

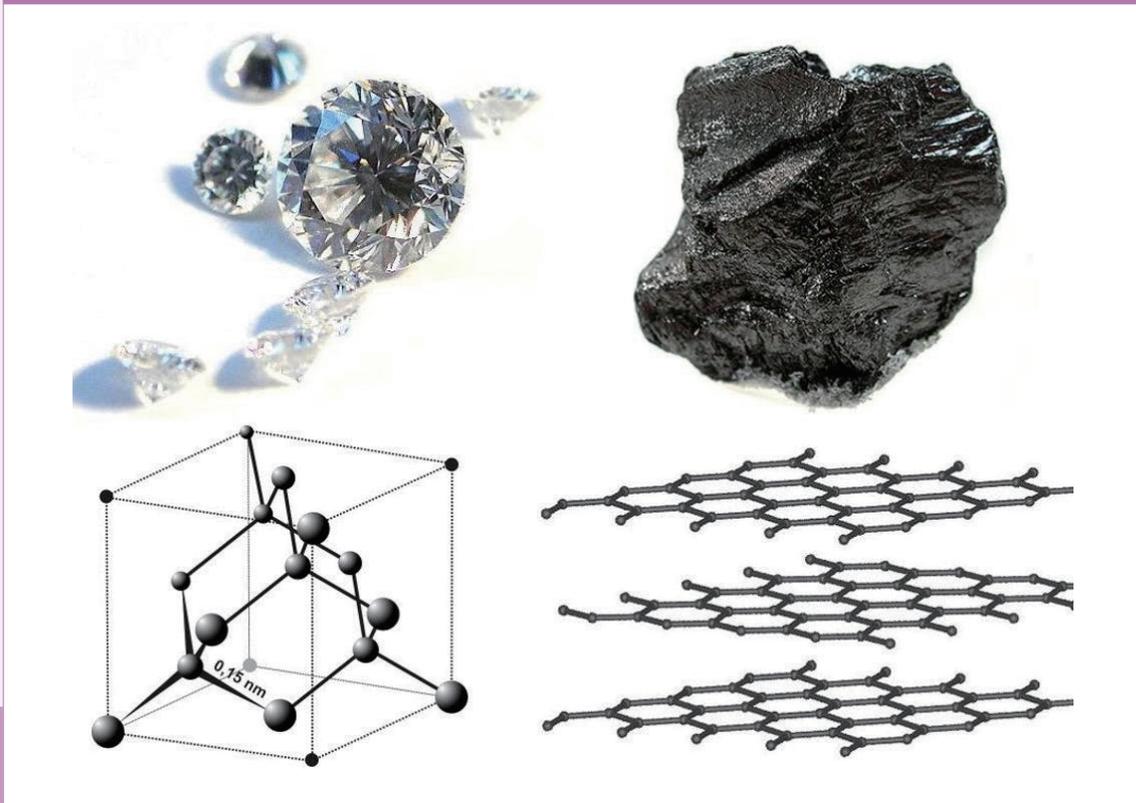


■ 林坤達、吳青峰、簡永欽

# 石墨烯與 二維材料的家族

單層石墨烯具有優異的電熱傳導特性、可撓性及高透光性，更值得一提的是完美的石墨烯幾乎沒有能隙，可以視為零能隙的材料。

鑽石與石墨結構的示意圖



圖片來源：Wikipedia free to copy and distribute

## 揭開石墨烯的面紗

碳原子是個有趣的元素，可以不同的方式彼此鍵結在一起，以不同的形式存在於我們的生活中。在高溫高壓下，可以形成晶瑩透亮的鑽石。在鑽石的結構中，碳原子以共價鍵與相鄰的碳原子形成  $sp^3$  的鍵結，形成三維結構，因此一顆結晶就是一個巨大的分子。地球形成初期地殼的高溫高壓環境，可以強迫碳原子以這樣的方式鍵結在一起，形成天然的鑽石礦，這樣極端環境下的產物凸顯了鑽石的珍貴。

石墨則是以碳原子與另外兩個相鄰碳原子形成  $sp^2$  共價鍵結發展出二維層狀分子，進一步有序堆疊而成的晶相。石墨中的碳原子鍵結可以形成單層蜂窩狀結構，層狀分子之間的堆疊僅由較弱的物理作用力主導。如此晶相結構的差異，導致

石墨晶相容易經由層間滑移分裂成許多片狀的小晶相。

這樣容易因機械應力而分裂的特性，使得石墨可以做為書寫的材料，在每一次的晶相分裂過程留下「筆跡」。雖然石墨不能輕易變成鑽石，但石墨具有吸附、導電、耐高溫等特性，應用十分廣泛，從電子產品的導電電極到常見的民生用品，鉛筆筆芯、烤肉的木炭、海水的過濾器，都可見到石墨烯的應用。

單層的石墨烯僅有一個碳原子的厚度（約 0.3 ~ 0.5 奈米），石墨烯的堆疊形成石墨，石墨烯層與層間距只有 0.34 奈米，因此 20 萬層石墨烯疊在一起的厚度，僅僅只有一根髮絲粗。石墨烯上碳原子之間的鍵結是雙鍵與單鍵交替，因此碳原子的  $\pi$  電子軌域有機會重疊。取決於  $\pi$  軌域重疊的情形，單層的石墨烯可以具有類似金屬

的導電性。但是，單層石墨烯理論上是不可能穩定存在於一般環境中。即便如此，單層石墨烯獨特的性質仍驅使科學家進行不同的嘗試。

於西元 1990 年，德國物理學家利用摩擦的方法分離出十分透明的石墨薄片。2000 年，美國的大學研究生利用鉛筆書寫，寫出厚度約十幾個原子層的石墨，但仍不是單層石墨烯。西元 2003 年，英國科學家蓋姆利用高級拋光機打磨石墨，連續磨了 3 個星期，仍然只能磨出 10 微米，大約一千個原子層厚度的石墨。

正當研究停滯不前時，蓋姆和諾佛謝洛發現一位技術員在他們面前使用膠帶清潔表面含有石墨的樣品，而使得石墨越來越薄。於是，啟發了以膠帶反覆的黏貼來撕開石墨烯的做法。經過不斷的嘗試，終於在西元 2004 年成功撕出單層的石墨烯，並在西元 2010 年獲得了諾貝爾物理學獎的殊榮。然而，事實上單層石墨烯是有皺摺和缺陷的，因此科學家把它視為「準晶體」，代表石墨烯是有缺陷而不是完美的晶體。真正完美的石墨烯在常溫常壓下確實不存在。

## 石墨烯的特色與應用

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  混成軌域鍵結，形成大範圍延伸的六角形共振結構，穩定的共價鍵結提供單層石墨烯良好的化學穩定性及機械性質。而碳原子彼此之間的  $\pi$  軌域中，可以重疊並於二維層狀石墨烯分子中綿延，使得  $\pi$  電子可以在二維石墨烯表面上自由移動。因此單層石墨烯具有優異的電熱傳導特性、可撓性及高透光性，更值得一提的是完美的石墨烯幾乎沒有能隙，可以視為零能隙的材料。

此外，材料強度超高且具備延展性、厚度很小且幾乎完全透明，是目前已知最薄卻也是最堅硬的奈米材料。導電度及導熱度都是已知材料中最高的，電子遷移率很高，意即受到電場作用時，載子在石墨烯平面上的運動速度很快、電阻率很低，比銀或銅更低，是已知材料中電阻率最小的。

藉由石墨烯良好的導熱、導電及強度，石墨烯與樹脂混摻可發展出導電、導熱、耐熱、結構增強的複合材料。藉由其透光性，也可製成聚乙烯醇（PVA）及聚對苯二甲酸乙二酯（PET）導電基板。在工業塗料方面，石墨烯可以混摻分布在塗料中，開發出具有不同功能的塗料，例如藉由導熱特性開發出的散熱塗料。使石墨烯氧化後，具備超強的抗腐蝕性，可開發為耐腐蝕塗料。藉由其導電特性，開發出可在電路板上傳導電子的導電塗料。目前也有科學家研究把石墨烯應用在電磁波吸收上，開發成塗料可完全阻隔電磁波，不受電磁波干擾。

在電子及應用元件方面，石墨烯電池是目前傳統電池領域中火紅的發展題目，利用石墨烯高速導電的性質，三星電子宣稱發展出只需幾秒鐘就可以充飽的電池。此外，藉由石墨烯的高透明度及極低電阻率的特性，以石墨烯取代透明電極並增加太陽能電池的吸光率。在超級電容方面，藉由石墨烯很高的比表面積（意即相同重量能夠涵蓋的面積）及高導電度，更可提高電容的能量密度，進一步增加電容量及循環壽命。

在生醫方面，可藉由石墨烯的高透明度與導電特性發展生醫感測器，進行神經調節治療的研究，例如癲癇、帕金森氏症等。而氧化石墨烯具有生物相容性、化學穩定性、輕薄且親水性的特性，可發展成奈米的藥物載體，做為標靶藥物有較低的毒性，有助於腫瘤治療。另外，也有研究發現氧化石墨烯

## 石墨烯的發現幾乎掀起了一場材料革命，優異且罕見的特性帶起一股研究熱潮。

能夠抑制大腸桿菌的生長，發展成複合材料或藥物可以具備抗菌的效果。

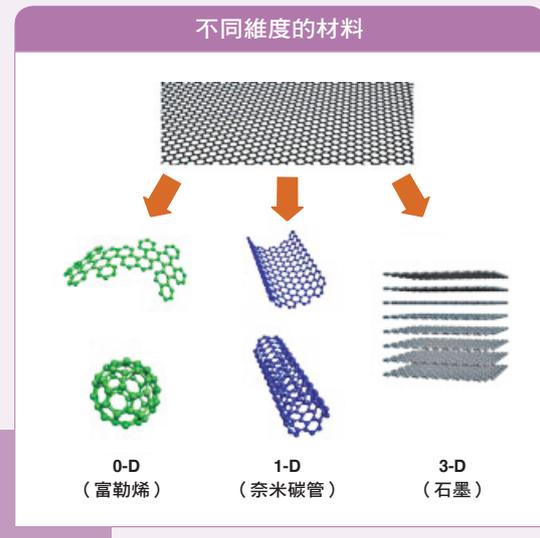
綜合以上的說明，石墨烯的發現幾乎掀起了一場材料革命，優異且罕見的特性帶起一股研究熱潮。許多科學家紛紛從事與石墨烯相關的研究，並針對石墨烯的用途提出了多種構想。每年與石墨烯相關的研究論文多達 6 萬篇，全球有許多大企業或公司都投入石墨烯的開發。

在 2013 年，歐盟委員會把「石墨烯旗艦計畫」列為第一批「未來新興技術旗艦項目」之一。從 2013 年開始，運行 10 年的時間，投資 10 億歐元（約新台幣 350 億）。成員包含歐洲 17 個國家的 75 個學術與工業合作伙伴，目的在於把石墨烯從實驗室引領到生活，並商業化石墨烯製造及應用。具備許多優異物理性質的石墨烯也是二維材料家族中的一員，二維材料目前被材料界視為明日之星。

### 何謂二維材料

石墨烯在材料界中颯起了一陣研究旋風，並開啟了二維材料領域的探索。在針對二維材料進行深入的介紹前，先了解奈米結構材料的重要性，以及如何定義奈米結構材料。所謂的奈米材料，指的是材料至少有一個小於 100 奈米的維度。而在奈米材料中具有至少一個維度小於波耳半徑時，會有量子局限的效應產生，因此在奈米材料中根據維度被局限的數量，可以分為零維材料、一維材料、二維材料及三維材料。

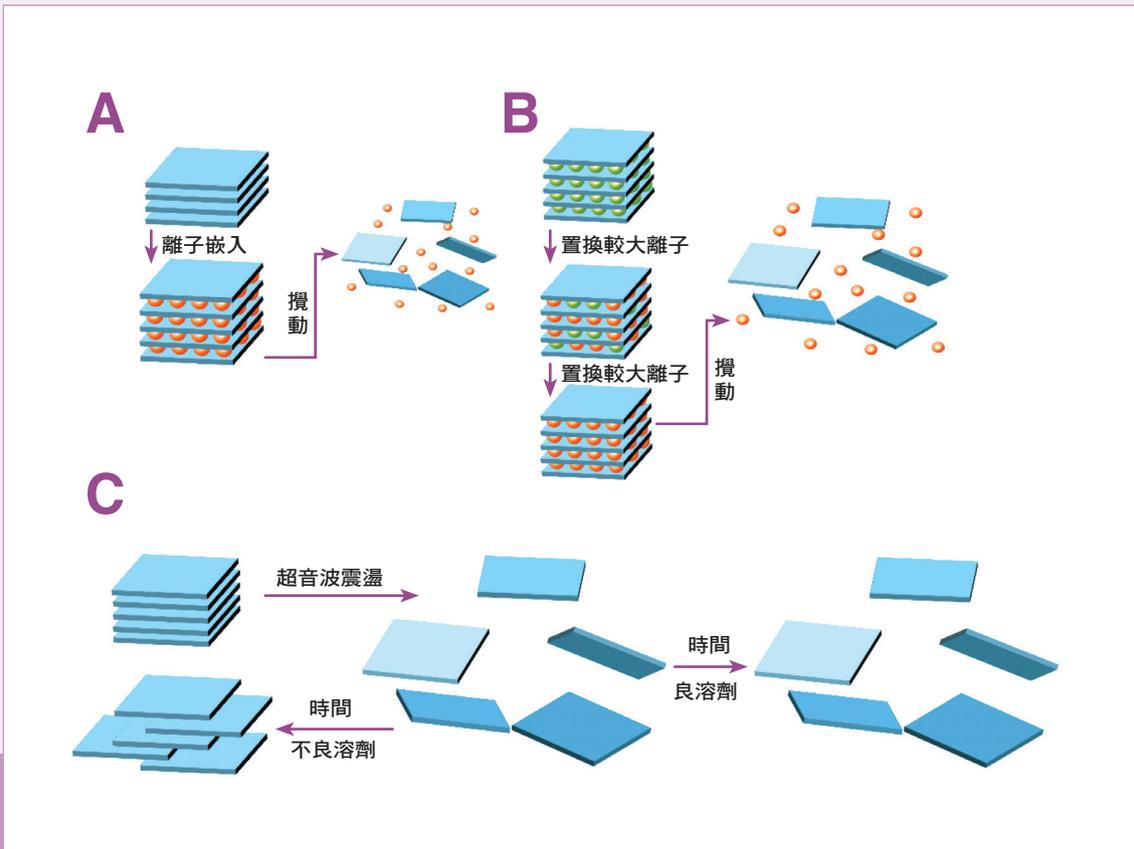
層狀的二維材料具有一個維度的量子局限現象，二維材料在平面上以強而有力的化學鍵結，而在層與層之間以較弱的交互作用力使彼此堆疊在一起形成塊材。這樣的結構堆疊提供了把單層二維材料獨立分離出來的可能性。



石墨烯的發現帶來了外溢效應，引起大家對其他二維材料的興趣，於是對二維材料的探索也如火如荼地展開。二維材料的種類大致可以分成 3 大類，分別是：最廣為大家討論的石墨烯家族、由過渡金屬形成的硫屬化物、二維的金屬氧化物。

二維材料常見的製備處理方式有：利用化學氣相沉積法，可以在絕緣基板的表面上於高溫高壓下合成出大範圍均一厚度的二維材料；與化學氣相沉積法稍微不同的是利用凡德瓦力磊晶成長的方式，這個方法的成長基板表面是扮演催化物的角色。有別於以上兩種利用化學製備的方式，物理性液態剝離法也是常見的方式。在液態剝離法中還可以分成 3 種方式，分別是：嵌入法、離子交換法、超音波震盪法。

其中嵌入法及離子交換法是把離子在溶液中逐步引入二維材料的層與層之間（這步驟稱為嵌入）。當嵌入的步驟完成時，由於層與層之間的交互作用力減少，因此可以利用攪動的方式使二維材料脫層。超音波震盪法則是利用超音波震盪器使二維材料在溶劑中脫層。然而根據溶劑的選擇，脫層後的



常見製備處理二維材料的方式：(A) 離子嵌入法、(B) 離子交換法、(C) 超音波震盪法。

二維材料會發生可以穩定懸浮在溶劑中或隨著時間彼此重新堆疊成原來塊材的兩種情形。

二維材料因為其特殊有趣的物理性質，吸引大家投入心力探討，使得這個領域近年來快速地發展。僅有原子厚度大小的單層二維材料具有大範圍完美的平面，在室溫或低溫下載子遷移率及導熱效率高，適合運用於下個世代的電子元件。

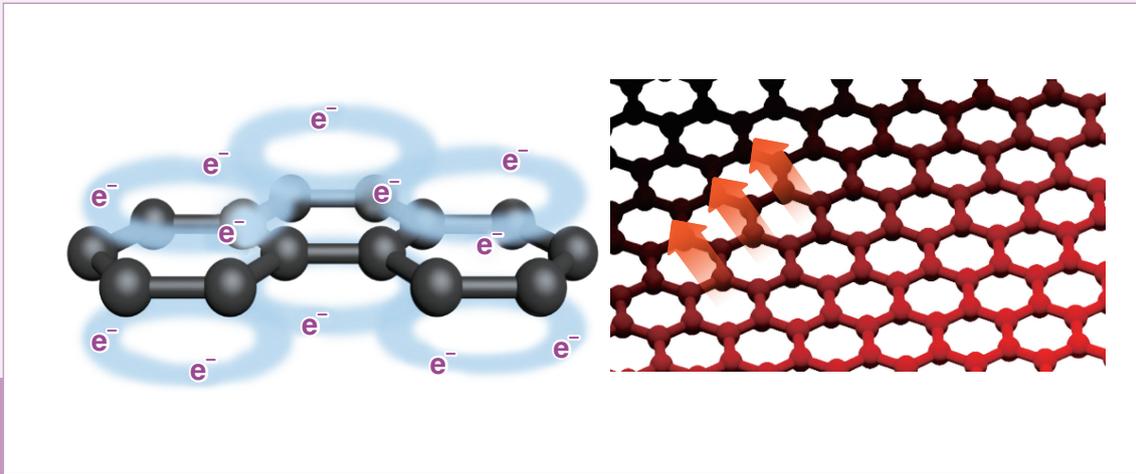
## 二維材料的堆疊

二維材料的層數、堆疊方式、與不同二維材料混成堆疊、電場的添加等，都會

影響電子能隙及光電性質。因此藉由控制不同二維材料的堆疊，使其可以有導體、半導體或絕緣體的行為，即二維材料的運用可以有許多可能性以及突破。

由麻省理工學院、哈佛大學及日本國家物質材料研究機構組成的研究團隊發現，把兩層石墨烯利用 1.1 度的「魔角」堆疊後，原本是導體的石墨烯竟然搖身一變成了絕緣體，層與層間出現強烈的靜電排斥作用，使電子無法在層狀結構裡流動。當研究團隊添加額外電子後，原本絕緣狀態的電子竟可像沒有電阻一般地傳輸，產生類似超導的現象。

單層二維材料具有大範圍完美的平面，在室溫或低溫下載子遷移率及導熱效率高，適合運用於下個世代的電子元件。



(左圖) 石墨烯共軛結構中的 $\pi$ 電子重疊軌域形成的電子雲，以及(右圖) 石墨烯導熱的示意圖，箭頭是熱傳導方向。

## 導電與導熱機制

固體內部的導熱可以視為動能的傳遞，而溫度的變化是材料內動能傳遞的指標。材料內部傳遞動能的載體，可以分為電子、聲子（振動波）及光子（電磁輻射），而聲子對動能（熱能）傳遞的貢獻最大。金屬因為具備自由電子的電子海，而且原子緊密堆積，可以很有效率地藉由原子的震動把動能傳遞出去，因此有很高的導熱度。

而由小分子排列形成的晶相材料如陶瓷，可以藉由分子的震動產生振動波傳遞熱能，也可以有不錯的導熱效率，但略低於金屬。高分子材料的導熱度通常最差，因為分子鏈團之間僅有部分的接觸，運動方式受到鏈糾纏的限制，不易傳遞動能。此外，分子鏈的振動對於聲子有吸收與散射的作用，因此分子鏈團運動的動能不易傳遞至相鄰的鏈團。

石墨烯被定義為「半金屬」。石墨烯由非常小的碳原子所組成，且碳原子與碳原子間是強力的 $\sigma$ 鍵。受熱後，原子的振動十分容易在碳原子與碳原子之間傳遞，加上電子的輔助，因此石墨烯有很好的導熱係數。

此外，石墨烯的碳原子透過 $sp^2$ 混成軌域與鄰近的二個碳原子形成鍵結。經由單鍵與雙鍵交替的鍵結，可以持續地造成電子軌域重疊，稱為共軛結構。藉由共軛結構， $\pi$ 電子可以類似自由電子般在單層石墨烯的平面結構中非定域活動，容易受到外界電場或磁場的影響而有不同的分布。由於重疊電子軌域在二維平面上的分布，使得石墨烯有很好的平面導熱及導電性質。

## 當今火紅的二維材料

除了石墨烯外，還有許多具發展潛力的二維材料。

**氮化硼** 素有「白石墨烯」之稱的二維材料—氮化硼，其結構與石墨烯十分類似。單層的氮化硼與石墨烯相同，都僅是一個原子厚度的層狀二維材料。不同之處在於石墨烯的單層結構是由碳原子鍵結而成，氮化硼則是由氮原子和硼原子交替鍵結而成。

雖然結構類似，但兩種材料的電子特性卻大不相同。氮化硼因為層狀結構中沒有像石墨烯一樣具備重疊的電子軌域，所以電子無法自由移動，是一種天然的絕緣體。

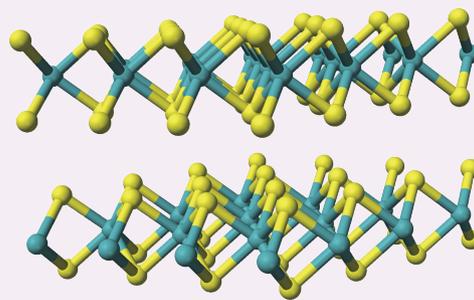
氮化硼同樣具備許多優異的性質，受熱穩定性高、良好的導熱卻絕緣、具備約 5.5 eV 的寬能帶、潤滑性好機械强度高、耐腐蝕等。因為受熱穩定性高，氮化硼在極低和極高溫都是良好的潤滑劑。也因為導熱好且絕緣，氮化硼有機會取代石墨烯成為提高晶圓散熱能力的關鍵材料（註：石墨烯雖導熱佳，但因為其導體的特性，必須在石墨烯與金屬電路中製造一層絕緣層，會間接影響晶圓的性質）。

去年，在歐盟的十億元計畫下，西班牙光子科學研究所製作出由石墨烯和氮化硼組成的異質結構，並觀察其熱傳導路徑。發現熱流竟然在皮秒下從石墨烯流向四面八方的氮化硼，為電子元件開闢出一條新的道路。另外，氮化硼以其優異的導熱絕緣性質及潤滑耐磨特性，逐漸在半導體界、高分子加工，以及機械加工產業取得一席之地，例如各式各樣的散熱片、散熱膏、導熱塑膠、潤滑油等產品已經開發出來。

近來，高純度的氮化硼甚至通過成為日本美妝品的合法原料，以及成為美國 FDA 核准的食品加工添加劑，對於人體有一定程度的安全性認可。因此知名品牌利用氮化硼的高附著力、高反光性，開發出頂級的美妝產品。

**過渡金屬硫屬化物** 過渡金屬硫屬化物的化學式是  $\text{MX}_2$ ，M 是過渡金屬元素，通常是鉬、鈮、鎢、鎳、釩、銻，X 是氧族元素，通常是硫、硒、碲，形成三層共價鍵結的單層層狀材料，而層與層之間彼此以凡德瓦力形成塊材。

目前有大約四十多種不同種類的過渡金屬硫屬化物，而且這類二維材料具有絕緣體、半導體、類金屬到金屬的物理特性。過渡金屬硫屬化物相較於石墨烯，由於層與層之間的交互作用力沒有石墨烯間的強



二硫化鉬的單層結構並不像石墨烯一樣平整（圖片來源：Wikipedia free to copy and distribute）

烈，因此在脫層過程中不會破壞本身層狀結構而影響其性質，並且在單層硫屬化物的表面上不會有懸鍵殘留，具有良好的化學穩定性。

此外，硫屬化物的堆疊結構也與石墨烯大不相同。以單層的硫屬化物來說，由於金屬有不同的配位數而形成 1T 相（三角形棱柱結構）及 1H 相（八面體結構）兩種不同的結構，而層與層彼此堆疊形成具有 1T 相、2H 相、3R 相的不同對稱結構。1T 相是由八面體配位的層狀結構堆疊成四方對稱晶體，2H 相是由三角形棱柱配位的層狀結構堆疊成六方對稱的晶體，3R 相則由三角形棱柱配位的層狀結構堆疊成菱形對稱晶體結構。

與石墨烯的另一項差異是，過渡金屬硫屬化物是具有能隙的二維材料，因此是非常具有電子元件應用潛力的二維材料。此外，以過渡金屬硫屬化物最具代表性的材料二硫化鉬為例，堆疊的層數會嚴重影響其電子結構。塊材的二硫化鉬具有非直接能隙 1.29 eV，而單層的二硫化鉬具有 1.8 eV 的直接能隙，由於非直接能隙材料會使能量於傳遞的過程衰減，因此塊材的二硫化鉬並不適合直接運用在電子元件上。

單層結構由過渡金屬的鉬原子與硫原子之間藉由共價鍵鍵結而成，並且層面之間依靠較弱的凡德瓦力連接。二硫化鉬屬於過渡金屬二硫族化合物二維材料的一種，而這一系列的二維材料通通是半導體結構。二硫化鉬最大的優點莫過於擁有能夠直接把光子轉為電子或電子轉為光子的「直接能隙」，只是二硫化鉬的電子遷移率比其他二維材料低，原因是電子在傳遞時會碰到較大的硫原子和鉬原子，不利於電子的傳輸。不過瑕不掩瑜，其直接能隙的結構對於發展太陽能電池、光電感測器都有十分巨大的潛力。

**黑磷** 有別於先前的二維材料分類，黑磷與石墨烯不同，是具有能隙的材料，且具有比過渡金屬硫屬化合物高的電子遷移率。單層的黑磷由磷原子鍵結而成，且並非是完全平面的二維材料，而是波浪型的分子結構。黑磷具備高的導電度，而最令人期待的優點是可以通過控制它的層數而改變能隙大小，這個特性讓黑磷能夠作為光感測器或其他電子元件的材料。

但黑磷這個新興的材料仍有需要克服的缺點，即穩定性。黑磷本身的性質雖然相當穩定，但製作成薄片後，非常容易和空氣中的水蒸氣及氧氣反應，進而降解消失。若能改善黑磷的不穩定性，不僅具備

高導電度，也具備能夠調控的能隙，勢必為電子元件發展帶來突破的契機。

除了元件的應用外，由於黑磷是不具有金屬元素的材料，使得其在生醫領域的應用也備受矚目。有研究指出，層狀的黑磷可以加強單重態氧的產出。單重態氧指的是基態氧分子吸收光子，使一個電子跳升到較高能態中的空軌道上，而形成激發態的氧分子，較高能態的電子自旋方向與原軌道的自旋方向相同。由於單重態氧相較於超氧化物及過氧化氫有較長的壽命，意味著可以在氣相中存在較長的時間，與對光敏感的藥物反應產生細胞毒性的物質，進而破壞癌細胞。因此黑磷在光催化氧化及光動力療法上極具潛力。

二維材料的發現及發展提供了一個新材料的選擇，不但可以透過控制二維材料堆疊的層數以及其物理性質的挑選，應用於合適的領域，甚至可以經由組合不同的二維材料，探索新的科學以及新材料的設計。因此，一場屬於二維材料的科學冒險才正要展開。

---

林坤達、吳青峰、簡永欽  
成功大學材料科學及工程學系

---

