2019年国家自然科学奖项目提名公示内容

1. 项目名称：石墨烯的可控生长及其性能调控
2. 推荐单位：北京市

三、项目简介：

随着半导体工艺的飞速发展和硅集成电路的器件尺寸日益逼近其物理极限，传统的微电子技术面临着前所未有的挑战。石墨烯因其独特的性能有望成为继任者，推动信息通讯、航空航天、国防科技及新兴产业的持续发展。围绕石墨烯的可控制备和性能调控这一挑战性难题，该项目开展了深入系统研究，开辟了化学气相沉积法(CVD)合成石墨烯的液态金属催化体系，首次获得了n-型氮掺杂石墨烯材料，提出了绝缘衬底上直接生长石墨烯的新策略，发明了石墨烯电子器件制备的新技术，取得的重要科学发现包括：

1）突破传统固态金属催化剂生长石墨烯的研究思路，开辟了基于液态金属催化剂生长高质量石墨烯的新方向，首次利用液态铜表面的各向同性和无晶界消除了固态金属催化剂表面的不均匀性和晶界对石墨烯成核/生长的影响，获得了高质量的石墨烯单晶，促进了大规模、高质量石墨烯制备技术的发展。C. G. Aleixandre 教授认为“利用液态铜控制石墨烯的成核过程是十分有效的（particularly effective）”，P. Lambin教授称赞用熔化的铜代替固体多晶铜化学气相沉积生长石墨烯是最近一个非常显著(very remarkable)的进展。

2）实验上率先制备了氮掺杂的石墨烯样品，首次发明了高浓度氮掺杂的石墨烯单晶的低温生长技术，实现了石墨烯电学性能的有效调控，获得了空气中稳定的n-型氮掺杂石墨烯单晶材料。美国国家科学院院士M. S. Dresselhaus教授称赞这是氮掺杂石墨烯的第一个实验工作 (The first experimental work)，并认为: “获得一个可控的带隙，对于石墨烯将来在半导体电子器件中可能的应用来说，意义是非常深远的 (very meaningful)”。

3）发展了与硅电子学的加工工艺相兼容的石墨烯生长技术，提出了接近平衡状态条件下在绝缘衬底上无金属催化生长高质量石墨烯的新策略，既避免了使用金属催化剂又无需复杂的转移，简化了器件的制备过程。该系列成果被德国IFW Dresden 研究所的M. H. Rümmeli教授确定为在无催化石墨烯生长方面做了系列开拓性工作（a variety of pioneering works）。

4）发明了石墨烯的图案化生长和金属电极有效修饰的新技术，率先将石墨烯应用于有机场效应晶体管（OFET）器件中，为高性能、低成本OFET的制备提供了有效途径。M. Burghard教授评价为“用图案化的石墨烯作为底接触源漏电极实现了并五苯导电沟道的空穴有效注入，是从实验上迈向石墨烯和共轭有机分子集成的第一步(first steps)”。

八篇代表性论文包括J. Am. Chem. Soc.3篇、Proc. Natl. Acad. Sci.1篇、Adv. Mater.3篇和 Nano Lett. 1篇，被他人引用2620次，单篇研究论文最高SCI他引1617次，有3篇代表性论文入选ESI高被引论文。研究成果多次被Materials Views (中国)、Chemitry World、Scienceness、NPG Asia Materials等学术网站或期刊作为亮点报道。该项目获得2017年度北京市科学技术奖一等奖。

四、客观评价：

该项目的研究成果得到了国内外同行的广泛关注， 8篇代表性论文被他人引用2620次，单篇研究论文最高SCI他引1617次。研究成果被客观评价如下：

**1. 对重要科学发现1的评价（代表性论文2: Proc. Natl. Acad. Sci., 2012, 109, 7992；液态铜催化生长石墨烯）**

瑞典皇家工程院院士、查尔姆斯理工大学刘建影教授 (Carbon, 2013, 61, 342；代表性引文4)认为“最近在石墨烯合成上的突破 (breakthrough) 表明可以通过调控铜的表面而获得均匀、大尺寸的单晶六角石墨烯。”

德国马普弗里茨哈伯研究所的M. G. Willinger教授 (ACS Nano, 2015, 9, 1506；代表性引文5)指出该项目组是首次在液态铜上生长了石墨烯(Growth of graphene on liquid copper was first demonstrated by Geng et al.).

比利时那慕尔大学P. Lambin教授在论文(New J. Phys., 2013, 15, 035024；其他引文1)中大段（含图）、多次引用该项目的结果，并给予高度评价，认为：“在铜表面上CVD 法生长石墨烯，最近一个非常不同寻常(very remarkable)的进展是用熔化的铜代替固体多晶铜。

美国科学促进协会院士、宾夕法尼亚州立大学M. Terrones教授针对该结果撰写了2页的评述性文章（“Controlling the shapes and assemblages of graphene”，Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2012，109, 7951；其他引文2），并高度评价该结果使石墨烯片的生长和组装方面向前推进了一步（The paper constitutes a step forward in the growth and assembly of graphene platelets）。

Nanotech Insights (2012, 3, 2；其他引文3) 季刊把该结果列为石墨烯的CVD法制备中的一个显著和创新性的成果（notable achievement, an innovative CVD approach, Nanotech insights)。

上海科技大学校长江绵恒研究员和谢晓明研究员 (Carbon, 2013, 53, 321；其他引文4)高度评价了该研究结果：“最近，耿等报道了在液体铜表面上的石墨烯的均匀合成，和固体铜表面上的石墨烯生长相比，石墨烯在液态铜表面上展现了独特的生长特性（unique growth characteristics）。”

西班牙马德里材料科学研究所的C. G. Aleixandre 教授 (Chem. Vapor Deposition, 2013, 19, 297；其他引文5)确认利用液态铜控制石墨烯APCVD 生长的成核过程是十分有效的（particularly effective）。

**2. 对重要科学发现2的评价（代表性论文1：Nano Lett., 2009, 9, 1752；石墨烯的氮掺杂）**

国际分子电子学著名专家、美国科学促进会院士J. M. Tour 教授在Nature (2010, 468, 549；代表性引文1)中四次引用了该项目的氮掺杂论文，并指出“本征氮掺杂石墨烯的制备比原生态石墨烯的制备更具有挑战性”。

法国斯特拉斯堡大学的I. Janowska 教授 (Appl. Catal. A, 2009, 371, 22；代表性引文2)评价为：“魏等的实验表明用氮原子对石墨烯进行掺杂能够显著地(drastically) 调控石墨烯的电性能，从而为该领域的新发展铺平了道路(paving the way for new developments)”。

美国国家科学院院士、美国麻省理工学院的M. S. Dresselhaus教授(Rep. Prog. Phys., 2012, 75, 062501；代表性引文3)称赞该项目的氮掺杂石墨烯(NG)是第一个实验工作 (The first experimental work)，并认为: “获得一个可控的带隙，对于石墨烯将来在半导体电子器件中可能的应用来说，意义是非常深远的 (very meaningful)”。

德国科学院院士、欧洲科学院院士、德国马普高分子研究所的K. Müllen教授认为“这种CVD生长技术能够直接将可控浓度的杂原子掺入石墨烯晶格中，提供了一种工业兼容途径（an industrially compatible route）实现这一可控过程”（ACS Nano 2015, 9, 1360）。

**3. 对重要科学发现3的评价（代表性论文3: J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 17548；绝缘衬底上生长石墨烯）**

德国IFW Dresden 研究所的M. H. Rümmeli教授(ACS Nano 2017, 11, 1946；代表性引文6)认为“在SiO2/Si上大石墨烯晶粒形成方面，刘云圻课题组完成了系列开创性工作(The team from Yunqi Liu completed a variety of pioneering works showing large graphene grain formation on Si/SiOx.)”。

JACS副主编、德国马普高分子研究所的 K. Müellen教授（Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 7640；代表性引文7）认为“该项目组在绝缘衬底上生长石墨烯的工作既避免了使用金属催化剂又无需复杂的转移，简化了器件的制备过程(thus facilitating the device fabrication)”。

北京大学刘忠范院士在论文（J. Am. Chem. Soc., 2014,136, 6574；其他引文7)中对该项目的工作给予高度评价，认为“石墨烯在氧化镁、二氧化硅、氮化硅等绝缘衬底上的无催化CVD 生长已经被实现，为无需转移过程的石墨烯器件的直接构筑提供了巨大的机遇（great opportunities）。”

**4. 对重要科学发现4的评价（代表性论文4: Adv. Mater., 2008, 20, 3289；石墨烯修饰金属电极表面）**

德国斯图加特普朗克固态研究所M. Burghard教授(Adv. Mater. 2009, 21, 2586；代表性引文8)评价为“用图案化的石墨烯作为底接触源漏电极实现了并五苯导电沟道的空穴有效注入，这是从实验上迈向石墨烯和共轭有机分子集成的第一步(first steps)”。

新加坡国家科学院院士Andrew T. S. Wee教授(ACS Nano, 2009, 3, 3431；其他引文8)认为“刘课题组通过石墨烯电极的图案化实现了高性能 (high-performance)底接触的有机场效应晶体管。”

美国加州大学洛杉矶分校的谢亚宏教授（ACS Nano, 2010, 4, 3927；其他引文9）指出“石墨烯电极应用于有机场效应晶体管是一个有趣的研究领域”。

中国科学技术大学俞书宏教授(Adv. Mater., 2010, 22, 392)认为模板CVD法制备石墨烯的工作“为未来的工业应用开辟一条规模化可控制备的可行途径（a feasible avenue）”。

五、代表性论文专著目录：

| **序号** | **论文专著****名称/刊名****/作者** | **年卷页码** | **发表时间** | **通讯作者** | **第一作者** | **国内作者** | **SCI****他引次数** | **他引总次数** | **论文署名单位是否包含国外单位** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Synthesis of *n*-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties/Nano Lett./Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang, and Gui Yu | 2009, 9(5), 1752-1758 | 2009-05-13 | Yuqi Liu | Dacheng Wei | 魏大程，刘云圻，王钰，张洪亮，黄丽平，于贵  | 1617 | 1617 | 否 |
| 2 | Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface/ Proc. Natl. Acad. Sci./Dechao Geng, Bin Wu, Yunlong Guo, Liping Huang, Yunzhou Xue, Jianyi Chen, Gui Yu, Lang Jiang, Wenping Hu, Yunqi Liu | 2012, 109(21), 7992–7996. | 2012-05-22 | Yunqi Liu | Dechao Geng and Bin Wu | 耿德超，武斌，郭云龙，黄丽平，薛运周，陈建毅，于贵，江浪，胡文平，刘云圻 | 169 | 169 | 否 |
| 3 | Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates/ J. Am. Chem. Soc./Jianyi Chen, Yugeng Wen, Yunlong Guo, Bin Wu, Liping Huang, Yunzhou Xue, Dechao Geng, Dong Wang, Gui Yu, and Yunqi Liu | 2011， 133(44), 17548-17551 | 2011-11-09 | Yunqi Liu | Jianyi Chen | 陈建毅，温雨耕，郭云龙，武斌，黄丽平，薛运周，耿德超，王栋，于贵，刘云圻 | 152 | 152 | 否 |
| 4 | Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors/Adv. Mater./Chong-an Di, Dacheng Wei, Gui Yu, Yunqi Liu, Yunlong Guo, and Daoben Zhu | 2008, 20(17), 3289-3293 | 2008-09-03 | Gui Yu and Yunqi Liu | Chong-an Di | 狄重安，魏大程，于贵，刘云圻，郭云龙，朱道本 | 246 | 246 | 否 |
| 5 | Low temperature growth of highly nitrogen-doped single crystal graphene arrays by chemical vapor deposition/ J. Am. Chem. Soc./Yunzhou Xue, Bin Wu, Lang Jiang, Yunlong Guo, Liping Huang, Jianyi Chen, Jiahui Tan, Dechao Geng, Birong Luo, Wenping Hu, Gui Yu, and Yunqi Liu | 2012, 134(27), 11060–11063 | 2012-06-22 | Yunqi Liu | Yunzhou Xue and Bin Wu | 薛运周，武斌，江浪，郭云龙，黄丽平，陈建毅，谭甲辉，耿德超，罗庇荣，胡文平，于贵，刘云圻 | 167 | 167 | 否 |
| 6 | Scalable synthesis of few-layer graphene ribbons with controlled morphologies by a template method and their applications in nanoelectromechanical switches/J. Am. Chem. Soc./Dacheng Wei, Yunqi Liu, Hongliang Zhang, Liping Huang, Bin Wu, Jianyi Chen, and Gui Yu | 2009, 131(31), 11147-11154 | 2009-08-12 | Yunqi Liu | Dacheng Wei | 魏大程，刘云圻，张洪亮，黄丽平，武斌，陈建毅，于贵 | 123 | 123 | 否 |
| 7 | Equiangular hexagon-shape-controlled synthesis of graphene on copper surface/ Adv. Mater./Bin Wu, Dechao Geng, Yunlong Guo, Liping Huang, Yunzhou Xue, Jian Zheng, Jianyi Chen, Gui Yu, Yunqi Liu, Lang Jiang, Wenping Hu,  | 2011, 23(31), 3522-3525 | 2011-08-16 | Yunqi Liu | Bin Wu and Dechao Geng | 武斌，耿德超，郭云龙，黄丽平，薛运周，郑健，陈建毅，于贵，刘云圻，江浪，胡文平 | 96 | 96 | 否 |
| 8 | Near-equilibrium chemical vapor deposition of high-quality single-crystal graphene directly on various dielectric substrates /Adv. Mater./Jianyi Chen, Yunlong Guo, Lili Jiang, Zhiping Xu, Liping Huang, Yunzhou Xue, Dechao Geng, Bin Wu, Wenping Hu, Gui Yu, and Yunqi Liu | 2014, 26(9), 1348-1353 | 2014-03-01 | Yunqi Liu | Jianyi Chen | 陈建毅，郭云龙，姜丽丽，徐志平，黄丽平，薛运周，耿德超，武斌，胡文平，于贵，刘云圻 | 50 | 50 | 否 |

六、主要完成人情况：

| **排序** | **姓名** | **主要贡献** | **工作单位** | **完成单位** | **职称** | **职务** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 刘云圻 | 项目的负责人，提出总体研究思路，规划研究计划与方案，负责组织具体实施。首次提出了液态铜催化剂生长石墨烯的概念，获得了高质量单晶石墨烯；制备了第一个氮掺杂的石墨烯，实现了对石墨烯电学性能的调控；开拓了在绝缘衬底上直接生长石墨烯的新方法，实现了单晶石墨烯的非金属催化生长和可控制备。主要贡献体现在主要发现点1-4，是代表性论文1-8的通讯作者。 | 中国科学院化学研究所 | 中国科学院化学研究所 | 研究员 | 课题组长 |
| 2 | 于贵 | 项目的主要完成人，采用化学气相沉积方法制备了高质量单晶石墨烯，开发了石墨烯图案化的新技术，实现了金属电极的有效修饰。对主要发现点4做出主要贡献，是代表性论文4的共同通讯作者。 | 中国科学院化学研究所 | 中国科学院化学研究所 | 研究员 | 课题组长 |
| 3 | 武斌 | 项目的主要参加者，利用液态铜为催化剂生长了高质量单晶石墨烯，实现了单晶石墨烯的快速可控生长。对主要发现点1做出重要贡献，是代表性论文2、5和7的共同第一作者。 | 中国科学院化学研究所 | 中国科学院化学研究所 | 研究员 | 无 |
| 4 | 魏大程 | 项目的主要贡献者，制备了第一个氮掺杂的石墨烯样品，实现了石墨烯电学性能的有效调控。对主要发现点2和4做出重要贡献，代表性论文1和6的第一作者。 | 复旦大学 | 中国科学院化学研究所 | 研究员 | 无 |
| 5 | 陈建毅 | 项目的主要参加者，开拓了在绝缘衬底上直接生长石墨烯的新方法，实现了单晶石墨烯的非金属催化生长和可控制备。对主要发现点3做出重要贡献，是代表性论文3和8的第一作者。 | 中国科学院化学研究所 | 中国科学院化学研究所 | 研究员 | 无 |

七、完成人合作关系说明：

第一完成人刘云圻是该项目的负责人，提出整个项目的主要学术思想，规划研究计划与实施方案。对所有主要发现点均做出贡献，是全部8篇代表性论文的通讯作者。

第二完成人于贵在刘云圻领导的课题组中工作，在石墨烯的生长和电学性能研究方面与刘云圻建立了长期的密切合作关系，共同提出了石墨烯图案化的实施方案，对有机场效应晶体管中的源漏电极进行了有效修饰，对主要发现点4做出了重要贡献，是代表性论文4的共同通讯作者。

第三完成人武斌在刘云圻领导下开展了石墨烯的可控生长及其性能研究方面的工作，开发了基于液态金属催化剂生长高质量石墨烯的新技术，实现了石墨烯的成核和生长过程的有效控制，对主要发现点1做出重要贡献，是代表性论文2和7的共同第一作者及代表性论文5的第一作者。

第四完成人魏大程在刘云圻的指导下完成其博士毕业论文，制备了第一个氮掺杂的石墨烯样品，开发了石墨烯纳米带的模板CVD合成技术，开拓了石墨烯在纳米机电器件中的应用，对主要发现点2和4做出重要贡献，是代表性论文1和6的第一作者。

第五完成人陈建毅在刘云圻的指导下完成其博士毕业论文，开展了绝缘衬底上无金属催化制备高质量石墨烯的研究工作，发明了氧辅助法和近平衡化学气相沉积方法生长石墨烯的新技术，对主要发现点3做出重要贡献，是代表性论文3和8的第一作者。

**承诺：**本人作为项目第一完成人，对本项目完成人合作关系及上述内容的真实性负责，特此声明。

**第一完成人签名：**

**完成人合作关系情况汇总表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **合作方式** | **合作者****（项目排名）** | **合作时间** | **合作成果** | **证明****材料** | **备注** |
| 1 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，魏大程/第四完成人  | 2008-2009 | Synthesis of *n*-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties | 代表性论文1 |  |
| 2 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，武斌/第三完成人,陈建毅/第五完成人  | 2011-2012 | Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface | 代表性论文2 |  |
| 3 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人, 武斌/第三完成人，陈建毅/第五完成人，  | 2010-2011 | Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates | 代表性论文3 |  |
| 4 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，魏大程/第四完成人  | 2007-2008 | Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors | 代表性论文4 |  |
| 5 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，武斌/第三完成人，陈建毅/第五完成人  | 2011-2012 | Low temperature growth of highly nitrogen-doped single crystal graphene arrays by chemical vapor deposition | 代表性论文5 |  |
| 6 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，武斌/第三完成人，魏大程/第四完成人，陈建毅/第五完成人  | 2008-2009 | Scalable synthesis of few-layer graphene ribbons with controlled morphologies by a template method and their applications in nanoelectromechanical switches | 代表性论文6 |  |
| 7 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人,武斌/第三完成人，陈建毅/第五完成人  | 2010-2011 | Equiangular hexagon-shape-controlled synthesis of graphene on copper surface  | 代表性论文7 |  |
| 8 | 论文合著 | 刘云圻/第一完成人，于贵/第二完成人，武斌/第三完成人，陈建毅/第五完成人  | 2013-2014 | Near-equilibrium chemical vapor deposition of high-quality single-crystal graphene directly on various dielectric substrates | 代表性论文8 |  |