氧化石墨烯：光电、电子和光子芯片的新机遇

David J. Moss

斯威本科技大学光学科学中心，澳大利亚维多利亚州霍桑市，邮编 3122。

电子邮箱：**dmoss@swin.edu.au**

摘要

作为石墨烯的一种衍生物，氧化石墨烯（GO）最初由化学家开发，旨在模拟石墨烯的一些关键性质，但人们很快认识到，氧化石墨烯本身就是一种独特材料，可用于化学气相沉积材料无法涉足的应用领域。在过去十年中，氧化石墨烯已成为一种新兴前沿材料，其材料制备和性质质量控制方面取得了巨大进展。这些进展又推动了基于氧化石墨烯的光子学、电子学和光电子学概念及器件的快速发展，催生了新的科学成果，并为实现具有卓越性能的诸多技术突破铺平了道路。本文综述了氧化石墨烯独特的基本特性、薄膜制备方法、图案化技术，以及调控其材料性质的机制。尤其是后一种能力，使新型先进的功能性光子、电子和光电器件成为可能。理解这些见解对于设计和调整氧化石墨烯的性质，以满足太阳能采集、储能、医学诊断、图像显示和光通信等尖端应用的需求至关重要。最后，我们将探讨该领域尚待解决的挑战与令人振奋的机遇，并展望重大的技术进步与突破。

关键词：氧化石墨烯、二维材料、集成光学、非线性光学、光子集成电路

引言

从历史上看，碳材料的发展推动了众多技术进步，也伴随着这些技术进步而发展。自 1985[1]，首次发现巴克明斯特富勒烯（所谓的“巴基球”），随后于 1991[2]，发现碳纳米管（CNT）以来，低维碳材料形式便引起了极大关注。在2004[3]，首次通过实验分离出二维（2D）碳单层膜——石墨烯——之后，这一趋势进一步加剧，并扩展到许多其他形式的二维碳基材料，这些材料不仅仅包含简单的碳原子。

氧化石墨烯（GO）是石墨烯最常见的衍生物，由修饰有含氧官能团（OFGs）的层状碳网络构成。GO 的历史可追溯至 1859[4]，，在过去二十年间，其研究取得了显著进展（框 1，图 a），同时人们对石墨烯基材料的整体兴趣也日益高涨。在石墨烯研究的早期，GO 是制备不完美石墨烯的一种常见途径[5]。随后，人们发现 GO 能够分散在溶液中，且堆叠成层状结构时会呈现出有趣的特性，因此 GO 本身也受到了广泛关注。GO 为在类石墨烯碳网络表面连接多种有机官能团提供了灵活的材料平台，由此可获得具有多种独特性质的功能化石墨烯基材料。此外，针对 GO 及其衍生物，人们已开发出简便的溶液法合成工艺，这些工艺有利于碳基材料与器件的大规模制造。此外，GO 及其衍生物可加工成多种形态，例如溶液中的悬浮液、单层纳米片、自支撑纸、薄膜，以及有机或无机纳米复合材料中的填料（框 1，图 b–f）。这些形态各具独特的形貌特征，使其在许多高科技应用中具有很强的适用性。

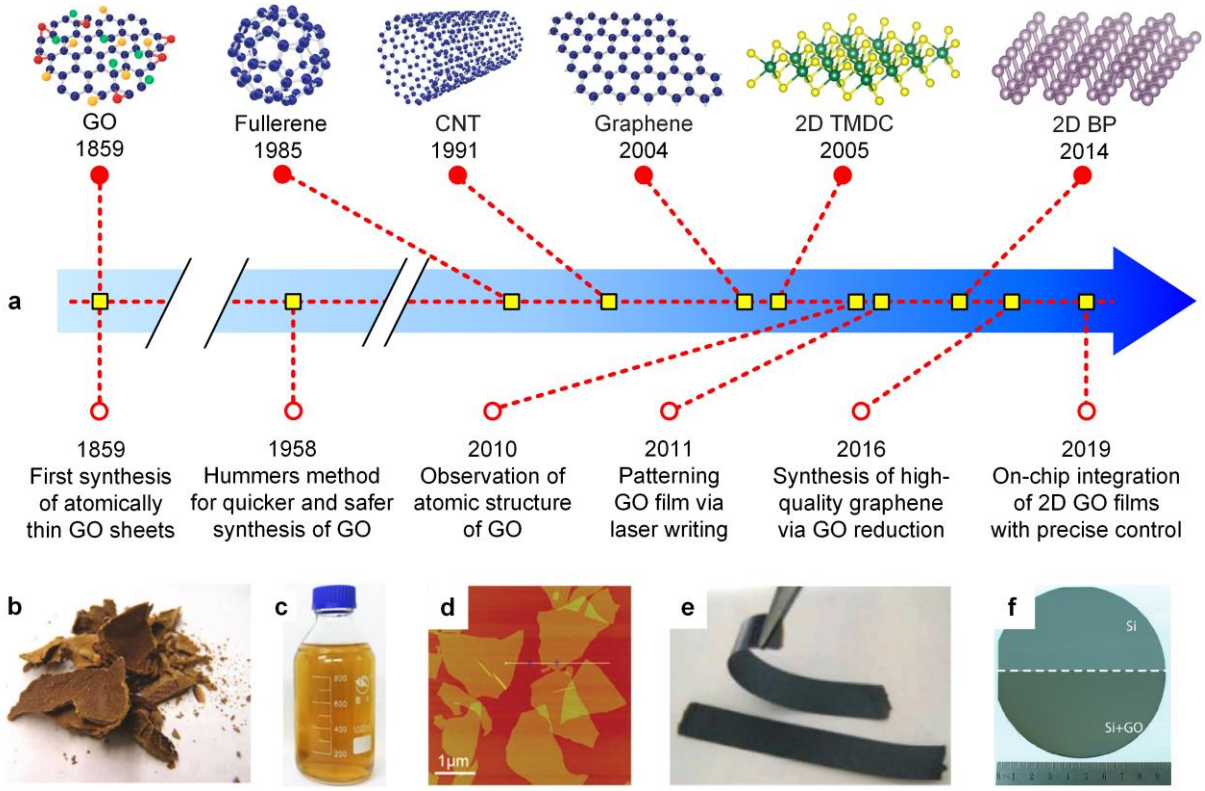
==========

方框 1 | 氧化石墨烯的历史与形貌

已知最早的氧化石墨烯合成由牛津化学家 B. Brodie 完成，时间可追溯至1859[4] –比富勒烯和碳纳米管等现代碳材料于20th 世纪末问世早一个多世纪。此后，2004年之后，石墨烯[3]，过渡金属二硫属化物（TMDCs）[6]，和黑磷（BP）[7] 等二维材料相继兴起（图 a）。Brodie 发明了结晶石墨氧化方法，并通过剥离氧化石墨合成了氧化石墨烯。他的方法制得了许多原子级薄的氧化石墨烯片，这或许是最早合成的二维材料，尽管当时石墨烯本身尚未被发现。1958年，Hummers 等人对氧化石墨烯合成方法作了重要改进，缩短了反应时间，增大了片层尺寸，而且无需使用危险的 ClO_2 气体[8]。如今，Brodie 法和 Hummers 法仍广泛用于氧化石墨烯合成，仅有

少量改动。2004年石墨烯的突破性发现重新激发了人们对氧化石墨烯的兴趣，越来越多的证据表明，氧化石墨烯实际上不仅仅是石墨烯前体，它还具有自身独特的材料性质，在许多应用中甚至优于石墨烯。过去十年间，氧化石墨烯纳米制造和表征技术的发展推动了科学研究和工业应用领域的诸多令人振奋的进展，例如在纳米尺度上观察氧化石墨烯的原子结构[9]，氧化石墨烯薄膜的直接激光图案化[10]，通过氧化石墨烯还原合成高质量石墨烯[11]，以及在芯片上实现二维氧化石墨烯薄膜的集成并进行精确控制[12]。

氧化石墨烯的块体形式是氧化石墨，它是一种棕色亲水化合物，由层状氧化石墨烯片组成（图 b[13]）。与石墨烯不同，氧化石墨烯可溶于水性和极性溶剂，因此能够采用溶液法制备和加工。图 c 展示了剥离氧化石墨烯片的水悬浮液[14]。根据氧化石墨烯片的浓度不同，悬浮液的颜色可从浅黄色变为深棕色。图 d 展示了单层氧化石墨烯片的原子力显微镜（AFM）图像，其厚度约为 1.2 nm[15]。通过采用不同的氧化石墨烯合成方法，可将横向尺寸调节至从数微米到数十微米不等。剥离氧化石墨烯片可作为原材料，用于制备自支撑纸（图 e[16]）、薄膜（图 f[17]）或复合材料[18]，以满足不同的应用需求。



氧化石墨烯在许多支撑日常生活的核心产业中有着广泛用途。在过去十年里，随着光子学、电子学及两者交叉领域——光电子学的发展，氧化石墨烯器件蓬勃兴起，这既得益于氧化石墨烯的材料性质，也得益于纳米制造技术的进步。这些器件支撑了多种技术的发展，例如太阳能采集、储能、医学诊断、图像显示和光通信。在这篇综述中，我们总结了该领域的最新进展。由于氧化石墨烯的电子和光学性质本质上都反映了

对不同频率电磁波的响应，氧化石墨烯在光子学和电子学领域的应用密切相关。尽管此前已有综述探讨氧化石墨烯[5, 19-21]，但在此我们尤其关注其在光子学、电子学和光电子学中的应用，并着重介绍过去十年取得的重大进展与成果。

本综述的结构如下。我们首先从原子结构、光学带隙及其他基本性质等方面比较石墨烯、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯（还原氧化石墨烯）。随后总结氧化石墨烯合成、器件制造及其材料性质改性的方法。接着概述氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的光学、电子和光电性质，并综述相关关键领域的代表性研究。最后，我们讨论当前面临的挑战和未来展望。

化学结构与带隙

在图1中，我们比较了本征石墨烯（PG）、氧化石墨烯和完全还原氧化石墨烯（热还原氧化石墨烯）的原子结构、带隙以及高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）图像。由于热还原氧化石墨烯不含残留的含氧官能团（含氧官能团），因此我们在此对其进行考察，以突出氧化石墨烯与还原氧化石墨烯之间的差异，同时将本征石墨烯与热还原氧化石墨烯进行比较。

作为本征石墨烯的衍生物，氧化石墨烯含有多种含氧官能团，例如羟基、羧基和羰基（图1a），这些基团分布在碳基面上或片层边缘处。与仅由sp^2杂化碳原子构成的本征石墨烯相比，氧化石墨烯中的部分碳原子通过与含氧官能团形成σ键而发生sp^3 杂化，从而形成异质结构。根据不同的合成方法和制备过程，sp^2 和sp^3 杂化的比例存在很大差异，而含氧官能团的还原或掺杂处理也会对其产生影响。总的来说，这些因素使氧化石墨烯的材料性质能够实现高度灵活的调控。

需要注意的是，trGO具有缺陷碳网络，这是GO完全还原并去除所有含氧官能团后形成的，因此其材料性质接近PG。溶液法剥离可高产制备氧化石墨烯单层，为大规模生产类石墨烯材料提供了颇具吸引力的方法。trGO与PG的性质差异主要源于trGO中的缺陷。过去十年间，通过还原GO制备高质量石墨烯取得了显著进展，主要采用湿化学[22] 和微波还原[11]等方法。

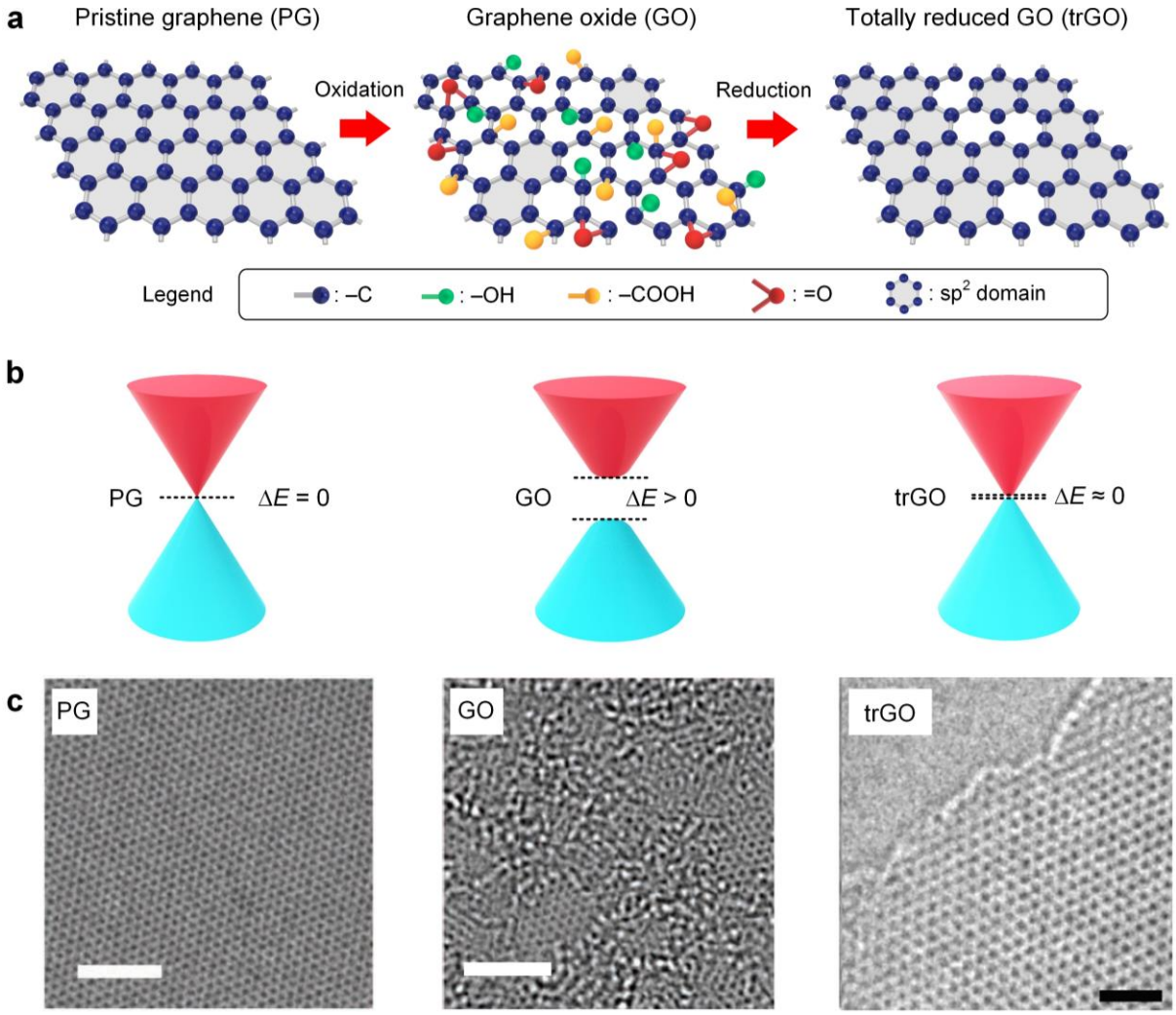


图1. **本征石墨烯（PG）、氧化石墨烯（GO）和完全还原氧化石墨烯（trGO）的比较。a**| 原子结构示意图。**b**| 带隙示意图。 **c**| 高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）图像。左图和中图的比例尺：2 nm。右图的比例尺：1 nm。**c**左图和中图经许可改编自文献 REF.[9], Wiley-VCH；**c**右图经许可改编自文献 REF.[11], 美国科学促进会。

与具有无带隙狄拉克锥的PG不同，GO具有打开的带隙（图1b），这是由sp^2团簇孤立分布在sp^3 C–O基质中所致，其中sp^2团簇的尺寸决定了其带隙。未还原GO的典型带隙为2 eV – 3.5 eV，可通过改变sp^2和sp^3的浓度进行调节。相关现象已通过第一性原理理论[23]结合实验表征[17]进行了建模。GO的还原可增加sp^2键的比例，从而减小带隙。调节GO带隙的能力使其材料性质得以调控，包括折射率、光吸收和电导率；这些性质对于光子学和电子学应用都至关重要。

由于含氧官能团的存在，单层氧化石墨烯薄膜的典型厚度为 ~1 nm，远厚于单层热解石墨（~0.35 nm）。不同于仅含有 sp^2

碳网络且表面高度均匀的图1c，左图，氧化石墨烯具有一种混合碳网络，呈现出高度无序的结构（图1c，中图）。其中包含许多不同区域，包括sp^2 保留蜂窝结构的区域、sp^3 与含氧官能团键合的区域，以及缺陷区域；这些区域共同形成了相对粗糙的表面。通过精确控制微波还原形成热还原氧化石墨烯（图1c，右图），可得到高度有序的结构，几乎与热解石墨相同，反映出含氧官能团被彻底去除，并且还原过程后sp^2 碳晶格几乎得以完美重构。

材料合成与器件制造

氧化石墨烯薄膜合成

通过对石墨进行化学氧化，可大规模制备氧化石墨烯纳米片[24],；含氧官能团的附着会使疏水性石墨烯表面转变为亲水性氧化石墨烯。氧化石墨烯的亲水性使氧化石墨烯片能够溶解于水中，从而可采用图 2 所示的各种溶液法薄膜制备方法。更重要的是，通过各种还原方法[25]调控含氧官能团的含量，可以进一步改变氧化石墨烯固有的材料性质。这些独特特性使氧化石墨烯成为多功能器件的理想材料平台。

目前已有多种薄膜合成方法，可根据其对薄膜厚度的控制程度进行分类。我们首先介绍厚度控制较粗略的溶液滴涂法，例如滴涂法（图 2a）、喷涂法（图 2b）和旋涂法（图 2c）。滴涂法是制备氧化石墨烯薄膜最简单的方法：将氧化石墨烯溶液直接滴在基底上，干燥后即可形成薄膜。薄膜厚度主要取决于氧化石墨烯溶液的浓度和体积，这些参数难以精确控制，因此薄膜均匀性较差。相比之下，使用喷嘴可形成更小的液滴，无论是否进行超声处理（图 2b）均可如此。由此产生的微小液滴可通过控制喷涂时间，显著提高薄膜的均匀性和厚度控制精度。另一种方法是将基底置于旋转圆盘上，采用旋涂法（图 2c），通过改变氧化石墨烯溶液的浓度和旋转速度，也能改善厚度控制和均匀性。然而，由于无法精确控制薄膜厚度，且氧化石墨烯片随机取向导致形成的氧化石墨烯薄膜机械强度较差，这两种方法都无法制得连续单层膜或自支撑薄膜。

通过一氧化碳相比之下，薄膜的均匀性和厚度都能得到更好的控制 v ia

在受控压力下的过滤法（图 2d）。通过改变氧化石墨烯片的体积并控制氧化石墨烯溶液的浓度，可以制备出厚度可控且高度均匀的氧化石墨烯薄膜。由于以这种方式制备的氧化石墨烯薄膜形成于多孔过滤基底上，因此通常需要将其从过滤器上剥离，以便转移到其他基底上。对于较厚的（> 200nm）薄膜，也可以获得自支撑氧化石墨烯薄膜，从而避免基底产生任何不希望的影响，例如在红外应用中[26]。另一方面，过滤法在可制备的薄膜区域尺寸方面受到限制。此外，薄膜干燥所需的时间相对较长，并且会随着薄膜厚度的增加而增加。通过控制刮刀与基底之间的间隙，也可以使用刮刀法（图 2e）实现对氧化石墨烯薄膜厚度和均匀性的高度控制[27]。这种方法能够制备大面积氧化石墨烯薄膜，甚至适用于卷对卷生产方法。然而，无论是过滤法还是刮刀法，都无法将薄膜精度控制到单层级。

近期，人们开发出一种低成本、基于溶液的逐层氧化石墨烯薄膜制备方法[17]。在此方法中（图 2f），先在带负电荷的基底（如二氧化硅或硅）上涂覆一层带正电荷的聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDDA）。随后，在含氧官能团所产生的静电力作用下，带负电荷的氧化石墨烯单层牢固地附着在带正电荷的 PDDA 层上。通过重复 PDDA 和氧化石墨烯沉积过程，无需任何转移过程，即可在任意基底上共形涂覆多层氧化石墨烯/PDDA。该方法能够制备面积和形状任意的氧化石墨烯薄膜。采用此方法的基底包括电介质（硅片、载玻片和盖玻片）、塑料（曲面丙烯酸透镜和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜）、金属（铜和银），甚至由纳米结构构成的基底（铜中的纳米孔和硅纳米柱）[28]。此外，由于层间存在强静电力，沉积的氧化石墨烯薄膜即使经过反复弯折和扭转测试，仍具有出色的机械强度和优异的柔韧性。这种逐层薄膜沉积技术能够制备大面积、薄膜厚度在纳米尺度上得到精确控制的超薄氧化石墨烯薄膜。再加上其能够在各种纳米结构上进行共形涂覆，这为可大规模制造的光子、电子和光电器件带来了显著优势。

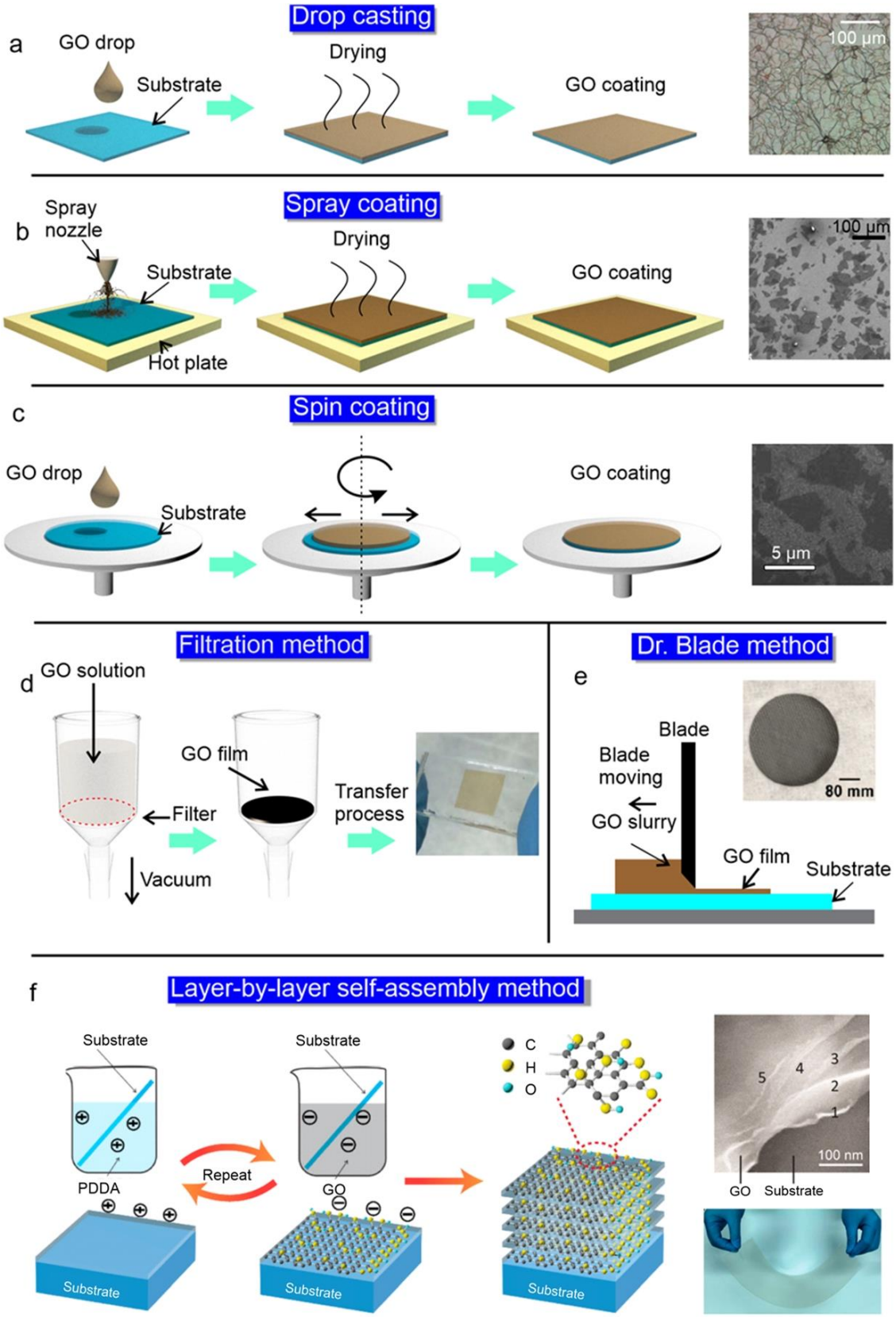


图 2。 **氧化石墨烯薄膜的制备方法。 a|** 滴涂法，插图：滴涂法制备的氧化石墨烯薄膜的透射光学显微术图像。 **b|** 喷涂法，插图：喷涂法制备的氧化石墨烯薄膜的扫描电子显微镜（SEM）图像。 **c|** 旋涂法，插图：在盖玻片上旋涂制备的氧化石墨烯薄膜的 SEM 图像。 **d|** 过滤法，插图：转移到柔性基底上的过滤氧化石墨烯照片。 **e|** 刮刀法，插图：使用刮刀法制备的自支撑氧化石墨烯薄膜照片。

刮刀法。 **f|** 逐层自组装法。 插图：硅基底上 5 层氧化石墨烯薄膜的扫描电子显微镜图像（上），以及涂覆在 A4 尺寸柔性 PET 基底上的氧化石墨烯（下）。图版 **a** 右图经许可改编自参考文献。[29], 美国光学学会出版。图版 **b** 右图经许可改编自参考文献。[30], 英国物理学会出版。图版 **c** 右图经许可改编自参考文献。[31] , ACS Publications。图版 **d**右图经许可改编自参考文献。[32], Springer Nature Limited。图版 **e** 插图经许可改编自参考文献。[27], ACS Publications。图版 **f** 经许可改编自参考文献。[17], ACS Publications。

氧化石墨烯还原

为了将氧化石墨烯转化为类石墨烯材料，需要去除含氧官能团，这可以通过多种还原方法实现。常用的四种还原方法包括热还原、化学还原、微波还原和激光还原[25]。

热还原（图 3a）是最常见的方法，其通过使用热板或烘箱在 200 °C 至 1000 °C 的温度下加热氧化石墨烯薄膜来去除含氧官能团[33]。温度较高时，碳网络会开始受损。为防止碳网络在高温下燃烧，可在氮气（N_2）、氩气（Ar）或真空环境中进行热还原。尽管热还原能够处理大量氧化石墨烯，但无法完全去除含氧官能团，因为氧化石墨烯碳晶格网络中的 C=O 键比 C=C 键更强。使用能够靶向特定键的还原剂在溶液中进行化学还原（图 3b），可以提高还原程度。然而，尽管化学反应几乎可以完全去除含氧官能团[34,35]，，还原后仍需制备还原氧化石墨烯薄膜；由于还原氧化石墨烯片层具有疏水性，这一过程比制备氧化石墨烯薄膜困难得多。

近来，人们开发了用于还原氧化石墨烯的微波法（图 3c），通常包含两个步骤[11]。首先，采用热还原对氧化石墨烯薄膜进行温和的预还原，以提高其电导率。随后，在微波炉中将预还原的氧化石墨烯薄膜彻底还原。事实证明，该方法能有效去除含氧官能团并恢复碳网络，还可制得质量接近热解石墨的高品质还原氧化石墨烯。不过，该方法最适用于自支撑氧化石墨烯薄膜，因为基底的电学性质会显著影响还原过程。因此，该方法不适用于半导体或金属基底上的应用。

最后，激光光还原（图 3d）目前被认为是制备还原氧化石墨烯最有效、最灵活的方法之一[32,36]，，该方法可使氧化石墨烯薄膜原位转化为还原氧化石墨烯薄膜。此方法可用于实现薄膜图案化，从而为制造功能器件提供了一种实用方法[37,38 39-41]。此外，激光处理可以同时还原和掺杂氧化石墨烯[42]，，且无需使用苛刻或有毒的化学品，也不需要高温。

在激光还原过程中，含氧官能团被去除，并形成sp^2 石墨烯畴。为获得高质量的还原氧化石墨烯，需要彻底去除含氧官能团，同时避免破坏sp^2 畴。根据所用激光的光子能量，激光光还原可分为光化学还原和光热还原[43,44]。研究表明，光化学还原的光子能量阈值为3.2 eV（即λ =390 nm），而光子能量为< 3.2 eV（即λ > 390 nm）通常会产生光热还原[43]。

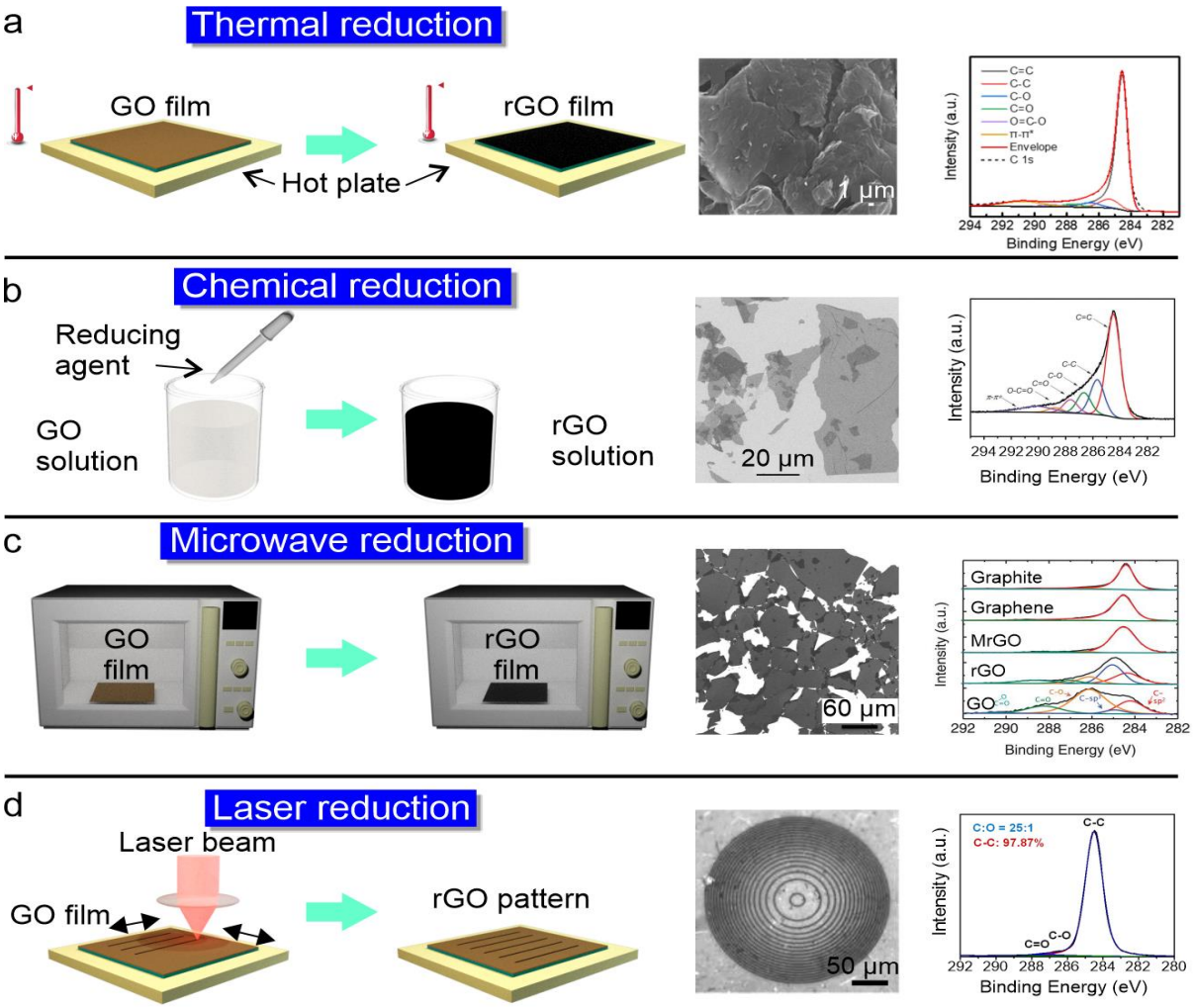


图 3。**氧化石墨烯还原方法。 a|** 热还原法，插图：热还原氧化石墨烯薄膜的扫描电子显微镜图像及其 X射线光电子能谱（XPS）谱。**b|** 化学还原法，插图：盖玻片上化学还原氧化石墨烯薄膜的扫描电子显微镜图像及其XPS谱。**c|** 微波还原法，插图：微波还原氧化石墨烯薄膜的扫描电子显微镜图像及其XPS谱。**d|** 激光还原法，插图：激光还原氧化石墨烯薄膜的光学显微镜图像及其XPS谱。**a** 面板右侧经授权改编自参考文献[33], MDPI。**b** 面板右侧经授权改编自参考文献[34]，RSC Publishing和参考文献[35], MDPI。**c** 面板右侧经授权改编自参考文献[11],美国科学促进会。**d** 面板右侧经授权改编自参考文献[36], OSA出版。

在光热过程中，光被整个氧化石墨烯结构吸收，使氧化石墨烯分子升温，温度随功率线性升高。还原过程可分为几个阶段

，根据各阶段对应的温度范围进行划分[45]。首先，氧化石墨烯层中的水会蒸发，随后在 200 °C 时去除含氧官能团，其中最先去除的是羧基，因为其键能最低。接着，在约 600 °C 时去除 C-OH 基团，最后在 800 °C 时去除醚基。石墨烯的 sp^2 C=C 网络本身在接近 1000 °C 时开始断裂。进一步升高温度会导致石墨烯芳香网络完全燃烧。由于 sp^3 C-C 键的键能低于任何 C-O 键，断裂这些键会在石墨烯网络中引入缺陷。因此，光热还原对 C=O 物种的还原能力有限；若仅使用这种方法而不损害石墨烯网络，要实现近乎完全还原颇具挑战。

相比之下，光化学还原可通过非共振斯塔克效应[46]有效去除含氧官能团，并恢复石墨烯中的芳香结构域。传统光化学还原方法使用光催化剂[47] 或短波长光源，各有利弊。不使用光催化剂的激光还原具有优势，因为催化剂可能会影响激光还原氧化石墨烯的整体性质。另一方面，不使用催化剂就需要采用短波长激光，例如准分子激光器（λ = 248 nm）[48] ，甚至更短波长的极紫外光源（λ = 46.9 nm）[49], ；此时，光在氧化石墨烯薄膜中的穿透深度通常只有几十纳米。这使得加工非常厚的薄膜颇具挑战性。

相比之下，较长波长（可见光和近红外）的飞秒激光已被用于还原氧化石墨烯薄膜，既能最大限度地减少热效应，又能深入材料内部，并达到相对较高的碳氧比（8:1）[50]。聚焦飞秒激光辐照所产生的高光强可引发多光子吸收，进而产生热弛豫，诱发光热和光化学过程[43]。多光子吸收还可提高空间分辨率，甚至可能达到纳米尺度[32], ，这对一步制备光子器件和电子器件极为有利。在飞秒激光还原过程中，氧化石墨烯的折射率、光吸收、电导率和表面亲水性等材料性质，会因含氧官能团脱离而发生改变。这种方法已广泛用于调控多种光子器件和电子器件中氧化石墨烯的材料性质[10,51]。

图案化与纳米结构加工

在器件制造过程中，通常需要对氧化石墨烯薄膜或还原氧化石墨烯薄膜进行图案化和纳米结构加工

制造以实现不同的功能[12,52,53]，，有时还会与GO还原过程同步进行。在图4中，我们总结了氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的图案化与纳米结构加工方法。这里的纳米结构加工不同于图案化，因为它可用于制造三维纳米结构，而图案化则形成平面图案。

通过广泛使用的喷墨打印方法，可以创建空间分辨率相对较低的二维图案（范围为几十至几百微米）[54,55]。在此过程中（图 4a），基底置于热板上，有助于快速干燥印刷的墨滴。墨水溶液可以是氧化石墨烯或还原氧化石墨烯溶液，二者所需的溶剂不同，而溶剂会影响喷墨打印过程中的黏度和分辨率。如果使用氧化石墨烯溶液，并将温度设定在还原阈值（< 80 °C）以下，则可以制备氧化石墨烯图案。另一方面，还原氧化石墨烯图案既可以通过直接使用还原氧化石墨烯溶液获得，也可以通过还原氧化石墨烯图案获得。由于氧化石墨烯溶液可以使用水作为溶剂，而水的黏度非常低，因此通常更适合实现高分辨率图案。喷墨打印的氧化石墨烯/还原氧化石墨烯图案通常用于传感或储能应用[55,56]，，这些应用不要求很高的空间分辨率。相比之下，如前文所述，聚焦激光束光还原可以制备微纳图案（图 4b），用于制造电极[57] 和超级电容器[58,59]等器件。提高激光功率后，激光还原氧化石墨烯薄膜实际上可以被烧蚀（图 4c），从而制备沟槽或孔洞[51,60]。在设计位置图案化这些沟槽，可以制备超薄光栅[51] 和金属透镜[60,61]。

逐层自组装法可在含有纳米结构的基底上形成保形涂覆的氧化石墨烯薄膜（图 4d）；对于基于层转移或物理气相沉积的方法而言，这通常颇具挑战性。结合氧化石墨烯还原方法，这使得我们能够进一步发挥氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的材料性质，例如增强其与光学模式的重叠，或利用纳米腔中的共振增强效应[28]。

传统的半导体图案化方法（如光刻和剥离）也可用于选择性去除薄膜，或在所需区域选择性涂覆薄膜，如图 4e 所示，其中展示了带有图案化氧化石墨烯薄膜的微环谐振器（MRR）[12]。这些方法通常涉及多个步骤，包括涂覆、图案化以及对光刻胶进行显影以形成图案，之后涂覆氧化石墨烯薄膜，最后去除光刻胶。与激光图案化方法相比，这些方法能够更精确地控制薄膜图案的尺寸和位置，从而可在大面积基底上对小区域进行氧化石墨烯或还原氧化石墨烯涂覆。

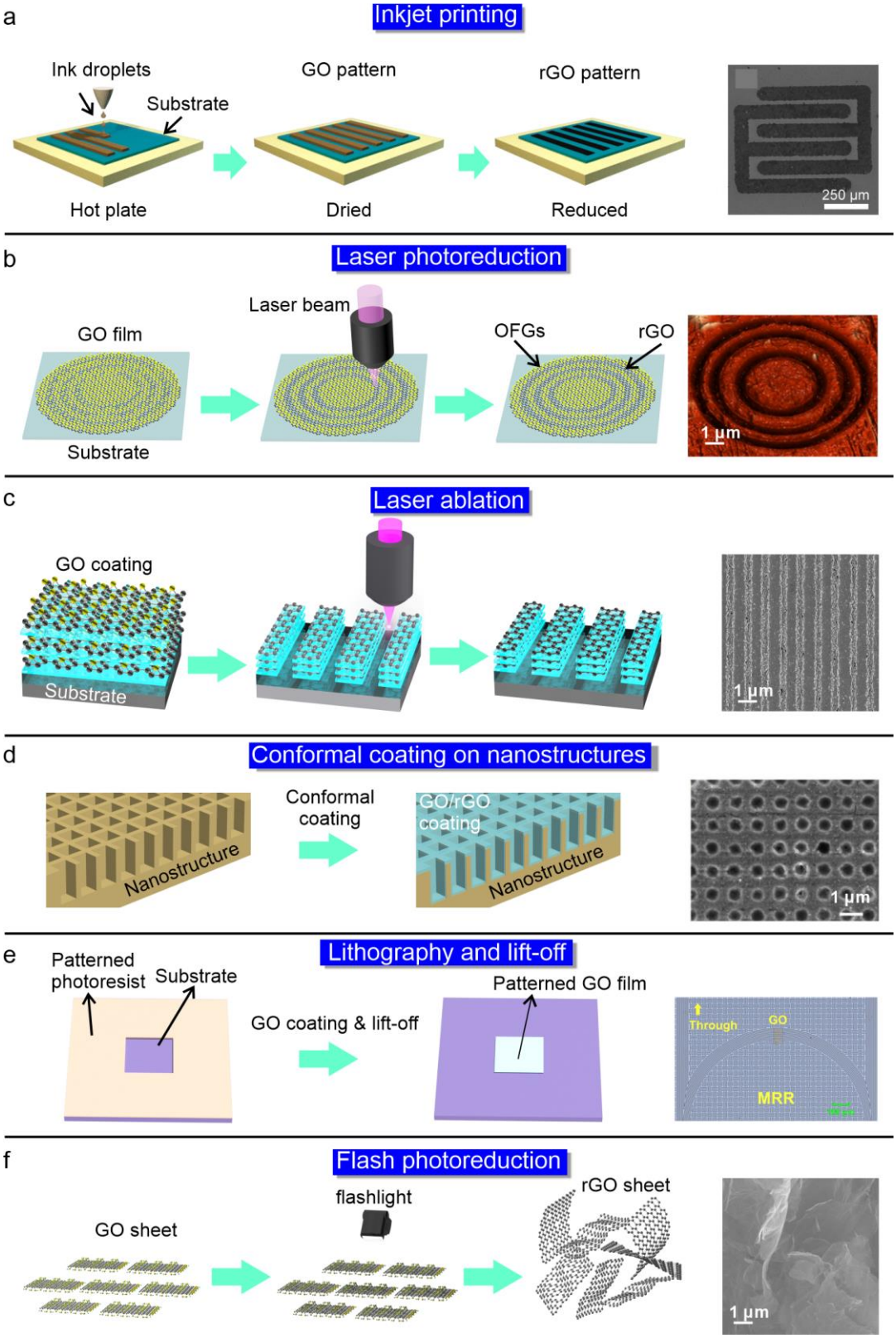


图 4. **氧化石墨烯薄膜/还原氧化石墨烯薄膜的图案化。** **a|** 采用喷墨印刷制作微图案。插图：喷墨印刷电极图案的扫描电子显微镜图像。**b|** 采用激光光还原生成纳米结构。插图：石墨烯超构透镜的原子力显微镜图像。**c|** 采用激光烧蚀生成纳米结构。插图：石墨烯纳米光栅的扫描电子显微镜图像。**d|** 在预制纳米结构上共形涂覆GO超材料。插图：共形涂覆纳米结构的扫描电子显微镜图像。**e|** 采用光刻和剥离法在光子器件上对氧化石墨烯薄膜进行图案化。插图：光学显微镜图像

涂覆在微环谐振器（MRR）上的氧化石墨烯薄膜。**f|** 通过闪光光还原制备多孔石墨烯材料。插图：多孔石墨烯的扫描电子显微镜图像。图**a** 右图经授权改编自参考文献。[54], Wiley-VCH。图**b** 右图经授权改编自参考文献。[62], OEJ。图**c** 右图经授权改编自参考文献。[51], Springer Nature Limited。图**d** 右图经授权改编自参考文献。[28], Springer Nature Limited。图**e** 右图经授权改编自参考文献。[12], Wiley-VCH。图**f** 右图经授权改编自参考文献。[63], Elsevier Publishing。

通过单个闪光脉冲[63] 还原氧化石墨烯薄膜，可以高效、快速地制备多孔石墨烯纳米结构（图4f）。基于闪光灯的光还原与激光光还原相似但互为补充，具有类似优势，同时还具有效率更高、可扩展性更强以及可及性更好等额外优点。闪光灯的脉冲宽度（通常为毫秒量级）往往远长于激光，且具有更宽的非相干光谱带宽。因此，在不希望发生材料烧蚀的情况下，另一个优势是，与飞秒激光还原相比，材料烧蚀发生的可能性要小得多。

在制备多孔石墨烯纳米结构时，闪光灯脉冲以最高达 10^8 K/min[63]，的超快速率将氧化石墨烯薄膜加热至 2000 °C，使氧化石墨烯完全还原为类石墨烯材料。在这一过程中，包括一氧化碳$_2$, 一氧化碳和 H_2O 在内的气体产物会迅速释放并膨胀，从而在还原氧化石墨烯薄膜内部形成纳米孔，并生成孔隙率可调的三维多孔结构。这些多孔结构可将光吸收增强至 99 %[64]，，非常适合用于光捕获。这一过程的另一项优势在于，孔径的随机分布可产生覆盖整个太阳光谱的超宽带吸收。这能够形成近乎理想的黑体吸收光谱，对于太阳能采集等应用极具价值[65]。将多孔结构的大表面积与还原氧化石墨烯的高热导率相结合，即可实现太阳能水蒸气生成[66]。此外，这些结构的高电导率使多孔还原氧化石墨烯能够用作电化学储能器件的电极[27、63、67-69]。

氧化石墨烯薄膜的图案化分辨率十分重要，因为它反映了制造的质量和水平，并由图案化方法和薄膜质量共同决定。喷墨打印的分辨率最低，约为微米量级。对于氧化石墨烯薄膜的激光图案化，分辨率接近衍射极限（即 0.5λ / NA，其中 NA 为聚焦透镜的数值孔径，λ 为波长），通常为 > 200 nm。要实现高分辨率，需要使用高数值孔径的聚焦透镜，并结合较短的工作波长。对于采用光刻后剥离，或采用预图案化纳米结构共形涂覆的自组装氧化石墨烯薄膜图案化，其图案化分辨率

主要受最小间隙尺寸的限制，其尺度为> 300 nm；在更精细的尺度下，则受 GO 薄片尺寸的限制，< 150 nm。GO 薄片尺寸通常约为数百 nm，采用改进的氧化和剥离方法[70], 还可以进一步降低分辨率极限。

线性光学性质

氧化石墨烯中存在种类繁多的含氧官能团，因此与热解石墨相比，其光学性质存在很大差异。通过改变还原程度，可以连续调节或设计这些性质，最终使其接近热解石墨的性质。本节总结氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的线性光学性质，并综述其相关应用。

太阳能吸收

与热解石墨一样，还原氧化石墨烯能够吸收从紫外线到太赫兹范围的极宽波长范围内的辐射[19,71]。它在太阳光谱范围内具有强光吸收能力（图 5a），并且载流子迁移率高，因此可作为高性能太阳能器件的基础。尽管商用硅基太阳能器件已发展成熟，但由于硅在整个太阳光谱范围内的光吸收能力较差，其光能转换效率受到内在限制。当前最先进太阳能器件的另一项局限是需要使用铂和铟等特殊材料（例如用作透明氧化铟锡（ITO）电极），这些材料不仅稀有、昂贵，而且具有毒性。相比之下，还原氧化石墨烯源自地球上储量丰富的材料，并且在整个太阳光谱范围内都具有很强的吸收能力。

图 5b 显示了一种还原氧化石墨烯太阳能吸收器[51] 。通过将逐层自组装法与激光直写（DLW）相结合，制备了由还原氧化石墨烯构成、厚度为 90 nm 的光栅。在几乎整个太阳光谱范围内，该吸收器对非偏振光的吸收率达到 ~85%。这种太阳能吸收器还具有其他优点，例如在较大的入射角范围内仍能保持较高的光吸收，并能在自然阳光下高效升温。另有研究报道了一种基于还原氧化石墨烯薄膜的太阳能吸收器，该薄膜共形涂覆在三维金属谐振结构上[28]。该谐振结构用于增强太阳光谱范围内的吸收。结合还原氧化石墨烯的高热导率，这种结构实现了对全方位入射光的强太阳能选择性吸收，太阳能-热能转换效率高达 ~90.1%。

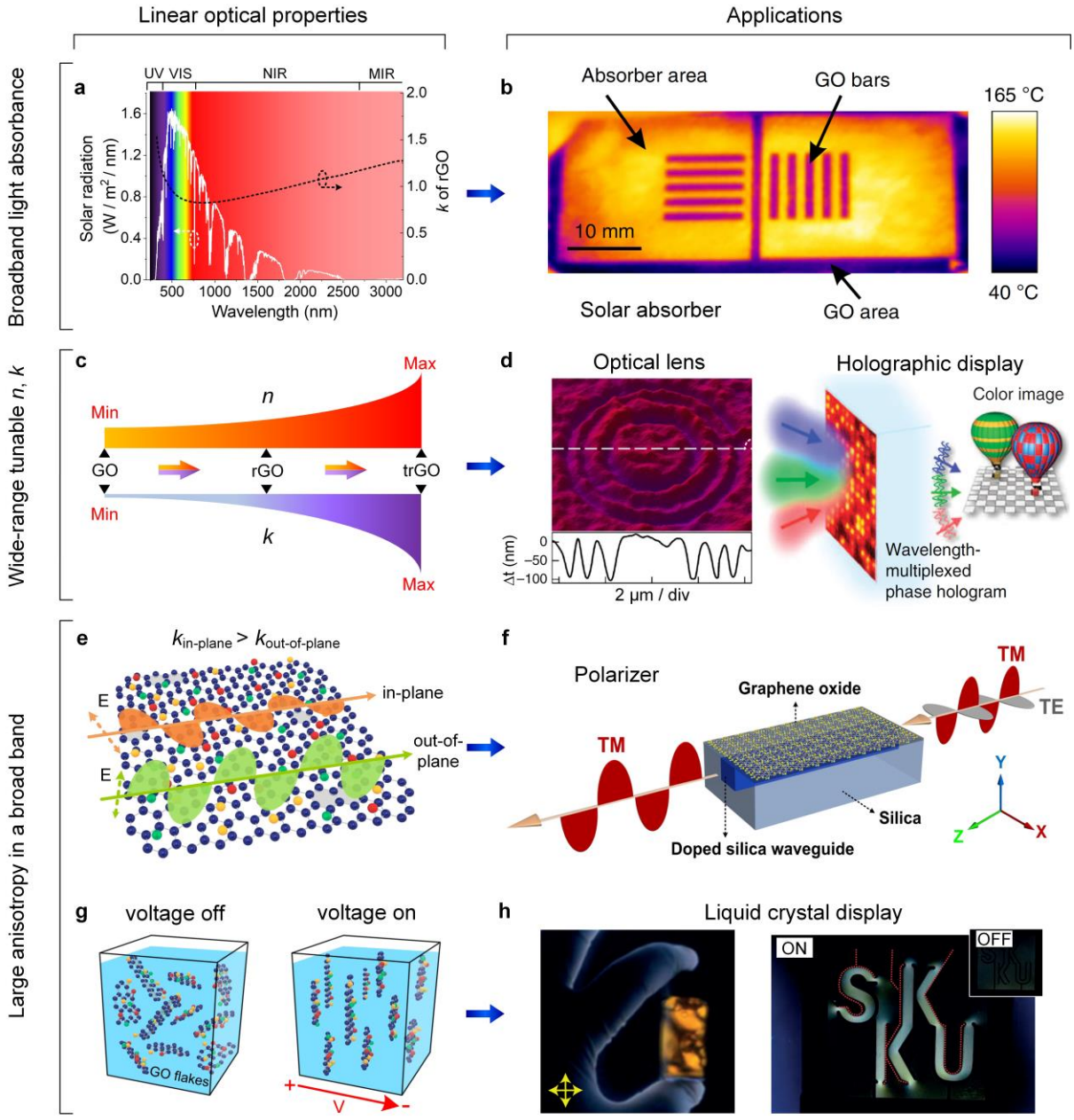


图 5. **线性光学性质与应用。a**| 氧化石墨烯还原物（rGO）的太阳辐射光谱和宽带高材料消光系数*k*。**b**| 一种 rGO 太阳能吸收器。**c**| 从 GO 到热还原氧化石墨烯（trGO）的折射率*n*和消光系数*k*变化。**d**| 一种 GO 平面透镜，可实现三维亚波长聚焦（左）；基于 GO 光还原的三维全息成像（右）。**e**| 示意图展示了光沿二维氧化石墨烯薄膜传播时的各向异性损耗。**f**| 一种 GO 波导偏振器。**g**| 示意图展示了电场诱导的氧化石墨烯液晶（GO-LC）取向。**h**| 正交偏振片之间的双折射织构（左）以及 GO-LC 电光开关（右）。图**b**经授权改编自参考文献[51], Springer Nature Limited。图**d**左图经授权改编自参考文献[32],Springer Nature Limited；图**d**右图经授权改编自参考文献[72], Springer Nature Limited。图**f**经授权改编自参考文献[12], Wiley-VCH。图**h**经授权改编自参考文献[73], Springer Nature Limited。

可调谐折射率和消光系数

带隙典型值为 > 2 eV 的纯未还原氧化石墨烯，其光吸收从可见光波段延伸至红外波长。在近红外波段，自组装氧化石墨烯薄膜的材料消光系数 k 可低至 ~0.005[12], , 比热解石墨低两个数量级以上。在可见光和近紫外波段，氧化石墨烯的 k 通常为 > 0.1，这主要归因于 C=C 的 π–π* 跃迁。另一方面，氧化石墨烯的光学折射率 n 色散相对适中，从近红外波段到中红外波段约为 2[26]。对于还原氧化石墨烯，随着还原程度提高，n 和 k 均会增大并接近热解石墨的数值（图 5c）。与 n 和 k 的调谐范围通常有限的块体材料相比，氧化石墨烯的 n（$\Delta n \approx 0.8$，比传统折射材料大 1–2 个数量级[32]）和 k（$\Delta k \approx 2$）均具有极大的调谐范围。这使得许多光子器件能够实现大范围的相位和振幅调控。

光学透镜是显示器和成像的基础[32], ，而 GO 的 n、k 可大范围调谐这一特性，使其能够实现许多新型光学透镜，这些透镜具有纳米级厚度和三维亚波长聚焦能力[17, 32, 60-62]。对于折射率对比度有限的传统光学透镜而言，这些特性极具挑战性。此外，GO 透镜还表现出在严苛环境中的高稳定性[60] ，以及灵活调节焦距的能力[61]。凭借出色、稳健且可调谐的聚焦特性，以及简便且可扩展的制造工艺，这些器件在实际应用中展现出巨大潜力。

薄型 GO 平面透镜的一个示例[32] 如图 5d（左）所示。该平面透镜由 GO 和还原氧化石墨烯区域交替形成的亚微米同心环组成，并通过激光直写在厚度为 200 nm 的 GO 薄膜上进行图案化。得益于 GO 与还原氧化石墨烯之间较高的折射率对比度和吸收对比度，入射光束的相位和振幅均得到有效调控，从而实现了低于衍射极限的三维亚波长聚焦（$\lambda^3/5$）。此外，还实现了从 400 nm 到 1500 nm 的宽波长范围聚焦，平均聚焦效率达到 > 32%。

氧化石墨烯的 n、k 可大范围调节，这也为显示系统中的全息成像器件带来了新的可能性。基于飞秒光脉冲实现的还原氧化石墨烯复合材料多级折射率调制，研究人员展示了可呈现宽视角全彩图像的三维全息显示器（图 5d（右））[72]。静态三维全息成像的观看角度达 52 度，比碳纳米管或基于超材料的全息图大一个数量级。此外，n、k 的光谱平坦变化也

可实现全彩图像的波长复用全息图。近期，研究人员展示了全彩可切换光学显示器，其基于由交替排列的氧化石墨烯/还原氧化石墨烯层和聚二烯丙基二甲基氯化铵层构成的 各向异性层状像素结构，该结构位于镀银基底上[74]。通过激光光还原控制局部 n、k 和薄膜厚度，实现了大面积（直径 4 英寸）直接激光打印所有原色，像素分辨率达到衍射极限（250 nm）。

光学各向异性

二维形态的氧化石墨烯在材料性质方面表现出极强的各向异性，这一点在二维热解石墨和过渡金属二硫属化物中也有观察到[75-77]。迄今为止，对二维材料各向异性的研究大多集中在线性材料吸收和折射率方面，以用于偏振选择和液晶显示器等应用。其他性质的各向异性，例如非线性光学克尔系数，仍是一个备受关注的研究领域。

偏振控制是光学系统的基础[78-80]，二维材料巨大的吸收各向异性和低色散特性，使其适用于高性能、高选择性且带宽宽广的偏振选择性器件。与面内偏振光相比，二维氧化石墨烯薄膜对面外偏振光的吸收要低得多（图 5e）。随着薄膜厚度增加，这种差异逐渐减小，二维薄膜也逐步转变为各向同性的类块体材料。即使薄膜厚度远大于典型二维材料（> 200 nm），氧化石墨烯薄膜仍能保持高度各向异性的光吸收，可用于偏振相关器件[81,82]。此外，这种吸收各向异性覆盖可见光至红外波段，因此能够实现比块体材料宽带得多的偏振选择性器件[12,26,81]。

基于图案化氧化石墨烯薄膜并与掺杂二氧化硅波导集成的波导偏振器[12] （图 5f）在可见光和近红外波段实现了宽带工作，偏振相关损耗最高达~53.8 dB。逐层自组装涂覆方法实现了对薄膜厚度的精确控制，并结合光刻和剥离工艺，对薄膜的尺寸和位置进行控制。与最先进的集成硅偏振器[80,83,84]，相比，氧化石墨烯波导偏振器不仅工作带宽更宽，而且设计简单、制造容差更高。

二维材料的许多宏观应用都要求将其分散在流体相中并进行加工，液晶（LCs）[85-87]便是其中的典型例子。当足够多的各向异性颗粒悬浮在液体介质中时，在外部刺激作用下可能发生动态液晶相变（图 5g），这构成了液晶显示器的基础。对于水溶性较差的热解石墨，

，液晶的形成通常需要强酸[88]，，与水-基液晶相比-，后者更易加工。另一方面，氧化石墨烯可通过氧化过程由天然石墨大规模制备，其亲水性含氧官能团使其能够在水中实现单层剥离。这为在水性介质中制备碳基液晶提供了一条可行途径[87]。

基于氧化石墨烯液晶的电光开关如图 5h 所示。由于电泳漂移、水电解和氧化石墨烯还原等多种限制因素，通常难以通过施加电场来控制向列相氧化石墨烯的取向。Song 等人通过使用低浓度氧化石墨烯分散液（0.05 vol%）克服了这一难题。在这种分散液中，氧化石墨烯片之间的相互作用较弱，因此在外部电场作用下，氧化石墨烯液晶既能实现微观有序化，也能实现宏观取向。基于此，研究人员展示了大面积、高质量且取向良好的氧化石墨烯液晶电光开关，其电极尺寸也达到了宏观尺度。

非线性光学性质

对数据容量和处理速度日益增长的需求，推动了非线性光学器件在光通信[89,90]，显示器[91,92]，天文学[93,94]，和量子光学[95,96]中的应用。超快非线性光学响应对全光信息处理非常有用，因为它无需进行缓慢且低效的光电转换（O-E-O），从而带来无与伦比的处理速度[97,98]。

过去十年间，人们对二维材料的光学性质[99] ——包括线性和非线性性质——的关注显著增加。与其他二维材料相比，氧化石墨烯具有独特优势：其材料带隙相对较大（最高可达 3.5 eV[100]），且为直接带隙，因此能够产生宽带荧光，可用于生物传感和分子检测。它还具有超高的克尔光学非线性（约比硅大 4 个数量级）和相对较低的线性吸收（在红外波段[101]比热解石墨低 100 多倍），这两者对于非线性光学器件都至关重要。氧化石墨烯中的含氧官能团还可以打破材料对称性，产生 2^{nd} 阶光学非线性；由于热解石墨具有中心对称性，因此无法观测到这种非线性。本节将综述氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的非线性光学性质及其应用。需要指出的是，荧光通常不被视为非线性现象，但由于它也涉及光学频率的转换，我们在此对其进行讨论。

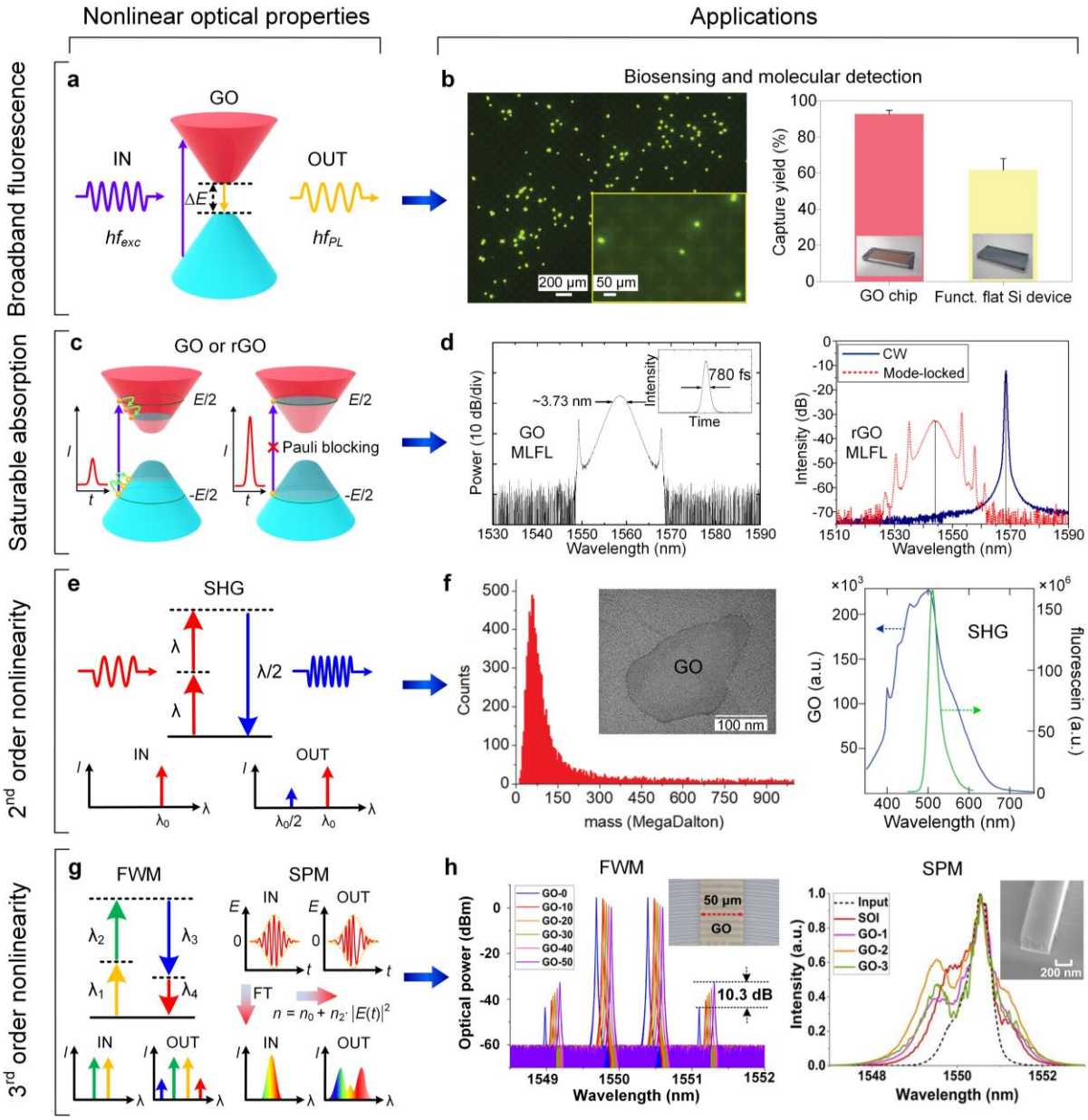


图 6. **非线性光学性质与应用。a**| 氧化石墨烯中荧光过程的示意性能带图。**b**| 氧化石墨烯芯片捕获的肿瘤细胞荧光图像（左），以及氧化石墨烯芯片与功能化平面硅器件捕获率的对比（右）。**c**| 氧化石墨烯中可饱和吸收（SA）过程的示意性能带图。**d**| 左：以氧化石墨烯为可饱和吸收体的锁模光纤激光器（MLFL）的光谱和时域波形；右：以还原氧化石墨烯为可饱和吸收体的锁模光纤激光器的光谱。**e**| 展示二次谐波产生（SHG）能量与波长转换的示意图。**f**| 左：氧化石墨烯样品的质量直方图，插图为所测氧化石墨烯样品的透射电子显微镜图像；右：氧化石墨烯在 800 nm 激发下的多光子激发荧光光谱（蓝色），以及双光子激发荧光光谱（绿色）。**g**| 四波混频（FWM）过程中能量／波长转换的示意图（左），以及自相位调制（SPM）引起的光脉冲变化示意图（右）。**h**| 左：氧化石墨烯涂层集成微环谐振器中的增强四波混频；右：氧化石墨烯涂层硅波导中的增强自相位调制。图 **b**经许可改编自 REF.[102], Springer Nature Limited。图 **d**左经许可改编自 REF.[103], IOP出版社。图 **d** 右经许可改编自 REF.[104], Elsevier Publishing。图 **f**经许可改编自 REF.[105], 英国皇家化学会。图 **h** 左经许可改编自 REF.[53], Wiley-VCH；图 **h** 右经许可改编自 REF.[106], ACS Publications。

荧光

荧光是指材料吸收能量高于其带隙的光子，随后受激光生载流子弛豫至较低能态，

[illegible]域[5,107]。与硅的间接带隙和热解石墨的零带隙不同，氧化石墨烯具有直接 带隙，通常为> 2 eV（图1b）。此外，其带隙可通过还原或掺杂进行调控，因此能够实现从紫外线到红外波段的宽带可调荧光[5,20,108]。氧化石墨烯的宽带荧光，加上其可与分子直接连接且在生物介质中溶解度高的特性，使其能够用于灵敏的生物传感和分子检测[109]。

氧化石墨烯已广泛用于荧光标记。浸入极性溶剂时，其荧光发射峰强烈依赖于激发波长。这与有机染料和无机量子点不同，后两者的荧光发射峰不受激发波长影响。氧化石墨烯的荧光波长受巨大的红边效应影响，该效应打破了卡莎定则[110],，使其非常适用于基于双光子激发光谱的近红外生物成像。图6b展示了一个利用氧化石墨烯进行生物分子检测的实例[102],：在图案化金表面上带有功能化氧化石墨烯纳米片的微流控芯片，从癌症患者的血液样本中捕获了循环肿瘤细胞。血液中每毫升含3–5个细胞时，检测灵敏度达到73 ± 32.4%，且与可比的功能化平面硅器件相比，捕获率有所提高。

尽管氧化石墨烯具有荧光特性，但也能通过电荷转移或福斯特共振能量转移（FRET）效应有效地猝灭荧光[107]。有趣的是，由于氧化石墨烯兼具荧光和猝灭能力，因此在FRET过程中既可充当供体，也可充当受体。作为一种异质晶格，氧化石墨烯在大面积平面表面上同时包含FRET供体和受体分子，因此能够用于开发不同类型的生物传感器，以检测生物分子并进行DNA分析。例如，荧光氧化石墨烯曾被用作FRET供体来检测DNA杂交[111],，而具有猝灭能力的氧化石墨烯则被用作FRET受体，以选择性、快速地检测多种DNA靶标[112]。

可饱和吸收

可饱和吸收（SA）是指材料的光吸收随光强增加而减弱，这一特性已广泛应用于工业和科学研究中的短脉冲激光器[99,113]。有机染料、半导体可饱和吸收

体镜和离子掺杂晶体等块体可饱和吸收材料已广泛应用于商用短脉冲激光器。然而，它们存在波长范围窄、恢复时间长、可饱和吸收体参数调节灵活性低以及制造成本高等局限[114]。相比之下，具有宽带吸收和超快恢复时间的二维材料已显示出作为优异可饱和吸收材料的潜力[115]。自首次展示基于石墨烯可饱和吸收的锁模光纤激光器以来，2009[116]，利用二维材料中的可饱和吸收实现短脉冲激光器的研究迅速升温。二维材料中快速的载流子弛豫时间也使动态可饱和吸收过程可用于超快全光调制，通常通过泵浦-探测方案实现[117,118]。

尽管氧化石墨烯的可饱和吸收（SA）相较于热解石墨较弱，这主要是由于其非零的材料带隙，但氧化石墨烯凭借简单的制备工艺以及可调节其可饱和吸收特性的能力，已被用于许多脉冲光纤激光器[104, 119-121]。氧化石墨烯中的可饱和吸收不仅可源于带间跃迁，也可源于缺陷态。例如，已观察到源自基态漂白的 SA，其涉及 sp^2 轨道[122,123]，，该轨道具有 ~0.5 eV 的能隙。

图 6c 示意性地说明了氧化石墨烯中的可饱和吸收原理，其与热解石墨和过渡金属二硫属化物等其他二维材料具有基本相似性。利用氧化石墨烯包覆侧抛光光纤在光纤环形激光器中的可饱和吸收和偏振选择性，已从锁模光纤激光器（MLFL）中产生稳定的锁模脉冲（图 6d 左图）[103]。通过改变偏振态，实现了从锁模到调Q的可切换运行。采用还原氧化石墨烯制成的可饱和吸收体同样使 MLFL 产生了高度稳定的锁模脉冲[104]，其重复频率为 ~16.79 MHz，脉冲持续时间为 ~1.17 ps（图 6d 右图）。最近，研究人员对氧化石墨烯涂层硅波导中的可饱和吸收进行了研究[106]，，结果显示，随着薄膜厚度增加，效率提高而功率阈值降低。

二阶-光学非线性

材料受外部光场（E(t)，标量）激发时的非线性响应可表示为（为简洁起见采用标量形式，并采用偶极近似）[97]

$$\boldsymbol{P}(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)}\boldsymbol{E}(t) + \chi^{(2)}\boldsymbol{E}^2(t) + \chi^{(3)}\boldsymbol{E}^3(t) + \ldots\right) \quad (1)$$

其中，P(t)（标量）是光诱导极化，ε_0 是真空介电常数，$\chi^{(i)}$ 是第 i^{th} 阶光学极化率，通常为秩为 (i + 1) 的张量。在式 (1) 中，$\chi^{(1)}$描述线性光学性质，例如 n 和 k；而 $\chi^{(2)}$ 对应于 2^{nd} 阶非线性光学过程，包括二次谐波产生（SHG，图 6e）、和频 /

差频产生、Pockels效应和电光整流[99]。在偶极近似下，2^{nd} 阶非线性在二氧化硅和硅等体心对称材料中为零，尽管在反演对称性自然被破坏的表面，或不同材料之间的[124-126]界面处，这种非线性依然存在。请注意，式 (1) 中的极化率为复数，实部和虚部分别产生不同的效应。例如，$\chi^{(1)}$ 的实部决定线性折射率，而$\chi^{(1)}$ 的虚部则导致线性光吸收。

2^{nd} 阶光学非线性在经典和量子领域都有诸多应用，例如光学自相关仪[127]，、电光调制器[128]，、光学相干层析成像[129]，和量子光源[130]。许多缺乏反演对称性的二维材料都表现出远高于块体材料的$\chi^{(2)}$ 值[131,132]。与具有中心对称性、因而没有$\chi^{(2)}$ 的PG不同，除非外部激发打破反演对称性，否则PG不会产生$\chi^{(2)}$；而氧化石墨烯凭借其高度异质的结构，可以具有较高的2^{nd} 阶光学非线性。已有研究观察到氧化石墨烯中高效的二次谐波产生[105]，；通过测量分散在水悬浮液中的二维GO片层的摩尔质量分布，测得其在800 nm下的超极化率高达$(1.36 \pm 0.15) \times 10^{25}$ 静电单位制（图6f）。研究还展示了在1064 nm脉冲激光器激发下，rGO/硅异质界面中的电压控制的二次谐波产生[133]，，为具有可调2^{nd} 阶光学非线性的集成光子器件带来了新的可能。

三阶光学非线性

在**式（1）**中，$\chi^{(3)}$ 描述了存在于所有材料中的 3^{rd} 阶非线性光学过程，这与前文提到的仅存在于非中心对称材料中的$\chi^{(2)}$ 形成对比。3^{rd} 阶非线性响应产生了丰富多样的过程，包括四波混频（FWM）、自相位调制（SPM）、交叉相位调制（XPM）、三次谐波产生（THG）、双光子吸收（TPA）、SA、受激拉曼散射以及许多其他过程。式（1）所表示的响应是虚拟的，或称参量响应——换言之，它是材料能带结构固有且固定的基本属性，并通过虚激发发挥作用。然而，涉及光吸收的过程（如TPA或SA）会产生真实的光生载流子，从而改变材料处于静息状态时的非线性响应，使式（1）变得不完整。真实载流子效应是复杂的过程，它们不仅由TPA或SA产生，还可能诱发自身的TPA或SA。由于依赖载流子扩散、复合等过程，其速度往往远低于内禀的虚拟响应。相较之下，由 $\chi^{(3)}$产生的三阶参量过程通过虚激发

载流子 而不会产生光生载流子（图 6g），因此几乎是瞬时的，其超快响应时间约为飞秒量级[91]。这推动了面向电信、光谱学、计量学、传感、量子光学以及许多其他领域的超快全光信号生成与处理技术的发展[89,96]。

尽管非线性光学器件已成功应用于光通信和信息处理[97,98,134]，，尤其是集成式器件，但人们仍在持续研究以提升其性能。例如，虽然硅是集成光学领域的主要材料，但它在近红外波段具有很强的双光子吸收（TPA），这限制了其在电信波段的非线性光学性能。其他兼容 CMOS 的材料，如氮化硅（SiN）和高折射率掺杂二氧化硅玻璃（Hydex）[98,135]，其双光子吸收（TPA）要弱得多，但代价是克尔非线性远低于硅。

过去十年来，二维材料巨大的三阶非线性光学响应已得到广泛认可[99,113]。虽然氧化石墨烯的克尔系数 n_2 通常为 10^{-14} – 10^{-13} $m^2\,W^{-1}$，低于热解石墨（通常为 10^{-13} – 10^{-12} $m^2\,W^{-1}$），但仍比硅高出 4 个数量级。这对于涂覆光纤或集成光子芯片等实用器件而言已绰绰有余。氧化石墨烯较大的带隙也使其在近红外波段的线性光吸收和双光子吸收（TPA）远低于热解石墨；对于通常利用高光强来增强非线性响应的非线性光学过程而言，这一特性极具吸引力。由 SA 和 TPA 等 $\mathrm{Im}(\chi^{(3)})$过程引起的非线性光吸收，取决于所制备氧化石墨烯的带隙以及激发光的波长。由于氧化石墨烯中 SA 和 TPA 的机制与带隙各不相同，两者可能且往往会共存，从而导致非线性吸收极为复杂，并随波长变化。

近期已有研究展示了集成二维氧化石墨烯薄膜的 Hydex 和氮化硅波导中的四波混频增强[101,136]，：均匀涂覆的 Hydex 波导的转换效率提高了 ~6.9 dB，而带有图案化薄膜的氮化硅波导则提高了 ~9.1 dB。二维氧化石墨烯薄膜的沉积和图案化通过逐层自组装结合光刻和剥离实现。这些制备方法还制得了集成在 Hydex 微环谐振器上的图案化二维氧化石墨烯薄膜[53]，，其中谐振增强显著提高了谐振腔内的光强，使转换效率提高了 ~10.3 dB（图 6h，左图）。除四波混频外，研究还展示了氧化石墨烯涂覆硅波导中的自相位调制增强。与 Hydex 和氮化硅波导相比，硅波导尺寸更小，因此模式重叠程度高得多

与氧化石墨烯的模式重叠。与未涂覆的硅波导相比，这些混合波导显著改善了光脉冲的光谱展宽（图 6h，右图），对于集成图案化氧化石墨烯薄膜的 3 mm 长波导，展宽因子高达 4.34。

电子性质

通过改变费米能级和材料带隙，可以有效调控石墨烯基材料的电导率。据观察，随着带隙减小，在还原过程中，氧化石墨烯可从绝缘体转变为半导体，继而转变为半金属（图7a）[137]。因此，将材料从氧化石墨烯调控转变为热还原氧化石墨烯的范围，远大于仅通过掺杂热解石墨所能实现的范围[138]。另一方面，热还原氧化石墨烯非常接近无带隙半金属——其能带结构中狄拉克点处的费米能级可通过化学掺杂向下或向上移动（图7a），从而得到p型或n型掺杂的还原氧化石墨烯。掺杂过程会在价带和导带之间产生带隙，使半金属石墨烯转变为半导体。此外，掺杂会改变分子结构，进而影响掺杂还原氧化石墨烯的电学、力学、光学和热学性质。

化学掺杂可分为：1）取代掺杂，或 2）表面电荷转移掺杂。在此，我们主要关注通过用杂原子替换碳原子来调节还原氧化石墨烯的费米能级的取代掺杂，其中共价键将掺杂原子连接到碳网络上。这种方法已用于实现含硼、氮、磷、硫、氟、氯和硅的类金属和非金属掺杂；根据掺杂剂的价电子数，所形成的掺杂类型可以是p型或n型。例如，由于硼的价电子较少，它会在价带中产生孔洞，从而使费米能级下移，形成p型掺杂（图7b）。相比之下，氮和磷会在导带中提供额外电子，从而使费米能级上移，形成n型掺杂。因此，可以通过调节掺杂的类型和浓度来调控还原氧化石墨烯的电导率。

调节其电学性质的能力，使许多基于还原氧化石墨烯的电子器件得以实现。结合

极（图 7c）[40]。通过减薄还原氧化石墨烯以降低其光吸收，图案化的还原氧化石墨烯还可作为发光二极管（LED）[139]和太阳能电池[140]的透明导电电极。对于发光二极管而言，用于只有受到激光照射的区域具有导电性，因此能够实现图案化发光。此外，还可以利用电

单层还原氧化石墨烯和单壁碳纳米管（图 7e）组成的“纸”制成基于还原氧化石墨烯的

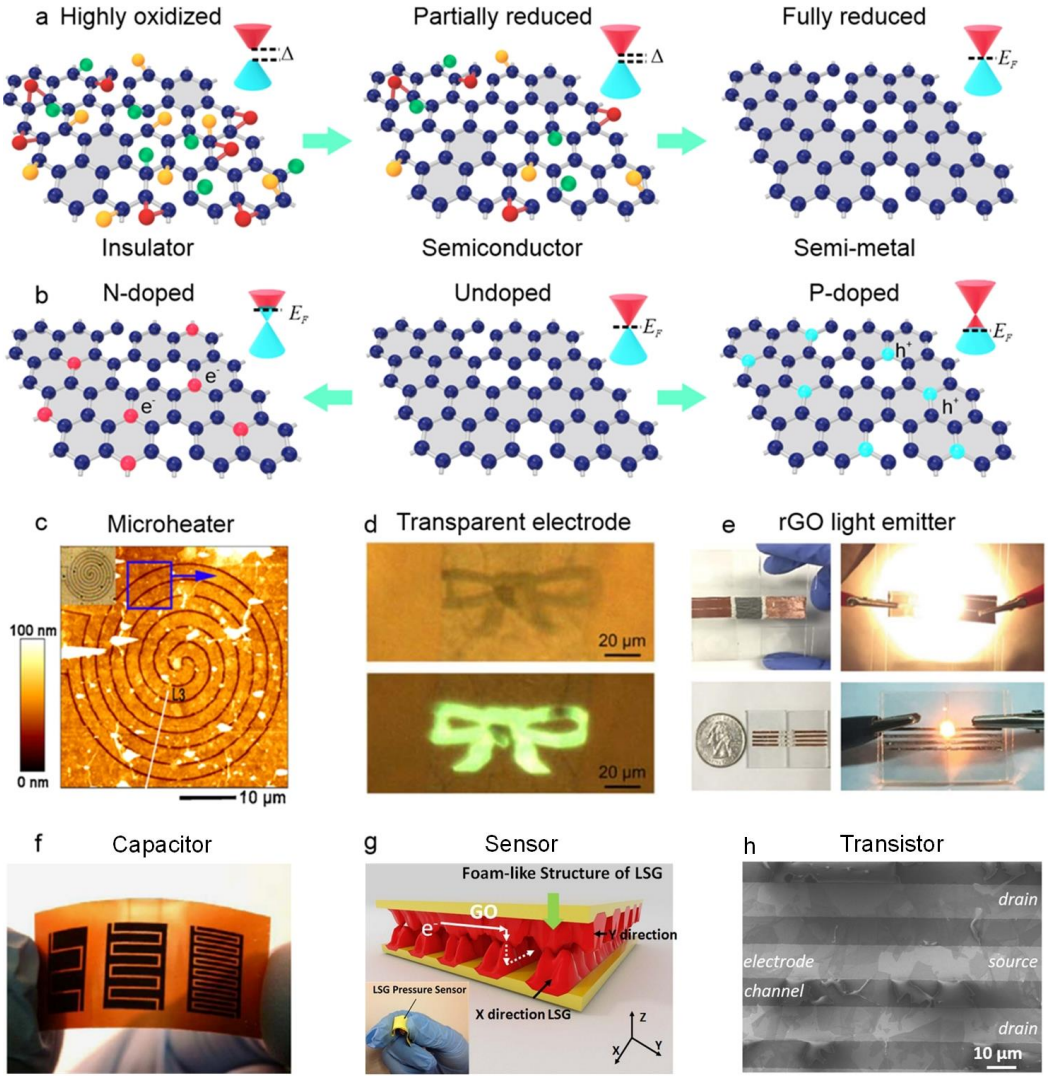


图 7. 电子性质与应用。 **a**|通过还原调控氧化石墨烯的带隙。 **b**| 通过不同类型的掺杂调控还原氧化石墨烯的费米能级。 **c**| 还原氧化石墨烯微型加热器的原子力显微镜图像。**d**|还原氧化石墨烯用作发光二极管透明电极的光学显微镜图像。 **e**| 还原氧化石墨烯发光器件的照片。 **f**| 氧化石墨烯/还原氧化石墨烯超级电容器的照片。 **g**| 3还原氧化石墨烯传感器的概念图和照片。 **h**| 还原氧化石墨烯晶体管的扫描电子显微镜图像。图 **c**经许可改编自参考文献[40], Elsevier Publishing。图 **d**经许可改编自参考文献[139], ACS Publications。图 **e**经许可改编自参考文献[141], Wiley-VCH。图 **f**经许可改编自参考文献[142], Springer Nature Limited。图 **g**经许可改编自参考文献[143], Springer Nature Limited。图 **h**经许可改编自参考文献[144], Springer Nature Limited。

多孔还原氧化石墨烯具有高电导率和大表面积，这两点都非常适合电化学储能

未还原区域仍保持绝缘状态，可用作叉指超级电容器的平面内电子绝缘体，从而实现

这已被用于实现图 7a所示的压力传感器，其在宽压力范围内具有高灵敏度[143]。此外，氧化石墨烯的高稳定性和机械强度，以及其较低的电导率，也已被用于锂硫电池中的防止自放电隔离[145]。

近期微波还原方法的进展表明，还原氧化石墨烯的电学性质可以与热解石墨极为

将其用于检测人乳头瘤病毒（HPV）（图 7b）[144]，证明了这些器件在临床应用中的可行性

光电性质

外部电场不仅能够改变氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的光学响应，反之亦然——光激发也能够改变其电学响应，而这种相互作用构成了光电器件的基础。除具有独特的光学和电子性质外，氧化石墨烯和还原氧化石墨烯还表现出显著的光电性质。本节将对此进行总结，并综述其应用。

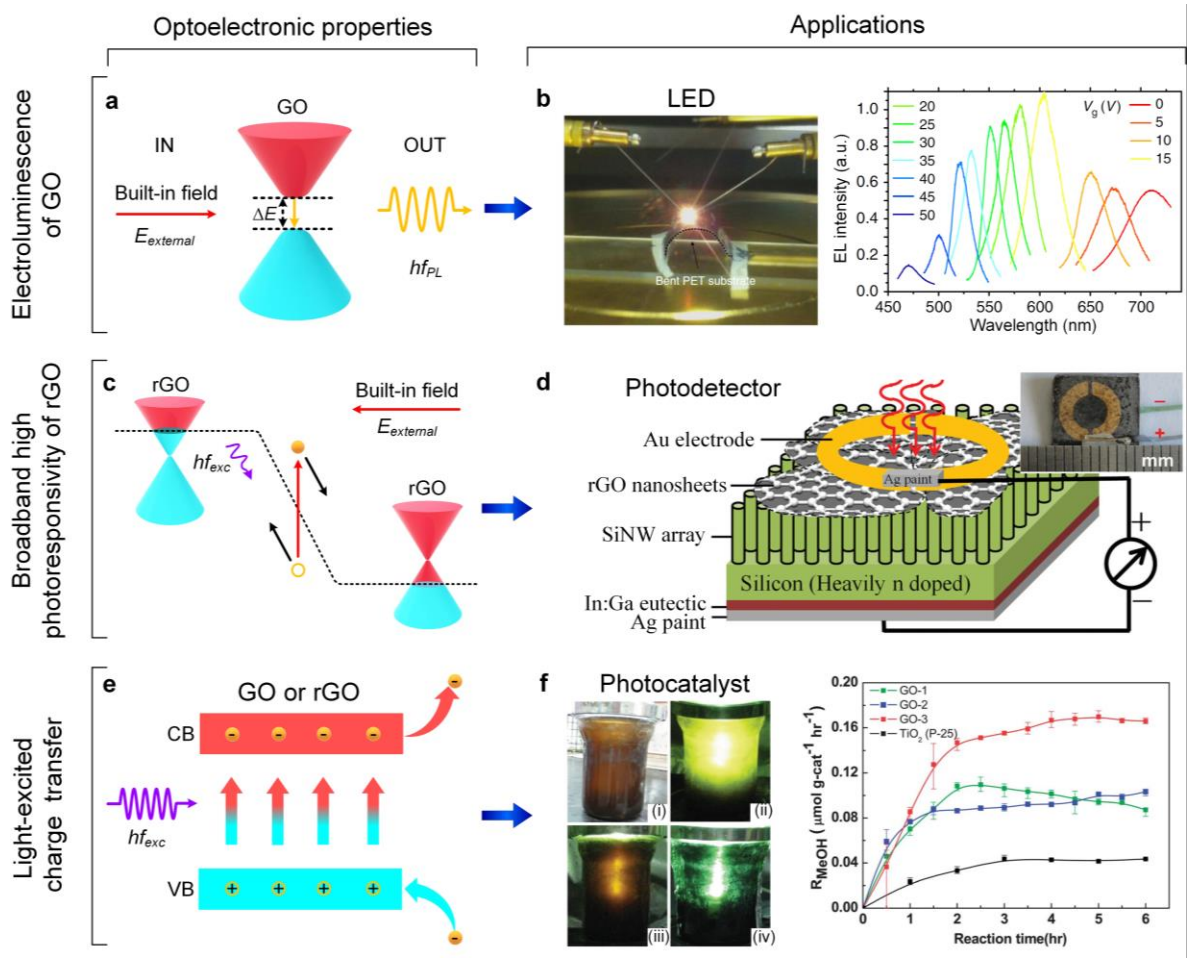


图 8. **光电性质与应用。a**| 氧化石墨烯中电致发光过程的能带示意图。**b**| 基于氧化石墨烯/还原氧化石墨烯的发光二极管（LED）的发光情况（左）以及栅极偏压从 0 到 50 V 时的发光光谱（右）。**c**| 外电场诱导还原氧化石墨烯产生光电流的示意图。**d**| 基于还原氧化石墨烯-硅纳米线阵列（SiNW）异质结的光探测器（PD）示意图。插图为制备完成的器件照片。**e**| 光激发下氧化石墨烯或还原氧化石墨烯中电荷转移的示意图。CB：导带。VB：价带。**f**| 左：汞灯照射下光催化反应过程中氧化石墨烯悬浮液的颜色变化：i）照射前，ii）开始照射，iii）照射 30 分钟，iv）照射 2 小时；右：不同氧化石墨烯样品（GO-1、GO-2、GO-3）在可见光照射下的光催化甲醇生成速率（RMeOH）以及 TiO_2 。图**b**经许可改编自 REF.[146], Springer Nature Limited。图**d**经许可改编自 REF.[147], Wiley-VCH。图**f**左图经许可改编自 REF.[148] , Wiley- VCH；图**f**右图经许可改编自 REF.[149], RSC Publishing。

电致发光

电致发光是指电子在外部或内建电场的激发下，随后在返回低能态时辐射出光子；除激发机制不同外，它与荧光相似。电致发光的一个典型例子是发光二极管，它是显示产业中的关键组件。发光二极管的发光机制不同于诸如以下白炽光源的发光机制

钨灯丝，以及图7e中提到的rGO发光器件，均可在能耗、使用寿命、器件占用空间和开关速度方面带来显著优势。

氧化石墨烯的大且可调带隙，连同其可调电导率和高热导率，已被用于实现高性能发光二极管。图8b展示了一种基于氧化石墨烯/还原氧化石墨烯的场效应发光二极管[146]。该器件的发光基于通过激光刻写形成的还原氧化石墨烯/氧化石墨烯界面处的半还原氧化石墨烯。半还原氧化石墨烯界面层中的还原氧化石墨烯纳米团簇具有不同尺寸，从而产生不同的离散能级，可通过电栅控或改变掺杂水平选择性激发发光。实现了从蓝色到红色的可调电致发光，亮度为6,000 cd m^{-2}，效率为~1 %。此外，还利用还原氧化石墨烯的高热导率对集成氮化镓（GaN）发光二极管进行散热[150]，，显著改善了散热性能，与不含氧化石墨烯的器件相比，结温和热阻均大幅降低。

光伏效应

光伏效应是指受光照材料中产生电压或电流的现象。图8c示意说明了还原氧化石墨烯中光生电流产生的原理，其中光生电子-空穴对在外电场作用下发生分离。

光伏效应的一个重要应用是光电探测器（PDs），尤其是在二维材料[151]领域。光电探测器在光通信、传感、成像、天文探测和环境监测中发挥着关键作用[151,152]。尽管基于块体材料（例如锗、硅和铟镓砷）的传统光电探测器已经相当成熟，但为了满足不断提高的性能需求，其响应速度、探测效率和工作波长范围始终有待改进。过去十年中，石墨烯基光电探测器受到了广泛关注，这是因为其零带隙带来了与波长无关的吸收，同时高载流子迁移率实现了超快响应[153-157]。因此，其性能优于基于块体材料的光电探测器。与光吸收和电导率均过低而不适用于光电探测器的未还原氧化石墨烯相比，热还原氧化石墨烯的材料性质接近石墨烯，从而实现了许多性能可与石墨烯基光电探测器相媲美的还原氧化石墨烯基光电探测器[147, 158-170]。此外，还原氧化石墨烯在大规模生产性、与多种基底的兼容性以及材料工程的柔韧性方面具有独特优势，因此对可制造光电探测器颇具吸引力。

一种由自组装形成的还原氧化石墨烯-硅纳米线阵列实现的光电探测器[147] 如图 8d 所示。还原氧化石墨烯的宽带响应使该光电探测器的工作范围覆盖从可见光到太赫兹（THz）范围，并在中红外波段达到 9 mA/W 的最大光响应度。该光电探测器对人体发出的中红外辐射具有很高的探测灵敏度，因此适用于人体红外传感器。另一种还原氧化石墨烯光电探测器实现了超高的 3。1×10^4 A/W 光响应度，同时具有高达 1。04×10^7 %[166]的显著外量子效率（EQE）。其光响应度约比性能相当的石墨烯器件高四个数量级，外量子效率也优于商用硅光电探测器。这一高性能源于经过特殊设计的还原氧化石墨烯三维纳米多孔结构，该结构的光吸收率比石墨烯高出 > 40 倍，同时其电子迁移率比由纳米片形成的还原氧化石墨烯薄膜高出一百多倍。

光伏效应也已应用于太阳能电池，将太阳能转化为电能[171], ，不同于前文提到的利

被用作有机光伏电池中的光活性层[172]。其能量转换效率最高可达 1.40%。研究人员还研究了由含有还原氧化石墨烯量子点的聚合物构成的光活性层。结果显示，与由还原氧化石墨烯片构成的光活性层相比，其光伏性能显著提升[173]。

光电导

光电导也称为光栅控效应[151], ，其原理是光诱导电荷转移（图 8e）改变载流子密度，进而改变材料电导率。光电导效应的一项重要应用是光催化，这一技术历史悠久，并在过去 50 年里取得了显著发展。光催化剂通过吸收光诱导电荷转移，进而驱动化学反应。因此，氧化石墨烯具有宽带吸收和优异的半导体性质，是一种高效率的无毒光催化剂。

利用氧化石墨烯作为半导体光催化剂，通过水解离制取氢气的技术已经实现[148]，中度氧化的氧化石墨烯在紫外线或可见光照射下，能够稳定地催化甲醇水溶液与纯水溶液生成氢气（图8f，左图）。基于氧化石墨烯的二氧化碳光催化转化制甲醇技术也已实现[149], 在可见光照射下，其转化率是传统光催化剂二氧化钛（TiO_2）的6倍（图8f，右图）。

其他 应用

无论是原始形态还是还原形态，氧化石墨烯都为许多与光子学、电子学和光电子学相关的其他技术奠定了基础。这些技术通常利用氧化石墨烯的化学或物理性质，例如其高度亲水性、强毛细作用、高表面积体积比，以及前文提到的电子和光学性质。其中一些技术已在大规模应用中取得广泛成功，并汇总于表1。下面将对此进行讨论。

光热治疗因具有微创、高特异性和低毒性，常用于癌症治疗。其原理是通过光吸收激活被细胞摄取的光热剂，从而产生热量，通过热消融杀死癌细胞。光热剂通常在近红外波段具有强吸收，而健康组织中的正常细胞则不会。氧化石墨烯和还原氧化石墨烯以纳米颗粒的形式具有强近红外吸收和高光热效率，已被证明是高性能光热剂[174-176]。作为可由石墨合成的丰富材料，与金基纳米颗粒等其他光热剂相比，它们的成本也较低[177]。聚乙二醇（PEG）涂覆的氧化石墨烯首次用于体内光热疗法[174]，，在小鼠中实现了超高效的肿瘤消融，且未见明显副作用。此后，研究人员采用经非共价聚乙二醇化的还原氧化石墨烯纳米片选择性光消融癌细胞；与未还原、经共价聚乙二醇化的氧化石墨烯相比，其在近红外波段的吸收高出6倍以上[175]。基于功能化氧化石墨烯的阿尔茨海默病光热治疗也已实现[176]，：经硫黄素S（ThS）修饰的氧化石墨烯在近红外照射后，能有效解离小鼠脑脊液中的淀粉样蛋白沉积物。

表 1 | GO 和还原氧化石墨烯其他典型应用概述。

材料	应用	材料性质	主要特征	Ref.
GO	光热 治疗	1. 强光吸收，可 产生局部热量 2. 在生物介质中具有高溶解度	副作用显著减少，且 与……相比，选择性有所提高 化学疗法和放射疗法	176
rGO	防护涂层	1. 光学透明 2. 极低的渗透率 用于多层 还原氧化石墨烯薄膜 3. 稳定性高且毒性低 4. 溶液法制备，适用于 大规模制造	1. 未检测到渗透现象，适用于 氢气和水分，适用于 30 纳米 厚膜 2. 对所有 测试过的气体和液体， 厚度超过 100 nm 的薄膜均 未检测到渗透	178
GO	分子和离子 筛分	1. 形状明确的纳米孔 2. 低摩擦水流 3. 高表面积体积比 4. 内部高压的 毛细管	1. 阻挡半径为 > 4.5 Å 的溶质 2. 高渗透速率，每千计 倍于简单扩散的速度	179
GO	抗菌剂 和纳米毒理学	1. 强烈的色散相互作用 与脂质分子 2. 对……的破坏性提取 细胞中的磷脂 膜，以降低细菌 存活率。	绿色抗菌材料，具有 较低的细菌耐药性	180
GO	纸张制备	独特的互锁瓦片 排列方式：氧化石墨烯纳米片 以近乎平行的方式排列，得益于 定向流组装	1. 性能优于传统碳基 和黏土基纸，具有更高的刚度和 强度 2. 具有化学可调性，可用于 多种应用	16

防护涂层可防止腐蚀、机械磨损、污损和微生物侵害，是食品、医学、电子学、化学品和军事等诸多行业不可或缺的一部分[181]。与通常含有有害成分、对环境造成负面影响的传统金属涂层或有机涂料相比，氧化石墨烯和还原氧化石墨烯可用作低成本、环保的防护涂层，同时具有优异的气体不透性、抗菌性、吸附能力、可见光透明性、机械强度和热稳定性。已有研究报道了基于化学还原氧化石墨烯薄膜的高性能不透过性阻隔膜[178]。对于厚度为30纳米且光学透明的薄膜，未检测到氢气或水分渗透；而对于厚度为> 100 纳米的薄膜，所有受测气体、液体和腐蚀性化学品均被阻隔，未检测到渗透。

基于薄膜的分子和离子筛分可快速分离水性介质中的溶质，在水净化、海水淡化以及物质检测和过滤中发挥着关键作用。纳米或亚纳米尺度的超小尺寸氧化石墨烯膜孔具有很高的毛细压力。再加上较大的表面积体积比，这种特性极其

有效地充当分子筛和离子筛[179, 182-184]。厚度为 1.8 nm 的氧化石墨烯膜，在分离 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 混合物时，氢气分离选择性分别高达 3400 和 900[182]。研究还展示了基于微米级厚度氧化石墨烯层压材料的分子筛：它们能够阻挡水中半径为 >4.5 埃的所有溶质，同时渗透速率比常规扩散高出数千倍[179]。随后，研究人员展示了沸石咪唑酯骨架-8（ZIF-8）纳米晶杂化氧化石墨烯膜，其水渗透率高达 601 m^{-2} h^{-1} bar^{-1}，比性能相当的纯氧化石墨烯膜高出 30 倍[18]。氧化石墨烯膜的强大分子筛分能力还被用于高灵敏度物质检测，其依据是目标气体或有机化合物被吸收后氧化石墨烯光学或电学性质的变化[183,185]。此外，近期还观察到，溶剂蒸发和渗入会诱导氧化石墨烯纤维壳发生可逆融合与裂变[186]，，使氧化石墨烯成为构建动态可变系统的理想材料。

用于药物递送、疾病诊断和药物控释的生物医药是纳米材料的一项重要应用。在过去十年中，氧化石墨烯及氧化石墨烯复合材料优异的抗菌能力已得到广泛认可。研究表明，氧化石墨烯的抗菌性能优于还原氧化石墨烯和石墨[187]。更重要的是，由于其抗菌作用基于物理损伤，氧化石墨烯基抗菌剂的毒性较低，且不易导致细菌耐药性。研究发现，氧化石墨烯纳米片能够干扰细菌并破坏其细胞膜[188]。另有研究发现，氧化石墨烯纳米片还能从大肠杆菌中诱导磷脂的破坏性抽提，从而大幅降低其存活率[180]。

最后，氧化石墨烯也已广泛用于纸张制备[16,189]。由氧化石墨烯纳米片以互锁瓦片排列方式制成的氧化石墨烯纸，与传统纸张相比，机械刚度和强度显著提高[16]。通过改性氧化石墨烯并引入镁等二价离子，可以进一步提高氧化石墨烯纸材料的机械强度$^{2+}$和钙$^{2+}$[190]。同时实现自支撑纸张与抗菌能力，造就了高性能氧化石墨烯抗菌纸[191]。 绝缘氧化石墨烯纸还可通过热退火或化学还原转化为导电还原氧化石墨烯纸[192,193]。

未来展望

我们回顾了基于氧化石墨烯的光子学、电子学和光电子学领域的最新进展，清楚地表明这一前景广阔的跨学科领域在

过去十年取得了长足进展。尽管如此，仍有很大的空间推动创新与改进。本节将通过讨论这些尚待解决的挑战，以及建立认证标准和合成工艺、提升材料质量、开展理论建模并开拓新应用的未来展望，为本综述作结。这些问题密切相关，它们之间的协同作用将支撑未来基于氧化石墨烯光子学、电子学和光电子学的技术发展。

认证标准与合成工艺

如图9所示，提高还原程度会增加还原氧化石墨烯的电导率，适用于各种需要在多个数量级范围内调节电导率的电子学应用。例如，晶体管　和透明电极[57] 需要最高的电导率（通常为 ~10^6 S/m），而大多数传感器[143] 和微加热器[40] 所需的电导率则低得多。相比之下，将氧化石墨烯用作结构电容器[194,195] 的隔离层时，需要极低的电导率以实现高电绝缘性。对于叉指型微型超级电容器也是如此，其中未还原氧化石墨烯充当平面内隔离层[142]。另一方面，还原氧化石墨烯的光学性质（例如折射率 n 和消光系数 k）均随还原程度的提高而增强。与电子学应用类似，氧化石墨烯的光子学应用也需要多种性质。例如，太阳能吸收体[51]需要很强的光吸收，因此热还原氧化石墨烯更适合。对于需要高光吸收和高电导率以产生强光电流的光电探测器[147,167]而言，情况也是如此。此外，还原区域与未还原区域之间较高的吸收率和/或折射率对比度，有利于平面透镜[32, 60-62] 和全息图[74,196] 大幅调节振幅与相位。荧光[148] 和光催化剂[51] 应用主要利用半还原氧化石墨烯的半导体性质。最后，为了尽量降低波导器件或空间光偏振器[12,26], 的损耗，高度氧化的氧化石墨烯薄膜至关重要，因为它们是吸收极低的纯介电材料。总之，没有一套标准适用于所有应用；相反，整个石墨烯基材料家族都非常有用，这得益于其出色的柔韧性和可调性质。氧化石墨烯和还原氧化石墨烯显著拓展了可实现的石墨烯基技术与器件种类，远超单纯的热解石墨。

近年来，基于氧化石墨烯的器件领域的发展，显著推动了石墨烯家族材料的工业规模应用。为此，建立大规模、低成本的合成方法以及广泛认可的认证标准至关重要。氧化石墨烯薄膜的分子结构可通过几个关键参数进行量化，包括碳氧比、

O 比、I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 比、片层尺寸和层数。碳氧比可通过 X射线光电子能谱测量，是量化氧化石墨烯还原程度的关键参数[11,67] – 碳氧比越低，还原程度越低。其次，I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 比可通过拉曼光谱获得[11],，广泛用于表征石墨烯家族材料的性质。I_D/I_G 比可很好地反映氧化石墨烯/还原氧化石墨烯材料的缺陷密度——比值越低，缺陷密度越低。I_{2D}/I_G 比反映石墨烯畴的形成情况——比值越高，越接近热解石墨。最后，氧化石墨烯薄膜中的片层尺寸可通过扫描电子显微镜测量，层数则可通过原子力显微镜测定薄膜厚度来确定[17]。

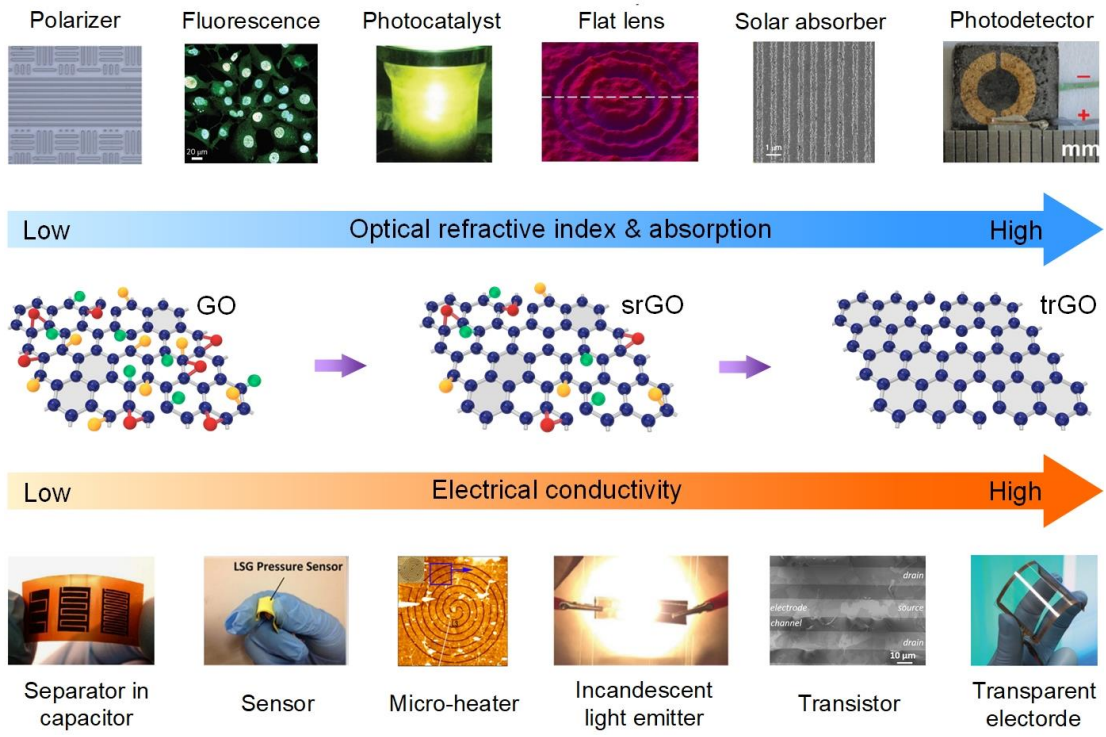


图9. **不同还原程度的氧化石墨烯的多种应用。** 半还原氧化石墨烯：半还原氧化石墨烯。热还原氧化石墨烯：完全还原氧化石墨烯。上排插图从左至右分别经许可改编自参考文献[12] (Wiley-VCH)、参考文献[102] (Springer Nature Limited)、参考文献[148] (Wiley-VCH)、参考文献 [51](Springer Nature Limited)、参考文献[51] (Springer Nature Limited)和参考文献[147] (Wiley-VCH)。下排插图从左至右分别经许可改编自参考文献[142] (Springer Nature Limited)、参考文献[143] (Springer Nature Limited)、参考文献[40] (Elsevier Publishing)、参考文献[141] (Wiley-VCH)、参考文献[144] (Springer Nature Limited)和参考文献 [57] (Springer Nature Limited)。

对于同时要求低电导率和低光吸收的应用，最好使用碳氧比较低的氧化石墨烯薄膜，范围为 1:4 到 1:1[32,36,61],，这也会带来较高的 I_D/I_G 比值和较低的 I_{2D}/I_G 比值。另一方面，对于要求高电导率[57,144] 或高光吸收[51,197], 的应用，要求则恰好相反。测得的薄膜电导率和光吸收也可用于量化

还原程度，即 GO 材料的还原程度。此外，为了制备表面平滑的 GO/rGO 薄膜，需要使用尺寸约为 数百纳米 的单层GO片层[17]。对于更专业的应用，例如在包括狭缝波导[198] 在内的纳米结构表面上进行共形涂覆，< 100 纳米，或涂覆在任何间隙较小（nm）的纳米结构上，GO薄片尺寸应进一步减小[70]。

由于GO和还原氧化石墨烯的材料性质会受到制备方法的影响，在实际条件下合成材料的质量和一致性存在很大差异，这限制了其大规模工业应用。为了克服这一挑战，有必要开发合成工艺。液相剥离法适用于从天然石墨中大规模生产氧化石墨烯片，其产量可达吨级[199]。剥离得到的氧化石墨烯片还可进一步用于溶液基应用或薄膜涂层。剥离过程中的反应需要得到适当控制，以获得所需的还原程度；如前文所述，该程度可通过碳氧比进行量化。迄今为止，制备高度氧化氧化石墨烯片最有效的方法是改良Hummers法[24], ，该方法能够制备氧化程度高达69%的单层片。

对于薄膜，合成工艺应包括另外两个步骤——薄膜制备和氧化石墨烯还原。要实现氧化石墨烯薄膜的工业规模制备，必须达到快速、大规模和卷对卷生产。对于储能和大多数不要求精确厚度控制的电气应用，刮刀法可实现厚度为几微米的氧化石墨烯薄膜卷对卷生产[27]。另一方面，大多数光子学应用要求将厚度精确控制到几纳米（光学波长的~1/100）。在这种情况下，适用的方法是基于溶液的逐层自组装法[12,51,53]。

对于氧化石墨烯薄膜的还原，基于电磁波辐照（使用光或微波）的方法通常比热还原或化学还原方法制备出质量更高的薄膜，而且快速高效。对于大规模均匀还原，微波法制备的材料质量最高，接近热解石墨，但在薄膜图案化和还原程度控制方面存在局限。相比之下，光还原方法（包括闪光灯[67] 和激光还原[37]，）在这些方面表现出优异的能力，尽管迄今为止，其材料质量仍未达到微波还原的水平。因此，原则上，将微波法与光还原方法结合起来，或许能得到最优方案。事实上，微波还原需要先进行预还原[11] ，以提高氧化石墨烯的电导率

薄膜，因此原则上可以使用激光或闪光灯曝光来完成预还原过程，取代通常采用的热板法。这样便可制造并图案化还原氧化石墨烯器件，同时获得非常高的薄膜质量，接近热解石墨。另一种方案是颠倒工艺顺序，先通过激光烧蚀[51] 对大面积微波还原氧化石墨烯薄膜进行后续图案化，将微波还原与激光烧蚀图案化的优势结合起来。传统上，激光图案化采用直接写入（即逐点加工）的方式，通过扫描单个焦点光斑来实现，因此整体处理速度受到显著限制。多焦点并行激光打印[200]可将速度提高两个数量级以上，因此在工业规模应用中颇具吸引力。最后，这些基于光还原和微波还原相结合的混合方法能效高、速度快（耗时仅数秒），且环保（不使用或产生任何有毒化学品）。

总之，我们认为，最具吸引力的氧化石墨烯基器件制造方法将采用结合改良Hummers法与卷对卷薄膜合成的合成工艺，包括刮刀涂布和逐层自组装，并结合薄膜还原方法和图案化方法，兼具光学技术与微波技术的优势。

材料质量

表 2 比较了氧化石墨烯、还原氧化石墨烯和石墨烯器件在多种应用中的最先进性能，包括采用固体薄膜的电子、光子和光电器件。对于荧光或光催化等溶液型应用，由于氧化石墨烯和经过适当还原的氧化石墨烯具有更高的溶解度，且更易在水和极性溶剂中加工，因此其性能远优于石墨烯。表 2 显示，过去 10 年中，还原氧化石墨烯的载流子迁移率显著提升[201]，，目前的结果仅比热解石墨低约一个数量级。进一步提升将使还原氧化石墨烯更适用于场效应晶体管和透明电极。迄今为止，在太阳光吸收、偏振选择、锁模激光器、热能收集和光探测等诸多应用中，氧化石墨烯和还原氧化石墨烯器件的性能已可媲美甚至优于石墨烯器件。凭借高度异质的结构，氧化石墨烯在基于二阶非线性光学过程的应用领域优于中心对称石墨烯。对于基于三阶非线性光学过程的应用，两者各有优缺点。虽然氧化石墨烯的光学非线性弱于石墨烯，但其线性损耗显著更低，这对非线性光学过程极为有利；此外，其较低的非线性损耗（例如双光子吸收）在这些器件通常采用的高光强下也有益处。通过调节氧化石墨烯的还原程度，可以适当平衡光学非线性与线性/非线性损耗之间的权衡，从而优化器件性能。

过程，而且其较低的非线性损耗（例如双光子吸收）在这些器件通常采用的高光强下也有益处。通过调节氧化石墨烯的还原程度，可以适当平衡光学非线性与线性/非线性损耗之间的权衡，从而优化器件性能。

表 2 | GO、rGO 和石墨烯器件在电子学、光子学和光电子应用中的最先进性能比较。

应用	关键性能参数	GO	还原氧化石墨烯[a]	石墨烯	参考文献
电极或场效应晶体管	载流子迁移率 ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	~ 0	~ 10^3	~ 10^4 – 10^5	5,11,22,202
太阳能吸收体	k[b]	<0.01	1.95	2.0	12,17,51
宽带偏振选择性器件	消光比（dB） 工作波段（nm）	53.8 632–1600	–[c]	27 488–1650	12,75
2nd 阶非线性光学过程	$\chi^{(2)}$ (静电单位制)	1.36×10^{-25}	–[c]	~ 0	99,105
3rd 阶非线性光学过程	n_2 ($m^2 W^{-1}$)[b]	1.5×10^{-14}	-5.4×10^{-14}	-8.0×10^{-14}	101,136,203
锁模激光器和全光调制	非线性吸收系数 (m W^{-1})[硼]	-6.2×10^{-8}	4.3×10^{-8}	9.0×10^{-8}[d]	106,203,204
热能收集和散热	热导率 ($W m^{-1} K^{-1}$)	8.8	2000 – 4000	~ 5000	28,205,206
宽带光电探测器	光响应度 ($A W^{-1}$)[e] 工作波段 (nm)	数值不可用[f]	~ 1.5 365 – 1200	~ 1.0 500–3200	156,167

[a] 此处展示了高度或完全还原的氧化石墨烯的先进水平数据。[b] 此处比较了在 1550 nm 处测得的典型值。[c] 迄今尚无相关研究报道。[d] 此处展示了未掺杂石墨烯的测量值。石墨烯的非线性吸收可通过掺杂或引入缺陷来改变。[e] 此处展示并比较了采用还原氧化石墨烯和石墨烯的芯片级集成光电探测器的性能。[f] 不适用。氧化石墨烯是一种介电材料，无法直接用于光探测。

鉴于氧化石墨烯与石墨烯之间的密切关系，从大规模生产的氧化石墨烯中高效制备高质量石墨烯，是许多应用的基础。自石墨烯被发现以来，这一直是推动相关研究的动力；但直到过去十年，才取得令人振奋的进展，基于湿化学[22] 和微波还原[11]的方法大幅缩小了还原氧化石墨烯与热解石墨之间的性能差距。进一步改进这些方法，以实现高效率的大规模生产，同时对还原区域进行精确图案化并精细控制还原程度，将是未来研究的重要课题。首先，这对于大规模制造氧化石墨烯器件至关重要，

业，而后两者对于优化材料性质和器件性能至关重要。

降低氧化石墨烯的线性光吸收对许多应用至关重要，尤其是基于非线性光学过程的应用，例如克尔效应、四波混频和三次谐波产生。从理论上讲，对于纯氧化石墨烯，由于其带隙为 >2 eV，我们或许会认为它在近红外波段不存在光吸收。然而，实际氧化石墨烯薄膜的损耗并非为零，原因有多个，主要包括：1）薄膜表面粗糙以及相邻层之间接触不完美导致的散射损耗；2）局域缺陷和外来杂质引起的线性光吸收。不过，重要的是，由于这些来源造成的线性损耗在很大程度上源于材料生长和制备工艺，因此它并非材料的固有属性。因此，损耗仍有很大的进一步降低空间，甚至可以低于当前最先进的氧化石墨烯混合波导的水平；目前，这类波导的传输损耗已比性能相当的石墨烯混合波导低两个数量级[12,53,106,136]。

理论建模

自该领域早期研究以来，氧化石墨烯的确切化学结构和荧光机制一直备受争议[5]，尽管已有进展，包括提出新的理论模型来解释实验观察结果[207-213]，但争议至今仍未平息。挑战主要源于氧化石墨烯的非化学计量异质结构，以及其对制备过程的依赖。氧化石墨烯的异质结构还使不同的线性过程和非线性过程得以共存。要平衡这些过程，以优化其在不同应用中的性能，就需要更深入的理解，并更精确地调控氧化石墨烯的材料性质；更先进的纳米表征技术将对此大有助益。

尽管基于氧化石墨烯和还原氧化石墨烯非线性光学性质的器件已取得进展，但这些研究主要依赖半经验方法，且缺乏深入的理论建模。许多物理机理仍有待探索，例如 n_2 或非线性吸收中各向异性的来源、不同非线性吸收机制（如双光子吸收和可饱和吸收）之间的相互作用、光学非线性的色散，以及 $\chi^{(2)}$ 与 $\chi^{(3)}$ 过程之间的相互作用。鉴于其凭借成熟制造技术实现高精度片上集成的卓越能力，以这种形式研究氧化石墨烯为探索其材料性质提供了极具前景的途径。反过来，这将实现具有新功能和更优性能的集成器件。

为了进一步控制和优化还原氧化石墨烯的材料性质，有必要理解并从理论上建模还原过程，例如电磁波（微波或光波）如何与氧化石墨烯相互作用并将其还原。从经验上看，分子动力学模拟能够直观呈现结构演变，而第一性原理模拟则能够揭示电磁能量如何被特定化学键吸收，从而使其断裂并去除含氧官能团。电磁功率、偏振、波长、光脉冲持续时间，以及采用脉冲波还是连续波，都是控制该过程的重要参数。

分子动力学模拟可以通过施加静态热场[45]，来模拟热还原过程中的结构演变，从而预测还原后的最终碳氧比和分子结构。迄今为止，尚未有通过微波或光还原对氧化石墨烯薄膜进行还原的分子动力学模拟。关键挑战在于如何在模拟中施加快速交变电磁场，并准确模拟不同共价键对该电场的响应，因为不同键具有独特的结合能，因此其响应也各不相同。第一性原理模拟[214] 已表明，极短的飞秒激光脉冲（< 5 飞秒）可以有效去除含氧官能团，同时不会加热石墨烯网络，因而不会产生缺陷。然而，这些超短脉冲在实验上很难实现，因此模拟使用标准脉冲宽度（例如 100 飞秒）的还原过程更具意义。一些理论和实验研究已经证明，飞秒脉冲的形状能够实现激光控制的化学反应，从而操控最终产物[215]。尽管迄今为止，激光控制的化学反应仅用于气相反应，但控制反应路径的原理可以应用于氧化石墨烯的还原。这将为选择性去除特定含氧官能团开辟新可能，进而利用这些方法进一步定制还原氧化石墨烯薄膜的性质，以满足新应用的需求。到目前为止，这一目标只能通过使用有毒化学品的传统化学反应来实现[216]。为了实现这一宏伟目标，深入理解通过电磁波进行氧化石墨烯还原的机制至关重要。

新应用

提升现有器件的性能自然会带来新的应用。例如，通过增强氧化石墨烯混合波导中的自相位调制，有望实现宽带超连续谱产生。这可以通过调控波导色散，在更宽的波长范围内实现相位匹配。另一个例子是利用氧化石墨烯的可饱和吸收，实现宽带超快全光调制。由于

氧化石墨烯的宽带可饱和吸收响应使泵浦和探测波长可以相差数百纳米，这对铌酸锂调制器或集成硅调制器而言极具挑战性，因为它们的典型工作波长范围为 < 100 纳米[128,217]。对于量子光学应用，基于氧化石墨烯的器件中增强的 2^{nd} 或 3^{rd} 阶非线性光学过程（如二次谐波产生、三次谐波产生和四波混频）所产生的纠缠光子，可用于促进量子光学信息处理[95,218]。

氧化石墨烯为结合光学微梳与二维材料以实现新功能提供了新可能。光学微梳是一项关键技术，已促成许多突破[90, 219-221]。然而，要实现高参量增益以及自启动、稳健的锁模，仍面临诸多挑战，这严重限制了其在实际应用中的性能。自首次展示采用石墨烯的栅极可调光学微梳以来[222],，微梳研究群体已认识到二维材料在应对这些挑战方面具有巨大潜力。氧化石墨烯具有超高的 n_2，且线性损耗和非线性损耗相对较低，因此有望提升参量增益并提高梳转换效率（图10a）。氧化石墨烯中的可饱和吸收也可用于实现简单的被动锁模。未来研究需要解决的几个关键问题包括：降低氧化石墨烯薄膜的线性损耗、精确进行色散工程，以及在增强克尔非线性的同时限制线性损耗增加，从而实现适当的权衡。

由于氧化石墨烯具有超高的光学非线性，因此也可用于制造高性能非线性光纤，这类光纤可应用于光纤脉冲激光器、传感和全光信号处理[223]。该领域目前最先进的技术主要是通过涂覆，在光纤端面或平坦化表面上横向制备氧化石墨烯薄膜[103,104]。然而，这些器件的非线性性能受限于较弱的光-氧化石墨烯相互作用，而这源于相互作用长度较短或模式重叠较弱。近期，研究人员采用毛细管预沉积，随后进行化学气相沉积（CVD）[224]，成功在二氧化硅光纤的内壁上直接生长二维 MoS_2 薄膜。这将启发未来制造嵌入式氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的非线性光纤（图10b），从而显著增强光-氧化石墨烯相互作用，进而提升非线性性能。鉴于氧化石墨烯纳米片具有优异的水溶性和自组装能力，可采用类似的毛细管填充方法，在光纤内壁涂覆氧化石墨烯薄膜。在这种情况下，制造过程会更加简单，因为无需后续的化学气相沉积工艺；涂覆的氧化石墨烯薄膜还可进一步还原，形成还原氧化石墨烯。

在二维形态下，异质氧化石墨烯可以形成范德华异质结构，并呈现出新的性质[225,226]。通过将二维氧化石墨烯薄膜与其他二维材料堆叠（图10c），可以引入电荷重新分布、界面应变和结构改性，进而产生许多非凡现象。与块体氧化石墨烯复合材料相比，该领域仍处于起步阶段，但未来十年很可能会迎来显著发展。

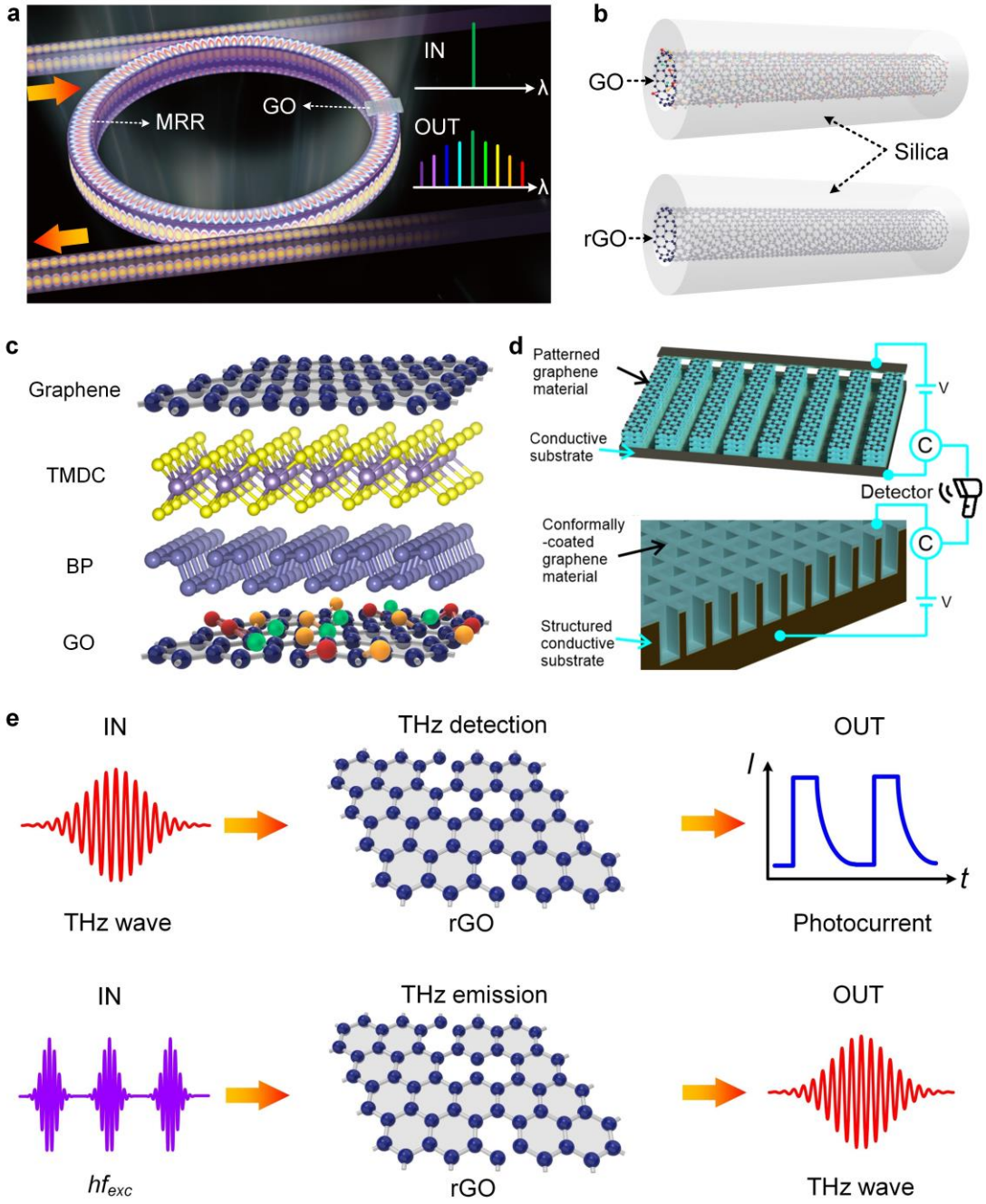


图10. **未来应用。a**| 基于氧化石墨烯涂层集成微环谐振器（微环谐振器）的光学微梳生成和锁模。**b**| 内壁嵌入氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的二氧化硅光纤。**c**| 氧化石墨烯二维范德华异质结构。**d**带探测器反馈的电调谐还原氧化石墨烯器件。C：控制电路。V：电压源。**e**| 基于还原氧化石墨烯薄膜的太赫兹探测和发射。

由于还原氧化石墨烯的电导率较高，可以通过向基底上的导电涂层施加外部电压，动态调节其响应（图10d）。此外，可以使用探测器（例如光电探测器、热成像相机或光学相机）监测光电流输出，并将其与设计的调制进行比较以进行校准。因此，可以实现电调谐还原氧化石墨烯器件，从而优化器件性能。

目前，氧化石墨烯和还原氧化石墨烯光电器件主要工作于可见光和红外波长范围。相比之下，太赫兹波段虽与光谱学、成像、通信和天文学密切相关[227]，，但仍未得到充分探索。原则上，带隙约为数十毫电子伏特的还原氧化石墨烯可用于太赫兹波探测。此外，吸收能量高于其带隙的光子后，它还可作为太赫兹波发射源（图10e）。尽管已有许多基于石墨烯的高性能太赫兹调制器、探测器和发射器得到展示[228-230]，但还原氧化石墨烯在太赫兹应用中的使用仍处于起步阶段[147,231]。一项关键挑战是，在将材料带隙减小至0.1 eV时，如何对其进行精确控制。这对材料制备和表征方法提出了严格要求。

鉴于过去十年间石墨烯等离激元学蓬勃发展，[232,233]，利用还原氧化石墨烯实现等离激元技术是另一个颇具吸引力的领域，这不仅是因为氧化石墨烯可用于大规模生产石墨烯，也因为局域缺陷和工程化氧化石墨烯片层带来了新的特性。

从工程和实用角度来看，实验室在精确控制氧化石墨烯和还原氧化石墨烯薄膜的层数及位置方面取得的成功，正推动相关突破，使氧化石墨烯薄膜能够大规模生产并用于高科技工业领域的大规模集成，尤其是光子学、电子学和光电子学领域。氧化石墨烯薄膜在提升克尔微型频率梳等非线性光学器件性能方面潜力巨大。[234-291] 随着对氧化石墨烯材料性质的认识不断积累，以及器件设计方面的最新进展，[292-298] 材料合成、制造和表征技术持续进步，[299-300] 预计未来还将不断取得重大突破，进一步弥合理论与实践之间的差距，并为实现低维碳材料所带来的种种前景铺平道路。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

参考文献

1 Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60：巴克明斯特富勒烯。《自然》318，162-163（1985）。2 Iijima, S. 石墨碳螺旋微管。《自然》354，56-58（1991）。3 Novoselov, K. S. 等. 原子级薄碳膜中的电场效应。《科学》306，666-669（2004年）。4 Brodie, B. C. 第十三篇：论石墨的原子量。《伦敦皇家学会哲学汇刊》149，249-259（1859）。5 Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. & Chhowalla, M. 氧化石墨烯：用于光学应用的化学可调平台。Nat. Chem. 2，1015-1024（2010年）。6 Novoselov, K. S. 等. 二维原子晶体。Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 102，10451（2005）。7 Li, L. 等. 黑磷场效应晶体管。《自然·纳米技术》9，372-377（2014年）。8 Hummers, W. S. & Offeman, R. E. 氧化石墨的制备。J. Am. Chem. Soc. 80，1339-1339（1958）。9 Erickson, K. 等. 氧化石墨烯和还原氧化石墨烯局部化学结构的测定。《先进材料》22，4467-4472（2010年）。10 Gao, W. 等. 在水合氧化石墨薄膜上激光直写微型超级电容器。《自然·纳米技术》6，496-500（2011年）。11 Voiry, D. 等. 通过微波还原溶液剥离的氧化石墨烯制备高质量石墨烯。《科学》353，1413（2016年）。12 Wu, J. 等. 氧化石墨烯波导和微环谐振器偏振器。Laser & Photonics Reviews，1900056（2019年）。13 Brisebois, P. P. & Siaj, M. 氧化石墨烯的百年发展（1859—2019）：结构、合成、性质及剥离综述。J. Mater. Chem. C 8，1517-1547（2020年）。14 Dong, L. 等. 通过石墨化学膨胀制备反应性可控的超大尺寸氧化石墨烯。Chem. Mater. 29，564-572（2017年）。15 Zhang, J. 等. 通过L-抗坏血酸还原氧化石墨烯。Chem. Commun. (Camb.) 46，1112-1114（2010年）。16 Dikin, D. A. 等. 氧化石墨烯纸的制备与表征。《自然》448，457-460（2007年）。17 Yang, Y. Y. 等. 具有光可调结构的石墨烯基多层超材料，用于片上光子器件。ACS Photonics 6，1033-1040 （2019 年）。18 Zhang, W. H. 等. 具有稳定多孔结构、可实现超快水输运的氧化石墨烯膜。《自然·纳米技术》（2021年）。19 Wu, J. 等. 用于集成光子学和平面光学的氧化石墨烯。《先进材料》33，2006415（2020年）。20 Ghofraniha, N. & Conti, C. 氧化石墨烯光子学。J. Opt. 21，053001（2019年）。21 Dideikin, A. T. & Vul, A. Y. 氧化石墨烯及其衍生物：在石墨烯家族中的地位。Front. Phys. 6（2019年）。22 Eigler, S. 等. 石墨烯的湿化学合成。《先进材料》25，3583-3587（2013年）。23 Yan, J. A., Xian, L. & Chou, M. Y. 氧化石墨烯的结构和电子性质。Phys. Rev. Lett. 103，086802（2009年）。24 Marcano, D. C. 等. 改进的氧化石墨烯合成方法。《ACS纳米》4，4806-4814（2010年）。25 Pei, S. & Cheng, H.-M. 氧化石墨烯的还原。《碳》50，3210-3228（2012年）。26 Zheng, X. 等. 自支撑氧化石墨烯中红外偏振器。《Nanoscale》12，11480-11488（2020年）。27 Wong, S. I., Lin, H., Sunarso, J., Wong, B. T. & Jia, B. 触发氧化石墨烯自持还原，实现高性能储能器件。ACS Applied Nano Materials（2020年）。28 Lin, K. T., Lin, H., Yang, T. & Jia, B. 用于高效全向太阳能热转换的结构化石墨烯超材料选择性吸收器。Nature Communications 11，1389（2020年）。29 Hong, J. 等. 还原氧化石墨烯薄膜的太赫兹电导率。Optics Express 21，7633-7640（2013年）。30 Furio, A. 等. 光照调控氧化石墨烯薄膜的表面润湿性、光学和电学性质。《Nanotechnology》28，054003（2016年）。31 Guo, Y. 等. 结合润湿性调控与旋涂实现氧化石墨烯图案化的通用方法。《ACS纳米》4，5749-5754（2010年）。32 Zheng, X. 等. 具有三维亚波长聚焦功能的高效超宽带氧化石墨烯超薄透镜。Nature Communications 6，8433（2015年）。33 Park, H., Lim, S., Nguyen, D. D. & Suk, J. W. 加压条件下热还原氧化石墨烯粉末的电学测量。《Nanomaterials》9，1387（2019年）。

34 Chua, C. K. & Pumera, M. 基于反应模型方法阐明氧化石墨烯的还原能力：肼还原氧化石墨烯。《Chemical Communications》52, 72-75（2016年）。35 Gusev, A. 等。还原氧化石墨烯的介质依赖性抗菌性能和细菌过滤能力。《Nanomaterials》9, 1454（2019年）。36 Li, X. 等。用于粒子纳米追踪的石墨烯超构透镜。Photonics Res. 8, 1316（2020年）。37 Zheng, X., Lin, H., Yang, T. & Jia, B. 面向功能性光子学应用的氧化石墨烯激光修整。《Journal of Physics D: Applied Physics》（2016年）。38 Yang, T., Lin, H., Zheng, X., Loh, K. P. & Jia, B. 石墨烯基材料中的孔调控：从生成到应用。《Journal of Materials Chemistry A》5, 16537-16558（2017年）。39 Zhao, Y., Han, Q., Cheng, Z., Jiang, L. & Qu, L. 通过激光辐照构建用于先进器件的集成石墨烯系统。《Nano Today》12, 14-30（2017年）。40 Zhang, Y. 等。通过飞秒激光还原在氧化石墨烯薄膜上直接压印微电路。《Nano Today》5, 15-20（2010年）。41 Zhang, Y.-L., Chen, Q.-D., Xia, H. & Sun, H.-B. 通过飞秒激光直写实现可设计的三维纳米制造。《Nano Today》5, 435-448（2010年）。42 Guo, L. 等。激光介导的可编程 n 型掺杂与氧化石墨烯同步还原。《Advanced Optical Materials》2, 120-125（2014年）。43 Zhang, Y. L. 等。氧化石墨烯的光还原：方法、性质与应用。《Advanced Optical Materials》2, 10-28（2014年）。44 Li, X. H. 等。石墨烯的绿色化学：面向单层石墨烯片的光化学还原及水吸附层的作用。《ChemSusChem》5, 642-646（2012年）。45 Bagri, A. 等。化学制备的氧化石墨烯还原过程中的结构演变。《Nature Chemistry》2, 581（2010年）。46 Levis, R. J., Menkir, G. M. & Rabitz, H. 通过优化设计的强场激光脉冲选择性解离和重排化学键。《科学》292, 709-713（2001年）。47 Williams, G., Seger, B. & Kamat, P. V. 二氧化钛-石墨烯纳米复合材料：紫外辅助光催化还原氧化石墨烯。《ACS纳米》2, 1487-1491（2008年）。48 Huang, L. 等。脉冲激光辅助还原氧化石墨烯。《碳》49, 2431-2436（2011年）。49 Prezioso, S. 等。通过空间分辨光还原实现氧化石墨烯的大面积极紫外光刻。《Langmuir》28, 5489-5495（2012年）。50 Chang, H.-W., Tsai, Y.-C., Cheng, C.-W., Lin, C.-Y. & Wu, P.-H. 飞秒激光在水溶液中还原氧化石墨烯及其对电化学分析的影响。《Electrochemistry Communications》23, 37-40（2012年）。51 Lin, H. 等。用于非偏振光强吸收和超宽带吸收的90纳米厚石墨烯超材料。《Nature Photonics》13, 270-276（2019年）。52 Zheng, X. 等。自支撑石墨烯氧化物中红外偏振器。《Nanoscale》（2020年）。53 Wu, J. 等。与微环谐振器集成的二维层状氧化石墨烯薄膜，用于增强非线性光学。《Small》，e1906563（2020年）。54 Zhang, L. 等。通过咖啡环光刻喷墨打印高分辨率大面积石墨烯图案。《先进材料》24, 436-440（2012年）。55 Dua, V. 等。采用喷墨打印还原氧化石墨烯制备的全有机蒸气传感器。Angewandte Chemie International Edition 49, 2154-2157（2010年）。56 Le, L. T., Ervin, M. H., Qiu, H., Fuchs, B. E. & Lee, W. Y. 通过喷墨打印和氧化石墨烯热还原制备石墨烯超级电容器电极。《Electrochemistry Communications》13, 355-358（2011年）。57 Bae, S. 等。用于透明电极的30英寸石墨烯薄膜卷对卷生产。《Nature Nanotechnology》5, 574-578（2010年）。58 El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. 高性能柔性石墨烯基电化学电容器的激光刻写。《科学》335, 1326（2012年）。59 El-Kady, M. F. & Kaner, R. B. 用于柔性和片上储能的高功率石墨烯微型超级电容器的可扩展制造。《Nature Communications》4, 1475（2013年）。60 Cao, G. 等。适用于航空航天、化学和生物严苛环境的耐用石墨烯超薄平面透镜。《ACS Applied Materials & Interfaces》11, 20298-20303（2019年）。61 Wei, S. 等。覆盖整个可见光区的宽带变焦成像变焦石墨烯超构透镜。《ACS纳米》（2021年）。62 Cao, G., Gan, X., Lin, H. & Jia, B. 基于Rayleigh-Sommerfeld理论的氧化石墨烯超薄平面透镜精确设计。《Opto-Electronic Advances》1, 18001201-18001207（2018年）。

63 Zhang, H., Yang, D., Lei, C., Lin, H. & Jia, B. 超高升温速率诱导石墨烯微爆炸制备及其在储能中的应用。《Journal of Power Sources》442, 227224（2019年）。64 Gao, M., Zhu, L., Peh, C. K. & Ho, G. W. 面向清洁水和能源生产的太阳能吸收材料及光热水蒸发系统设计。《Energy & Environmental Science》12, 841-864（2019年）。65 Hu, X. 等。调控氧化石墨烯基气凝胶，实现一个太阳光照下的高效太阳能蒸汽生成。《先进材料》29（2017年）。66 Li, X. 等。在一个太阳光照下，利用受限二维水通道实现高效且可扩展的氧化石墨烯基太阳能海水淡化。美国国家科学院院刊113, 13953-13958（2016年）。67 Wong, S. I. 等。调控闪速还原氧化石墨烯的还原程度，以获得高性能超级电容器。《Journal of Power Sources》478, 228732（2020年）。68 Wong, S. I., Lin, H., Sunarso, J., Wong, B. T. & Jia, B. 高能量密度石墨烯超级电容器离子液体基电解质浓度的优化。《Applied Materials Today》18, 100522（2020年）。69 Wong, S. I. 等。提升石墨烯基超级电容器能量密度：现状、方法与未来方向。《Journal of Power Sources》396, 182-206（2018年）。70 Dong, L., Yang, J., Chhowalla, M. & Loh, K. P. 大尺寸氧化石墨烯片的合成与还原。Chemical Society Reviews 46, 7306-7316（2017年）。71 Compton, O. C. & Nguyen, S. T. 氧化石墨烯、高度还原氧化石墨烯和石墨烯：构筑碳基材料的多功能基元。《Small》6, 711-723（2010年）。72 Li, X. 等。用于三维全息图像的无热光还原氧化石墨烯。《Nature Communications》6, 6984（2015年）。73 Shen, T. Z., Hong, S. H. & Song, J. K. 具有极大克尔系数的氧化石墨烯液晶电光开关。《Nature Materials》13, 394-399（2014年）。74 Hu, Q., Lin, K. T., Lin, H., Zhang, Y. & Jia, B. 用于动态可切换结构色的石墨烯超像素。《ACS纳米》15, 8930-8939（2021年）。75 Bao, Q. 等。宽带石墨烯偏振器。《Nature Photonics》5, 411-415（2011年）。76 Lin, H. 等。石墨烯上硫系玻璃光子学。《Nature Photonics》11, 798-805（2017年）。77 Tan, Y. 等。用于折射率传感的二硫化钼偏振相关光吸收。《科学报告》4, 7523（2014年）。78 Yan, Y. 等。采用轨道角动量复用的高容量毫米波通信。《Nature Communications》5, 4876（2014年）。79 Dai, D. X., Bauters, J. & Bowers, J. E. 面向未来大规模硅基光子集成电路的无源技术：偏振处理、光非互易性和损耗降低。《Light: Science & Applications》1（2012年）。80 Dai, D. X., Liu, L., Gao, S. M., Xu, D. X. & He, S. L. 硅光子集成电路的偏振管理。《Laser & Photonics Reviews》7, 303-328（2013年）。81 Lim, W. H. 等。氧化石墨烯基波导偏振器：从薄膜到准块体。《光学快报》22, 11090-11098（2014年）。82 Chong, W. S. 等。可配置的 TE 和 TM 通光氧化石墨烯涂层波导偏振器。《IEEE Photonics Technology Letters》，1-1（2020年）。83 Guan, X. W. 等。采用硅亚波长光栅波导的低损耗超紧凑横磁通光偏振器。《Optics Letters》39, 4514-4517（2014年）。84 Dai, D. X., Wang, Z., Julian, N. & Bowers, J. E. 基于浅刻蚀绝缘体上硅脊形光波导的紧凑型宽带偏振器。《光学快报》18, 27404-27415（2010年）。85 Behabtu, N. 等。石墨烯的自发高浓度分散液与液晶。《自然·纳米技术》5, 406-411（2010年）。86 Kim, J. E. 等。氧化石墨烯液晶。Angewandte Chemie International Edition 50, 3043-3047（2011年）。87 Narayan, R., Kim, J. E., Kim, J. Y., Lee, K. E. & Kim, S. O. 氧化石墨烯液晶：发现、演变与应用。《先进材料》28, 3045-3068（2016年）。88 Zakri, C. 等。碳纳米管和石墨烯液晶。Philosophical Transactions of the Royal Society A 371, 20120499（2013年）。89 Foster, M. A. 等。硅芯片超快光示波器。《自然》456, 81-84（2008年）。90 Xu, X. 等。面向光学神经网络的11 TOPS光子卷积加速器。《自然》589, 44-51（2021年）。91 Jiang, T., Kravtsov, V., Tokman, M., Belyanin, A. & Raschke, M. B. 超快相干非线性纳米光学与纳米成

92 Yin, X. 等. 二硫化钼原子单层的边缘非线性光学。《科学》344, 488 (2014年)。93 Roztocki, P. & Morandotti, R. 面向超高精度光谱学的天文光频梳。Nat. Astron. 3, 135-136 (2019年)。94 Li, G., Zentgraf, T. & Zhang, S. 非线性光学中的旋转多普勒效应。Nat. Phys. 12, 736-740 (2016年)。95 Kues, M. 等. 片上生成高维纠缠量子态并对其进行相干控制。《自然》546, 622-626 (2017年)。96 Zhong, H.-S. 等. 利用光子实现量子计算优势。《科学》370, 1460 (2020年)。97 Leuthold, J., Koos, C. & Freude, W. 非线性硅光子学。Nature Photonics 4, 535-544 (2010年)。98 Moss, D. J., Morandotti, R., Gaeta, A. L. & Lipson, M. 基于氮化硅和Hydex的非线性光学新型CMOS兼容平台。Nature Photonics 7, 597-607 (2013年)。99 Autere, A. 等. 二维层状材料的非线性光学。《先进材料》30, e1705963 (2018年)。100 Mathkar, A. 等. 氧化石墨烯的可控逐步还原与带隙调控。J Phys Chem Lett 3, 986-991 (2012年)。101 Yang, Y. 等. 特邀论文：集成氧化石墨烯的波导中增强的四波混频。《APL 光子学》3, 120803 (2018年)。102 Yoon, H. J. 等. 利用功能化氧化石墨烯纳米片灵敏捕获循环肿瘤细胞。《自然·纳米技术》8, 735-741 (2013年)。103 Lee, J., Koo, J., Debnath, P., Song, Y. W. & Lee, J. H. 使用基于氧化石墨烯的偏振敏感可饱和吸收体实现AQ开关锁模光纤激光器。Laser Phys. Lett. 10, 035103 (2013年)。104 Ahmad, H., Soltani, S., Thambiratnam, K., Yasin, M. & Tiu, Z. C. 掺铒光纤激光器中的锁模：以侧抛光光纤上的还原氧化石墨烯作为可饱和吸收体。Opt. Fiber Technol. 50, 177-182 (2019年)。105 Russier-Antoine, I. 等. 来自质量表征二维氧化石墨烯片的二次谐波散射。Chem. Commun. (Camb.) 56, 3859-3862 (2020年)。106 Zhang, Y. 等. 集成二维氧化石墨烯薄膜的硅纳米线中增强的克尔非线性和非线性品质因数。ACS Appl. Mater. Interfaces (2020年)。107 Zheng, P. & Wu, N. 氧化石墨烯和石墨烯量子点的荧光与传感应用：综述。Chem. Asian J. 12, 2343-2353 (2017年)。108 Luo, Z., Vora, P. M., Mele, E. J., Johnson, A. T. C. & Kikkawa, J. M. 氧化石墨烯中的光致发光与带隙调制。Appl. Phys. Lett. 94, 111909 (2009年)。109 Morales-Narvaez, E. & Merkoci, A. 氧化石墨烯作为光学生物传感平台。《先进材料》24, 3298 3308 2012- ( )。110 Cushing, S. K., Li, M., Huang, F. & Wu, N. 氧化石墨烯激发波长依赖性强荧光的起源。《ACS纳米》8, 1002-1013 (2014年)。111 Liu, F., Choi, J. Y. & Seo, T. S. 利用荧光共振能量转移检测特异性DNA杂交的氧化石墨烯阵列。Biosens. Bioelectron. 25, 2361-2365 (2010年)。112 He, S. 等. 用于快速、灵敏、多色荧光DNA分析的石墨烯纳米探针。《先进功能材料》20, 453-459 (2010年)。113 Liu, X., Guo, Q. & Qiu, J. 用于非线性光学和超快光子学的新兴低维材料。《先进材料》29 (2017年)。114 Zhang, B. 等. 用于全固态脉冲块体激光器的二维材料基可饱和吸收体研究进展。Laser & Photonics Reviews 14, 1900240 (2019年)。115 Wang, G., Baker-Murray, A. A. & Blau, W. J. 二维纳米材料中的可饱和吸收及相关光子器件。Laser & Photonics Reviews 13, 1800282 (2019年)。116 Bao, Q. 等. 原子层石墨烯作为超快脉冲激光器的可饱和吸收体。《先进功能材料》19, 3077-3083 (2009年)。117 Yu, S. 等. 基于光学克尔相移的全光石墨烯调制器。Optica 3, 541 (2016年)。118 Li, W. 等. 超快全光石墨烯调制器。《纳米快报》14, 955-959 (2014年)。119 Xiaohui, L. 等. 氧化石墨烯薄膜的宽带可饱和吸收及其在脉冲光纤激光器中的应用。IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 20, 441-447 (2014年)。120 Yasin, M., Thambiratnam, K., Soltani, S. & Ahmad, H. 采用氧化石墨烯涂覆侧抛光D形光纤可饱和吸收体的高稳定性锁模光纤激光器。Opt. Eng. 57, 1 (2018年)。121 Zhao, X. 等. 可溶液加工的少层氧化石墨烯的超快载流子动力学与可饱和吸收。Appl. Phys. Lett. 98, 121905 (2011年)。122 Eda, G. 等. 化学制备的氧化石墨烯产生的蓝色光致发光。《先进材料》22, 505-+ (2010年)。

123 Zheng, X.、Jia, B.、Chen, X.和Gu, M. 氧化石墨烯薄膜激光还原过程中面向片上非线性光子器件的原位三阶非线性响应。《先进材料》26，2699-2703（2014年）。124 Zhang, X. 等。微腔表面中由对称性破缺诱导的非线性光学。《自然·光子学》13，2124（2018年）。125 Cazzanelli, M. 等。氮化硅应变硅波导中的二次谐波产生。《自然·材料》11，148-154（2011年）。126 Sipe, J. E.、Moss, D. J. 和 van Driel, H. M. 立方中心对称晶体中光学二次和三次谐波产生的唯象理论。《物理评论B》35，1129-1141（1987年）。127 DeLong, K. W.、Trebino, R.、Hunter, J. 和 White, W. E. 利用二次谐波产生实现频率分辨光学门控。《美国光学学会杂志B辑》11，2206-2215（1994年）。128 Wang, C. 等。以CMOS兼容电压运行的集成铌酸锂电光调制器。《自然》562，101-+（2018年）。129 Jiang, Y.、Tomov, I.、Wang, Y. 和 Chen, Z. 二次谐波光学相干层析成像。《光学快报》29，1090-1092（2004年）。130 Furst, J. U. 等。来自回音壁模式盘形谐振器的量子光。《物理评论快报》106，113901（2011年）。131 Seyler, K. L. 等。WSe2单层晶体管中二次谐波产生的电控。《自然·纳米技术》10，407-411（2015年）。132 Chen, H. 等。硅波导上二维MoSe2增强的二次谐波产生。《光学：科学与应用》6，e17060（2017年）。133 Fernandes, G. E.、Kim, J. H.、Osgood, R. 和 Xu, J. 氧化石墨烯异质界面处的场可控二次谐波产生。《纳米技术》29，105201（2018年）。134 Salem, R. 等。利用硅芯片上的低功耗四波混频实现信号再生。《自然·光子学》2，35-38（2008年）。135 Ferrera, M. 等。掺杂二氧化硅玻璃集成波导结构中的低功耗连续波非线性光学。《自然·光子学》2，737-740（2008年）。136 Qu, Y. 等。与二维层状氧化石墨烯薄膜集成的氮化硅波导中增强的四波混频。《Advanced Optical Materials》，2001048（2020年）。137 Eda, G.、Mattevi, C.、Yamaguchi, H.、Kim, H. 和 Chhowalla, M. 氧化石墨烯中的绝缘体-半金属转变。《物理化学C辑杂志》113，15768-15771（2009年）。138 Chang, Y.-C. 等。中红外石墨烯双曲超材料的实现。《自然·通讯》7，10568（2016年）。139 Bi, Y.-G. 等。利用飞秒激光还原氧化石墨烯作为图案化电极，实现任意形状可设计的微尺度有机发光器件。《ACS光子学》1，690-695（2014年）。140 Chen, X.、Jia, B.、Zhang, Y. 和 Gu, M. 利用铝纳米颗粒和皱褶状石墨烯片，突破纹理化丝网印刷太阳能电池中等离激元光捕获的极限。《光学：科学与应用》2，e92-e92（2013年）。141 Bao, W. 等。采用大规模可印刷纳米碳纸实现柔性、高温、平面照明。《先进材料》28，4684-4691（2016年）。142 El-Kady, M. F. 和 Kaner, R. B. 面向柔性和片上储能的高功率石墨烯微型超级电容器的可扩展制造。《自然·通讯》4，1475（2013年）。143 Tian, H. 等。宽压力范围内具有创纪录高灵敏度的石墨烯基电阻式压力传感器。《科学报告》5，8603（2015年）。144 Aspermair, P. 等。基于还原氧化石墨烯的场效应晶体管，用于检测唾液中的人乳头瘤病毒E7蛋白。《分析与生物分析化学》413，779-787（2021年）。145 Huang, J.-Q. 等。用于高稳定性和抗自放电锂硫电池的选择透过性氧化石墨烯膜。《ACS纳米》9，3002-3011（2015年）。146 Wang, X. 等。光谱可调的全石墨烯基柔性场效应发光器件。《自然·通讯》6，7767（2015年）。147 Cao, Y. 等。通过自组装还原氧化石墨烯-硅纳米线阵列异质结，实现覆盖可见光至太赫兹范围的超宽带光电探测器。《Small》10，2345-2351（2014年）。148 Yeh, T.-F.、Syu, J.-M.、Cheng, C.、Chang, T.-H. 和 Teng, H. 氧化石墨作为光催化剂用于从水制氢。《先进功能材料》20，2255-2262（2010年）。149 Hsu, H. C. 等。氧化石墨烯作为二氧化碳转化为甲醇的有前景光催化剂。《Nanoscale》5，262-268（2013年）。150 Han, N. 等。嵌入氧化石墨烯图案的氮化镓发光二极管散热性能提升。《自然·通讯》4，1452（2013年）。

151 Koppens, F. H. 等。基于石墨烯、其他二维材料和混合系统的光电探测器。《自然·纳米技术》9，780-793（2014年）。152 Rogalski, A. 红外和太赫兹探测器系列中的石墨烯基材料：教程。《光学与光子学进展》11，314（2019年）。153 Mueller, T.、Xia, F. 和 Avouris, P. 用于高速光通信的石墨烯光电探测器。《自然·光子学》4，297-301（2010年）。154 Gan, X. 等。具有高响应度的芯片集成超快石墨烯光电探测器。《自然·光子学》7，883-887（2013年）。155 Wang, X.、Cheng, Z.、Xu, K.、Tsang, H. K. 和 Xu, J.-B. 高响应度石墨烯/硅异质结构波导光电探测器。《自然·光子学》7，888-891（2013年）。156 Liu, C. H.、Chang, Y. C.、Norris, T. B. 和 Zhong, Z. 室温下具有超宽带和高响应度的石墨烯光电探测器。《自然·纳米技术》9，273-278（2014年）。157 Sun, X. 等。微光纤-石墨烯器件中的宽带光电探测。《光学快报》23，25209-25216（2015年）。158 Chang, H. 等。由带隙可调、溶液法加工的少层还原氧化石墨烯薄膜制备的薄膜场效应光电晶体管。《先进材料》22，4872-4876（2010年）。159 Ghosh, S.、Sarker, B. K.、Chunder, A.、Zhai, L. 和 Khondaker, S. I. 大面积还原氧化石墨烯薄膜制成的位置依赖型光电探测器。《应用物理学快报》96，163109（2010年）。160 Lin, Y. 等。无连接体锚定硒化镉纳米颗粒显著增强还原氧化石墨烯的光响应。《ACS纳米》4，3033-3038（2010年）。161 Chitara, B.、Krupanidhi, S. B. 和 Rao, C. N. R. 溶液法加工的还原氧化石墨烯紫外探测器。《应用物理学快报》99，113114（2011年）。162 Chitara, B.、Panchakarla, L. S.、Krupanidhi, S. B. 和 Rao, C. N. R. 基于还原氧化石墨烯和石墨烯纳米带的红外光电探测器。《先进材料》23，5419-5424（2011年）。163 Chang, H. 等。通过缺陷和原子结构调控调节还原氧化石墨烯光电晶体管中的红外光响应。《ACS纳米》7，6310-6320（2013年）。164 Cao, Y.、Zhu, J.、Xu, J. 和 He, J. 通过控制还原氧化石墨烯双层数量调谐还原氧化石墨烯薄膜的近红外光伏和光电导特性。《碳》77，1111-1122（2014年）。165 Zhu, M. 等。基于还原氧化石墨烯/硅肖特基二极管的垂直结光电探测器。《Nanoscale》6，4909-4914（2014年）。166 Ito, Y. 等。用于高灵敏度光电探测器的三维双连续纳米多孔还原氧化石墨烯。《先进功能材料》26，1271-1277（2016年）。167 Li, G. 等。基于还原氧化石墨烯/n型硅垂直异质结的自供能紫外-近红外光电探测器。《Small》12，5019-5026（2016年）。168 Moon, I. K.、Ki, B.、Yoon, S.、Choi, J. 和 Oh, J. 柔性无支撑还原氧化石墨烯薄膜中的横向光伏效应，用于自供能位置敏感探测。《科学报告》6，33525（2016年）。169 Cao, Y. 等。具有完全悬空结构的还原氧化石墨烯光电探测器及其依赖退火温度的宽光谱二元光响应。《ACS光子学》4，2797-2806（2017年）。170 Tian, H.、Cao, Y.、Sun, J. 和 He, J. 无基底还原氧化石墨烯光电探测器增强的宽带光响应。《RSC Advances》7，46536-46544（2017年）。171 Yin, Z. 等。用于太阳能电池应用的石墨烯基材料。《先进能源材料》4，1300574（2014年）。172 Liu, Z. 等。基于新型受体材料石墨烯的有机光伏器件。《先进材料》20，3924-3930（2008年）。173 Gupta, V. 等。用于有机光伏器件的发光石墨烯量子点。《美国化学学会志》133，9960-9963（2011年）。174 Yang, K. 等。小鼠体内的石墨烯：超高体内肿瘤摄取和高效光热治疗。《纳米快报》10，3318-3323（2010年）。175 Robinson, J. T. 等。具有高近红外吸收率的超小尺寸还原氧化石墨烯用于光热治疗。《美国化学学会志》133，6825-6831（2011年）。176 Li, M.、Yang, X.、Ren, J.、Qu, K. 和 Qu, X. 利用氧化石墨烯的高近红外吸收率进行阿尔茨海默病光热治疗。《先进材料》24，1722-1728（2012年）。177 von Maltzahn, G. 等。利用长循环金纳米棒天线进行计算引导的光热肿瘤治疗。《癌症研究》69，3892-3900（2009年）。178 Su, Y. 等。基于还原氧化石墨烯的不透过性阻隔膜和防护涂层。《自然·通讯》5，4843（2014年）。

179 Joshi, R. K. 等. 通过氧化石墨烯膜实现精确、超快分子筛分。《科学》343, 752（2014年）。180 Tu, Y. 等. 石墨烯纳米片对大肠杆菌细胞膜中磷脂的破坏性提取。《自然·纳米技术》8, 594-601（2013年）。181 Nine, M. J., Cole, M. A., Tran, D. N. H. & Losic, D. 石墨烯：一种多用途防护涂层材料。《材料化学A》3, 12580-12602（2015年）。182 Li, H. 等. 用于选择性氢气分离的超薄分子筛分氧化石墨烯膜。《科学》342, 95（2013年）。183 Shen, J. 等. 用于超快气体筛分的亚纳米级二维氧化石墨烯通道。《ACS纳米》10, 3398-3409（2016年）。184 Qi, B. 等. 通过电沉积制备的二维层间距收窄氧化石墨烯膜实现严格分子筛分。Nature Communications 8, 825（2017年）。185 Leo Tsui, H. C. 等. 集成氧化石墨烯的硅光子学器件用于检测气相挥发性有机化合物。《科学报告》10, 9592（2020年）。186 Chang, D. 等. 基于氧化石墨烯纤维的可逆融合与裂变。《科学》372, 614（2021年）。187 Liu, S. 等. 石墨、氧化石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的抗菌活性：膜作用与氧化应激。《ACS纳米》5, 6971-6980（2011年）。188 Akhavan, O. & Ghaderi, E. 石墨烯和氧化石墨烯纳米墙对细菌的毒性。《ACS纳米》4, 5731-5736（2010年）。189 Guo, F. 等. 二维片材的水塑性微模塑。《先进材料》，e2008116（2021年）。190 Park, S. 等. 经二价离子改性的氧化石墨烯纸——通过化学交联增强力学性能。《ACS纳米》2, 572-578（2008年）。191 Hu, W. 等. 基于石墨烯的抗菌纸。《ACS纳米》4, 4317-4323（2010年）。192 Vallés, C., David Núñez, J., Benito, A. M. & Maser, W. K. 通过直接、温和地退火氧化石墨烯纸制得的柔性导电石墨烯纸。《碳》50, 835-844（2012年）。193 Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C. & Nguyen, S. T. 通过化学还原胺基官能化氧化石墨烯纸制备导电“烷基化”石墨烯纸。《先进材料》22, 892896（2010年）。194 Chan, K.-Y. 等. 用于航空静电采集与储存的氧化石墨烯薄膜结构介电电容器。《复合材料B辑：工程》201, 108375（2020年）。195 Chan, K.-Y., Jia, B., Lin, H., Zhu, B. & Lau, K.-T. 使用氧化石墨烯作为介电材料层的结构储能复合材料设计。《材料快报》216, 162-165（2018年）。196 Li, X., Zhang, Q., Chen, X. & Gu, M. 通过双光子还原荧光氧化石墨烯实现巨大的折射率调制，用于多模光学记录。《科学报告》3（2013年）。197 Iorsh, I. V., Mukhin, I. S., Shadrivov, I. V., Belov, P. A. & Kivshar, Y. S. 基于多层石墨烯结构的双曲超材料。《物理评论B》87（2013年）。198 Koos, C. 等. 利用硅-有机混合狭缝波导实现全光高速信号处理。Nature Photonics 3, 216-219（2009年）。199 Morelos-Gomez, A. 等. 氧化石墨烯/石墨烯混合层状膜对氯化钠和染料的高效截留。《自然·纳米技术》12, 1083-1088（2017年）。200 Lin, H., Jia, B. & Gu, M. 动态生成德拜衍射极限多焦点阵列，用于直写激光纳米制造。Optics Letters 36, 406-408（2011年）。201 Gómez-Navarro, C. 等. 单个化学还原氧化石墨烯片的电子输运性质。《纳米快报》7, 3499-3503（2007年）。202 Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. 石墨烯光子学与光电子学。Nature Photonics 4, 611-622（2010年）。203 Demetriou, G. 等. 红外波段多层石墨烯的非线性光学性质。《光学快报》24, 13033 13043（2016年）。204 Xu, X. 等. 在通信波段观察到氧化石墨烯薄膜中的三阶非线性效应。《科学报告》7, 9646（2017年）。205 Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. B. & Luo, T. 氧化石墨烯中的热输运——从弹道输运极限到非晶极限。《科学报告》4, 3909（2014年）。206 Balandin, A. A. 等. 单层石墨烯的卓越热导率。《纳米快报》8, 902-907（2008年）。207 Dimiev, A. M., Alemany, L. B. & Tour, J. M. 氧化石墨烯：酸性的起源、其在水中的不稳定性及一种新的动态结构模型。《ACS纳米》7, 576-588（2013年）。208 Chien, C. T. 等. 氧化石墨烯的可调光致发光。Angewandte Chemie International Edition 51, 6662-6666（2012年）。

209 Galande, C. 等. 氧化石墨烯的准分子荧光。《科学报告》1, 85（2011年）。210 Dong, Y. 等. 通过调节柠檬酸的碳化程度制备蓝色发光石墨烯量子点和氧化石墨烯。《碳》50, 4738-4743（2012年）。211 Dave, S. H., Gong, C., Robertson, A. W., Warner, J. H. & Grossman, J. C. 通过直接成像研究氧化石墨烯的化学性质与结构。《ACS纳米》10, 7515-7522（2016年）。212 Liu, Z. 等. 直接观察单片氧化石墨烯上的氧构型。《碳》127, 141 148 2018-（）。213 Dimiev, A. M. & Polson, T. A. 对氧化石墨烯双组分结构模型提出质疑，并重新审视碱性介质中氧化石墨烯的化学性质。《碳》93, 544-554（2015年）。214 Zhang, H. & Miyamoto, Y. 通过激光照射氧化石墨烯制备石墨烯：从头算预测。《物理评论B》85（2012年）。215 Zare, R. N. 化学反应的激光控制。《科学》279, 1875-1879（1998年）。216 Li, D., Mueller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. 可加工的石墨烯纳米片水分散液。《Nature Nanotechnology》3, 101-105（2008年）。217 Reed, G. T., Mashanovich, G., Gardes, F. Y. & Thomson, D. J. 硅光调制器。Nature Photonics 4, 518 526 2010-（）。218 Reimer, C. 等. 利用集成频率梳产生多光子纠缠量子态。《科学》351, 1176-1180（2016年）。219 Pasquazi, A. 等. 微梳：新一代光源。Phys. Rep. 729, 1-81（2018年）。220 Spencer, D. T. 等. 一种采用集成光子学的光频合成器。《自然》557, 81-85（2018年）。221 Stern, B., Ji, X., Okawachi, Y., Gaeta, A. L. & Lipson, M. 电池供电的集成频率梳发生器。《自然》（2018年）。222 Yao, B. 等. 石墨烯-氮化物微谐振腔中的栅极可调频率梳。《自然》558, 410-414（2018年）。223 Agrawal, G. P. 非线性光纤光学：发展历程与近期进展 [特邀]。《美国光学学会杂志B辑》28, A1- A10（2011年）。224 Zuo, Y. 等. 嵌入二维材料、具有超高非线性的光纤。《自然·纳米技术》15, 987-991（2020年）。225 Li, L., Yu, L., Lin, Z. & Yang, G. 还原二氧化钛-氧化石墨烯异质结构作为宽光谱驱动的高效水分解光催化剂。《ACS Appl. Mater. Interfaces》8, 8536-8545（2016年）。226 Shi, H. 等. 一种二维介孔聚吡咯-氧化石墨烯异质结构，作为用于无枝晶锂金属负极的双功能离子再分布体。Angewandte Chemie International Edition 59, 12147-12153（2020年）。227 Ferguson, B. & Zhang, X.-C. 太赫兹科学与技术材料。Nature Materials 1, 26-33（2002年）。228 Tassin, P., Koschny, T. & Soukoulis, C. M. 石墨烯在太赫兹应用中的作用。《科学》341, 620（2013年）。229 Vicarelli, L. 等. 用作室温太赫兹探测器的石墨烯场效应晶体管。Nature Materials 11, 865-871（2012年）。230 Sensale-Rodriguez, B. 等. 由带内跃迁实现的宽带石墨烯太赫兹调制器。Nature Communications 3, 780（2012年）。231 Wang, H. 等. 还原氧化石墨烯产生太赫兹波。《碳》134, 439-447（2018年）。232 Grigorenko, A. N., Polini, M. & Novoselov, K. S. 石墨烯等离激元学。Nature Photonics 6, 749-758 （ 2012 年）。233 Ju, L. 等 . 用于可调谐太赫兹超材料的石墨烯等离激元学。《自然·纳米技术》6, 630-634（2011年）。234. Xu, X. 等，利用49 GHz FSR集成微梳光源为相控阵天线提供光子微波真时延，《Photonics Research》6, B30-B36（2018年）。235. X. Xu, M. Tan, J. Wu, R. Morandotti, A. Mitchell 和 D. J. Moss，“基于微梳的光子射频信号处理”，*IEEE Photonics Technology Letters*，第31卷第23期，1854-1857页，2019年。236. M. Tan 等，“基于集成式微环谐振器的正交偏振光子射频单边带生成微环谐振器”，英国物理学会《半导体学报》，第**42** 卷第4期，041305（2021年）。DOI：10.1088/1674-4926/42/4/041305。237. Xu，等，“基于集成光学微型频率梳的先进自适应光子射频滤波器，具有80个抽头光源”，《光波技术杂志》，第37卷第4期，1288-1295页（2019年）。238. X. Xu，等，基于集成光学微型频率梳的宽带微波频率转换光源”，《光波技术杂志》，第38卷第2期，332-338页（2020年）。239. M. Tan，等，“基于49 GHz和200 GHz克尔微型频率梳的光子射频与微波滤波器”，*Optic Comm*. 第465卷，125563（2020年）。

240. X. Xu等人，“基于孤子晶体微梳的90通道宽带光子射频信道化器”，《光波技术杂志》，第38卷，第18期，第5116 - 5121页（2020年）。doi: 10.1109/JLT.2020.2997699。241. X. Xu等人，“采用孤子晶体微梳的光子射频与微波积分器”，IEEE 电路与系统汇刊 II：简报，第67卷，第12期，第3582-3586页，2020年。DOI:10.1109/TCSII.2020.2995682。242. X. Xu等人，“通过克尔微梳带宽缩放实现的高性能射频滤波器”，《APL 光子学》，第4卷（第2期），026102。2019年。243. M. Tan等人，“基于50 GHz克尔微梳的微波与射频光子分数阶希尔伯特变换器”，《光波技术杂志》，第37卷，第24期，第6097–6104页（2019年）。244. M. Tan等人，“基于光子学的射频与微波分数阶微分器”，IEEE 电路与系统汇刊：简报，第67卷，第11期，第2767-2771页（2020年）。DOI:10.1109/TCSII.2020.2965158。245. M. Tan等人，“基于孤子晶体微梳源的光子射频任意波形发生器”，《光波技术杂志》，第38卷，第22期，第6221-6226页（2020年）。DOI: 10.1109/JLT.2020.3009655。246. M. Tan、X. Xu、J. Wu、R. Morandotti、A. Mitchell和D. J. Moss，“基于克尔微梳的射频与微波高带宽信号处理”，《物理学进展 X》，第6卷，第1期，1838946（2021年）。DOI:10.1080/23746149.2020.1838946。247. X. Xu等人，“基于集成光学频率梳源的先进射频与微波功能”，《光学快报》，第26卷（第3期），2569（2018年）。248. M. Tan、X. Xu、J. Wu、B. Corcoran、A. Boes、T. G. Nguyen、S. T. Chu、B. E. Little、R.Morandotti、A. Lowery、A. Mitchell和D. J. Moss，“基于克尔孤子晶体微梳的高灵活性宽带射频光子分数阶希尔伯特变换器”，《光波技术杂志》第39卷（第24期），7581-7587（2021年）。249. Wu, J.等人。射频光子学：光学微梳视角。IEEE 量子电子学专题选刊，第24卷，6101020，1-20（2018年）。250. T. G. Nguyen等人，“用于宽带微波光子相位分析的集成基于频率梳源的希尔伯特变换器”，《光学快报》，第23卷，第17期，第22087-22097页（2015年）。251. X. Xu、J. Wu、M. Shoeiby、T. G. Nguyen、S. T. Chu、B. E. Little、R. Morandotti、A. Mitchell和D. J. Moss，“基于集成光学频率梳源的可重构宽带微波光子强度微分器”，《APL 光子学》，第2卷，第9期，096104（2017年）。252. X. Xu等人，“基于集成光学频率克尔梳源的宽带射频信道化器”，《光波技术杂志》，第36卷，第19期，第4519-4526页（2018年）。253. X. Xu等人，“基于微环谐振器的连续可调正交偏振射频光单边带发生器”，《光学杂志》，第20卷，第11期，115701（2018年）。254. X. Xu等人，“基于集成微环谐振器的正交偏振射频光单边带生成与双通道均衡”，《光波技术杂志》，第36卷，第20期，第4808-4818页（2018年）。255. M.Tan、X. Xu、J. Wu、B. Corcoran、A. Boes、T. G. Nguyen、Sai T. Chu、B. E. Little、R.Morandotti、A. Mitchell和D. J. Moss，“基于孤子晶体微梳源的整数阶光子射频信号处理器”，英国物理学会《光学杂志》第23卷（第11期），125701（2021年）。256. X. Xu等人，“采用微梳源的光子射频相位编码信号生成”，《光波技术杂志》，第38卷，第7期，1722-1727（2020年）。257. B. Corcoran等人，“采用单个芯片源在标准光纤上实现超高密度光数据传输”，《自然·通讯》，第11卷，文章：2568（2020年）。258. X. Xu等人，“基于克尔微梳、用于可扩展高速光学神经网络的光子感知器”，Laser and Photonics Reviews，第14卷，第8期，2000070（2020年）。DOI: 10.1002/lpor.202000070。259. X. Xu等人，“用于光学神经网络的11 TOPs光子卷积加速器”，《自然》589，44-51（2021年）。260. Yang Sun、Jiayang Wu、Mengxi Tan、Xingyuan Xu、Yang Li、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell和David Moss，“光学微梳的应用”，《光学与光子学进展》第15卷，第1期，第86-175页（2023年）。DOI: 10.1364/AOP.470264。261. Yunping Bai、Xingyuan Xu、1、Mengxi Tan、Yang Sun、Yang Li、Jiayang Wu、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell、Kun Xu和David J. Moss，“用于神经形态计算的光子复用技术”，《纳米光子学》第11卷（2022年）。DOI:10.1515/nanoph-2022-0485。262. Xingyuan Xu、Weiwei Han、Mengxi Tan、Yang Sun、Yang Li、Jiayang Wu、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell、Kun Xu和David J. Moss，“基于波分复用的神经形态计算”，IEEE 量子电子学专题选刊，第29卷，第2期，文章7400112，3-4月（2023年）。DOI:10.1109/JSTQE.2022.3203159。

263. Chawaphon Prayoonyong、Andreas Boes、Xingyuan Xu、Mengxi Tan、Sai T. Chu、Brent E. Little、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell、David J. Moss 和 Bill Corcoran，“用于光学超信道传输的频率梳提纯”，《光波技术杂志》第39卷（23），7383-7392（2021年）。264. Mengxi Tan、X. Xu、J. Wu、T. G. Nguyen、S. T. Chu、B. E. Little、R. Morandotti、A. Mitchell 和 David J. Moss，“基于克尔光学微梳的光子射频信道化器”，IOP《半导体学报》第42卷（4），041302（2021年）。265. Mengxi Tan、Yang Li、Xingyuan Xu、Bill Corcoran、Jiayang Wu、Andreas Boes、Thach G. Nguyen、Sai T. Chu、Brent E. Little、Damien G. Hicks、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell 和 David J. Moss，“基于集成克尔孤子晶体微梳的11 Tera-OPs/s光子卷积加速器与深度光学神经网络”，论文编号LA203-15，SPIE-LASE，激光谐振腔、微谐振腔与光束控制第二十四届，SPIE-Opto，SPIE Photonics West，美国加利福尼亚州旧金山，1月22日 2607906 266 27 2022年 10 1117 12 - ( )。doi：. / . . Mengxi Tan、Yang Sun、Yang Li、Xingyuan Xu、Andreas Boes、Bill Corcoran、Jiayang Wu、Thach G. Nguyen、Sai T. Chu、Brent E. Little、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell 和 David Moss，“基于克尔微梳的射频与微波光子信号生成和处理”，论文编号PW22O-OE106-17，SPIE-Opto，太赫兹、射频、毫米波与亚毫米波技术及应用第十五届，SPIE Photonics West，美国加利福尼亚州旧金山，1月22日至27日（2022年）。DOI：10.1117/12.2607905。267. Mengxi Tan、Yang Li、Yang Sun、Xingyuan Xu、Jiayang Wu、Sai T. Chu、Brent E. Little、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell 和 David J. Moss，“基于克尔微梳的多功能、高带宽射频与微波光子希尔伯特变换器”，论文编号PW22O-OE201-21，SPIE-Opto，集成光学：器件、材料与技术第二十六届，SPIE Photonics West，美国加利福尼亚州旧金山，1月22日至27日（2022年）。doi：10.1117/12.2607903 268. Mengxi Tan、Xingyuan Xu、Bill Corcoran、J. Wu、A. Boes、T. G. Nguyen、Sai T. Chu、Brent E. Little、Damien G. Hicks、Roberto Morandotti、Arnan Mitchell 和 David J. Moss，“基于克尔孤子晶体微梳、速率达11 TeraOPs/s的光学神经形态处理器”，论文Tu3G.1，美国光学学会/IEEE光纤通信会议，美国加利福尼亚州圣迭戈，3月6日至10日（2022年）。DOI：10.1364/OFC.2022.Tu3G.1。269. Antonio Cutrona、Maxwell Rowley、Debayan Das、Luana Olivieri、Luke Peters、Sai T. Chu、Brent L. Little、Roberto Morandotti、David J. Moss、Juan Sebastian Totero Gongora、Marco Peccianti、Alessia Pasquazi，“激光腔孤子微梳中的高转换效率”，Optics Express，第30卷，第22期，第39816-39825页（2022年）。270. Maxwell Rowley、Pierre-Henry Hanzard、Antonio Cutrona、Hualong Bao、Sai T. Chu、Brent E. Little、Roberto Morandotti、David J. Moss、Gian-Luca Oppo、Juan Sebastian Totero Gongora、Marco Peccianti 和 Alessia Pasquazi，“微腔中稳健孤子的自发涌现”，《自然》**608,**（7922），303–309（2022年）。271. A. Pasquazi 等，“片上亚皮秒相位敏感光脉冲表征”，《自然·光子学》，第5卷，第10期，第618-623页（2011年）。272. Bao, C. 等，《微谐振腔中的直接孤子生成》，《光学快报》，**42**，2519（2017年）。273. M. Ferrera等，“CMOS兼容集成全光射频频谱分析仪”，Optics Express，第22卷，第18期，21488-21498（2014年）。274. M. Kues等，“具有超窄谱宽的被动锁模激光器”，《自然·光子学》，第11卷，第3期，第159页，2017年。275. L. Razzari等，“CMOS兼容集成光学超参量振荡器”，《自然·光子学》，第4卷，第1期，第41-45页，2010年。276. M. Ferrera等，“掺杂二氧化硅玻璃集成波导结构中的低功耗连续波非线性光学”，《自然·光子学》，第2卷，第12期，第737-740页，2008年。277. M. Ferrera等，“片上超快 1st 和 2nd 阶CMOS兼容全光集成”，《光学快报》，第19卷，（23）第23153-23161页（2011年）。278. D. Duchesne、M. Peccianti、M. R. E. Lamont等，“高折射率掺杂二氧化硅玻璃螺旋波导中的超连续谱生成”，Optics Express，第18卷，第2期，第923-930页，2010年。279. H Bao、L Olivieri、M Rowley、ST Chu、BE Little、R Morandotti、DJ Moss，……“嵌套微谐振腔光纤激光器中的图灵图样：稳健且可控的微梳生成”，《物理评论研究》**2**（2），023395（2020年）。280. M. Ferrera等，“片上CMOS兼容全光积分器”，《自然·通讯》，第1卷，文章29，2010年。281. A. Pasquazi等，“集成环形谐振腔中的全光波长转换”，Optics Express，第18卷，第4期，第3858-3863页，2010年。282. A. Pasquazi、Y. Park、J. Azana等，“高折射率掺杂二氧化硅波导中通过四波混频实现高效波长转换和净参量增益”，Optics Express，第18卷，第8期，第7634-7641页，2010年。

283. M. Peccianti、M. Ferrera、L. Razzari等，“通过集成式非线性啁啾器实现亚皮秒光脉冲压缩”，Optics Express，第18卷，第8期，第7625-7633页，2010年。284. Little, B. E.等，“用于WDM应用的超高阶微环谐振器滤波器”，IEEE Photonics Technol. Lett. **16**，2263–2265（2004年）。285. M. Ferrera等，“具有Q因子> 1 百万的低色散、高折射率掺杂二氧化硅玻璃微环谐振器中的低功率连续波参量混频”，Optics Express，第17卷，第16期，第14098–14103页（2009年）。286. M. Peccianti等，“超快非线性微腔锁模激光器的演示”，《自然·通讯》，第3卷，第765页，2012年。287. A. Pasquazi等，“CMOS兼容微环谐振器中的自锁定光学参量振荡：实现片上稳健光频梳生成的途径”，Optics Express，第21卷，第11期，第13333-13341页，2013年。288. A. Pasquazi等，“基于微环谐振器的稳定双模高重复频率锁模激光器”，Optics Express，第20卷，第24期，第27355-27362页，2012年。289. Pasquazi, A.等，微梳：新一代光源。《Physics Reports》**729**，1-81（2018年）。290. Moss, D. J.等，“基于氮化硅和Hydex的非线性光学新型CMOS兼容平台”，《自然·光子学》第**7**卷，597（2013年）。291. H. Bao等，激光腔孤子微梳，《自然·光子学》，第13卷，第6期，第384-389页，2019年6月。292. Yuning Zhang、Jiayang Wu、Linnan Jia、Yang Qu、Baohua Jia 和 David J. Moss，“面向非线性集成光子学的氧化石墨烯”，Laser and Photonics Reviews第16卷（2023年）。DOI：10 202200512 293 1002. /lpor. . Yang Qu、Jiayang Wu、Yuning Zhang、Yunyi Yang、Linnan Jia、Baohua Jia 和 David J. Moss，“GO涂层集成波导中的光热调谐”，Micromachines第13卷，1194（2022年）。doi.org/10 13081194 294 3390. /mi . Yuning Zhang、Jiayang Wu、Yunyi Yang、Yang Qu、Houssein El Dirani、Romain Crochemore、Corrado Sciancalepore、Pierre Demongodin、Christian Grillet、Christelle Monat、Baohua Jia 和 David J. Moss，“集成二维氧化石墨烯薄膜的氮化硅波导中的增强型自相位调制”，IEEE Journal of Selected Topics in Quantum第28卷，3177385 295 2022年 10 1109 2022 ( )。DOI：. /JSTQE. . . Yuning Zhang、Jiayang Wu、Yunyi Yang、Yang Qu、Linnan Jia、Baohua Jia 和 David J. Moss，“集成二维氧化石墨烯薄膜的硅纳米线中飞秒光脉冲的增强型光谱展宽”，Micromachines第13卷，756（2022年）。296. Yuning Zhang、Jiayang Wu、Yang Qu、Linnan Jia、Baohua Jia 和 David J. Moss，“优化集成二维氧化石墨烯薄膜的硅波导的克尔非线性光学性能”，《光波技术杂志》第39卷（14），4671-4683（2021年）。297. Yang Qu、Jiayang Wu、Yuning Zhang、Yao Liang、Baohua Jia 和 David J. Moss，“集成二维层状氧化石墨烯薄膜的氮化硅波导中的四波混频分析”，《光波技术杂志》第39卷（9），2902-2910（2021年）。298. Yuning Zhang、Jiayang Wu、Yang Qu、Yang Sun、Yunyi Yang、Linnan Jia、Baohua Jia 和 David Moss，“集成氧化石墨烯薄膜的纳米线、波导和环形谐振器中的增强非线性光学”，论文编号PW22O-OE108-11，Oxide-based Materials and Devices XIII，SPIE Photonics West，美国加利福尼亚州旧金山，3月6日 2607904 299 11 2022年 10 1117 12 - ( )。DOI：. / . . Linnan Jia、Jiayang Wu、Yuning Zhang、Yang Qu、Baohua Jia、Zhigang Chen 和 David J. Moss，“二维材料片上集成的制备技术”，Small: Methods第6卷，2101435（2022年）。DOI：10.1002/smtd.202101435。300. Linnan Jia、Changfu Huo、Xiaoqing Yan、Jiayang Wu、Yunyi Yang、Daohong Song、Baohua Jia、Zhibo Liu、Zhigang Chen、David J. Moss，“二维NbTe2薄膜中的超快载流子动力学”，ACS Applied Nano Materials，第**5**（12），17348–17355（2022年）。DOI：10.1021/acsanm.2c04333。