

· 学科进展与展望 ·

2 维原子晶体材料的研究现状与未来

任文才¹ 成会明¹ 刘忠范² 许宁生^{3*} 陈克新⁴ 苗鸿雁⁴

(1 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;

2 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 3 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275;

4 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部, 北京 100085)

[摘要] 近年来,以石墨烯为代表的2维原子晶体材料因其独特的2维结构、丰富而新奇的物理化学性质与广阔的应用前景,迅速成为凝聚态物理与材料科学领域的研究前沿。本文概要地介绍了石墨烯的制备、石墨烯的物理与物性、石墨烯的可能应用及其他2维原子晶体材料的研究进展,并对2维原子晶体材料的未来发展趋势进行了分析与讨论。

[关键词] 石墨烯,2维原子晶体,制备,物性,应用

2维原子晶体材料是指以石墨烯为代表的单原子层及少数原子层厚度的晶体材料。长期以来,人们普遍认为石墨烯等2维单原子层材料由于热力学不稳定而难以独立存在。2004年高质量石墨烯被成功的分离极大地促进了2维原子晶体材料的研究,迅速成为凝聚态物理和材料科学领域的前沿^[1]。与0维、1维和3维材料相比,2维原子晶体材料独特的结构特征赋予其丰富的物理内涵,具有优异的物理、化学性质和广阔的应用前景^[2-4]。由于在“2维材料石墨烯方面的开创性实验研究”,英国曼彻斯特大学的 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 于 2010 年 10 月 5 日获得了该年度的诺贝尔物理学奖,进一步激发了2维原子晶体材料的研究和应用探索。

面对石墨烯等2维原子晶体材料研究的迅猛发展,国家自然科学基金委员会工程与材料科学部和政策局于2011年3月28—29日在北京召开了“2维原子晶体材料的研究现状与未来”双清论坛。来自国内外20余所科研院校的40多名2维原子晶体材料研究领域的专家学者参加了会议。本次论坛主要针对2维原子晶体材料的研究现状和发展前景开展研讨,重点围绕2维原子晶体材料的制备、物理、化学性质和应用等科学前沿问题和国家重大战略需求,凝练和提出2维原子晶体材料基础理论和应用研究中的关键科学问题,探讨未来有可能取得重大

突破的方向,并结合我国现有的研究基础和特色,思考我国2维原子晶体材料研究的发展路线,提炼我国在该领域的优势发展方向和可能的突破口。本文结合这次论坛的主题和讨论情况,主要从石墨烯的制备、石墨烯的物理与物性、石墨烯的可能应用以及其他2维原子晶体材料4个方面入手,对国内外石墨烯等2维原子晶体材料的研究进展和未来发展方向做一概述和分析。

1 石墨烯的制备

高质量石墨烯的控制制备是研究其物性和探索其应用的前提和基础。自石墨烯发现之初,石墨烯的制备便一直是石墨烯研究领域的热点和难点。胶带剥离法是最早被用来制备石墨烯的方法^[1]。该方法制备的石墨烯质量高、电学性能好,因此被广泛用于石墨烯的物理、物性和器件研究,石墨烯很多奇特的物理性质都是从胶带剥离法制备的石墨烯中观察到,但该方法存在效率低、随机性大、产率低等缺点,难以实现规模制备^[3,4]。经过各国科学家的努力,陆续发展出多种制备石墨烯的方法,主要包括:SiC单晶和金属单晶外延生长法^[5-7]、化学剥离法^[8-11]、化学气相沉积(CVD)法^[12-15]及有机合成法^[16-18]等,石墨烯的质量和产量也都有了很大程度的改善和提高,极大地促进了石墨烯的物性和应用研究。

* 中国科学院院士。

本文于2011年7月18日收到。

SiC 单晶外延生长法制备石墨烯主要利用硅的高蒸汽压,在高温和超高真空条件下使硅原子挥发,剩余的碳原子通过结构重排在 SiC 表面形成石墨烯层。该方法的优点是石墨烯的质量相对较高,缺点是制备条件苛刻,往往需要较高的真空度,成本较高,且产率相对较低。由于 SiC 本身是绝缘体,所以 SiC 表面外延生长的石墨烯无需转移便可直接被用来制作电子器件。SiC 外延生长的石墨烯的质量和结构与生长时所采用的 SiC 的晶面紧密相关^[3]。Si 端面可以生长单层和双层石墨烯,并且石墨烯与 SiC 基体的作用力较弱,在远离狄拉克点可以保持石墨烯原有的电学性能,但相互作用导致石墨烯呈重掺杂;C 端面只能生长无序堆垛的多层石墨烯,掺杂少且具有极高的电学质量,呈现出有与自由站立的石墨烯类似的电子谱。超高真空条件下在 Si 端面只能生长出尺寸较小的石墨烯岛,但在常压 Ar 气氛下通过将 Si 端面的 SiC 石墨化可以生长出尺寸更大的石墨烯岛^[6],并且利用可规模化的光刻和微电子加工技术将 SiC 基体图形化可以宏量制备出石墨烯带,目前已能实现在 0.24 cm² 的 SiC 基体上制造出 10 000 个石墨烯晶体管^[7]。

化学剥离法是目前广为使用的宏量制备石墨烯的方法,即在水或有机溶剂中通过克服石墨或石墨衍生物层间的范德华力实现剥离来制备石墨烯,具有原料来源广泛、成本低、产率高、易于放大等优点,因此被认为是一种非常有前景的低成本大量制备石墨烯的有效方法^[8-11]。采用这种方法目前已能实现千克级甚至吨级石墨烯的制备^[19]。但是,由于氧化过程的参与,该方法制得的石墨烯含有大量含氧官能团和缺陷,导电性差,因此如何实现氧化石墨烯的高效还原是化学剥离法制备石墨烯的重要研究内容。目前已发展了以水合肼、硼氢化钠、氢碘酸等为还原试剂的化学还原方法和高温还原方法来提高石墨烯的质量和导电性^[8-11,20]。除后处理还原外,通过对制备过程进行改进也是提高石墨烯质量的一种有效途径,如采用氢电弧膨胀解理氧化石墨的方法^[21]、剥离-再插层-膨胀方法^[22]以及液相剥离石墨^[23]的方法都大大提高了石墨烯的导电性。目前,化学剥离法制备的石墨烯的质量和产量有了很大程度的改善和提高,极大促进了石墨烯的规模化应用研究和探索,从最早的复合材料应用已逐步拓展到储能、光伏、催化等应用。

CVD 法是利用甲烷等含碳化合物作为碳源,通过其在基体表面的高温分解来生长石墨烯的方法。

由于 CVD 法工艺简单,所得石墨烯质量高,可实现大面积生长,并且较易于转移到各种基体上,因此被广泛用于纳电子器件和透明导电薄膜研究,目前已逐渐成为制备高质量石墨烯的主要方法。通过改变碳源、基体和生长条件可以对石墨烯的结构和质量进行控制。Ni、Cu 是两种使用最广泛的 CVD 生长基体^[12-15]。Ni 被最早用于 CVD 方法制备石墨烯,但所得石墨烯的晶粒尺寸较小,层数不均且难以控制^[12],后来又发展出以 Cu 为基体的 CVD 方法^[13],实现了单层石墨烯的选择性生长,并且通过使用卷曲基体已实现了 30 英寸多晶石墨烯膜的制备^[14],质量和导电性也得到了很大程度的改善,所以目前 Cu 被广泛用于 CVD 方法制备石墨烯。但是,采用 CVD 方法制备的石墨烯往往是由尺寸小于 20 μm 的石墨烯岛拼接而成^[24],因此如何实现大尺寸石墨烯单晶的制备是目前 CVD 法制备石墨烯领域的难点。另外,CVD 法制备的石墨烯主要通过酸碱腐蚀法来去除金属基体^[12-15],不仅工艺复杂、制备周期长、成本高,而且会造成严重的环境污染,所以如何实现石墨烯的基体无损转移、使基体可重复使用是 CVD 法制备石墨烯的另一重要挑战。

有机合成法是一种自下而上组装合成石墨烯的方法,从具有精确结构的小分子出发,经精确控制的化学反应可以得到具有明确结构的石墨烯及其宏观体。目前以多环芳烃碳氢化合物为前驱体已经合成出石墨烯带、纳米石墨烯片、宏观石墨烯及其衍生的富碳材料^[16-18]。该方法的优点在于可实现石墨烯在分子尺度的结构操控,可加工性强,但所得石墨烯的横向尺寸较小、产率较低。2010 年,德国、瑞士、法国的科学家利用有机合成法成功制备出具有不同形貌和宽度的具有原子级精度边界的石墨烯带^[18],为研究石墨烯带的物理性质奠定了基础。

除石墨烯的制备外,将尺寸较小的 2 维石墨烯片层组装成体材料也一直是石墨烯研究领域的热点,可充分利用石墨烯的各项优异性能并拓展其应用。氧化石墨烯具有很好的水溶性,为其可控组装和宏观体材料的构筑提供了前提。早在 2007 年,人们便利用真空抽滤的方法制得了具有优异力学性能的氧化石墨烯纸^[25]。随后,又采用氧化石墨烯制备出透明导电膜,并通过使用大面积氧化石墨烯、发展高效还原和组装手段显著提高了基于氧化石墨烯的透明导电薄膜的性能^[26,27]。近年来,将石墨烯组装成 3 维体材料也越来越受到人们的重视^[28,29]。通过水热合成或 DNA 辅助等方法可以将氧化石墨烯组

装成具有高比表面积和良好力学性能的 3 维多孔材料^[24,25],可用于染料吸附、超级电容器等。最近,中国科学院金属研究所采用 CVD 方法直接制备出具有 3 维连通网络结构的石墨烯体材料,极大地提高了石墨烯基复合材料的导电性,拓展了石墨烯的应用^[30]。

2 石墨烯的物理与物性

石墨烯是第一个被证实可独立稳定存在的 2 维晶体,其完美的 2 维晶格特征赋予了其丰富的物理内涵和众多优异的物理、化学性质。在独立存在的石墨烯被观察到之初,石墨烯的研究大多集中于对其奇特电学性质的理解和阐释。石墨烯之所以能引起各国科学家巨大的研究热情,首先在于它奇特的电子结构和载流子特性^[2-4,31,32]。传统的半导体材料中的电子可以看成是遵循牛顿运动定律的粒子,其能量依赖于动量的平方,因此电子的量子力学行为可以用薛定谔方程来描述。然而石墨烯中电子的行为与传统的半导体材料中的电子不同,具有零有效质量,表现出类似于光子的行为,以 $1/300$ 光速的恒定速度运动,需要用无质量的费米子的狄拉克方程来描述。正是由于这种独特的电子结构和载流子特性,石墨烯呈现多种新奇的物理现象,如零载流子浓度极限下的最小量子导电率^[31]、半整数量子霍尔效应^[31]、室温量子霍尔效应^[33]、分数量子霍尔效应^[34]等。石墨烯独特的载流子特性也为粒子物理中的相对论量子电动力学效应的验证提供了便捷的手段,如瑞典物理学家 Oskar Klein 提出的 Klein 隧穿等^[35]。

近年来,对悬浮石墨烯、BN 基体上石墨烯和双层石墨烯的电学性质的研究成为石墨烯物理领域新的研究重点。通过将石墨烯悬浮或放置在 BN 基体上,显著提高了石墨烯的迁移率^[36,37]。在 BN 基体上,石墨烯的粗糙度、化学反应活性以及掺杂水平显著降低^[37],并且在 0.1 T 的低磁场条件下在狄拉克点附近观察到了巨大的非局域反应^[38]。与单层石墨烯不同,双层石墨烯的载流子为有质量的狄拉克费米子,可以用含有薛定谔方程和狄拉克方程共同特征的哈密顿量来描述^[3],并且通过改变两层石墨烯中碳原子的相对位置可以对其性能进行调控,通过施加电场可以产生可调的带隙^[39]。此外,石墨烯的电学性质可以通过应力、掺杂、光场等来进行调控^[3]。由于石墨烯独特的无质量的狄拉克费米子的能带结构和晶格对称性,理论预测对石墨烯施加应力可以通过产生赝磁场来对其电子态进行调控,最近的实验证明应力可以使石墨烯产生高达 300 T 的

赝磁场^[40]。

2008 年以来,随着石墨烯制备技术的发展和样品质量的提高,石墨烯的光学性质、力学性质、热学性质等也相继被实验揭示。石墨烯几近透明,在很宽的波段内单层石墨烯的光吸收只有 2.3% ^[41]。令人惊奇的是,如果将这一数字除以圆周率 π ,就会比较精确地得到精细结构常数。精细结构常数与量子电动力学有着紧密的关系,它将电动力学中的电荷、量子力学中的普朗克常数、相对论中的光速联系起来。并且,单层和双层石墨烯可以分别吸收 2% 和 6% 以上的垂直入射的红外光^[42]。石墨烯的强度高达 130 GPa ,是目前强度最高的材料,约是钢的 100 倍,并且具有很好的柔韧性和伸展性,最大可承受 20% 的形变^[43]。最近的研究还发现,石墨烯在应力情况下的电导率变化很小,所以可以作为柔性透明导电材料用于柔性电子和光电子器件。石墨烯的热导率高达 $5000\text{ W/m}\cdot\text{K}$,是铜的 10 倍,并且随层数的增加而减小^[44,45]。石墨烯还具有高达 $2600\text{ m}^2/\text{g}$ 的超高比表面积,这使它对周围的气体环境非常敏感,即使一个气体分子的吸附或释放都可以检测到,因此具有很好的气体敏感性^[46]。石墨烯的高比表面积也为其在储能等方面的应用奠定了基础。此外,理论研究表明,石墨烯锯齿形边界拥有孤对电子,从而使得石墨烯具有磁性,并且其大小可以通过外加电场来进行调控^[47]。

3 石墨烯的应用

石墨烯具有独特的 2 维结构、超高载流子迁移率和亚微米尺度的弹道输运特性,并且通过微纳米加工技术对石墨烯进行结构裁剪,可由同一片石墨烯制得相互连接的各种电子器件单元,故石墨烯在构建大规模集成电路方面具有显著优势,所以纳电子器件被认为是石墨烯最有前景的应用之一,在石墨烯发现之初便受到各国科学家的高度重视,也是目前石墨烯领域最活跃的研究前沿。实验研究表明,石墨烯的场效应迁移率比硅要高一个数量级。IBM 的科学家于 2009 年研制出截止频率可达 26 GHz 的高频石墨烯场效应晶体管^[48],并于 2010 年在 2 英寸的 SiC 基体上制备出截止频率可达 100 GHz 的晶体管^[49],最近他们又研制成功晶圆尺寸的石墨烯集成电路,可作为频率高达 10 GHz 的射频宽带混频器用于通讯领域^[50]。利用自定向的半导体纳米线作为顶栅,石墨烯晶体管的截止频率可进一步提高到 300 GHz ^[51]。随着 CVD 方法制备石

墨烯的发展,利用 Cu 上 CVD 生长的石墨烯来批量制造石墨烯晶体管被认为是一种可获得具有均一电学性能的大规模晶体管阵列的方法^[52]。最近,美国加州大学伯克利分校的科学家利用 CVD 生长的石墨烯制成了宽频、高速的光学调制器,有望在将来用于光通讯领域^[53]。

但是,要真正实现石墨烯在电子器件方面的应用仍有很长的道路,首先是如何打开石墨烯的带隙,使石墨烯晶体管可以完全关闭。目前已发展起来的解决途径主要包括:石墨烯纳米带, SiC 外延生长石墨烯, 双层石墨烯, 应力调控, 功能化等^[39, 54-58]。当石墨烯窄到一定宽度时, 电荷被限域在该准 1 维体系中, 量子限域效应会使其能隙打开, 因此石墨烯带是实现石墨烯在纳电子器件方面应用的直接解决方案。制备石墨烯带的方法主要有光刻法、化学超声裁剪法、氧等离子体刻蚀法、碳纳米管解锁法、自下而上的分子组装法等。由化学裁剪法制备的宽度为 2 nm 的石墨烯带的带隙约为 0.4 eV, 基于石墨烯带的场效应晶体管的开关比最高可达 10^7 ^[54]。由于与基体的相互作用, SiC 表面外延生长的石墨烯具有 0.26 eV 的带隙, 并且随石墨烯层数的增加而减小^[55]。利用双栅极结构, 双层石墨烯晶体管在室温下可以产生栅极控制的最高可达 0.25 eV 的带隙^[39]。最近, 人们又通过将石墨烯与 H、F 等元素发生化学反应来对其电学性能进行调控^[56, 57]。

石墨烯作为透明导电材料用于柔性光电器件是石墨烯另一非常重要的应用方向。石墨烯具有单原子层厚度、高导电性、高达 97.7% 的透光度、优异的力学性能和伸展性等特点, 不仅完全可以同时满足一般透明导电薄膜的基本要求如低表面电阻和高透光率, 而且可以满足未来器件柔性化对透明导电薄膜的要求。早期主要采用自组装、旋涂、过滤等手段将化学剥离法制备的氧化石墨烯制备成膜进而通过还原制成透明导电薄膜, 但由于化学剥离法制备的石墨烯本身较多的缺陷以及石墨烯片层之间的接触电阻使基于氧化石墨烯的透明导电薄膜的性能较差^[26]。近年来, CVD 方法的发展极大促进了石墨烯在透明导电薄膜领域的应用。2010 年, 韩国成均馆大学的科学家和三星公司合作成功制备出了尺寸可达 30 英寸的石墨烯透明导电薄膜, 透光率高达 97.4%, 表面电阻为 $125 \Omega/\text{m}^2$ ^[14], 并且通过层层叠加和掺杂可以使其电阻进一步降低到 $30 \Omega/\text{m}^2$, 其性能已经超过 ITO, 并表现出很好的柔性。这一工作将推动石墨烯在柔性透明导电薄膜领域的应用, 预示

着石墨烯在透明导电膜领域具有光明的应用前景。

基于石墨烯的复合材料是石墨烯迈向实际应用的另一重要方向。石墨烯具有超薄的 1 维结构、优异的电学性能、力学性能和热学性能, 可作为功能增强相, 提高复合材料的电学、力学和热学等特性, 使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的应用要求。化学剥离法制备的石墨烯是目前复合材料应用中使用最多的材料, 其表面丰富的含氧官能团对于解决石墨烯在基体中的分散以及改善石墨烯与基体的界面发挥了重要作用^[59], 复合材料的制备方法主要包括液相混合、熔融共混和原位聚合^[58]。大量研究发现, 少量石墨烯的添加便能极大改善基体的性能, 如弹性模量、拉伸强度、导电性、导热性和热稳定性等^[58]。通过共价功能化、酸处理等来提高石墨烯在基体中的分散性以及通过对复合材料制备方法和过程的改进可进一步提高复合材料的性能。最近, 中国科学院金属研究所采用 CVD 方法制备的 3 维石墨烯网络研制出高导电复合材料, 较基于化学剥离法制备的石墨烯复合材料的电导率提高了 6 个数量级, 并且在拉伸、弯折等应力条件下电阻变化很小, 可作为一种理想的弹性导体^[30]。

优异的导电性、导热性、高强度和超高比表面积使石墨烯在储能领域具有巨大的应用前景。作为一种新型的 2 维材料, 石墨烯是一种理想的双层超级电容器的电极材料, 具有高的比能量和比功率^[60]。化学剥离法制备的石墨烯边缘存在大量活性位和官能团, 可以提高锂离子的储存容量^[61]。此外, 石墨烯的超薄结构可有效缩短锂离子的扩散距离、减小扩散时间, 从而可提高锂离子电池的总体性能^[62]。目前, 将石墨烯与金属、氧化物等传统电极材料复合是石墨烯在超级电容器和锂离子电池方面应用的重要方向^[63-67]。通过复合可解决石墨烯和传统电极材料在单独使用时易于团聚和导电性差等问题, 显著提高电极材料的循环性能和倍率性能。大量研究发现, 石墨烯与传统电极材料之间存在显著的协同效应: 传统电极材料的使用抑制了石墨烯的堆叠和团聚, 增加了石墨烯可利用的活性比表面积; 石墨烯的存在能有效阻止传统电极材料在电化学过程中的团聚和体积变化, 并且可通过形成 3 维导电网络来加速电子和离子的传输, 显著提高储能器件的电化学性能。另外, 利用石墨烯柔韧性的特点可以将其与聚苯胺等聚合物复合来制备柔性储能器件的电极^[68]。石墨烯在光伏应用中可发挥多重作用, 可作为器件的透明导电窗口、光活性材料、电

荷传输通道以及催化剂等^[69]。另外,利用氧化石墨烯表面丰富的含氧官能团,可以直接作为催化材料,或者作为催化剂的成核点制备均匀分散的催化剂颗粒用于燃料电池和催化^[70,71]。

作为单原子厚度的 3 维晶体,石墨烯的电导随表面吸附而改变,并且具有极大的比表面积、低噪音等特点,所以石墨烯在高灵敏度检测方面具有独特的优势,在气体传感器、生物传感器、电化学传感器等传感器领域具有重要的潜在应用^[72,73]。石墨烯的高强度、低密度使其可作为一种超高频纳机电系统用材料,用于质量、电荷、力等的灵敏探测^[74]。此外,还可以利用石墨烯高透光性的特点作为透射电镜观察样品的支撑材料,用于氢、碳等低原子序数的单个原子或分子的观察以及化学反应动力学的研究^[75]。利用石墨烯优异的光电特性用于超快光探测器、超快激光、光频转换器、太赫兹器件等也是石墨烯重要的应用方向^[69]。

4 其他 2 维原子晶体材料

探寻石墨烯之外的 2 维原子晶体材料对丰富人们对 2 维晶体材料物理、化学性质的认识和拓展材料的应用具有非常重要的意义。除石墨烯外,石墨炔、石墨炔、氟化石墨烯、BN、MoS₂、WS₂、NeSe₂ 及 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 等 2 维原子晶体材料也相继被制备出来^[56,57,76-78]。由于不同的成分和结构,这些 2 维原子晶体材料有望展现出与石墨烯完全不同的物理、化学性质,为新的物理现象的发现提供了广阔的空间。但该领域的研究才刚刚起步,无论材料的制备、物理、物性的理论和实验研究以及应用等方面都亟待突破。

把石墨烯看成大分子,通过化学反应来制备新材料以改变石墨烯的性能、扩展其应用是最近出现的一个新的研究方向,也是石墨烯化学的重要研究内容。通过在石墨烯的每个碳原子上增加一个氢原子,可制备出具有绝缘特性的石墨炔^[56];通过将石墨烯与氟原子反应,可制备出稳定、耐高温的氟化石墨烯^[57]。石墨炔是由 1,3-二炔键将苯环共轭连接形成的具有 2 维平面网络结构的全碳分子,具有丰富的碳化学键、大的共轭体系、优良的化学稳定性和半导体性能。2010 年,中国科学院化学研究所李玉良等在石墨炔的合成方面取得重要突破,首次合成出这种非天然的新的碳同素异形体,为大面积石墨炔薄膜在纳电子领域的应用开辟了一条新路^[77]。

六方氮化硼(h-BN)是由氮原子和硼原子构成的晶体,具有类似于石墨的层状结构,常被称作白色

石墨。利用胶带剥离方法可以获得与石墨烯具有相同晶格结构的单层 BN^[76]。通过对 BN 纳米带施加横向电场可有效降低其带隙^[79];通过在 BN 纳米带边缘产生悬键态是另一提高其导电性的有效途径;通过化学掺杂也可显著降低其带隙而增强导电性。调整带隙后,单层 BN 由绝缘体变成性能良好的电子材料,并具有高稳定性。因为 BN 化学活性不强,并且具有与石墨烯类似的晶格,因此相对于常用的硅基体,BN 作为测量石墨烯电学性能的基体,能够表现出极佳的绝缘和低掺杂效果,是制造高性能石墨烯器件的优良材料^[37]。此外,通过引入缺陷态、吸附物等均可在单层 BN 中产生局部磁矩^[80]。

除 2 维碳材料和 BN 之外,MoS₂、WS₂、NeSe₂ 及 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 等 2 维原子晶体材料也表现出一系列不同于其相应的 3 维材料的有趣物理性质。如,单层 NeSe₂ 的电子浓度比 3 维 NeSe₂ 平均每层的载流子浓度小两个数量级,具有半金属特性,而 3 维 NeSe₂ 具有金属特性^[75];单层 MoS₂ 具有 1.8 eV 的本征带隙,以氧化铬为栅极的器件在室温下展现出 1×10^8 的开关比和超低待机功耗,也可用来制作带间隧道场效应晶体管 and 用于光电子等需要超薄透明半导体的领域^[81]。

5 “十二五”我国 2 维原子晶体材料研究应关注的重点

综上所述,2 维原子晶体材料是目前材料科学和凝聚态物理领域发展最为迅速、新成果、新发现层出不穷的研究前沿。2 维原子晶体材料的发现给我们带来新的机会和挑战。虽然石墨烯研究已经获得了诺贝尔物理学奖,但石墨烯等 2 维原子晶体材料的研究仍处于初始阶段,无论在材料的制备、新奇物理特性和应用方面仍有很大的研究空间和突破的可能。因此,我国应抓住机遇,大力加强石墨烯等 2 维原子晶体材料的研究,在今后的研究中更加重视原始创新,更加重视基础、前沿和人才,结合我国现有的研究基础、优势和国家重大战略需求,集中力量进行攻关,解决 2 维原子晶体材料基础和应用研究中的关键科学问题,挖掘其更深层次的科学内涵,推动相关领域和战略新兴产业的发展,提高我国在 2 维原子晶体材料领域的国际竞争力,更好地为国家经济建设和社会发展服务。

通过充分讨论,大家一致认为,我国今后一段时期内,在系统开展石墨烯研究的同时要加强新型 2 维原子晶体材料的探索,重点解决高质量材料的控

制制备、材料本征物理、化学性质的揭示以及充分利用2维原子晶体材料独特性的应用开发等问题。在新型2维原子晶体材料的探索方面,要以发现新奇物性和拓展材料的应用为牵引,注重与理论研究相结合,以石墨烯的发现为参考,选择有可能具有奇特性能的研究体系。材料的控制制备对于材料研究至关重要,材料性能和应用方面的突破往往来自于材料制备的突破。高质量材料是新物理和新物性的载体,是决定材料未来的关键之一。因此,在2维原子晶体材料的制备方面,要进一步加大研究力度,发挥我国在该领域的优势与特色,针对不同应用开展具有特定结构的2维原子晶体材料的控制制备和宏量制备,兼顾“自上而下”和“自下而上”两种制备途径,重视发展新的制备方法和表征手段,加强对材料生长机制的研究和认识。在材料的物理性质研究方面,要结合理论研究以及我国在材料制备方面的优势加强实验研究,重点关注新物理、新物性的发现和阐释。材料的应用是材料研究的驱动力和最终目的。石墨烯等2维原子晶体材料独特的结构和优异的物理、化学性质使其在众多领域具有广阔的应用前景。但2维原子晶体材料不是万能的,因此应用研究不能泛泛开展,尤其不能为了应用而应用,而应充分发挥2维原子晶体材料本身的独特性质,结合国家重大战略需求,凝练和凝聚可能取得突破的应用方向集中进行攻关,另外要加强对应用中2维原子晶体材料的作用机制等共性问题的基础研究。此外,在2维原子晶体材料的研究中,要充分借鉴碳纳米管等其他维度纳米材料的研究成果,吸取其发展过程中的经验教训,以进一步推进2维原子晶体材料的基础研究和实用化进程。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, 306(5696): 666—669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene. *Nature Mater*, 2007, 6(3): 183—191.
- [3] Geim A K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009, 324(5934): 1530—1534.
- [4] 任文才,成会明. 石墨烯:完美的二维晶体——2010年诺贝尔物理学奖评述. *科学发展报告*, 2011, 72—77.
- [5] Berger C, Song Z M, Li T B et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2d Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *J Phys Chem B*, 2004, 108(52): 19912—19916.
- [6] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K et al. Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nature Mater*, 2009, 8(3): 203—207.
- [7] Sprinkle M, Ruan M, Hu Y et al. Scalable Templated Growth of Graphene Nanoribbons on SiC. *Nature Nanotechnol*, 2010, 5(10): 727—731.
- [8] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B et al. Graphene-Based Composite Materials. *Nature*, 2006, 442(7100): 282—286.
- [9] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D et al. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558—1565.
- [10] Park S, Ruoff R S. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nature Nanotechnol*, 2009, 4(4): 217—224.
- [11] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W et al. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 228—240.
- [12] Kim K S, Zhao Y, Jang H et al. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, 2009, 457(7230): 706—710.
- [13] Li X S, Cai W W, An J H et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 2009, 324(5932): 1312—1314.
- [14] Bae S, Kim H, Lee Y et al. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nature Nanotechnol*, 2010, 5(8): 574—578.
- [15] 任文才,高力波,马来鹏等. 石墨烯的化学气相沉积法制备新型炭材料, 2011, 26(1): 71—80.
- [16] Zhi L J, Mullen K. A Bottom-up Approach from Molecular Nanographenes to Unconventional Carbon Materials. *J Mater Chem*, 2008, 18(13): 1472—1484.
- [17] Yang X Y, Dou X, Rouhanipour A et al. Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(13): 4216.
- [18] Cai J M, Ruffieux P, Jaafar R et al. Atomically Precise Bottom-up Fabrication of Graphene Nanoribbons. *Nature*, 2010, 466(7305): 470—473.
- [19] Segal M. Selling Graphene by the Ton. *Nature Nanotechnol*, 2009, 4(10): 611—613.
- [20] Pei S F, Zhao J P, Du J H et al. Direct Reduction of Graphene Oxide Films into Highly Conductive and Flexible Graphene Films by Hydrohalic Acids. *Carbon*, 2010, 48(15): 4466—4474.
- [21] Wu Z S, Ren W C, Gao L B et al. Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 411—417.
- [22] Li X L, Zhang G Y, Bai X D et al. Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3(9): 538—542.
- [23] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M et al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3(9): 563—568.
- [24] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and Grain Boundaries in Single-Layer Graphene Atomic Patchwork Quilts. *Nature*, 2011, 469(7330): 389—392.
- [25] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J et al. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper. *Nature*, 2007, 448(7152): 457—460.
- [26] Eda G, Chhowalla M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv Mater*, 2010, 22(22): 2392—2415.
- [27] Zhao J P, Ren W C, Pei S F et al. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5245—5252.
- [28] Xu Y X, Sheng K X, Li C et al. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324—4330.
- [29] Lee S H, Kim H W, Hwang J O et al. Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide Platelets into Mechanically Flexible Macroporous Carbon Films. *Angew Chem*, 2010, 49(52): 10084—10088.

- [30] Chen Z P, Ren W C, Gao L B et al. Three-Dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapour Deposition. *Nature Mater*, 2011, 10(6): 424—428.
- [31] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, 2005, 438(7065): 197—200.
- [32] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L et al. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*, 2005, 438(7065): 201—204.
- [33] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y et al. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 2007, 315 (5817): 1379.
- [34] Ghahari F, Zhao Y, Cadden-Zimansky P et al. Measurement of the $\nu=1/3$ Fractional Quantum Hall Energy Gap in Suspended Graphene. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(4): 046801.
- [35] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. Chiral Tunneling and the Klein Paradox in Graphene. *Nature Phys*, 2006, 2(9): 620—625.
- [36] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun*, 2008, 146(9—10): 351—355.
- [37] Dean C R, Young A F, Meric I et al. Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics. *Nature Nanotechnol*, 2010, 5(10): 722—726.
- [38] Abanin D A, Morozov S V, Ponomarenko L A et al. Giant Nonlocality near the Dirac Point in Graphene. *Science*, 2011, 332(6027): 328—330.
- [39] Zhang Y B, Tang T T, Girit C et al. Direct Observation of a Widely Tunable Bandgap in Bilayer Graphene. *Nature*, 2009, 459(7248): 820—823.
- [40] Levy N, Burke S A, Meaker K et al. Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles. *Science*, 2010, 329(5991): 544—547.
- [41] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 2008, 320(5881): 1308—1308.
- [42] Wang F, Zhang Y B, Tian C S et al. Gate-Variable Optical Transitions in Graphene. *Science*, 2008, 320 (5873): 206—209.
- [43] Lee C, Wei X D, Kysar J W et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 2008, 321(5887): 385—388.
- [44] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett*, 2008, 8 (3): 902—907.
- [45] Ghosh S, Bao W Z, Nika D L et al. Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-Layer Graphene. *Nature Mater*, 2010, 9(7): 555—558.
- [46] Schedin F, Geim A K, Morozov S V et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nature Mater*, 2007, 6(9): 652—655.
- [47] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-Metallic Graphene Nanoribbons. *Nature*, 2006, 444(7117): 347—349.
- [48] Lin Y M, Jenkins K A, Valdes-Garcia A et al. Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 422—426.
- [49] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A et al. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science*, 2010, 327(5966): 662.
- [50] Lin Y M, Valdes-Garcia A, Han S J et al. Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit. *Science*, 2011, 332 (6035): 1294—1297.
- [51] Liao L, Lin Y C, Bao M Q et al. High-Speed Graphene Transistors with a Self-Aligned Nanowire Gate. *Nature*, 2010, 467(7313): 305—308.
- [52] Levendorf M P, Ruiz-Vargas C S, Garg S et al. Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4479—4483.
- [53] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E et al. A Graphene-Based Broadband Optical Modulator. *Nature*, 2011, 474(7349): 64—67.
- [54] Li X L, Wang X R, Zhang L et al. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, 2008, 319(5867): 1229—1232.
- [55] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V et al. Substrate-Induced Bandgap Opening in Epitaxial Graphene. *Nature Mater*, 2007, 6(11): 916—916.
- [56] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation; Evidence for Graphane. *Science*, 2009, 323(5914): 610—613.
- [57] Nair R R, Ren W C, Jalil R et al. Fluorographene; A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, 2010, 6(24): 2877—2884.
- [58] Zhu Y W, Murali S, Cai W W et al. Graphene and Graphene Oxide; Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater*, 2010, 22(46): 5226—5226.
- [59] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3(6): 327—331.
- [60] Stoller M D, Park S J, Zhu Y et al. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett*, 2008, 8(10): 3498—3502.
- [61] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S et al. Graphene; The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angew Chem*, 2009, 48(42): 7752—7777.
- [62] Uthaisar C, Barone V. Edge Effects on the Characteristics of Li Diffusion in Graphene. *Nano Lett*, 2010, 10(8): 2838—2842.
- [63] Yoo E, Kim J, Hosono E et al. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett*, 2008, 8(8): 2277—2282.
- [64] Paek S M, Yoo E, Honma I. Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO_2 /Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 72—75.
- [65] Wu Z S, Ren W C, Wen L et al. Graphene Anchored with Co_3O_4 Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3187—3194.
- [66] Wu Z S, Wang D W, Ren W C et al. Anchoring Hydrated RuO_2 on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(20): 3595—3602.
- [67] Wu Z S, Ren W C, Wang D W et al. High-Energy MnO_2 Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835—5842.
- [68] Wang D W, Li F, Zhao J P et al. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper Via in Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1745—1752.
- [69] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T et al. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611—622.
- [70] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P et al. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (23): 8262—8270.
- [71] Dreyer D R, Jia H P, Bielawski C W. Graphene Oxide; A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angew Chem*, 2010, 49(38): 6813—6816.

- [72] Zhou M, Zhai Y M, Dong S J. Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Anal Chem*, 2009, 81(14): 5603—5613.
- [73] Cohen-Karni T, Qing Q, Li Q et al. Graphene and Nanowire Transistors for Cellular Interfaces and Electrical Recording. *Nano Lett*, 2010, 10(3): 1098—1102.
- [74] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge SS et al. Electro-mechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science*, 2007, 315(5811): 490—493.
- [75] Meyer J C, Girit C O, Crommie M F et al. Imaging and Dynamics of Light Atoms and Molecules on Graphene. *Nature*, 2008, 454(7202): 319—322.
- [76] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F et al. Two-Dimensional Atomic Crystals. *P Natl Acad Sci USA*, 2005, 102(30): 10451—10453.
- [77] Li G X, Li Y L, Liu H B et al. Architecture of Graphdiyne Nanoscale Films. *Chem Commun*, 2010, 46(19): 3256—3258.
- [78] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 2011, 331(6017): 568—571.
- [79] Zhang Z H, Guo W L. Energy-Gap Modulation of BN Ribbons by Transverse Electric Fields: First-Principles Calculations. *Phys Rev B*, 2008, 77(7): 075403.
- [80] Liu R F, Cheng C. Ab Initio Studies of Possible Magnetism in a Bn Sheet by Nonmagnetic Impurities and Vacancies. *Phys Rev B*, 2007, 76(1): 014405.
- [81] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J et al. Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nature Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147—150.

STATUS AND PROSPECTS: TWO-DIMENSIONAL ATOMIC CRYSTAL MATERIALS

Ren Wencai¹ Cheng Huiming¹ Liu Zhongfan² Xu Ningsheng³ Chen Kexin⁴ Miao Hongyan⁴

¹ Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;

² College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871;

³ State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275;

⁴ Engineering and Material Science Department, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085

Abstract Two-dimensional (2D) atomic crystal materials such as graphene possess a wealth of new physics, many fascinating physical and chemical properties and a wide range of potential applications, and have attracted increasing interest in various fields including materials science, condensed-matter physics and chemistry. This paper briefly introduced the synthesis, properties and possible applications of graphene as well as the recent progress of other 2D atomic crystal materials, and analyzed and discussed the future trends in 2D atomic crystal materials research and applications.

Key words graphene, two-dimensional atomic crystals, synthesis, properties, applications

· 资料 · 信息 ·

中国完成科学基金资助与管理绩效国际评估

在国家自然科学基金委员会成立 25 周年之际,中国迄今为止规模最大的综合性科技绩效评估——科学基金资助与管理绩效国际评估顺利完成。

来自 6 个国家的 13 位资深科学家组成了此次国际评估的专家委员会。美国科学理事会原主席杰尔教授担任专家委员会主席,全国人大常委会副委员长韩启德院士和德国科学基金会原主席温奈克教授担任副主席。

对中国自然科学基金实施的资助与管理绩效进行高质量、高效益、综合性、系统性评估,在中国基金资助管理中尚属首次。

本次评估恪守独立性原则,采取“国内准备、国际评估”的组织模式。国家科技评估中心作为独立评估机构负责整个评估活动的设计和开展,在国家自然科

学基金委员会的配合下独立准备评估所需证据材料。

国际评估专家委员会以国内准备的证据材料为基础,结合调研和国际比较,独立得出评估结论。国家自然科学基金委员会作为被评估方,按照评估要求提供真实充分的相关信息,对评估过程和评估结论不加干预。

这次评估通过各种方式全方位收集证据材料。共发放调研问卷 7.8 万余份,回收 2 万 multiple;组织系列座谈会和面访 55 场,座谈面访 294 人;开展了大规模的文献计量分析。

评估由国家自然科学基金委员会和国家财政部联合委托进行,2010 年初启动,历时约 1 年半。

(新闻中心 供稿)