

文章编号: 1000-7032(2018)09-1252-08

# CVD 合成的掺杂 $\text{BN}_x$ -石墨烯纳米复合材料: 结构和发光性能

高本领<sup>1</sup>, 党 纯<sup>1\*</sup>, 王 毅<sup>2</sup>, 王必本<sup>3</sup>

(1. 淮阴工学院 数理学院, 江苏 淮安 223003;

2. 重庆理工大学 机械工程学院, 重庆 400054; 3. 重庆理工大学, 化学化工学院, 重庆 400054)

**摘要:** 用  $\text{B}_4\text{C}$  为硼源, 利用 CVD 系统在  $\text{N}_2\text{-H}_2$  等离子体中合成了掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒, 接着在掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒表面用  $\text{CH}_4$  生长了石墨烯纳米片, 制备出掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料。一系列表征结果说明合成的纳米复合材料由 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒和石墨烯纳米片组成, 其形成与碳氢基团的转换和掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒的形变在石墨烯纳米片中产生的应力有关。室温发光性能表明石墨烯纳米片对掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒的紫外光和绿光有明显的猝灭作用, 起源于掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯界面上的电荷转移和电子散射。

**关键词:** 掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯纳米复合材料; 化学气相沉积; 发光性能

中图分类号: O484.1; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1252

## CVD Synthesis of Doped $\text{BN}_x$ -graphene Hybrid Nanomaterials: Structure and Photoluminescence Properties

GAO Ben-ling<sup>1</sup>, DANG Chun<sup>1\*</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>, WANG Bi-ben<sup>3</sup>

(1. College of Mathematics and Physics, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China;

2. College of Mechanical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

\* Corresponding Author, E-mail: 2581871173@qq.com

**Abstract:** Three dimensional doped  $\text{BN}_x$ -graphene hybrid nanomaterials were synthesized, where the doped  $\text{BN}_x$  nanorods were synthesized in  $\text{N}_2\text{-H}_2$  plasma by CVD, followed the growth of graphene nanoflakes on the surfaces of doped  $\text{BN}_x$  nanorods in  $\text{CH}_4$  environment by CVD. The characterization results indicate that the synthesized hybrid nanomaterials are composed of C and O co-doped  $\text{BN}_x$  nanorods and graphene nanoflakes. The formation of three dimensional C and O co-doped  $\text{BN}_x$ -graphene hybrid nanomaterials is related to the conversion of hydrocarbon radicals and the stress in the graphene nanoflakes produced due to the deformation of doped  $\text{BN}_x$  nanorods. The photoluminescence (PL) properties at room temperature indicate that ultraviolet and green light emitted from the doped  $\text{BN}_x$  nanorods is quenched by the graphene nanoflakes, which results from the charge transfer and electron scattering occurring in the doped  $\text{BN}_x$ -graphene interfaces.

**Key words:** doped  $\text{BN}_x$ -graphene hybrid nanomaterials; chemical vapor deposition; photoluminescence properties

## 1 引言

近年来,二维纳米材料由于其在微电子学、光电子学和传感器领域的重要应用引起了人们的研究兴趣<sup>[1-2]</sup>。其中,石墨烯是典型的二维纳米材料,具有独特的结构和性能,因此石墨烯及相关材料广泛地为人们所研究<sup>[3-7]</sup>。最近,理论研究表明掺杂的 BN 和碳材料形成的三维复合材料具有独特的物理和化学性能如调节材料的带隙宽度和增强氢的储存和释放能力等,在能源和光电子领域具有重要的潜在应用<sup>[8-9]</sup>,这激起了我们研究石墨烯和掺杂 BN 三维纳米复合材料的兴趣。

在以前的工作中<sup>[10]</sup>,用  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  为反应气体在等离子体增强热丝化学气相沉积 (PEHFCVD) 系统中先合成了碳纳米棒,然后用  $\text{B}_4\text{C}$  为硼源利用 PEHFCVD 在  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  等离子体中于碳纳米棒上生长了 C 和 O 共掺杂的 BN 纳米片,即 C 和 O 共掺杂的 BN-碳纳米棒柱状纳米复合材料。在该工作的基础上,通过调节  $\text{B}_4\text{C}$  的量和反应参数,利用 PEHFCVD 制备出 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒,然后用 HFCVD 在 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒上生长出石墨烯纳米片,即 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料。根据表征结果,研究了掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的形成机制,它们的形成与碳氢基团的转换和石墨烯中的应力有关。

BN 是一宽带隙绝缘材料,其带隙宽度为  $\sim 5.5$  eV,限制了它在微电子领域和光电子领域内的应用<sup>[10]</sup>。然而,通过适当的 C 和 O 掺杂可以减小它的带隙宽度并调节它的光电性能,使其在微电子领域和光电子领域内具有广泛的应用<sup>[10-11]</sup>。那么,石墨烯纳米片对它的光电性能如何影响呢?因此,本工作研究了 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的发光性能,发现石墨烯纳米片对 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒产生的紫外光和绿光具有明显的猝灭效应,表明 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料可作为紫外光和绿光的滤光材料。此外,在其他领域也具有应用。

## 2 实验

合成 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料之前,先将 Si 衬底进行化学处理除去 Si 衬

底残留的有机物,即先利用超声波清洗器对 Si 衬底分别在甲苯、丙酮和乙醇溶液中各清洗 15 min;接着在体积比为 1:2:5 的氨水、双氧水和去离子水形成的混合溶液中在 75 °C 的温度下煮沸 15 min;最后用去离子水清洗多次。在清洗后的 Si 衬底上,溅射一层  $\sim 15$  nm 厚的金膜。

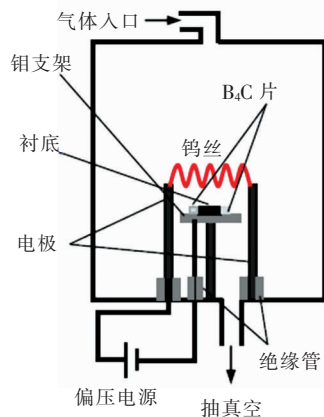


图1 PEHFCVD 系统示意图

Fig. 1 Schematic of PEHFCVD system

合成 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的 PEHFCVD 系统如图 1 所示,该系统在文献<sup>[10]</sup>中已经详细描述。简单地讲,在 CVD 反应腔中,3 根直径为 1 mm 的螺旋钨丝被加热到  $\sim 1\ 800 \sim 2\ 000$  °C,用来蒸发  $\text{B}_4\text{C}$ 、分解反应气体和加热 Si 衬底。钨丝与 Si 衬底之间的距离约为 8 mm,因此 Si 衬底在短短的几分钟之内就很快地被加热到生长温度。在 CVD 反应腔的外部,有一偏压电源,其正极与热丝相连,负极通过钼支架与衬底相连,用来产生等离子体。

在合成 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒时,将  $\text{B}_4\text{C}$  粉压成的  $\text{B}_4\text{C}$  片放在沉积有金膜的 Si 衬底周围,然后抽真空。当 CVD 反应腔中的本底压强低于 2 Pa 时,通入 50 mL/min 的  $\text{N}_2$  和 50 mL/min 的  $\text{H}_2$ 。由于气体的引入,反应腔中的压强增大。在压强增大到  $2 \times 10^3$  Pa 左右时,调节真空阀使压强稳定后,加热钨丝到  $\sim 1\ 800$  °C。同时,衬底 Si 被钨丝加热,当衬底 Si 被加热到 880 °C 左右时,开启偏压电源产生等离子体。在偏压电流为 200 mA 的条件下生长 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒。

石墨烯纳米片的合成类似于 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒的合成。在合成石墨烯纳米片时,衬底是生长有 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒的 Si 衬底。当 CVD 反应腔中的压强低于 2 Pa 时,通入

70 mL/min 的  $\text{CH}_4$ 。当压强稳定在  $2 \times 10^3$  Pa 后, 通过增大热丝电流使钨丝加热到  $\sim 2\,000$  °C。此时, 衬底被加热到  $950$  °C 左右, 在该温度下生长石

墨烯纳米片。本工作制备了 4 个样品, 其源材料、反应气体、生长温度、生长时间和偏压电流等列于表 1 中。

表 1 源材料、反应气体、生长温度  $T$ 、生长时间  $t$  和偏压电流  $I$

Tab. 1 Source materials, reactive gases, growth temperature  $T$ , growth time  $t$  and bias current  $I$

样品	衬底	$\text{B}_4\text{C}$	$\text{CH}_4/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$\text{N}_2/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$\text{H}_2/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$	$I/\text{mA}$
A	Au/Si	有	-70	50	55	$\sim 880$	25	200
B	A	—	—	—	—	$\sim 950$	7	—
C	Au/Si	有	70	50	55	$\sim 880$	30	200
D	C	—	—	—	—	$\sim 950$	10	—

用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、HR 800 显微 Raman 光谱仪、FEI TECNAT G<sup>2</sup> 透射电子显微镜 (TEM) 和 ESCALAB 250 X 射线光电子谱仪 (XPS) 分别研究了纳米复合材料的形貌、结构和组成。在对纳米复合材料进行 Raman 和 XPS 表征时, 它们的激发源分别是波长为 532 nm 的半导体激光器和 Al K $\alpha$  X 射线源。纳米复合材料的发光 (PL) 测试是在 Horiba Scientific Labram HR evolution Raman 系统进行的, 激发源是波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器。

显地显示出纳米片的边缘, 表明纳米片在纳米棒上是以定向生长模式生长的。

图 3 是样品 A ~ D 的 Raman 谱。图 3(a) 在  $1\,182, 1\,368, 1\,587$   $\text{cm}^{-1}$  分别显示出 3 个主要的 Raman 峰。其中, 位于  $1\,182$   $\text{cm}^{-1}$  的 Raman 峰起源于链式结构  $\text{C}=\text{C}$  键的振动<sup>[12]</sup>,  $1\,368$   $\text{cm}^{-1}$  的 Raman 峰与 BN 有关<sup>[13]</sup>,  $1\,587$   $\text{cm}^{-1}$  的 Raman 峰产生于  $\text{sp}^2$   $\text{C}-\text{C}$  键的伸缩振动<sup>[14]</sup>。图 3(b) 在  $1\,349, 1\,586, 2\,690, 2\,933$   $\text{cm}^{-1}$  分别显示出 D、G、2D 和 D + G 峰, 与报道的石墨烯纳米片的 Raman 峰相吻合<sup>[15]</sup>。然而, 图 3(b) 未显示出与 BN 有关的 Raman 峰 (即在  $1\,368$   $\text{cm}^{-1}$  处没有 Raman 峰), 表明石墨烯纳米片覆盖了掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构和组成

图 2 是样品 A ~ D 的 FESEM 照片。由图 2 可以看出, 样品 A 和 C 由纳米棒组成, 样品 B 和 D 由纳米片和纳米棒组成。另外, 照片 B 和 D 明

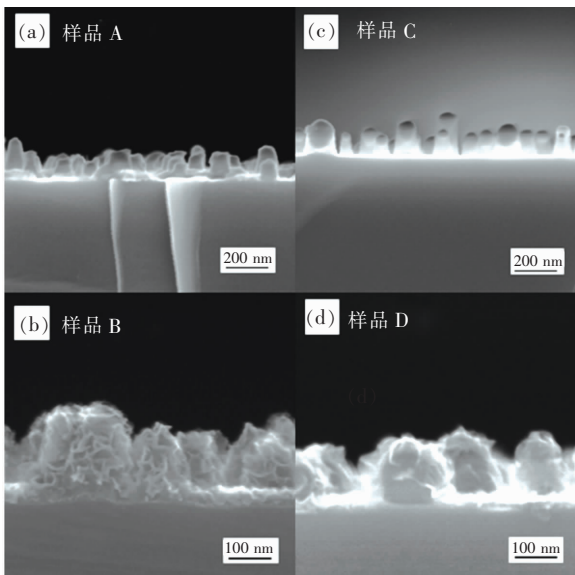


图 2 样品 A ~ D 的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of samples A - D

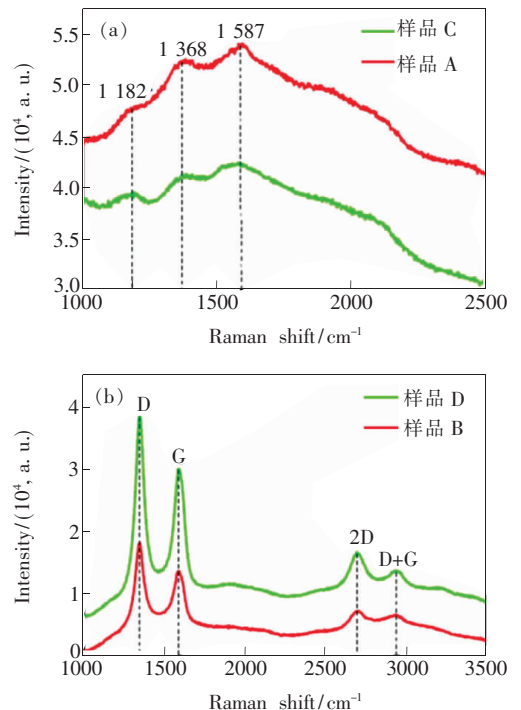


图 3 样品 A ~ D 的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of samples A - D

为了进一步确定纳米复合材料的结构和组成, 样品 A 和 B 的结构用 TEM 进行了研究, 样品 C 和 D 的组成用 XPS 进行了研究, 其结果分别如图 4 和 5

所示。从图 4(a) 和 (b) 可以看出, 金颗粒位于纳米棒的顶部(点线围着的颗粒); 图 4(b) 中点线围着的部分表明纳米片已形成于纳米棒的表面上。

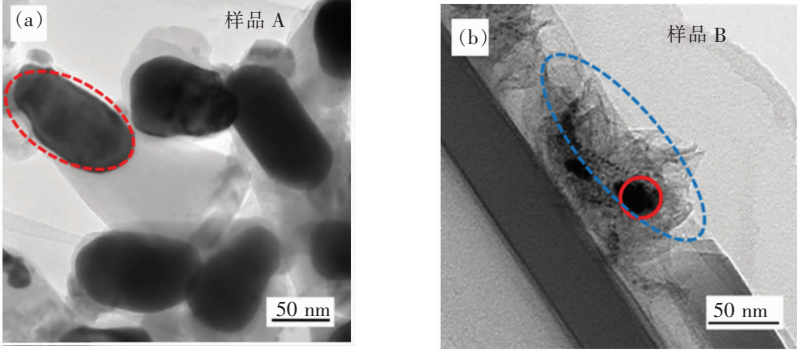


图 4 样品 A 和 B 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of samples A and B

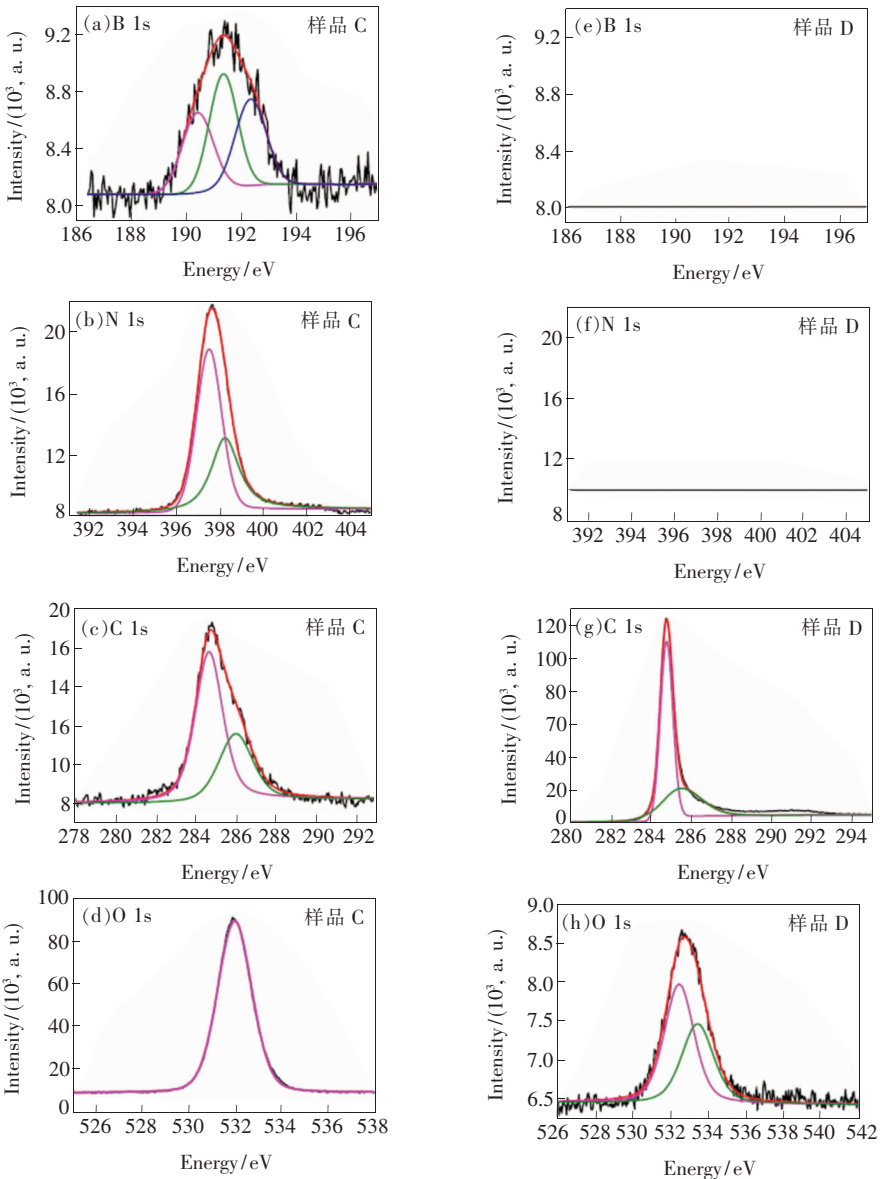


图 5 样品 C 和 D 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of samples C and D

表 2 样品 C 和 D 中元素的摩尔分数

Tab. 2 Mole fraction of elements in samples C and D

样品	B/%	N/%	C/%	O/%	Si/%
C	4.19	10.06	15.87	36.79	33.09
D	—	—	97.82	1.53	—

图 5 是样品 C 和 D 的 XPS 谱。表 2 给出了由 XPS 测试获得的样品成分,表明样品 C 中 N 与 B 的原子比为 2.4,高于 BN 分子的化学计量比 1:1。根据表 2 中的数据,合成的纳米棒为 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  棒。另外,表 2 中的数据显示出样品 C 含有较高的 O 成分,可能与衬底 Si 形成的本征氧化硅有关,这是由于已测出样品 C 中的 Si 元素。

为了分析样品中原子的价态,对样品 C 和 D 的 B 1s、N 1s、C 1s 和 O 1s XPS 峰进行了拟合,其结果如图 5 所示。对于样品 C, B 1s 峰被分解为 3 个峰,分别位于  $\sim 190.4, 191.3, 192.3$  eV。在这 3 个峰中,位于 190.4 eV 的峰归因于  $\text{BN}^{[16]}$ , 位于 191.3 eV 的峰与  $\text{BN}_x\text{O}_y$  有关<sup>[17]</sup>, 位于 192.3 eV 的峰与 B—O 键有关<sup>[16]</sup>; N 1s 峰被拟合成两个峰,分别位于  $\sim 397.5, 398.2$  eV, 它们可归因于 BN 和 C=N 键<sup>[16]</sup>; C 1s XPS 峰被拟合成位于  $\sim 284.7, 285.9$  eV 的两个峰,分别与  $\text{sp}^2$  C 和  $\text{sp}^3$  C 有关<sup>[10]</sup>; O 1s XPS 峰被拟合成一个峰,位于 531.9 eV, 与 C—O 键有关<sup>[16]</sup>。对于样品 D, C 1s XPS 峰被拟合成位于  $\sim 284.8, 285.6$  eV 的两个峰,它们分别与  $\text{sp}^2$  C 和  $\text{sp}^3$  C 有关<sup>[10]</sup>; O 1s XPS 峰也被拟合成两个峰,分别位于  $\sim 532.4, 533.4$  eV, 与 C—O—H 和 C=O 化学基团有关<sup>[10,18]</sup>。

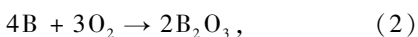
根据以上分析,可得出样品 A 和 C 为 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒,样品 B 和 D 为 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料。

### 3.2 纳米复合材料的形成

C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒的形成在以前的工作中已研究<sup>[19]</sup>, 可总结为:在加热衬底的过程中,Au 膜发生熔化形成液滴。同时, $\text{B}_4\text{C}$  被蒸发形成 B 和 C 原子:

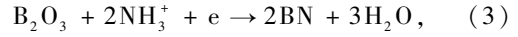


B 原子与反应腔中残留的氧反应形成  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,



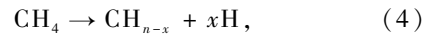
等离子体产生后, $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  被电离形成  $\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_2^+$ 、

$\text{N}^+$  和  $\text{H}^+$  等,其中  $\text{NH}_3^+$  与  $\text{B}_2\text{O}_3$  反应形成 BN 分子:

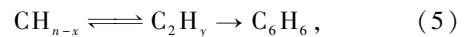


同时, $\text{N}^+$  对  $\text{B}_4\text{C}$  片的轰击导致 B 原子和 C 原子的产生,B 原子根据反应(2)和(3)产生 BN 分子。另外,含氮的离子运动到衬底表面与电子结合后形成 N 原子。一部分 C、N 和 B 原子扩散到熔化的 Au 颗粒的表面溶解在 Au 颗粒中,由于它们在 Au 颗粒中的溶解度较低,很快达到饱和,并从 Au 颗粒的底部析出形成纳米棒。反应(2)和(3)形成的  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 BN 分子沉积到碳氮纳米棒上形成 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒,详细的过程可参照文献[19]。这里强调的是纳米棒由于是在等离子体条件下生长,离子对  $\text{B}_4\text{C}$  片的轰击是 B 原子和 C 原子产生的主要原因。下面分析 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的形成。

当  $\text{CH}_4$  引入反应腔后,在热丝的高温作用下发生分解形成碳氢基团和原子氢:



形成的碳氢基团和原子氢扩散到 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒表面,吸附在 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒表面上。由于该过程的气体为  $\text{CH}_4$ , 因此在 C 和 O 共掺杂的  $\text{BN}_x$  纳米棒表面吸附大量的  $\text{CH}_{n-x}$  和原子 H。大量的  $\text{CH}_{n-x}$  通过脱氢反应形成乙炔基  $\text{C}_2\text{H}_y$ , 这些乙炔基  $\text{C}_2\text{H}_y$  进一步转化为苯分子<sup>[20]</sup>:



苯分子为形成石墨烯的结构单元,它们通过聚合反应形成石墨烯纳米片。由于纳米棒和金颗粒的形变<sup>[21-24]</sup>,在石墨烯纳米片中产生应力。当应力增大到一定值时,石墨烯纳米片发生断裂。在应力的作用下,这些断裂的石墨烯纳米片的边缘向上弯曲<sup>[25]</sup>。碳氢基团沉积到弯曲的石墨烯纳米片边缘,促进它们的生长形成定向生长的石墨烯纳米片,这些定向生长的石墨烯纳米片与一维的 C 和 O 共掺杂  $\text{BN}_x$  纳米棒构成三维的纳米复合材料。

### 3.3 纳米复合材料的发光性能

图 6 是从样品 A ~ D 不同位置获得的发光谱。图 6 表明对于同一样品的不同位置, 它们的发光谱基本一致, 表明是从样品发出的光。由图 6 可以看出, 样品 A 和 C 产生了中心位置位于 381 ~ 382 nm 的紫外发光带、508 ~ 523 nm 的绿色发光带和 741 ~ 743 nm 的红色发光带, 而样品 B 和 D

主要产生了中心位置位于 507 ~ 508 nm 的绿色发光带。比较样品的发光谱可以看出, 样品 C 的绿色发光带相对样品 A 产生了红移, 紫外发光带的强度减小; 样品 B 和 D 的发光谱未显示出紫外发光带, 并且绿色发光带的强度相对样品 A 和 C 产生了较大的降低, 表明石墨烯纳米片对 C 和 O 共掺杂 BN<sub>x</sub> 纳米棒的发光产生了猝灭。

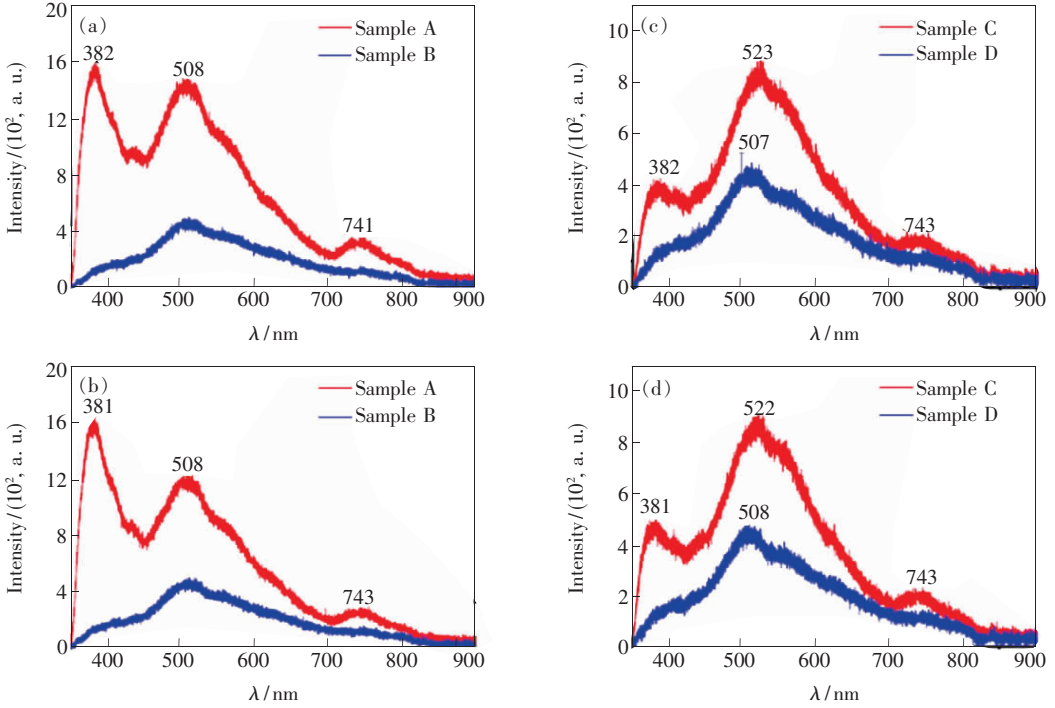


图 6 样品 A ~ D 的 PL 谱

Fig. 6 PL spectra of samples A - D

C 和 O 共掺杂 BN<sub>x</sub> 纳米棒和石墨烯纳米片的发光机制在以前的工作中已进行了研究<sup>[10,19]</sup>, 紫外发光带产生于纳米棒中 BN 中氮空位能级与氧杂质能级之间的跃迁, 绿色发光带产生于纳米棒中碳颗粒的 π\* 和 π 带之间的跃迁, 红色发光带的产生与 BN 和 C 形成的缺陷有关, 具体的分析可以参考文献[10]和[19]。这里我们主要分析发光带的红移和发光的猝灭。

比较图 6(a) 和 (c), 可以看出样品 C 的绿色发光带相对样品 A 向长波方向移动了 ~ 15 nm, 这可能与样品中碳颗粒的大小有关。BN 纳米材料中的 C 掺杂增多时, C 容易同 BN 分离形成碳颗粒<sup>[11]</sup>。由于样品 C 生长时间较长, 形成的碳颗粒可能变大, 导致碳颗粒的带隙变小, 从而造成发光带的红移<sup>[18]</sup>。

样品 B 和 D 发光的猝灭与电荷转移和电子

在界面的散射有关。当激发光照射到 C 和 O 共掺杂 BN<sub>x</sub>-石墨烯纳米复合材料上时, BN 价带上的电子被激发产生电子-空穴对。由于 BN 是宽带隙材料, 而石墨烯纳米片是窄带隙材料, 它们结合起来时由于功函数的差异将发生电荷转移, 同时 Shayeganfar 等的理论研究也证明了 BN-石墨烯界面存在电荷转移<sup>[8]</sup>。由于电荷转移, 电子与空穴复合的概率减小, 结果降低了发光强度。另外, 在 ZnO-石墨烯结构中也观察到了由于电荷转移而引起的发光猝灭<sup>[26]</sup>。再者, 在 C 和 O 共掺杂 BN<sub>x</sub> 棒中, 有碳颗粒的存在, 因此在碳颗粒与石墨烯形成的界面上存在缺陷, 这些缺陷将对电子产生散射<sup>[27]</sup>, 将进一步减小电子与空穴复合的概率, 降低发光强度。因此, 样品 B 和 D 的发光猝灭与电荷转移和电子在界面的散射有关。

## 4 结 论

用  $B_4C$ 、 $N_2$ 、 $H_2$  和  $CH_4$  在 PEHFCVD 系统中合成了 C 和 O 共掺杂  $BN_x$ -石墨烯三维纳米复合材料,并用 SEM、显微 Raman 光谱仪、TEM 和 XPS 对它们的结构和组成进行了研究。C 和 O 共掺杂的  $BN_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的形成是由于掺杂  $BN_x$  纳米棒的形变在石墨烯纳米片中产生的应力导致了石墨烯在掺杂  $BN_x$  纳米棒表面的定向生长而形成了三维结构。此外,还研究了掺

杂  $BN_x$ -石墨烯三维纳米复合材料的室温发光性能,由于电荷转移和电子在界面上的散射导致了石墨烯纳米片对掺杂  $BN_x$  纳米棒的紫外光和绿光有明显的猝灭效应。我们的研究结果对多维纳米复合材料的合成和控制它们的结构具有重要的意义,可用于紫外光和绿光滤光器件的研制。此外,掺杂  $BN_x$  纳米棒发光的猝灭与电荷的转移有关,表明 C 和 O 共掺杂  $BN_x$ -石墨烯三维纳米复合材料在光的照射下可以产生较多的载流子,因此它们也可用作太阳能电池材料和光催化材料。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 赖占平.  $MoS_2$  二维辉钼材料及器件研究进展 [J]. 物理学报, 2013, 62(5):056801-056809.  
LAI Z P. Recent progress in preparation of material and device of two-dimensional  $MoS_2$  [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2013, 62(5):056801-056809. (in Chinese)
- [ 2 ] 王必本, 朱恪, 王强. Se 和  $SeO_2$  纳米片的结构和发光性能 [J]. 物理学报, 2016, 65(3):038102-038107.  
WANG B B, ZHU K, WANG Q. Structures and photoluminescence properties of Se and  $SeMo_2$  nanoflakes [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2016, 65(3):038102-038107. (in Chinese)
- [ 3 ] BO Z, MAO S, HAN Z J, *et al.*. Emerging energy and environmental applications of vertically-oriented graphenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(8):2108-2121.
- [ 4 ] LEVCHENKO I, FANG J, OSTRIKOV K, *et al.*. Morphological characterization of graphene flake networks using Minkowski functionals [J]. *Graphene*, 2016, 5(1):25-34.
- [ 5 ] ZHANG B, LEE W H, PINER R, *et al.*. Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3):2471-2476.
- [ 6 ] BI H, CHEN I W, LIN T, *et al.*. A new tubular graphene form of a tetrahedrally connected cellular structure [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(39):5943-5949.
- [ 7 ] LI Y S, ZHONG X X, RIDER A E, *et al.*. Fast, energy-efficient synthesis of luminescent carbon quantum dots [J]. *Green Chem.*, 2014, 16(5):2566-2570.
- [ 8 ] SHAYEGANFAR F, SHAHSAVARI R. Electronic and pseudomagnetic properties of hybrid carbon/boronitride nanomaterials *via ab-initio* calculations and elasticity theory [J]. *Carbon*, 2016, 99:523-532.
- [ 9 ] SHAYEGANFAR F, SHAHSAVARI R. Oxygen- and lithium doped hybrid boron-nitride/carbon networks for hydrogen storage [J]. *Langmuir*, 2016, 32(50):13313-13321.
- [ 10 ] WANG B B, SHAO R W, QU X L, *et al.*. Pillar BNCO nanoflake/nanorod hybrid networks synthesized by plasma-enhanced hot filament CVD; structure and photoluminescence [J]. *Carbon*, 2017, 118:615-624.
- [ 11 ] WENG Q, WANG X, WANG X, *et al.*. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(14):3989-4012.
- [ 12 ] TARRANT R N, MCKENZIE D R, BILEK M M M. Raman characterisation of PIII multilayer carbon films [J]. *Diamond Relat. Mater.* 2004, 13(4-8):1422-1426.
- [ 13 ] ASHTON T S, MOORE A L. Three-dimensional foam-like hexagonal boron nitride nanomaterials *via* atmospheric pressure chemical vapor deposition [J]. *J. Mater. Sci.*, 2015, 50(18):6220-6226.
- [ 14 ] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(7):075414-1-13.
- [ 15 ] SEO D H, KUMAR S, OSTRIKOV K. Control of morphology and electrical properties of self-organized graphenes in a plasma [J]. *Carbon*, 2011, 49(13):4331-4339.
- [ 16 ] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, *et al.*. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Minnesota: Perkin-

Elmer Corp. , 1979:36-40.

- [17] SCHILD D, ULRICH S, YE J, *et al.* . XPS investigations of thick, oxygen-containing cubic boron nitride coatings [J]. *Solid State Sci.* , 2010, 12(11):1903-1906.
- [18] WANG B B, CHENG Q J, WANG L H, *et al.* . The effect of temperature on the mechanism of photoluminescence from plasma-nucleated, nitrogenated carbon nanotips [J]. *Carbon*, 2012, 50(10):3561-3571.
- [19] WANG B B, ZHU M K, OSTRIKOV K, *et al.* . Conversion of vertically-aligned boron nitride nanowalls to photoluminescent CN compound nanorods: efficient composition and morphology control *via* plasma technique [J]. *Carbon*, 2016, 109:352-362.
- [20] OHNISHI R, LIU S, DONG Q, *et al.* . Catalytic dehydrocondensation of methane with CO and  $\text{CO}_2$  toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-modified Mo/HZSM-5 [J]. *J. Catal.* , 1999, 182(1):92-103.
- [21] ZHENG K, WANG C, CHENG Y Q, *et al.* . Electron-beam-assisted superplastic shaping of nanoscale amorphous silica [J]. *Nat. Commun.* , 2010, 1:24.
- [22] ZHANG Y, HAN X, ZHENG K, *et al.* . Direct observation of super-plasticity of beta-SiC nanowires at low temperature [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2007, 17(17):3435-3440.
- [23] WANG L, TENG J, LIU T P. Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum [J]. *Nat. Commun.* , 2014, 5:4402-4407.
- [24] HAN X D, ZHANG Y F, ZHENG K, *et al.* . Low-temperature *in situ* large strain plasticity of ceramic SiC nanowires and its atomic-scale mechanism [J]. *Nano Lett.* , 2007, 7(2):452-557.
- [25] MALESEVIC A, VITCHEV R, SCHOUTEDEN K, *et al.* . Synthesis of few-layer graphene *via* microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition [J]. *Nanotechnol.* , 2008, 19(30):305604-6.
- [26] WILLIAMS G, KAMAT P V. Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide [J]. *Langmuir*, 2009, 25(24):13869-13973.
- [27] GONZÁLEZ J, GUINEA F, HERRERO J. Propagating, evanescent, and localized states in carbon nanotube-graphene junctions [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(16):165434-10.



高本领(1971 -),男,江苏盐城人,博士,副教授,2007年于南京大学获得博士学位,主要从事低维纳米结构材料物性的研究。  
E-mail: jsblgao@163.com



党纯(1966 -),女,河南驻马店人,副教授,1987年于河南师范大学获得学士学位,主要从事材料的制备和计算物理方面的研究。  
E-mail: 2581871173@qq.com