

## 探索发现 · 交大智慧

# Science! 上海交大材料学院史迅、魏天然等在无机塑性半导体领域取得重大突破

2020年07月31日 责任编辑：薛婧贤



7月31日（北京时间），上海交通大学与中国科学院上海硅酸盐研究所等单位合作，在无机塑性半导体领域取得重大突破，相关成果以“Exceptional plasticity in the bulk single crystalline van der Waals semiconductor InSe”为题发表在Science上（Science, 2020, 369（6503）：542-545）。该研究发现，二维结构范德华半导体InSe在单晶块体形态下具有超常规的塑性和巨大的变形能力，既拥有传统无机非金属半导体的优异物理性能，又可以像金属一样进行塑性变形和机械加工，在柔性和可变形热电能量转换、光电传感等领域有着广阔的应用前景。史迅教授/研究员、Jian He教授、陈立东研究员为本文通讯作者；魏天然助理教授、金敏教授、王悦存副教授为共同第一作者。该研究参加单位包括上海交通大学、中科院上海硅酸盐研究所、上海电机学院、西安交通大学、中科院宁波材料所、Clemson University。

当前，柔性电子领域蓬勃发展，推动着社会的信息化和智能化进程。作为柔性电子器件的核心，半导体材料期望具有良好的电学性能与优异的可加工和变形能力。然而，现有的无机半导体尽管电学性能优异，但通常具有本征脆性，其机械加工和变形能力较差；而有机半导体虽具有良好的变形能力，但电学性能普遍低于无机材料。开发兼具良好电学和力学性能的新型半导体有望推动柔性电子的迅速发展。

史迅与陈立东等开创性地提出无机塑性新型半导体新概念，在具有优异电学性能的无机半导体中实现良好可加工和变形能力，将有机材料和无机材料的优点合二为一。2018年，他们发现了首个室温塑性半导体材料——Ag<sub>2</sub>S，并揭示了其塑性变形机制（Nature Mater. 2018, 17: 421）；随后通过电性能的优化使其同时具有良好柔性/塑性和热电性能（Energy Environ. Sci. 2019, 12: 2983），开辟了无机塑性半导体和柔性/塑性热电材料新方向。

受Ag<sub>2</sub>S准层状结构与非局域、弥散化学键特性的启发，该研究聚焦一大类包含范德华力的二维结构材料，并在其中发现了具有超常塑性的InSe晶体。对二维材料而言，单层或薄层样品很容易发生弹性变形，表现出一定的柔性；然而，当厚度增大时，二维材料通常因其较弱的层间作用力极易发生解理，因此块体形态下的变形能力很差。而该研究发现，不同于多晶形态下的脆性行为，InSe单晶二维材料在块体形态下可以弯折、扭曲而不破碎，甚至能够折成“纸飞机”、弯成莫比乌斯环，表现出罕见的大变形能力（图1）。非标力学试验结果进一步证实了材料的超常塑性，其压缩工程应变可达80%，特定方向的弯曲和拉伸工程应变也高于10%。

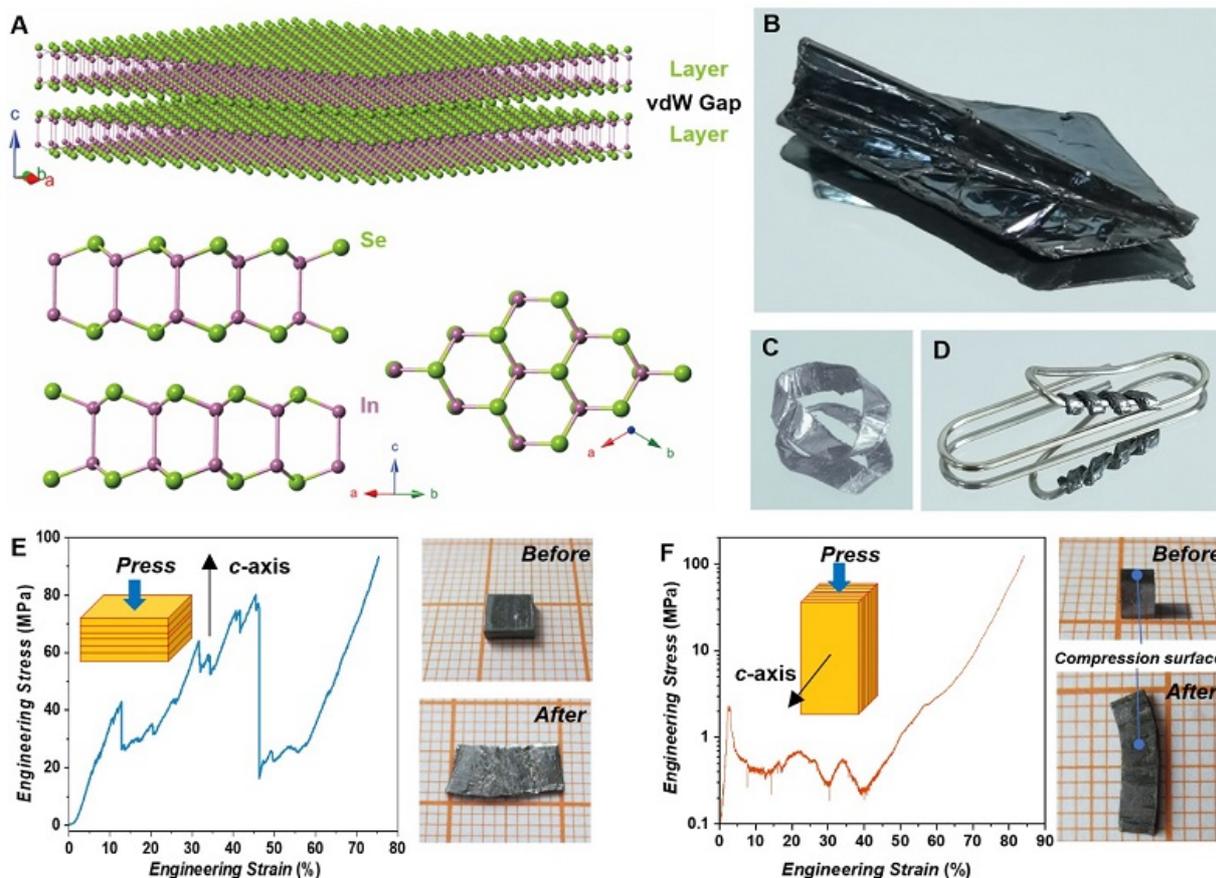


图1. InSe单晶块体的超常塑性。(A) 晶体结构；(B-D) 样品可折叠或弯曲成“纸飞机”、莫比乌斯环、螺旋圈等各种形状而不破裂；(E) 沿c轴与(F) 垂直c轴方向压缩的应力-应变曲线及压缩前后样品照片。

精细结构表征和原位微纳压缩实验结果表明，InSe单晶块体的塑性变形主要来自层间的相对滑动和跨层的位错滑移（图2A-C），进一步研究发现InSe的变形能力和塑性与其特殊的晶体结构和化学键密切相关。首先，InSe的面内弹性模量仅约53 GPa，远低于绝大多数二维晶体材料（图2D），表明层内本质非常“柔软”，较易发生弹性弯曲。更重要的是，InSe具有独特的层间相互作用，如图2E所示，InSe (001) 面之间相对滑移能垒极低，而解理能显著高于其他二维材料以及典型的脆性材料，表明InSe易滑移难解理。差分电荷密度（图2F）与晶体轨道分布密度（COHP）（图2G）计算表明InSe相邻层间除了Se-Se范德华力外，还存在着In-Se之间的长程库伦力。这些多重、非局域的较弱作用力一方面促进层间的相对滑移，另一方面又像“胶水”一样把相邻的层“粘合”起来，抑制材料发生解理，同时保证了位错的跨层滑移。

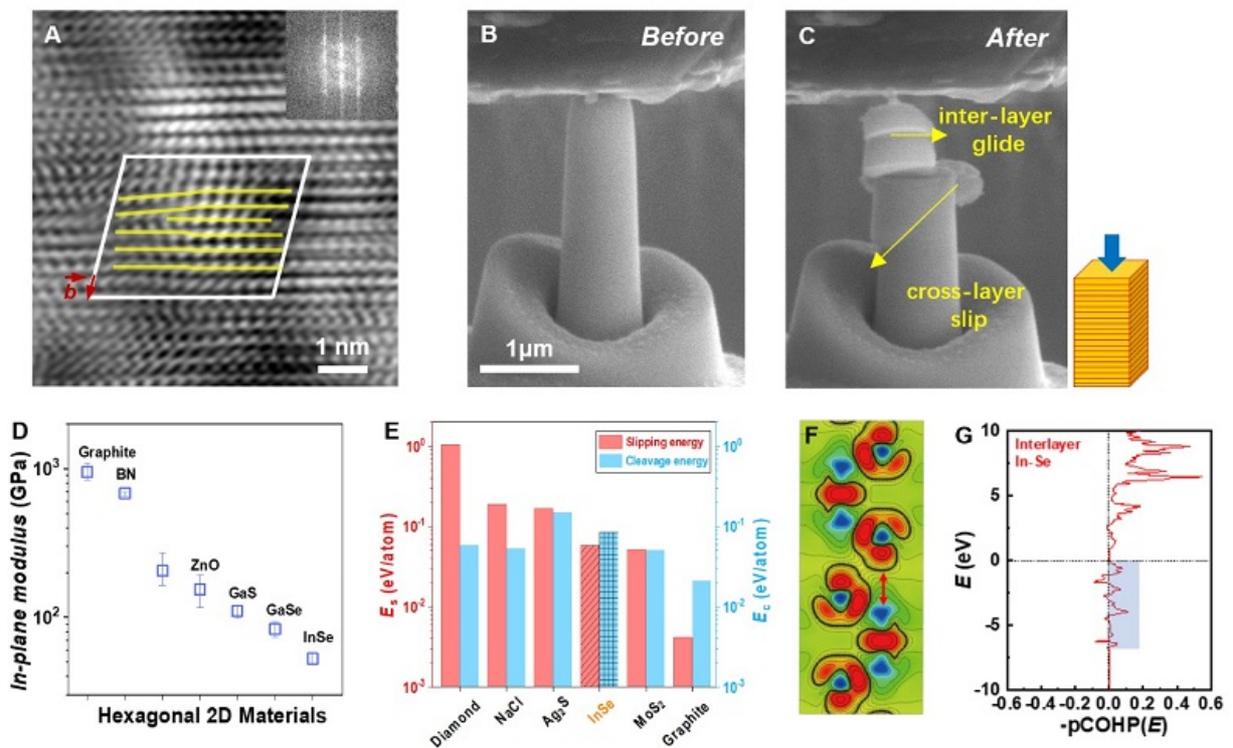


图2 InSe塑性变形机制与机理。(A)刃位错的反傅里叶变换扫描透射暗场像（IFT-DF-STEM）；(B-C)扫描电镜（SEM）下原位压缩实验，揭示了层间滑动与跨层滑移；(D)常见六方结构二维材料的面内杨氏模量；(E)滑移能与解理能；(F)差分电荷密度与(G)晶体轨道哈密顿分布密度（COHP），间接佐证了层间长程作用力的存在。

基于InSe单晶特殊的力学性质和化学键特性，该工作提出了一个评价和预测（准）二维材料变形能力的X因子： $X = E_c/E_s(1/E_{in})$ ，其中 $E_c$ 是解理能， $E_s$ 是滑移能， $E_{in}$ 是沿着滑移方向的杨氏模量。具有高解理能、低滑移能、低杨氏模量的材料有望具有良好的塑性变形能力。该判据很好地解释了目前已发现的两种无机塑性半导体Ag<sub>2</sub>S和InSe，也为其他新型塑性和可变形半导体的预测和筛选提供了理论依据（图3）。

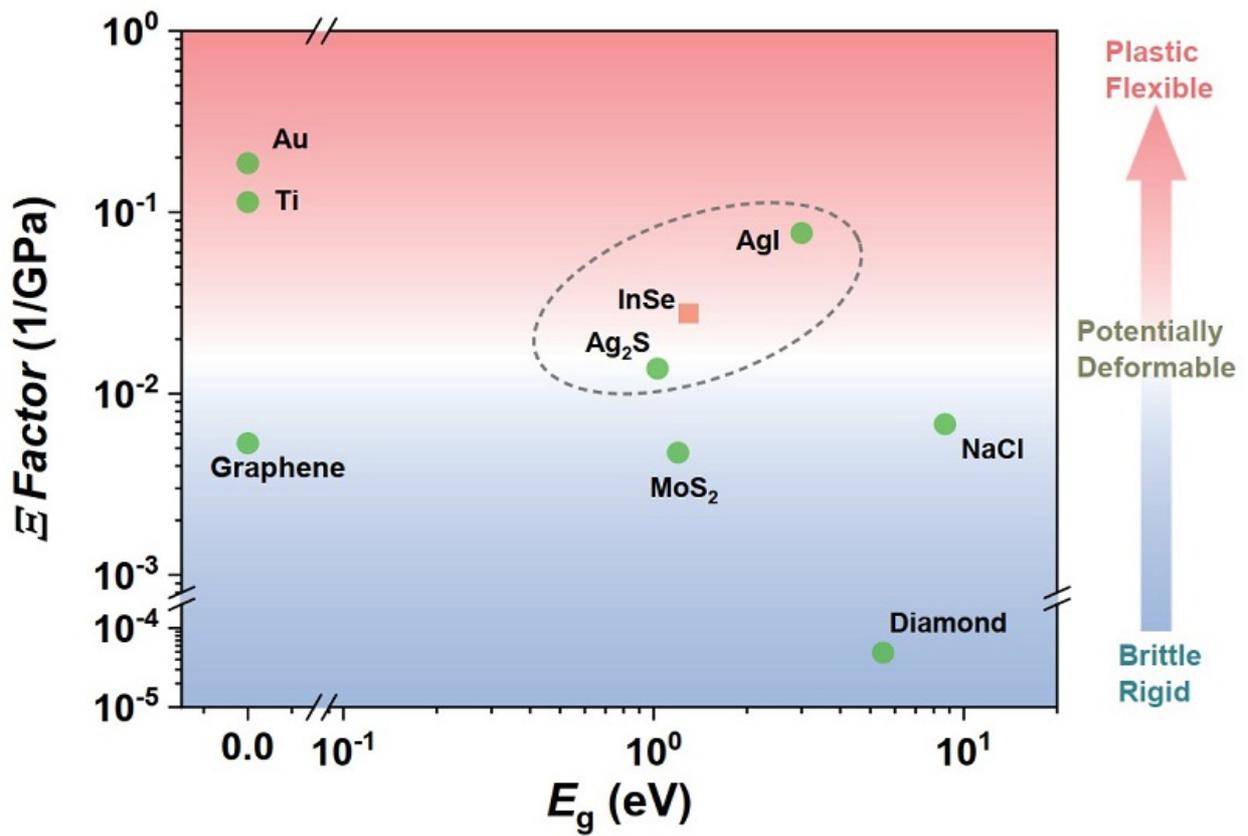


图3 不同材料的变形因子与禁带宽度图谱

该研究得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金和上海市科委的资助和支持。

论文链接：<https://science.sciencemag.org/content/369/6503/542>  
 (<https://science.sciencemag.org/content/369/6503/542>)

DOI: 10.1126/science.aba9778

作者：魏天然  
 供稿单位：材料科学与工程学院