.2 自下而上法制备石墨烯纳米带

3.2.1 有机合成法

有机合成法是通过各种有机单体,如联苯类化合物,经分子设计和化学反应合成制备超窄GNRs的方法。该方法大致可分为真空表面合成法、常压表面合成法以

及溶液合成法。

(1)真空表面合成法

真空表面合成法借助基底作用将有机单体活化为自由基,自由基再经历聚合反应生成线性聚合物链,最后经脱氢及碳化反应得到GNRs。其中作为生长基底的金属/非金属表面,可以促进氢原子的吸附,降低脱氢环化反应的活化能,催化聚合反应。该反应可以通过改变初始有机单体,进行原子级精度的GNRs合成。2010年,Cai等^[53]选用二溴联二萘(DBBA)作为反应的前驱体,Au(111)作为生长基底,在高真空条件下制备得到GNRs。DBBA单体首先在Au(111)表面脱溴形成聚萘,聚萘之间脱氢形成共价碳碳键,环化形成10 nm以下的GNRs(如图5a)。随后,Blankenburg等^[54]针对该反应的脱氢环化过程,经实验研究和密度泛函理论计算证明经DBBA聚合形成聚萘后,在聚萘分子的同侧首先发生环化脱氢反应,直至一侧环化脱氢进行完全后,另一侧再进行环化脱氢反应。Nguyen等^[55]同样采用脱氢环化反应在Au基底上合成了掺硫AGNRs。在贵金属基底的催化下,有机合成法已经可以制备带宽仅为0.5 nm的GNRs^[56]。在控制GNRs的长度方面,从头算分子动力学模拟和动力学蒙特卡罗模拟共同表明在Au(111)和Ag(111)衬底上合成的GNRs长度受沉积单体数量的显著影响,且Ag(111)更有利于较长GNRs的形成^[57]。为减少对贵金属基底的依赖,非贵金属基底表面合成法得到了极大的关注。Kolmer等^[58]发现有机前驱体经过聚合、环化脱氢氟化以及两步环化脱氢反应,可以在半导体性TiO₂表面催化下制备GNRs,如图5b。

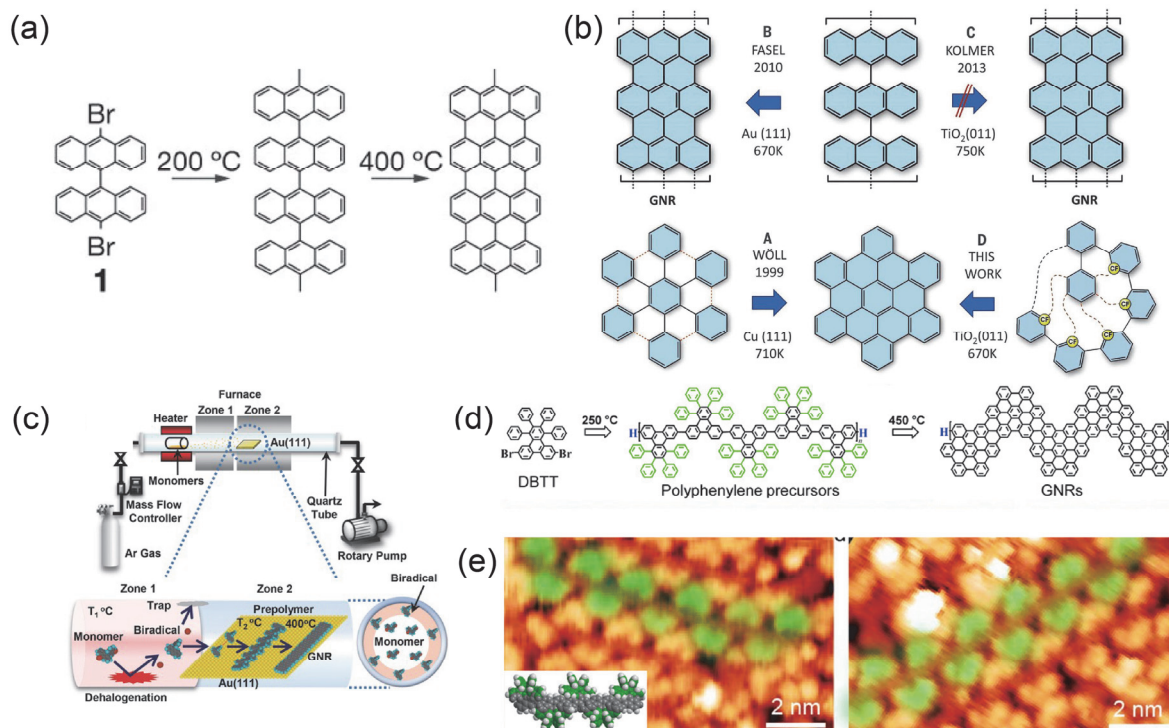


图 5 有机合成法制备石墨烯纳米带。(a) Cai 课题组^[53]利用有机合成法制备 GNRs 的合成方案; (b)自下而上法制备纳米石墨烯和 GNRs 的示意图^[58]; (c) RP-CVD 反应装置示意图并阐明选用 DBBA 作单体制备 GNRs 的生长机理^[59]; (d)常压 Au(111)基底上由 DBTT 前驱体合成 GNRs 的示意图^[60]; (e)非聚氨基(左)和十二聚氨基聚合物(右)的 STM 图^[60]

Figure 5 Preparation of graphene nanoribbons by organic synthesis. (a) Reaction scheme for the formation of linear graphene nanoribbons as reported by Cai and co-workers^[53]; (b) syntheses of NGs and nanoribbons by a bottom-up approach^[58]; (c) experimental setup of RP-CVD with an illustration of the presumed GNRs growth mechanism when using DBBA as a monomer^[59]; (d) schematic illustration of the synthesis for GNRs with DBTT precursors on Au(111) under atmospheric pressure^[60]; (e) STM images of undecameric (left) and dodecameric (right) polymer^[60]

(2)常压表面合成法

虽然高真空基底表面合成法可以得到超窄 GNRs, 但高真空条件对设备要求较高. Sakaguchi 团队^[59]通过巧妙设置反应分区, 独立控制生长基底的温度, 实现了常压下 Au 基底表面 GNRs 的生长, GNRs 的宽度约为 10 nm, 制备方法如图 5c. Chen 等^[60]在此基础上, 选用二溴四苯基三苯炔(DBTT)作为反应单体, 去除其中的卤素基团后由自由基的偶联反应生成“人”字型聚苯乙烯前驱体, 退火处理后得到 GNRs, 进一步改良了常压基底表面合成 GNRs 的方法, 如图 5d, 5e. 与 Sakaguchi 课题组的 CVD 工艺相比, 该方法既减少了反应分区数, 也实现了常压高效制备 GNRs. Fu 等^[61]也首次通过表面合成法制备了氮硼氮(Nitrogen-boron-nitrogen, NBN)掺杂的 ZGNRs, 理论计算表明, NBN 的选择性氧化可以进一步调整 NBN-ZGNRs 的带隙, 为 GNRs 在纳米器件中的应用开拓了思路.

(3)溶液合成法

虽然表面合成法可以在原子级精度下合成 GNRs, 但其不适合大规模制备, 仍需要后续处理将 GNRs 从催化基底表面剥离. 选用温和的液相反应体系, 通过特定前驱体小分子选择和反应路线设计, 可以直接合成 GNRs.

目前, 溶液合成法已经可以制备具有良好结构的 GNRs. 2014 年, Timothy 等^[62]提出了一种先由 Ni 催化 Yamamoto 偶联反应聚合、再通过 Fe^{III} 参与的 Scholl 反应环化脱氢来制备超长 GNRs 的方法. 该方法与高真空表面合成路线中的热驱动环化脱氢反应相似, 且在 Scholl 反应的参与下, 制备的 GNRs 边缘光滑而无缺陷. 受该研究启发, Huang 等^[63]通过引入柔性环氧乙烷侧链, 改进了 GNRs 的制备步骤, 改善了 GNRs 在常用溶剂中的分散度, 将 GNRs 分散液的浓度提高了 100 倍以上. Yang 等^[64]已经利用溶液合成法制备出大于 200 nm 的 GNRs. Liu 等^[65]利用 GNRs 与特定小有机分子之间的非共价相互作用, 通过高剪切混合方法将 GNRs 剥离成单根纳米带, 缓解了溶液合成法制备的 GNRs 之间存在强烈的 π - π 相互作用而引起的堆叠和聚集.

迄今为止, 有机合成法仍是获得独特结构 GNRs 的有效方法, 能够精准控制 GNRs 的宽度, 实现单层超窄石墨烯的可控制备, 但该方法还停留在实验室阶段, 产率低、制备过程复杂, 难以实现大规模的制备.

3.2.2 SiC 外延生长法

当在真空或惰性气氛中加热 SiC 时, 其表面硅原子升华逃逸, 剩余的碳原子在 SiC 晶圆的台阶表面发生重排结晶形成 GNRs^[66]. 外延生长 GNRs 的关键因素是衬

底要具有和石墨烯相似的六边形晶格以及匹配的晶格常数。目前, SiC 外延生长可以通过调整晶面取向、沟槽深度和倾斜角度等参数来制备不同宽度、不同边缘结构的 GNRs。

最近, Karakachian 等^[66]在 SiC(1120)的侧壁上制备了高质量的 AGNRs, 通过控制梯形沟槽的倾斜角度(约 26°), 最终制备的 GNRs 宽度为 2 nm, 密度可以达到 105 条/mm, 如图 6a~6d。Tegenkamp 等^[67]也实现了 SiC(1120)晶面外延生长 ZGNRs, 但倾斜角略小(约 23°)。除了 SiC(1120)晶面, SiC(0001)同样也可以实现 GNRs 的外延生长。Sprinkle 等^[68]将 SiC(0001)面经过刻蚀、退火过程实现了 GNRs 的生长(图 6e)。其中, GNRs 的宽度由沟槽深度决定, 而沟槽深度可通过 SiC 等离子体蚀刻进行准确调节, 因此可实现宽度的有效调控。研究发现, 虽然两种晶面都可以外延生长 GNRs, 但 SiC(0001)表面比 SiC(1120)更容易生长单层 GNRs^[69]。近期, 有研究者采用氯气和紫外光对 SiC 外延生长制备的 GNRs 进行掺杂修饰, 发现掺杂后的 GNRs 产生了机械应变, 进一步打开了 GNRs 的带隙, 证明掺杂方法可推动 GNRs 在高性能微电子器件方面的应用^[70]。

3.2.3 CVD 生长法

化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)利用含碳化合物作为碳源, 在高温条件下, 其催化裂解产物在金属基底表面经历形核、生长和终止等步骤合成石墨烯薄膜, 其同样适用于制备 GNRs。利用 CVD 法合成 GNRs 的关键在于准一维生长基底的制备及其在 CVD 生长过程中的形貌结构控制, 虽然在 Ni^[71]、Cu^[72]、Ir(111)^[73]、Pt(111)^[74]、Rh(111)^[75]、Co^[76]等金属基底上都可以生长纳米尺寸的石墨烯岛, 但长宽比几乎都为 1,

不能被纳入纳米带的范畴。因而, 选区直接生长、模板辅助生长以及限域生长等策略被设计来用于 CVD 法制备 GNRs。

(1) 选区直接生长法

选区直接生长是选用具有表面各向异性的金属作为生长基底, 比如 Cu(100)/MgO(100)^[77], 调控生长参数, 如气体流量、CH₄/H₂ 分压比、生长时间和生长温度^[78], 根据石墨烯在这些基底表面的生长速率表现出各向异性的特点, 制备高长宽比的 GNRs。Ding 课题组^[79]选用多晶 Cu 箔作为 GNRs 生长基底、以 CH₄ 作为碳源, 通过调节 H₂ 流量来抑制 GNRs 在宽度方向的生长, 得到 GNRs。此外, 特定晶面的 Ge 金属最近被广泛研究用于实现 GNRs 的生长^[80]。Way 等^[81]在特定位置预先沉积纳米石墨烯岛阵列作为成核位点, 保证 GNRs 在指定位置沿特定方向各向异性生长, 最终在 Ge(001)面获得了长度超过 50 nm, 宽度小于 5 nm 的 GNRs 密集阵列, 如图 7a~7d^[82]。随着成核位点的形貌和结构优化, 目前已经可以将 GNRs 的宽度缩小至 2.6 nm, 且长宽比大于 30^[83]。此外, Ge(110)表面生长的完美无晶界的石墨烯薄膜包含多个沿<112>晶向排列的纳米褶皱, 这些褶皱可以被视为准 GNRs, 且其取向受 Ge(110)衬底的表面重构所影响^[84]。

Yu 等^[85]将氢气的流速控制在相对微量的状态, 以液态金属作为催化基底, 发现一种“梳”状刻蚀行为, 调控石墨烯的生长和刻蚀的竞争行为, 直接在液态金属表面原位生长出大面积、高质量的石墨烯纳米带阵列, 其中宽度可以优化至 10 nm 以下, 长宽比高达 387, 如图 7e。该工作为大面积、快速制备石墨烯纳米带的研究提供了新思路。

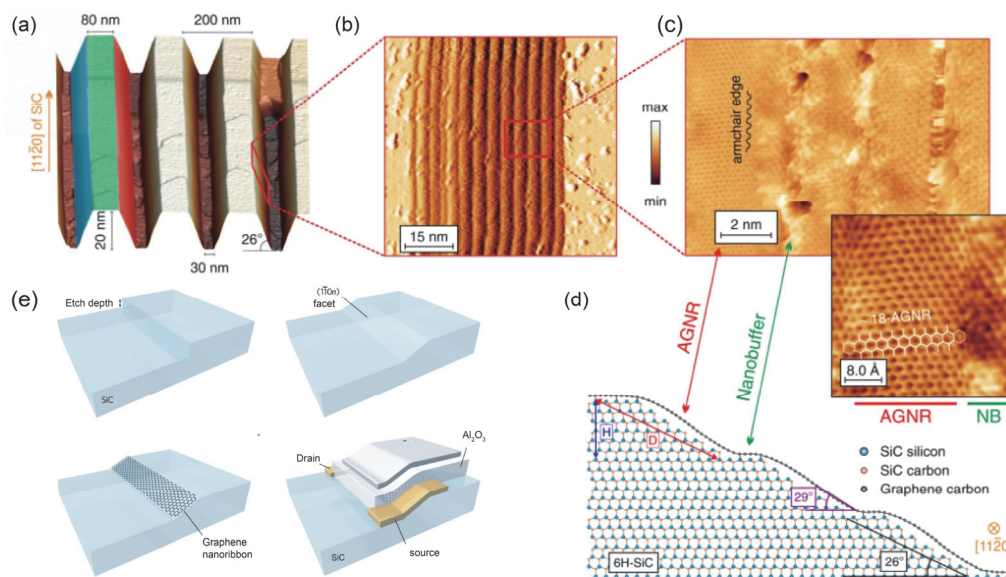


图6 SiC 外延生长法制备石墨烯纳米带。(a) SiC 沟槽的 AFM 图像^[66]; (b) 图(a)中沟槽侧壁的 STM 图像^[66]; (c) 图(b)中侧壁阶梯的 STM 放大图^[66]; (d) GNRs 在 SiC 侧壁外延生长的示意图^[66]; (e) SiC 外延生长制备 GNRs 的示意图^[68]

Figure 6 Preparation of graphene nanoribbons by SiC epitaxial growth method. (a) AFM image of the SiC sidewall^[66]; (b) STM topography image of the ladder-pattern in part (a)^[66]; (c) zoomed-in image of part (b) with the armchair edges superimposed^[66]; (d) schematic illustration of graphene epitaxially grown on the SiC sidewall^[66]; (e) schematic illustration of preparation GNRs by SiC epitaxial growth method^[68]

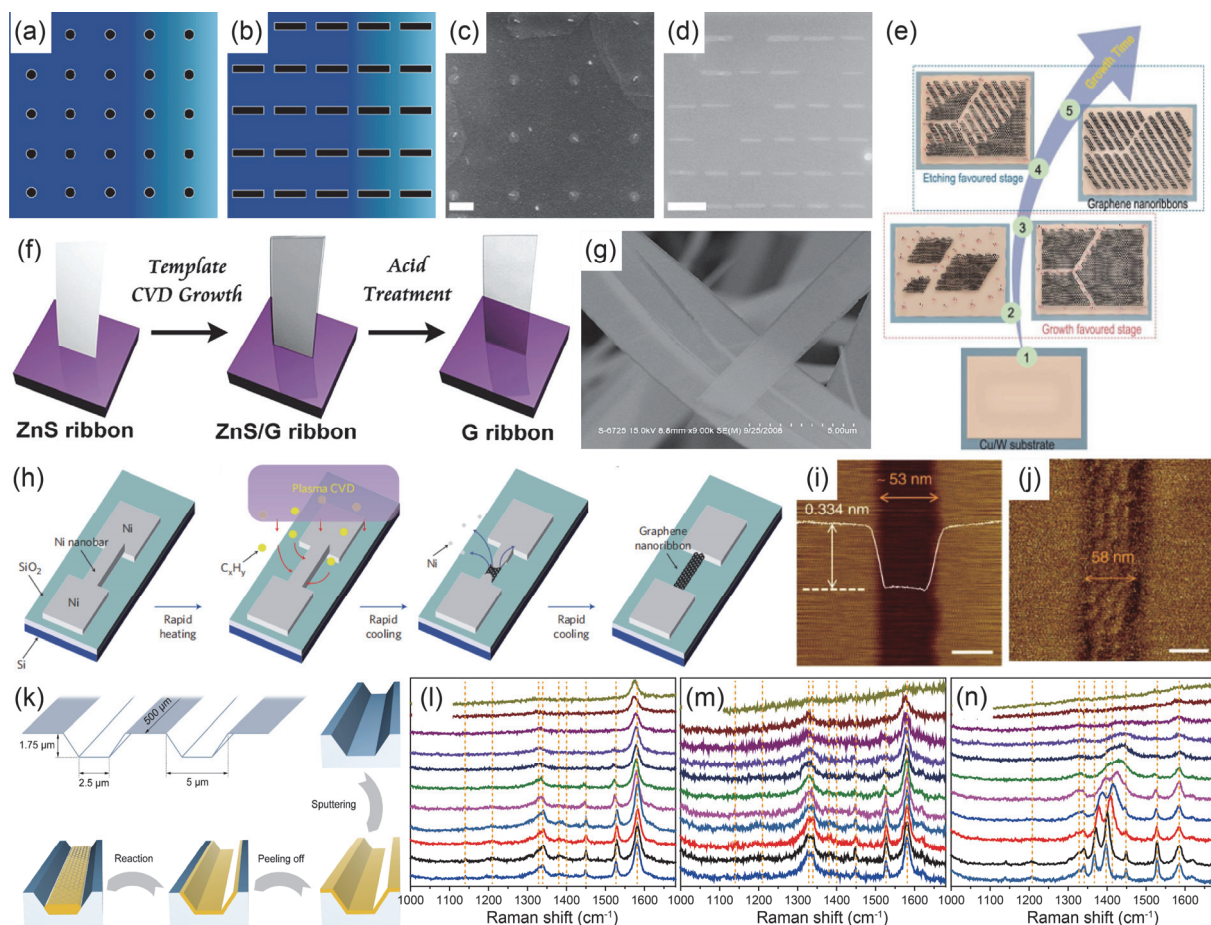


图7 CVD法制备石墨烯纳米带。(a~d)石墨烯岛在Ge(001)表面作为核位点(a)和Ge(001)表面的GNRs阵列(b),其中(a,b)为示意图,(c,d)为对应的SEM图像^[82];(e)液态Cu基底制备GNRs阵列示意图^[85];(f)模板辅助CVD生长GNRs的示意图^[86];(g)ZnS/G条带的SEM图像^[86];(h)Ni纳米棒直接生长制备GNRs的示意图^[87];(i)h-BN上沟槽的AFM图像,沟槽的宽度和深度如图标记^[89];(j)嵌入沟槽GNR的AFM图像,宽度如图标记^[89];(k)梯形槽内CVD生长GNRs阵列的示意图^[90];(l~n)G+G(l),NG+G(m)和NG+NG(n)条带堆叠变温拉曼光谱图^[90]

Figure 7 Preparation of graphene nanoribbons with the CVD method. (a~d) Graphene islands as growth seeds (a) and GNR arrays (b) on Ge(001) with schematic illustrations (a, b) and SEM images (c, d)^[82]; (e) schematic illustration of growth of GNR array on liquid Cu^[85]; (f) schematic diagram of the templated CVD growth of the GNRs^[86]; (g) SEM images of the ZnS/G ribbons^[86]; (h) schematic illustration of the direct conversion process of Ni nanorod to grow graphene nanoribbon^[87]; (i) AFM image of zigzag trench on h-BN with width and depth as labelled^[89]; (j) AFM image of a GNR embedded in trench with width as labelled^[89]; (k) the schematic diagram for trapezoidal grooves and CVD growth of the GNR arrays^[90]; (l~n) the variable temperature Raman spectra of stacked G+G (l), NG+G (m) and NG+NG (n) samples^[90]

(2)模板生长法

模板生长法是先制备纳米尺寸宽度的条状金属,以此金属表面为模板生长GNRs,纳米带形状和尺寸的精确度主要受限于生长模板的制备水平.刘云圻等^[86]以CH₄为碳源、物理气相沉积制备的ZnS带为模板,经过CVD过程在模板上催化生长GNRs,经过后续酸处理得到纯净的GNRs,通过控制碳源流速和沉积时间,调控GNRs的层数和宽度,制备得到GNRs,宽度约为500 nm,长度为几十至几百微米,如图7f,7g,该方法制备的少层GNRs组装成可逆的纳米机电开关,具有良好的可逆开关性能和开关比.此外,Hatakeyama等^[87]将Ni纳米棒放置在镍基源漏电极之间,通过快速加热等离子体工艺细化Ni纳米棒,将其作为生长基底,经CVD过程直接获得50~100 nm宽的GNRs,如图7h.Zhang等^[88]巧妙设计了Al₂O₃/Ni/SiO₂三明治结构,通过调节

Ni膜的沉积厚度以获得较窄的Ni膜,其侧面作为GNRs的生长表面,经CVD合成了数十纳米宽度的GNRs.

(3)限域生长法

2017年,Chen等^[89]选用Ni纳米颗粒在h-BN表面形成锯齿状边缘的单向沟槽,在沟槽限域空间内,选用乙炔做碳源进行CVD生长,最终得到宽度10 nm以下的GNRs,经测量电子带隙约为0.5 eV,如图7i,7j.我们课题组^[90]结合准一维金属模板制备和限域生长思路,通过操控金属的限域定向反润湿机制,实现了石墨烯条带阵列的可控制备,制备过程主要分为4步(如图7k).金属的反润湿行为和液态金属的表面张力主导了金属薄膜在高温时的结构演化,进而转化成金属条带.我们发现,Ni的加入既可以调节Cu金属膜反润湿过程,使其收缩成规则的金属条带,也可以打破Cu表面的自限制生长模式,实现GNRs层数的可控制备.此外,利用变

温拉曼光谱技术研究了石墨烯带与氮掺杂石墨烯带垂直堆叠的层间耦合作用。结果表明,不同温度下,条带堆叠位置的石墨烯特征峰会发生偏移(如图 7l~7n),且随着温度的升高部分拉曼峰消失。这些结果证明了不同掺杂和边缘结构的石墨烯条带之间的特异层间耦合作用,揭示了利用层间耦合作用来识别石墨烯条带精细结构以及增强光谱信号方面的巨大潜力。

4 石墨烯纳米带的应用

GNRs 既继承了石墨烯的许多优异性质,又具有可调节带隙,拥有更为独特的性质。GNRs 有望在未来电子纳米器件领域代替硅基纳米结构。目前,研究人员已经成功将 GNRs 及其相关材料用于场效应晶体管(Field effect transistor, FET)、纳米光电器件、超灵敏传感器等领域。除此之外,研究人员尝试将 GNRs 应用于生物以及医药等其他领域,但相关研究大多处于理论研究阶段。

4.1 电子器件领域

GNRs 独特的电子结构使其有望替代硅基材料,应用于微电子器件领域,如场效应晶体管、光电子器件、自选电子器件和存储设备等。

打开带隙的 GNRs 可作为沟道材料制备石墨烯基 FET,制备高开关比以及高迁移率电子器件,进一步取代以硅基材料为基底的晶体管,推动计算性能实现大幅度提升。早在 2012 年, Wi 等^[91]就制备出了 10 nm 以下的 GNR-FET,其电流开关比约为 10。后来,随着纳米光刻技术的发展, Jeong 等^[92]实现了对 GNRs 沟道材料的性能控制,与前者相比,电流开关比高达 100,沟道材料 GNRs 的图案更加可控。Hwang 等^[93-94]将制备的 GNRs 作为沟道材料、Al₂O₃ 作为介质层,制得 GNRs-FET。经测量,该器件室温下最大电流密度可达 28 mA/ μ m。Bokor 等^[95]采用表面合成法在 Au(111)表面制备 GNRs 并转移至 SiO₂ 衬底表面,在 77 K 下,该 GNRs-FET 的开关比约为 3.6×10^3 。该团队进一步制备了 AGNRs,并选用高介电常数的介质 HfO₂ 作为绝缘介质层,在室温下晶体管开关比可达 10^5 。

但由于技术限制,自下而上合成的 GNRs 长度太短,无法满足制备 FET 的条件, Linas 等^[96]通过制备短沟道 FET 器件,解决了该问题。经测量,该 FET 的电流开关比在室温下高达 10^5 。Brain 等^[97]则是利用 STM 和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)探究了不同长度 AGNRs 的生长机制,制备了较长的 GNRs,同样解决了上述问题。其中,由于选用含碘的前驱体分子覆盖单分子层,环脱氢过程释放的氢与碘结合,减少了氢的钝化,制备了较长的 AGNRs 并将其制备成电流开关比大于 10^3 的 FET 器件。

石墨烯基纳米光电器件是集成光电系统的基本组

成部分,而半导体单晶纳米线(Semiconductor Nanowire, SNW)的生长基底种类繁多,且制备的器件灵敏度较高。Ye 等^[98]将二者结合首次制备了串联电阻小、有效区域大的 GNRs/SNW 异质结发光二极管,根据 SNW 材料(如 ZnO/CdS/CdSe 等)的带隙不同,在紫外、可见光、红外区域存在不同程度的发光现象。

4.2 传感器领域

此外,GNRs 具有巨大的比表面积,可以制备出体积小、灵敏度高、响应时间快且电子迁移速度极快的各类传感器^[99],如柔性应变传感器、气体传感器和电化学传感器等。此外,当对 GNRs 施加应力时,其结构会发生变形,导电性能也随之改变。基于这一原理,可以制备出 GNRs 基柔性应变传感器。Wang 等^[100]将图案 GNRs 转移到预应变的弹性聚二甲基硅氧烷上,当应力释放后,聚二甲基硅氧烷衬底的收缩诱导形成了波纹状 GNRs,致使拉曼 2D 峰位偏移 15 cm^{-1} ,该偏移量线性依赖于应变的大小进而保证了 GNRs 基应变传感器的可行性。经过表面修饰的 GNRs 可实现对特定分子的检测能力,用于制备电化学传感器,检测抗坏血酸^[101]、半胱氨酸^[102]、多巴酚丁胺^[103]、氨基酸^[104]、葡萄糖^[105]等物质。

GNRs 制备的气体传感器在气体探测领域也有广阔的应用前景。气体探测的原理是探测材料电阻在吸附和脱附气体前后发生较明显变化。GNRs 对气体的选择性较高,其制备的气体探测器具有较高的灵敏度。Huang 等^[106]发现 AGNRs 的边界的悬挂键缺陷,导致 NH₃ 与其他气体相比,可以显著改变 AGNRs 的电导,具有较高的气体探测灵敏度。此外, Sinitskii 团队^[107]在绝缘衬底上制备 AGNR 气体探测器,该器件对挥发性有机气体(醇类和胺类)具有良好的选择性,其中对甲醇的响应最高可达 73.6%。除了 AGNRs, ZGNRs 在经过功能化基团修饰后,可以实现对 NO₂, NH₃, NO 的高灵敏度探测^[108]。对 GNRs 边缘进行掺杂 B 或 N 改性,也可以实现其对 SO₃, NO₂ 的高选择性探测^[109]。

4.3 其他领域

因 GNRs 宽度小,制备过程宽度可控,具有超高的热导率,且沿平面方向热导率呈现各向异性^[110],故 GNRs 可以作为热导材料,制备纳米级的导热器件。此外,对 GNRs 进行元素掺杂改性,可以进一步提高器件的导热性能。

除了制备导热器件,GNRs 同样有望制备成纳米孔器件,进行 DNA 测序。Nelson 等^[111]首次利用密度泛函理论计算了单链 DNA 穿过边界被氢原子钝化的 AGNRs 孔洞时的电流和电导,发现不同碱基通过孔洞时会产生不同的电导,从而判断是某一具体碱基。但目前技术十分有限,该应用仅停留在理论阶段,如何实现高质量、大规模的 GNRs 纳米孔器件的制备仍然需要进一步探索。

表 1 不同方法制备 GNRs 的优缺点

Table 1 Reported advantages and disadvantages for GNRs prepared with various processes

制备方法	优点	缺点
切割石墨烯	掩模刻蚀法 ^[24-30] 大面积、可控图案化制备	加工精度低、边缘结构不规则、掩模去除困难
	无掩模刻蚀法 ^[32-43] 加工精度高、边缘结构可控、制备质量高	生产成本低、生产规模小
切割碳纳米管	氧化反应切割法 ^[44-45] 原料成本低	提纯工艺复杂
	纳米粒子切割法 ^[46] 条带缺陷少、边缘平直且洁净	切割方向难控制、边缘结构不规则
	等离子体切割法 ^[47] 条带宽度低至数十纳米	边缘结构不规则
有机合成法	真空表面合成法 ^[53-58] 条带宽度低至数纳米	条带较短、对设备要求高、成本高
	常压表面合成法 ^[59-61] 效率高、条带宽度窄	生产规模小
	溶液合成法 ^[62-65] 反应条件温和、无需贵金属催化剂	提纯复杂、产率低、制备过程复杂
SiC 外延生长法 ^[66-70]	— 无需转移、条带质量高	生产规模小
CVD 生长法	选区直接生长法 ^[77-85] 条带质量高、大面积可控制备	条带长宽比较小
	模板生长法 ^[86-88] 条带较长、质量高	条带长宽比较小
	限域生长法 ^[89-90] 条带较长、质量高、可控图案化制备	条带宽度控制困难

5 结论与展望

制备决定未来,要实现 GNRs 在诸多领域的应用,前提是要有快速、大面积、低成本的 GNRs 制备方法. 本综述根据 GNRs 的合成策略,从“自上而下”和“自下而上”两方面综述了 GNRs 制备的研究现状,重点介绍了 CVD 法制备 GNRs 的研究进展,分析了不同制备方法的优势和挑战,具体详见表 1.

“自上而下”制备 GNRs 的方法可以实现宽度以及排列方式的可控制备,与现有的半导体工艺兼容,但受加工精度的影响,很难制备出宽度和边缘结构同时可控的高质量 GNRs. 相比而言,“自下而上”的方法可以根据分子原子水平的反应设计制备出数纳米宽度的 GNRs,其中有机合成法可以制备超窄 GNRs, CVD 法则有望低成本制备高质量的晶圆级预制图案化的 GNRs,以兼容半导体工艺.

除了宽度外,GNRs 的边缘结构也影响其性质. 在实际制备过程中,杂质或缺陷的引入以及原子尺度精准调控的巨大难度,导致 GNRs 边缘易出现掺杂、钝化、空位、吸附等情况,且锯齿型边缘和扶手椅型边缘经常共存,这些问题均会影响 GNRs 的性质. 因此,需要将两种方法的优势结合起来,革新制备理论和方法,实现 GNRs 宽度、边缘甚至晶格取向的精确调控,助推 GNRs 产业化的应用. 另外,将非绝缘基底上生长的 GNRs 精确无损地转移到绝缘基底上,也是其未来实际应用面临的一个问题,这需要高可靠性、高精准性、高可操性的 GNRs 无损转移新技术. 虽然晶圆级 GNRs 阵列的原位生长已经取得了巨大的进展,但仍然需要改进器件制造技术,在绝缘衬底上直接构建 GNRs 器件.

除了 GNRs 自身优良的物理和化学性质,材料的微

观形貌和化学修饰对石墨烯纳米带基器件的影响也十分显著. 对 GNRs 进行改性,元素掺杂或引入缺陷,同样可以改善 GNRs 器件的性能,开阔 GNRs 的应用前景.

借鉴石墨烯薄膜的发展历程,目前,GNRs 工业制备方面未来的重要方向有:大面积 GNRs 阵列的制备、极窄 GNRs 的制备、掺杂 GNRs 的可控制备、GNRs 宏观体的制备以及更多复合材料的可控制备. 为了拓展其应用领域,需要解决的问题包括:量产化制备、生长机理的深入研究、结构定制、杀手铜级应用及产业化等方面.

我们相信,随着化学、材料、物理、电子等多学科理论与技术的不断革新,基于化学合成、纳米科学和原位表征等理论和技术创新发展,GNRs 的高质量产业化制备势必会取得重大突破,根据需求定制具有特定性质的 GNRs 有望成为现实,进而在电子器件、能源传感、国防军工、生物医学等领域发挥巨大的应用价值.

作者简介



宁聪聪,重庆大学 2020 级在读硕士生. 2020 年毕业于江南大学,获得学士学位. 主要从事石墨烯纳米带的生长及性质研究,发表 SCI 论文 1 篇.



杨倩, 博士, 助理研究员, 硕士生导师. 2013 年毕业于重庆大学获学士学位, 2018 年毕业于重庆大学获博士学位. 2018 年~2020 年在北京大学化学与分子工程学院从事博士后研究, 2021 年加入重庆科技学院工作. 研究方向为二维材料的制备及其应用. 主持国家自然科学基金 1 项, 发表 SCI 论文 10 余篇.



毛阿敏, 重庆大学 2020 级在读硕士生. 2020 年毕业于重庆大学, 获得学士学位. 主要从事石墨烯的可控制备及性质应用研究.



唐梓嘉, 重庆大学 2021 级在读硕士生. 2021 年毕业于武汉理工大学, 获得学士学位. 主要从事石墨烯条带的可控制备及其性质研究.



金燕, 重庆大学化学化工学院实验师, 主要从事石墨烯及其复合材料的控制制备及其应用研究, 发表 SCI 论文 10 余篇.



胡宝山, 重庆大学化学化工学院副院长, 副教授, 重庆市引进高层次人才. 主要研究方向为碳纳米材料控制制备、功能化及其应用. 主持多个国家级和省部级项目, 发表 SCI 论文 50 余篇.

References

- [1] Balandin, A. A. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 569.
- [2] Chen, X. D.; Chen, Z. L.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. F.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, *32*, 14 (in Chinese). (陈旭东, 陈召龙, 孙靖宇, 张艳锋, 刘忠范, 物理化学学报, **2016**, *32*, 14.)
- [3] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385.
- [4] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308.
- [5] Cheng, Y.; Wang, K.; Qi, Y.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2006046 (in Chinese). (程熠, 王坤, 元月, 刘忠范, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2006046.)
- [6] Jian, M. Q.; Zhang, Y. Y.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2007093 (in Chinese). (蹇木强, 张莹莹, 刘忠范, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2007093.)
- [7] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, L. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [8] Ghaffarkhah, A.; Hosseini, E.; Kamkar, M.; Sehat, A. A.; Dordanihaghghi, S.; Allahbakhsh, A.; van der Kuur, C.; Arjmand, M. *Small* **2022**, *18*, 2102683.
- [9] Li, J. Z.; Chen, M. G.; Samad, A.; Dong, H. C.; Ray, A.; Zhang, J. W.; Jiang, X. C.; Schwingenschlogl, U.; Domke, J.; Chen, C. L.; Han, Y.; Fritz, T.; Ruoff, R. S.; Tian, B.; Zhang, X. X. *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 740.
- [10] Wang, Z. Y.; Li, J. F.; Liu, S. Y.; Shao, G. F.; Zhao, X. J. *Nanoscale* **2022**, *14*, 16944.
- [11] Wang, F.; Wang, B. Y.; You, W.; Chen, G.; You, Y. Z. *Nano Res.* **2022**, *15*, 9223.
- [12] Lawrence, J.; Berdonces-Layunta, A.; Edalatmanesh, S.; Castro-Esteban, J.; Wang, T.; Jimenez-Martin, A.; de la Torre, B.; Castrillo-Bodero, R.; Angulo-Portugal, P.; Mohammed, M. S. G.; Matej, A.; Vilas-Varala, M.; Schiller, F.; Corso, M.; Jelinek, P.; Pena, D.; de Oteyza, D. G. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 1451.
- [13] Chen, W. Y.; Ge, C.; Li, J. T.; Beckham, J. L.; Yuan, Z.; Wyss, K. M.; Advincula, P. A.; Eddy, L.; Kittrell, C.; Chen, J. H.; Luong, D. X.; Carter, R. A.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2022**, *16*, 6646.
- [14] Sahalianov, I. Y.; Radchenko, T. M.; Tatarenko, V. A.; Cuniberti, G.; Prylutskyy, Y. I. *J. Appl. Phys.* **2019**, *126*, 054302.
- [15] Torres-Rojas, R. M.; Contreras-Solorio, D. A.; Hernández, L.; Enciso, A. *Solid State Commun.* **2022**, *341*, 114553.
- [16] Liu, Y.; Coppens, M. O. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2200199.
- [17] Nandee, R.; Chowdhury, M. A.; Shahid, A.; Hossain, N.; Rana, M. *Results in Engineering* **2022**, *15*, 100474.
- [18] Nakada, K.; Fujita, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954.
- [19] Zheng, X. Q.; Feng, M.; Zhan, H. B. *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 2320 (in Chinese). (郑小青, 冯苗, 詹红兵, 化学进展, **2012**, *24*, 2320.)
- [20] Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 216803.
- [21] Han, M. Y.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805.
- [22] Dutta, S.; Pati, S. K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8207.
- [23] Sharma, R.; Nair, N.; Strano, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14771.
- [24] Sun, J.; Iwasaki, T.; Muruganathan, M.; Mizuta, H. *Appl. Phys. Lett.*

- 2015, 106, 033509.
- [25] Su, W. T.; Esfandiari, A.; Lancry, O.; Shao, J. Q.; Kumar, N.; Chaigneau, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6895.
- [26] Wang, X.; Dai, H. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 661.
- [27] Bai, J.; Duan, X.; Huang, Y. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2083.
- [28] Xu, W. T.; Seo, H. K.; Min, S. Y.; Cho, H.; Lim, T. S.; Oh, C. Y.; Lee, Y.; Lee, T. W. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3459.
- [29] Jeon, S.; Han, P.; Jeong, J.; Hwang, W. S.; Hong, S. W. *Nanomaterials* **2020**, 11, 33.
- [30] Pan, Z.; Liu, N.; Fu, L.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17578.
- [31] Zhang, X. W.; Yazyev, O. V.; Feng, J. J.; Xie, L. M.; Tao, C. G.; Chen, Y. C.; Jiao, L. Y.; Pedramrazi, Z.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Dai, H. J.; Crommie, M. F. *ACS Nano* **2013**, 7, 198.
- [32] Wu, S.; Liu, B.; Shen, C.; Li, S.; Huang, X. C.; Lu, X. B.; Chen, P.; Wang, G. L.; Wang, D. M.; Liao, M. Z.; Zhang, J.; Zhang, T. T.; Wang, S. P.; Yang, W.; Yang, R.; Shi, D. X.; Watanabe, K. J.; Taniguchi, T.; Yao, Y. G.; Wang, W. H.; Zhang, G. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, 120, 216601.
- [33] Iberi, V.; Ievlev, A. V.; Vlassiuk, I.; Jesse, S.; Kalinin, S. V.; Joy, D. C.; Rondinone, A. J.; Belianinov, A.; Ovchinnikova, O. S. *Nanotechnology* **2016**, 27, 125302.
- [34] Lemme, M. C.; Bell, D. C.; Williams, J. R.; Stern, L. A.; Baugher, B. W. H.; Jarillo Herrero, P.; Marcus, C. M. *ACS Nano* **2009**, 3, 2674.
- [35] Abbas, A. N.; Liu, G.; Liu, B. L.; Zhang, L. Y.; Liu, H.; Ohlberg, D.; Wu, W.; Zhou, C. W. *ACS Nano* **2014**, 8, 1538.
- [36] Levente, T.; Gergely, D.; Philippe, L.; Laszlo, P. B. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 397.
- [37] Ci, L.; Xu, Z.; Wang, L.; Gao, W.; Ding, F.; Kelly, K. F.; Jakobson, B. I.; Ajayan, P. M. *Nano Res.* **2008**, 1, 116.
- [38] Campos, L. C.; Manfrinato, V. R.; Sanchez Yamagishi, J. D.; Kong, J.; Jarillo Herrero, P. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2600.
- [39] Freitag, M. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 455.
- [40] Qiu, Z. Y.; Song, L.; Zhao, J.; Li, Z. Y.; Yang, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9918.
- [41] Schäffel, F.; Warner, J. H.; Bachmatiuk, A.; Rellinghaus, B.; Büchner, B.; Schultz, L.; Rummeli, M. H. *Phys. Status Solidi B* **2009**, 246, 2540.
- [42] Jin, J. E.; Lee, J. H.; Choi, J. H.; Jang, H. K.; Na, J.; Whang, D.; Kim, D. H.; Kim, G. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 101.
- [43] Ta, H. Q.; Bachmatiuk, A.; Warner, J. H.; Zhao, L.; Sun, Y.; Zhao, J.; Gemming, T.; Trzebicka, B.; Liu, Z.; Pribat, D.; Rummeli, M. H. *ACS Nano* **2016**, 10, 6323.
- [44] Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. *Nature* **2009**, 458, 872.
- [45] Higginbotham, A. L.; Kosynkin, D. V.; Sinitskii, A.; Sun, Z. Z.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, 4, 2059.
- [46] Elias, A. L.; Botello-Mendez, A. R.; Meneses-Rodriguez, D.; Jehova Gonzalez, V.; Ramirez-Gonzalez, D.; Ci, L.; Munoz-Sandoval, E.; Ajayan, P. M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Nano Lett.* **2010**, 10, 366.
- [47] Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X. R.; Diankov, G.; Dai, H. J. *Nature* **2009**, 458, 877.
- [48] Morelos-Gomez, A.; Vega-Diaz, S. M.; Gonzalez, V. J.; Tristan-Lopez, F.; Cruz-Silva, R.; Fujisawa, K.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Mi, X.; Shi, Y. F. *ACS Nano* **2012**, 6, 2261.
- [49] Fan, Y. C.; Li, J. L.; Liu, X.; Wang, L. J.; Chen, X. H.; Sun, S. K.; Kawasaki, A.; Jiang, W. *Carbon* **2011**, 49, 1439.
- [50] Kim, K.; Sussman, A.; Zettl, A. *ACS Nano* **2010**, 4, 1362.
- [51] Hu, X. L.; Hu, Y. Z.; Huang, J. D.; Zhou, N.; Liu, Y. H.; Wei, L.; Chen, X.; Zhuang, N. F. *Nanotechnology* **2018**, 29, 145705.
- [52] Terrones, M.; Botello-Méndez, A. R.; Campos-Delgado, J.; López-Urías, F.; Vega-Cantú, Y. I.; Rodríguez-Macias, F. J.; Elias, A. L.; Muñoz-Sandoval, E.; Cano-Márquez, A. G.; Charlier, J.-C. *Nano Today* **2010**, 5, 351.
- [53] Cai, J. M.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.
- [54] Blankenburg, S.; Cai, J. M.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Passerone, D.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Fasel, R.; Pignedoli, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2020.
- [55] Nguyen, G. D.; Toma, F. M.; Cao, T.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Rizzo, D. J.; Joshi, T.; Bronner, C.; Chen, Y.-C.; Favaro, M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 2684.
- [56] Yang, W. L.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Chalifoux, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9137.
- [57] Nguyen, T. C.; Aluru, N. R. *Comput. Mater. Sci.* **2023**, 216, 111814.
- [58] Kolmer, M.; Zuzak, R.; Steiner, A. K.; Zajac, L.; Englund, M.; Godlewski, S.; Szymonski, M.; Amsharov, K. *Science* **2019**, 363, 57.
- [59] Sakaguchi, H.; Kawagoe, Y.; Hirano, Y.; Iruka, T.; Yano, M.; Nakae, T. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4134.
- [60] Chen, Z. P.; Zhang, W.; Palma, C. A.; Lodi Rizzini, A.; Liu, B. L.; Abbas, A.; Richter, N.; Martini, L.; Wang, X. Y.; Cavani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 15488.
- [61] Fu, Y. B.; Yang, H.; Gao, Y. X.; Huang, L.; Berger, R.; Liu, J. Z.; Lu, H. L.; Cheng, Z. H.; Du, S. X.; Gao, H. J.; Feng, X. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8873.
- [62] Timothy, H. V.; Mikhail, S.; Donna, A. K.; Martha, D. M.; Eric, B.; Lingmei, K.; Peter, M. W.; Peter, A. D.; Axel, E.; Alexander, S. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3189.
- [63] Huang, Y. J.; Mai, Y. Y.; Beser, U.; Teyssandier, J.; Velpula, G.; van Gorp, H.; Straaso, L. A.; Hansen, M. R.; Rizzo, D.; Casiraghi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10136.
- [64] Yang, L.; Zheng, W. H.; Osella, S.; Droste, J.; Komber, H.; Liu, K.; Bockmann, S.; Beljonne, D.; Hansen, M. R.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Liu, J. Z.; Feng, X. L. *Adv. Sci.* **2022**, 9, 2200708.
- [65] Liu, Z. Y.; Hu, Y. B.; Zheng, W. H.; Wang, C.; Baaziz, W.; Richard, F.; Ersen, O.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Narita, A.; Ciesielski, A.; Müllen, K.; Samori, P. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2109543.
- [66] Karakachian, H.; Nguyen, T. T. N.; Aprojanz, J.; Zakharov, A. A.; Yakimova, R.; Rosenzweig, P.; Polley, C. M.; Balasubramanian, T.; Tegenkamp, C.; Power, S. R. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 6380.
- [67] Aprojanz, J.; Power, S. R.; Bampoulis, P.; Roche, S.; Jauho, A. P.; Zandvliet, H. J. W.; Zakharov, A. A.; Tegenkamp, C. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 4426.
- [68] Sprinkle, M.; Ruan, M.; Hu, Y.; Hankinson, J.; Rubio-Roy, M.; Zhang, B.; Wu, X.; Berger, C.; de Heer, W. A. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 727.
- [69] Galves, L. A.; Wofford, J. M.; Soares, G. V.; Jahn, U.; Pfüller, C.; Riechert, H.; Lopes, J. M. J. *Carbon* **2017**, 115, 162.
- [70] Copetti, G.; Nunes, E. H.; Feijo, T. O.; Galves, L. A.; Heilmann, M.; Soares, G. V.; Lopes, J. M. J.; Radtke, C. *Nanotechnology* **2021**, 32, 145707.
- [71] Dedkov, Y. S.; Fonin, M.; Laubschat, C. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 052506.
- [72] Chen, Q.; Song, Q.; Yi, X.; Chen, Q.; Wu, W.; Huang, M.; Zhao, C.; Wang, S.; Zhu, H. *Sci. China Mater.* **2020**, 63, 1973.
- [73] Kastorp, C. F. P.; Duncan, D. A.; Scheffler, M.; Thrower, J. D.; Jorgensen, A. L.; Hussain, H.; Lee, T. L.; Hornekaer, L.; Balog, R. *Nanoscale* **2020**, 12, 19776.
- [74] Sutter, P.; Sadowski, J. T.; Sutter, E. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 245411.
- [75] Sicot, M.; Bouvron, S.; Zander, O.; Rüdiger, U.; Dedkov, Y. S.; Fonin, M. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 093115.
- [76] Kazi, H.; Cao, Y.; Tanabe, I.; Driver, M. S.; Dowben, P. A.; Kelber, J. A. *Mater. Res. Express* **2014**, 1, 035601.
- [77] Mohamad Yunus, R.; Miyashita, M.; Tsuji, M.; Hibino, H.; Ago, H. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5215.
- [78] Jacobberger, R. M.; Kiraly, B.; Fortin-Deschenes, M.; Levesque, P. L.; McElhinny, K. M.; Brady, G. J.; Rojas Delgado, R.; Singha Roy, S.; Mannix, A.; Lagally, M. G. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8006.
- [79] Sun, H. B.; Liu, F. N.; Zhang, L. N.; McLean, B.; An, H.; Kim, S.; Suh, J.; Wang, Z. J.; Ding, F. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2206961.
- [80] Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. *ACS Nano* **2017**, 11, 8924.
- [81] Way, A. J.; Murray, E. A.; Goltz, F.; Saraswat, V.; Jacobberger, R. M.; Mavrikakis, M.; Arnold, M. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 4266.
- [82] Way, A. J.; Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. *Nano Lett.* **2018**, 18, 898.
- [83] Way, A. J.; Jacobberger, R. M.; Guisinger, N. P.; Saraswat, V.; Zheng, X.; Suresh, A.; Dwyer, J. H.; Gopalan, P.; Arnold, M. S. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 2992.
- [84] Kim, H. W.; Joo, W.-J.; Jang, W.-J.; Kim, S. H. *Physica E Low Dimens. Syst.* **2023**, 146, 115531.
- [85] Cai, L.; He, W.; Xue, X.; Huang, J.; Zhou, K.; Zhou, X.; Xu, Z.; Yu, G. *Nat. Sci. Rev.* **2021**, 12, 37.
- [86] Wei, D. C.; Liu, Y. Q.; Zhang, H. L.; Huang, L. P.; Wu, B.; Chen, J. Y.; Yu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11147.
- [87] Kato, T.; Hatakeyama, R. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 651.
- [88] Martin-Fernandez, I.; Wang, D. B.; Zhang, Y. G. *Nano Lett.* **2012**, 12, 6175.
- [89] Chen, L. X.; He, L.; Wang, H. S.; Wang, H. M.; Tang, S. J.; Cong, C. X.; Xie, H.; Li, L.; Xia, H.; Li, T. X.; Wu, T. R.; Zhang, D. L.; Deng,

- L. W.; Yu, T.; Xie, X. M.; Jiang, M. H. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14703.
- [90] Xiong, X. Y.; Ning, C. C.; Jin, Y.; Li, D. L.; Yang, Q.; Gong, X. N.; Cheng, C.; Pan, Q. J.; Xu, Y.; Hu, B. S. *Carbon* **2022**, *191*, 571.
- [91] Liang, X. G.; Wi, S. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9700.
- [92] Jeong, S. J.; Jo, S.; Lee, J.; Yang, K.; Lee, H.; Lee, C. S.; Park, H.; Park, S. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5378.
- [93] Hwang, W. S.; Tahy, K.; Nyakiti, L. O.; Wheeler, V. D.; Myers-Ward, R. L.; Eddy, C. R.; Gaskill, D. K.; Xing, H. L.; Seabaugh, A.; Jena, D. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2012**, *30*, 03D104.
- [94] Hwang, W. S.; Zhao, P.; Tahy, K.; Nyakiti, L. O.; Wheeler, V. D.; Myers-Ward, R. L.; Eddy, C. R.; Gaskill, D. K.; Robinson, J. A.; Haensch, W.; Xing, H. L.; Seabaugh, A.; Jena, D. *APL Mater.* **2015**, *3*, 011101.
- [95] Bennett, P. B.; Pedramrazi, Z.; Madani, A.; Chen, Y. C.; de Oteyza, D. G.; Chen, C.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F.; Bokor, J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 254114.
- [96] Linas, J. P.; Fairbrother, A.; Brain, G. B.; Shi, W.; Lee, K.; Wu, S.; Choi, B. Y.; Braganza, R.; Lear, J.; Kau, N.; Choi, W.; Chen, C.; Pedramrazi, Z.; Dumsclaff, T.; Narita, A.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fischer, F.; Zettl, A.; Ruffieux, P.; Yablonovitch, E.; Crommie, M.; Fasel, R.; Bokor, J. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 633.
- [97] Brain, G. B.; Sun, Q.; Giovannantonio, M. D.; Du, C. Z.; Wang, X. Y.; Linas, J. P.; Mutlu, Z.; Lin, Y. X.; Wilhelm, J.; Overbeck, J.; Daniels, C.; Lamparski, M.; Sahabudeen, H.; Perrin, M. L.; Urgel, J. I.; Mishra, S.; Kinikar, A.; Widmer, R.; Stolz, S.; Bommert, M.; Pignedoli, C.; Feng, X. L.; Calame, M.; Mullen, K.; Narita, A.; Meunier, V.; Bokor, J.; Fasel, R.; Ruffieux, P. *Small* **2022**, *18*, 2202301.
- [98] Ye, Y.; Gan, L.; Dai, L.; Meng, H.; Wei, F.; Dai, Y.; Shi, Z. J.; Yu, B.; Guo, X. F.; Qin, G. G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11760.
- [99] Moradian, R.; Mohammadi, Y.; Ghobadi, N. *J. Phys. Condens. Mat.* **2008**, *20*, 425211.
- [100] Wang, Y.; Yang, R.; Shi, Z. W.; Zhang, L. C.; Shi, D. X.; Wang, E.; Zhang, G. Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3645.
- [101] Martín, A.; Hernández-Ferrer, J.; Martínez, M. T.; Escarpa, A. *Electrochim. Acta* **2015**, *172*, 2.
- [102] Wu, S.; Lan, X. Q.; Huang, F. F.; Luo, Z. Z.; Ju, H. X.; Meng, C. G.; Duan, C. Y. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *32*, 293.
- [103] Asadian, E.; Shahrokhan, S.; Zad, A. I.; Jokar, E. *Sensor. Actuat. B: Chem.* **2014**, *196*, 582.
- [104] Martín, A.; Batalla, P.; Hernandez-Ferrer, J.; Martínez, M. T.; Escarpa, A. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *68*, 163.
- [105] Ismail, N. S.; Le, Q. H.; Yoshikawa, H.; Saito, M.; Tamiya, E. *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 98.
- [106] Huang, B.; Li, Z. Y.; Liu, Z. R.; Zhou, G.; Hao, S. G.; Wu, J.; Gu, B. L.; Duan, W. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13442.
- [107] Shekhir, M.; Lipatov, A.; Torres, A.; Vorobeve, N. S.; Harkleroad, A.; Lashkov, A.; Syssoev, V.; Sinitskii, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 7392.
- [108] Salih, E.; Ayesh, A. I. *Sensors* **2020**, *20*, 3932.
- [109] Ali, M.; Khan, S.; Awwad, F.; Tit, N. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *514*, 145866.
- [110] Jiang, J. W.; Wang, J. S.; Li, B. W. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2864.
- [111] Nelson, T.; Zhang, B.; Prezhdo, O. V. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3237.

(Cheng, B.)