

超越石墨烯：二维纳米材料

常泰维* 刘 正 鲁 亮 孙泽昊

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要：二维纳米材料由于其独特的物理和化学性质，现已成为当今材料科学研究的焦点之一。本文从新型二维纳米材料的分类、合成、性质和应用角度，结合 TMDs、硅烯、层状氧/氢氧化物等实例，介绍了这方面研究的新进展，并简要介绍了新兴的以二维材料堆叠为基础的范德华和同层异质结构的制备、性质及应用前景。最后，对正在飞速发展的二维纳米材料在未来将引发的新一代材料科学革命中展示出的活力进行了展望。

关键词：石墨烯；硅烯；锗烯；TMDs；范德华异质结构；同层异质结构

中图分类号：G64；O6

Beyond Graphene: 2D Nanostructured Materials

CHANG Tai-Wei* LIU Zheng LU Liang SUN Ze-Hao

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The research in the 2D materials makes rapid progress in recent years. In this paper, we attempted to review this rapidly developing field of 2D materials. We summarized the synthesis, characterization and assembly of these materials, and we also highlighted recent progress of van der Waals heterostructures by introducing the properties and applications. Finally, we put forward the prospect of the important development of 2D materials in the future of material sciences.

Key Words: Graphene; Silicene; Germanene; TMDs; van der Waals heterostructures; In-plane heterostructures

二维的石墨烯可以作为其他维度材料的砖瓦，如富勒烯和碳纳米管，以及三维的石墨(图1)^[1]。自从2004年单层石墨烯被分离^[2]出来起，关于二维石墨烯材料的研究爆炸性增长。石墨烯具有非常优异的性质，它作为具有零带隙的二维材料，常常被称为半金属，或者零带隙半导体。然而其零带隙特性使得它在电子元件中的应用受到了限制^[1]。

因此，科学家们又发展了多种多样的力图超越石墨烯的二维材料，这些材料包括过渡金属二硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)、六方氮化硼(*h*-BN)和BNC、过渡金属氧化物和氢氧化物，以及类石墨烯型的硅烯、锗烯、锡烯等。该系列材料的合成与表征也是研究的重点。二维材料由于在不同温度下可能具有高载流子迁移率和高导热率，因而有望在高精度传感器、电子工业、气体分离与储存、催化、薄膜等诸多领域中有较好的应用前景^[1]。

*通讯作者, Email: ctw@pku.edu.cn

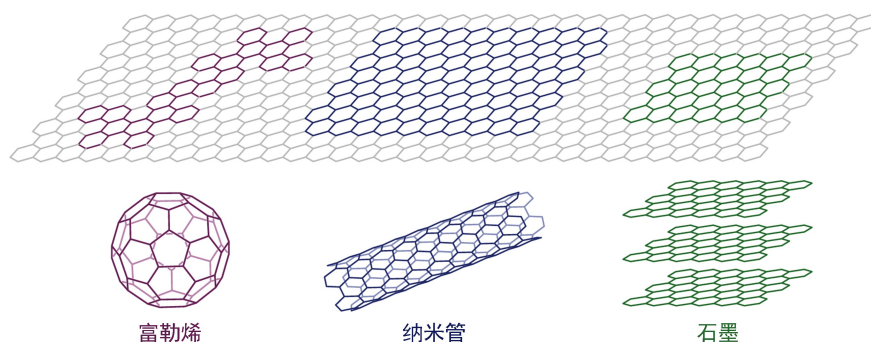


图1 二维石墨烯构筑其他碳材料

1 分类

1.1 层状范德华固体

层状范德华固体材料具有强的层内共价键或者离子键，而在层间表现为弱的范德华相互作用，因此通常可用机械或液相剥离的方法来制备。TMD是这一类的典型材料之一，当前已知超过40种具有层状结构的TMD^[3]。在TMD中，过渡金属占据八面体或三棱柱空隙。*h*-BN和SiC也属于这一类固体^[1]。

1.2 层状离子晶体

层状离子晶体是指一些带电离子被夹在氧/氢氧化物层或卤离子层间形成的晶体，层与层之间通过静电力作用维系。其中主要包括金属氧化物晶体，如钙钛矿型结构的 $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ ，以及金属氢氧化物晶体，如 $(\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{1/3})(\text{OH})_2^{1/3+}$ 。这些材料可以利用离子掺杂或者离子交换的方法剥离得到单层或寡层纳米材料^[1]。

1.3 表面辅助纳米层固体

表面辅助纳米层固体是指一些利用CVD或者外延生长法人工合成的薄层材料。硅烯是其代表，微扭曲六边形结构的硅原子可以被气相沉积在基质表面，如Ag的(111)面上^[4]。然而对于这一类固体，它们在脱离表面时的不稳定性限制了其在实际中的应用^[1]。

2 合成方法概述

下面介绍一些合成二维材料的常见方法。

2.1 微机械剥离

这种方法类似于Geim团队^[5]从高定向热解石墨中用胶带分离单层石墨烯，再用丙酮等溶剂洗脱，然后转移到基质上。这种方法首先被应用于*h*-BN、TMD等晶体的制备^[6]。这样得到的二维材料在周围环境条件下稳定，且表现为宏观连续的高质量晶体。

微机械剥离是最简便也是最快速的合成单层二维材料的方法，在剥离过程中只依靠剪切力而没有用到其他的化学试剂，从而使原材料晶体的完整结构得到保留。但是，这种制备方法常常得到的是多层物，单层比例很小，因而使这种方法只适用于实验室小规模制备而不能在实际工业工程应用中发挥作用^[1]。

2.2 液相剥离

如图2所示，液相剥离法是一种制备纳米层的重要方法，包括氧化法、掺杂法、离子交换、超声分离、电化学法等^[7]。

氧化法主要应用于石墨烯的制备，比如将石墨薄片用硫酸、硝酸或硫硝混酸处理，再用氯酸钾、高锰酸钾等氧化剂处理，这使得石墨被氧化并产生了大量含氧官能团。随后使之在极性溶剂中或用超

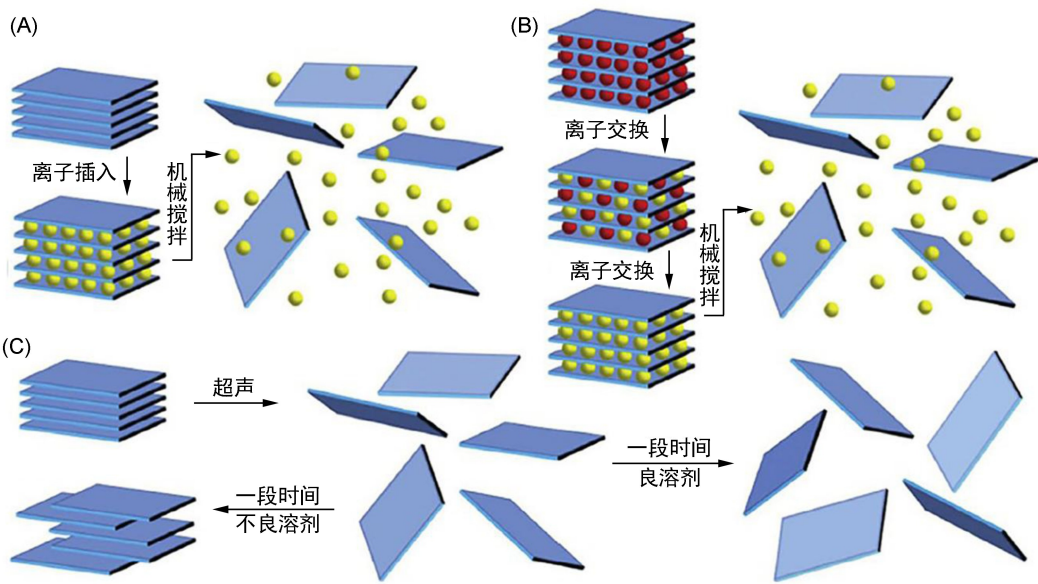


图2 一些液相剥离方法
(A) 离子掺杂; (B) 离子交换; (C) 超声剥离^[7]
浅色球为掺杂离子, 深色球为大体积离子或分子

声波分散^[1]。

离子掺杂法通过掺杂或者交换层间物种来增大层间距，减弱层间作用力，从而达到分离层与层的目的。例如，TiO₂层状晶体倾向于呈现负电性，可以由铯离子平衡电荷。因此，针对负电性的氧化物，可通过使用四丁基铵离子等大体积离子交换的方法来达到分离的目的^[1]。通过电化学方法也可制备定量离子插入的层状化合物^[8]。

2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法是将反应物气化并在基质上沉积出产物。这种方法的最大优点是可以生产比较纯的单层或寡层的材料，而不会有较多厚层的副产品。基质模板还可作为固体薄膜生长的催化剂，如多晶的镍箔和铜箔对于BN纳米薄层的生长是优良的催化基质^[9]。如表1为现已发展出的各种条件下的CVD法。按照炉内压强可以分为常压(APCVD)、低压(LPCVD)、高真空(UHVCVD)。按照气化方式可分为常见的热解法(Thermal CVD)以及等离子体法(PECVD)，其中的等离子体可由辉光放电或微波(MPCVD)等获得^[1]。

表1 不同CVD法合成二维纳米材料^[1]

二维纳米材料	制备前体	气相沉积方法	T/°C
BN	环硼氮烷	APCVD	400(1000)
BN	B ₁₀ H ₁₄ /NH ₃	Thermal CVD	1000
BN	B ₂ H ₆ /NH ₃	LPCVD	1025
BN	B/MgO/FeO/NH ₃	Thermal CVD	900–1200
BN	BF ₃ /H ₂ /N ₂	MPCVD	800
BN	BCl ₃ /NH ₃ /H ₂ /N ₂	Thermal CVD	1000
BN	B ₂ O ₃ /C ₃ N ₃ (NH ₂) ₃	Thermal CVD	1100–1300
hybrid h-BNC	CH ₄ /氮硼烷	Thermal CVD	900–1000
MoS ₂	Mo/S	Thermal CVD	750
MoS ₂	MoO ₃ /S	Thermal CVD	650

2.4 水热合成法

高温高压条件下从液相中制备结晶的方法称为水热合成法,如七钼酸铵和硫或硒在水合肼溶液中反应可以得到 MoS_2 或 MoSe_2 ^[10]。另外,添加表面活性剂可以得到单层材料。该法容易大规模制备,在工业生产中有一定应用潜力^[1]。

3 二维材料及其属性和应用

3.1 过渡金属二硫族化物(TMDs)层

众所周知,块状TMD材料存在层内的强共价或离子键以及层间的弱范德华力,因而能被剥离为单层或寡层的TMD;至于是否容易,则取决于表面能,即剥离时产生两个新表面的能量。 MoS_2 、 WS_2 与石墨烯的表面能均不高,具有被剥离的潜力。此外,Ataca等^[11]用DFT法计算了Sc-Ni、Nb、Mo、W这11种过渡金属的单层TMD的稳定性。结果表明,其中只有钼、钨的TMD材料才能形成稳定的、带隙可观的半导体,是可用于电子设备的良好材料。另外,钼、钨的丰度较大,也使得它们能够以较低成本投入工业生产^[1]。

3.1.1 TMD层(MoS_2 和 WS_2)的制备

TMD的自上而下(top-down)制备方法指的是从相应的块体材料获得单层或多层TMD。最常见的方法是用胶带机械剥离后洗脱^[5]。此外还有激光热切割^[12]、锂离子嵌入^[13]等方法,但后者的产物由于变为金属相而失去半导性质,只有加热到300 °C才会恢复为半导体相。此反应过程会持续几天,可引入电解池提高效率^[8]。

相应的,自下而上(bottom-up)制备方法是从分子或原子获得单层或多层TMD,最常见的方法是化学气相沉积(CVD)。以 MoS_2 薄膜为例:将不同的钼、硫前体如 MoO_3 (或 MoCl_5)和硫粉,或同时是钼、硫前体的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ^[14]等,加热形成蒸气后在基质上沉积。前体的浓度和气压对产品的厚度、尺寸等品质很重要^[15]。

3.1.2 官能团化修饰

和有机物的官能团修饰一样,向TMD引入官能团可导致物理、化学性质的大幅改变。计算表明,缺陷和掺杂对半导体和非磁性的二维 MoS_2 有影响。比如用V、Fe取代表面上的硫原子可提高磁矩,而掺杂Au或Pd则反之^[16]。考虑到非金属的s、p轨道与过渡金属原子的d、f轨道可形成强烈的交换耦合相互作用,文献^[17]报道了N和H原子对单层 MoS_2 的吸附分别有助于提高p型和n型的半导体属性,而F和H原子的吸附则可产生长程的反铁磁性。

3.2 硅烯、锗烯和锡烯(Silicene, Germanene and Stanene)

3.2.1 制备

硅烯、锗烯、锡烯是与石墨烯相似的化合物^[18],但它们倾向于 sp^3 杂化。因此,直到单层/多层硅纳米管(SiNT)被合成之后,科学界才开始相信合成硅烯的可能性。Nakoano等^[19]从镁掺杂的硅化钙中剥离出了镁掺杂的硅层,当这种硅层暴露于氧气中时,硅层被氧封端并被稳定化^[1]。氧使硅从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化,并修饰了其物理化学性能。另有文献^[20,21]报道,聚硅烷与正癸胺、苯基溴化镁等有机物反应可以得到无氧有机官能团化硅层。

由于对硅、锗纳米单层的化学剥离都会使其产生不可逆的缺陷(本文3.1.1节中有涉及),也没有类似石墨的材料进行机械剥离,硅、锗纳米结构通常采用特殊手段在金属底片上合成,比如Si-Ag、Ge-Ag体系已经被广泛研究^[22]。但因为硅在银中扩散速率很小而锗相对较大,故一般这种方法只用于合成硅的纳米结构^[23]。

近些年也出现了关于锡烯的报道。张首晟等^[24]的计算表明,室温下锡烯是一种大能隙二维拓扑绝缘体(topological insulator):电子不能在材料内部运动,但可以沿着材料边缘快速运动,而不会与其他

电子进行碰撞。这意味着锡烯可能具有无热损耗导电的特性。近来, 在 InSb 基底上外延生长的 α -锡(001)薄膜表现出了三维拓扑绝缘态性质, 但是并没有真正制得二维的锡烯^[25,26]。2015 年有文献报道, 在 Bi₂Te₃ 基底上利用分子外延生长法制得了二维锡烯, 并通过扫描隧道显微镜、角分辨光电子能谱和第一性原理计算表征了锡烯的结构和性质^[27]。

3.2.2 结 构

计算化学预测, 与石墨烯的平面二维蜂窝状结构不同, 二维硅/锗/锡纳米层具有翘曲的芳香结构^[18]。轻微扭曲结构比平面结构和完全 sp^3 结构的高度扭曲结构更加稳定(图 3)^[28], 这种现象的产生是因为 C、Si、Ge、Sn 各自所成的键依次增长, 轨道共轭程度降低而导致 π 键减弱, 从而使 sp^2 杂化轨道重组为类 sp^3 结构。

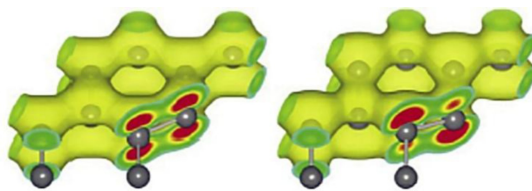


图 3 硅烯的平面与轻微扭曲结构的 π 轨道^[28]

单层硅原子沉积在银基底的(111)表面得到的硅烯可以形成具有不同翘曲形式与空间周期的超结构, 如多种 4×4 相、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 相、 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 相^[29]等, 可从 STM 显微镜中清晰地观测到其空间排布的图像^[30]。

相比较而言, 锡烯的 Sn—Sn 键更长, π 键更弱, 形成的二维结构扭曲程度增大。这导致两层间距增大, STM 显微镜只能观察到第一层的结构, 故表征较为困难。如前文中 Bi₂Te₃ 基底上生长的锡烯, 在表征时只能通过第一层锡原子的间距推断它的确具有和理论预测相符的翘曲结构。

3.2.3 官能团化修饰

除了前文提到的氧封端硅烯, 文献还理论计算了氢化硅烯、氟化硅烯、其他原子吸附的硅/锗烯^[31]。它们具有不同构象、带隙、铁磁性, 在此不一一赘述。如全部氢化(SiH)可以使硅烯扭曲程度进一步增加、键角减小^[32]; 同样的, 对于半氢化硅烯(SiH_{0.5}), 扭曲构象也是拥有金属性质的最稳定构象^[1]。

对于锗烯衍生物, 除了上文所述的计算结果外, 近些年也有报道用碘甲烷嵌入剥离 CaGe₂ 固体合成了甲基封端的硅烯(GeCH₃)的例子^[33]。其中引入的甲基使带隙从约 0.1 eV 提高到了 1.7 eV, 且有量子产率为 0.2% 的荧光。相比对空气高度敏感、75 °C 以下稳定的锗烯(GeH), 甲基化产物对氧化可逆, 稳定温度达 250 °C。

3.3 二维层状氧化物和氢氧化物

过渡金属、稀土金属的层状氧化物以及氢氧化物也已被成功剥离。因其原子结构和电子结构具有丰富的多样性, 这些氧化物和氢氧化物纳米层已在催化、光学、电子和自旋电子设备中具有一定应用^[34]。

氧化物和氢氧化物的纳米层通常以离子掺杂法制备^[34]。

氧化物纳米层带有负电, 通常由过渡金属 MO₆ 八面体单元共顶点或共棱连接而成的多聚酸根离子组成, 层间分布着碱金属离子^[34]。一般使用大体积阳离子(如四丁基铵盐)处理煅烧并酸浸后的氧化物使其溶胀。然而煅烧时产生的纳米层通常很小, 为解决这一问题, 可制备直径数毫米的单晶并剥离成较大的纳米层^[34]。

氢氧化物纳米层带有正电, 其组成通常为水滑石结构的层状双氢氧化物(LDH): $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[35]。可以向前体氢氧化物晶体中加入十二烷基磺酸钠等大阴离子或甲酰胺、丁醇、乙炔基吡咯烷酮等有机分子进行剥离^[34]。文献还报道了在甲酰胺等有机溶剂中, 氨基酸也可插入 LDH 晶

体,从而减少了昂贵的有机阴离子的使用^[36]。此外,共沉淀法和局部氧化剥离也可制备过渡金属的一些氢氧化物纳米层^[37,38]。

4 范德华异质结构及同层异质结构

现在,以硅为基础的大规模集成电路发展减缓,为满足对高效经济的光电器件不断增长的需求,全世界的研究者不断搜寻并试验大量可能取代硅的新型材料^[1]。

最近几年,二维材料发展日新月异,在光电材料等方面有极大的理论和实践价值。与此同时,在单纯研究二维材料的基础上,将不同种类的二维材料横向或纵向堆叠所形成的异质结构(图4)是最近几年的新兴领域。因为该结构层间仅有范德华力,且每层材质不完全相同,故被称为范德华异质结构(van der Waals heterostructures)。

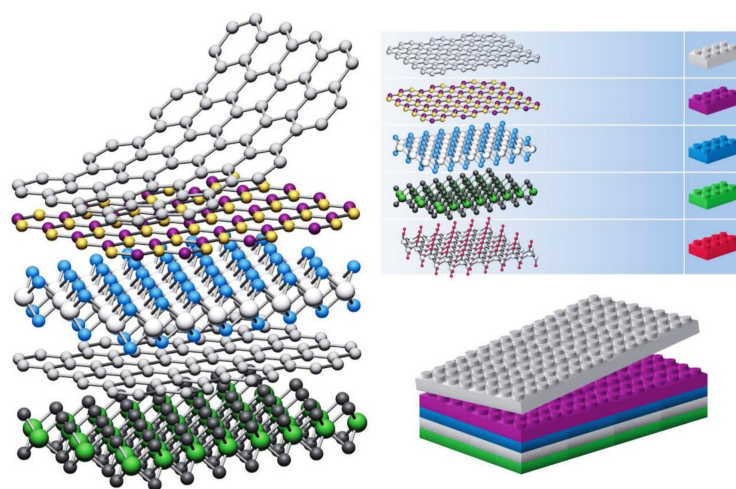


图4 范德华异质结构示意图^[39]

二维材料从上往下分别为石墨烯、*h*-BN、MoS₂、WSe₂、(CF)_n。

此外,异质结构不仅可以由不同二维材料垂直方向通过范德华力结合,也可以从水平方向上结合,即同层(in-plane)异质结构(图5)。该异质结构近似为二维平面,不同组分通过交界处的共价键相连,且共价键的连接方法和组分的几何外形以及相对比例等均可影响能级差的大小,进而影响材料的电学性质^[34]。

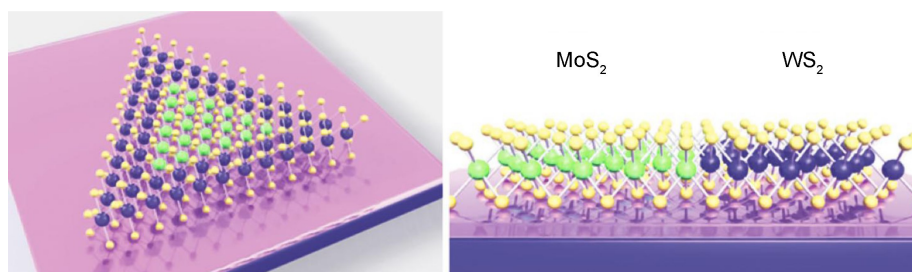


图5 MoS₂/WS₂同层异质结构示意图^[41]

4.1 简介

石墨烯的综合性能优异, 但是其带隙单一且电导率接近导体。即使研究制备了双层石墨烯等材料用以改进, 该问题也仍未得到根本解决。这一问题限制了石墨烯在LED等要求带隙较宽且多样化的半导体元件中的应用。然而, 通过石墨烯和其他二维材料的有序堆叠所构建的范德华异质结构, 其厚度极小且材质本身具有不连续性, 因此具有极高的开关比。这将大幅度提高二极管或三极管的工作性能, 同时大大缩小元器件的体积^[1]。

在范德华异质结构中, 通过堆叠不同种类的二维材料, 可以微调所形成的三维材料的光电性能等诸多特性。通过有限种类的二维材料进行排列组合, 可以获得一大类性能各异的三维材料, 以供从中筛选和试验^[42]。因此, 范德华异质结构刚一问世便吸引了科学界的关注, 并被认为是可能应用于下一代高性能大规模集成电路中。此外, 理论预测有望在层状结构中找到一类新型高温超导体。作为新兴领域, 范德华异质结构的未来发展具有无限可能。

4.2 制备方法

范德华异质结构可以通过若干层不同种类的二维材料机械堆积而形成。目前, 可能具有工业价值的方法是分别制备高纯度、低缺陷率的单层二维材料, 再使用机械方法将单层二维材料进行有序堆叠和封装^[1], 以形成所需的范德华异质结构。但现有技术仍未有效克服降低缺陷率、保持表面清洁、防水防氧化等难题^[39], 因此其实际应用仍停留在初级阶段。

此外, 近几年发展的CVD法也逐步应用于异质结构的制备中。该方法不仅可用于制备堆叠的范德华异质结构, 也可以制备同层异质结构。通过预制的纳米材料(如 MoO_3 纳米管等)^[41]或直接将原料通过高温下的气相扩散^[42], 通过控制温度即可形成范德华或同层异质结构, 具有比机械堆积方法更高的效率。

其中, 可用于构建异质结构的二维材料有: 石墨烯、其等电子体, 以及表面修饰的石墨烯; TMD; 二维氧化物及氢氧化物^[39]。

4.3 结构特性

垂直堆叠的范德华异质结构为有序堆叠的两层至多层二维材料, 其结构特点为: 层内以强共价键或离子键相连; 层间以弱的范德华力结合; 层与层之间由于晶胞参数的微小差别(即晶格失配), 可形成长程有序的类似干涉斑纹的Moiré图样(图6)^[42]。相对而言, 同层异质结构更接近于二维纳米材料, 但在不同组分的交界处具有丰富的键连方式(图7)。综上所述, 与材质均一的二维材料相比, 范德华异质结构具有以下性质: 种类更多^[39], 性能和带隙易于精细修饰, 对光子的吸收效率高。

综上, 垂直堆叠的范德华异质结构中各组分的连接方式赋予其材料独特的电学和光电性质, 在克服其实用化问题后, 必将会有广阔应用。

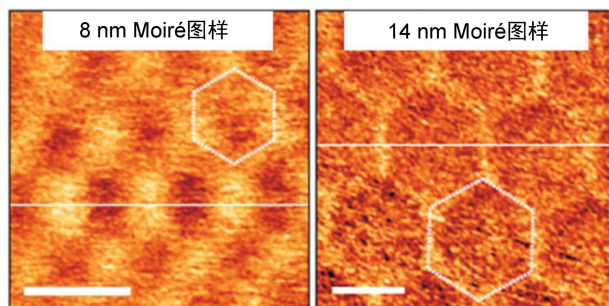


图6 石墨烯-BN 双层异质结构中的图样^[42]

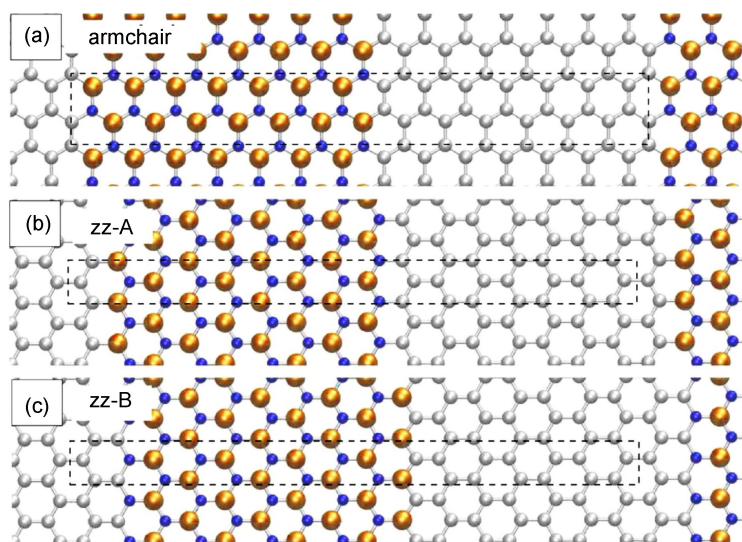


图7 石墨烯/h-BN同层异质结构中交界共价键的三种连接方式示意图^[44]
(a) 椅形; (b) zigzag-A; (c) zigzag-B

5 结 语

本篇综述总结了二维纳米材料的生产和制造。目前,“超越石墨烯”的二维纳米材料正在以迅猛的速度发展,它们可通过各种物理化学手段进行修饰,可以获得与石墨烯或相似或不同的性能。这些修饰后的材料拥有高比表面积、出色的光学和电学特性和多功能性,具有很大的潜在应用价值。

目前大规模生产二维纳米材料的技术还不成熟,故制备大量、大面积的二维材料是很重要的课题之一,现已发展出了晶体外延生长、水热合成、化学剥离、CVD等多种实验技术。

二维材料的非凡性能正在吸引大量的科学家从事该领域各方向的研究,如生产二维单层或特定层数的纳米片的装置,研究异质结构的基本理化性质,通过掺杂、电场、官能化等手段直接改变材料的物理化学性质。此外,新的二维纳米材料的有趣特性使它们有望成为未来工业中的各种功能材料,最终造福于我们的社会^[1]。

参 考 文 献

- [1] Ankur, G.; Tamilselvan, S.; Sudipta, S. *Science* **2015**, 73, 44.
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Grigorieva, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, 438, 197.
- [3] Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. *Adv. Phys.* **1969**, 18, 193.
- [4] Lalmi, B.; Oughaddou, H.; Enriquez, H.; Kara, A.; Vizzini, S.; Ealet, B.; Aufray, B. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 223109.
- [5] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.
- [6] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10451.
- [7] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. *Science* **2013**, 340, 1226419.
- [8] Zeng, Z. Y.; Yin, Z. Y.; Huang, X.; Li, H.; He, Q. Y.; Lu, G.; Boey, F.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, 50, 11093.
- [9] Tang, Q.; Zhou, Z. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, 58, 1244.
- [10] Peng, Y. Y.; Meng, Z. Y.; Zhong, C.; Lu, J.; Yu, W. C.; Jia, Y. B.; Qian, Y. T. *Chem. Lett.* **2001**, 30, 772.
- [11] Ataca, C.; Sahin, H.; Ciraci, S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8983.
- [12] Castellanos-Gomez, A.; Barkelid, M.; Goossens, A. M.; Calado, V. E.; van der Zant, H. S.; Steele, G. A. *Nano. Lett.* **2012**, 12, 3187.
- [13] Dines, M. B. *Mater. Res. Bull.* **1975**, 10, 287.

- [14] Liu, K. K.; Zhang, W. J.; Lee, Y. H.; Lin, Y. C.; Chang, M. T.; Su, C. Y.; Chang, C. S.; Li, H.; Shi, Y. M.; Zhang, H.; Lai, C. S.; Li, L. J. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 1538.
- [15] Najmaei, S.; Liu, Z.; Zhou, W.; Zou, X. L.; Shi, G.; Lei, S. D.; Yakobson, B. I.; Idrobo, J. C.; Ajayan, P. M.; Lou, J. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 754.
- [16] Fuhr, J. D.; Saúl, A.; Sofo, J. O. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 026802.
- [17] He, J. G.; Wu, K. C.; Sa, R. J.; Li, Q. H.; Wei, Y. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 082504.
- [18] Takeda, K.; Shiraishi, K. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 14916.
- [19] Nakano, H.; Mitsuoka, T.; Harada, M.; Horibuchi, K.; Nozaki, H.; Takahashi, N.; Takamasa, N.; Seno, Y.; Nakamura, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 6303.
- [20] Sugiyama, Y.; Okamoto, H.; Mitsuoka, T.; Morikawa, T.; Nakanishi, K.; Ohta, T.; Nakano, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5946.
- [21] Okamoto, H.; Kumai, Y.; Sugiyama, Y.; Mitsuoka, T.; Nakanishi, K.; Ohta, T.; Nozaki, H.; Yamaguchi, S.; Shirai, S.; Nakano, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2710.
- [22] Aufray, B.; Kara, A.; Vizzini, S.; Oughaddou, H.; Léandri, C.; Ealet, B.; Lay, L. G. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 183102.
- [23] Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Subramanian, P. R.; Kacprzak, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed.; ASM International: Materials Park, OH, 1992.
- [24] Tang, P. Z.; Chen, P. C.; Cao, W. D.; Huang, H. Q.; Cahangirov, S.; Xian, L. D.; Xu, Y.; Zhang, S. C.; Duan, W. H.; Rubio, A. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 121408(R).
- [25] Barfuss, A.; Dudy, L.; Scholz, M. R.; Roth, H.; Höpfner, P.; Blumenstein, C.; Landolt, G.; Dil, J. H.; Plumb, N. C.; Radovic, M.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Fleszar, A.; Bihlmayer, G.; Wortmann, D.; Li, G.; Hanke, W.; Claessen, R.; Schäfer, J. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 157205.
- [26] Ohtsubo, Y.; Fèvre, P. L.; Bertran, F.; Taleb-Ibrahimi, A. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 216401.
- [27] Xu, Y.; Tang, P.; Zhang, S. C. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 081112(R).
- [28] Şahin, H.; Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Bekaroglu, E.; Akturk, E.; Senger, R. T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 155453.
- [29] Feng, B. J.; Ding, Z. J.; Meng, S.; Yao, Y. G.; He, X. Y.; Cheng, P.; Chen, L.; Wu, K. H. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 3507.
- [30] Liu, Z. L.; Wang, M. X.; Xu, J. P.; Ge, J. F.; Lay, G. L.; Vogt, P.; Qian, D.; Gao, C. L.; Liu, C. H.; Jia, J. F. *New J. Phys.* **2014**, *16*, 075006.
- [31] Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Science* **2009**, *323* (5914), 610.
- [32] Zhang, P.; Li, X. D.; Hu, C. H.; Wu, S. Q.; Zhu, Z. Z. *Phys. Lett. A* **2012**, *376*, 1230.
- [33] Jiang, S. S.; Butler, S.; Bianco, E.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3389.
- [34] Ma, R.; Sasaki, T. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5082.
- [35] Allmann, R. *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 972.
- [36] O'Leary, S.; O'Hare, D.; Seeley, G. *Chem. Commun.* **2002**, 1506.
- [37] Ogawa, M.; Kaiho, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 4240.
- [38] Ma, R.; Takada, K.; Fukuda, K.; Iyi, N.; Bando, Y.; Sasaki, T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *47*, 86.
- [39] Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. *Nature* **2013**, *499*, 419.
- [40] Chen, K.; Wan, X.; Xie, W. G.; Wen, J. X.; Kang, Z. W.; Zeng, X. L.; Chen, H. J.; Xu, J. B. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6431.
- [41] Zhang, Q.; Xiao, X.; Zhao, R. Q.; Lv, D. H.; Xu, G. C.; Lu, Z. X.; Sun, L. F.; Lin, S. Z.; Gao, X.; Zhou, J.; Jin, C. H.; Ding, F.; Jiao, L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, *54* (31), 8957.
- [42] Niu, T.; Li, A. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *90*, 21.
- [43] Gong, Y. J.; Lin, J. H.; Wang, X. L.; Shi, G.; Lei, S. D.; Lin, Z.; Zou, X. L.; Ye, G. L.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; Terrones, H.; Terrones, M.; Tay, K. B.; Lou, J.; Pantelides, S. T.; Liu, Z.; Zhou, W.; Ajayan, P. M. *Nature Mater.* **2014**, *13* (12), 1135.
- [44] Krsmanovic, R. S.; Šljivančanin, Ž. *J. Phy. Chem. C* **2014**, *118*, 16104.