

十周年专栏

# 弹性应变工程

李 巨<sup>1,2</sup>, 单智伟<sup>2</sup>, 马 恩<sup>2,3</sup>

- (1. 麻省理工学院核科学与工程系与材料科学与工程系, 美国 波士顿 02139)  
(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)  
(3. 约翰·霍普金斯大学材料科学与工程系, 美国 巴尔的摩 21218)

**摘要:** 弹性应变工程是指通过改变材料弹性应变的大小来调控和优化其物化性能的技术。人们早在 1950 年左右就发现弹性应变可以大幅提高单晶硅中载流子的迁移率, 并在 20 世纪 90 年代后期将其应用在 CMOS 工业中, 产生了数百亿美金的效益。但由于当时大弹性应变很难在其它材料体系内实现, 弹性应变工程并没有引起人们的普遍关注。近年来, 随着纳米材料制备技术的蓬勃发展, 人们发现纳米材料能承受比其块体母材高达 10~100 倍的超大弹性变形。这重新燃起了人们对弹性应变工程的研究兴趣, 并取得了很多富有应用前景的成果。例如, 理论计算和初步的实验结果表明, 拉应变能使锗从间接带隙半导体转变为直接带隙的半导体, 从而显著改变其光学特性; 应变梯度不仅能增加二硫化钼单分子层材料吸收太阳光的谱宽, 而且能降低激子的束缚能, 并使其沿应变增加方向定向移动; 通过弹性应变调控可大幅提升光催化分解水制氢等。综述了弹性应变工程的发展历史和研究现状, 并对其未来的发展方向进行了剖析和展望, 期望为本领域的研究人员提供参考!

**关键词:** 越小越强; 超强材料; 应变工程; 应变硅; 纳米材料; 带隙; 激子; 催化

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)12-0941-08

## Elastic Strain Engineering

LI Ju<sup>1,2</sup>, SHAN Zhiwei<sup>2</sup>, MA Evan<sup>2,3</sup>

- (1. Department of Nuclear Science and Engineering and Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Boston MA02139, USA)  
(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)  
(3. Department of Materials Science and Engineering, Johns Hopkins University, Baltimore MA21218, USA)

**Abstract:** Elastic strain engineering (ESE) aims to utilize tensile, compressive and deviatoric shear stresses to control the physical and chemical properties of materials. It is broader than high-pressure physics, which deals with hydrostatic, compressive stress only. Since the 1950s, researchers have found that elastic strain and stress can greatly enhance the carrier mobility in semiconductors, and have utilized this in the CMOS industry since the 1990s. With the proliferation of nanomaterials that can survive large stresses (often at 10~100 times their bulk strength), ESE is receiving even more interest in recent years. For example, one may change the bandgap and even the band topology of semiconductors with stress, turning indirect-bandgap material into direct-bandgap material; one may drive exciton motion with an elastic strain gradient, which creates a bandgap gradient; one may change the surface catalytic properties with strain, etc. This article gives a brief overview of the field, and provides key references for prospective researchers.

**Key words:** smaller is stronger; ultrastrength material; strain engineering; strained Si; nanomaterials; bandgap; exciton; catalysis

## 1 前言

1959 年 12 月 29 日, 美国著名科学家费曼在美国物理学会的宴会上做了一个至今仍然令人称奇的预言型报告: “微观世界大有可为(There's plenty of room at the bottom)”, 如图 1 所示<sup>[1]</sup>。他预言了一个奇特的未来世界, 比如 24 卷的大英百科全书可被写在一枚大头针的头部,

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金群体项目(51621063); 国家重点研发计划项目(2017YFB0702001)

第一作者: 李 巨, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,  
Email: lij@mit.edu

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.12.01

并可以用显微镜来阅读。50 多年后的今天，我们正在沿着费曼这一在当时堪称诡异而现在已被证明为富有远见的预测方向前进，这个领域现在被人们称作纳米科技。纳米科技已经改变了人类的生活方式，带来了更快的晶体管和计算机、更好的激光、更高效的催化剂、更灵敏的传感器等，并且可预见在未来将带给人类更多的改变。纳米科技的核心是纳米材料，其定义是外观或基本单元至少在一维尺度上小于 100 nm 的材料，如碳纳米管、纳米线和石墨烯等。

纳米材料的一个显著特点是其强度的尺寸效应，也就是“越小越强”。20 世纪 50 年代关于晶须的研究<sup>[2]</sup>，以及过去 10 多年间的大量实验证明，材料外观或其基本构成单元尺寸( $D$ )与它的屈服强度( $\sigma_Y$ )之间存在下述关系： $\sigma_Y \propto D^{-\alpha}$ ，其中  $\alpha$  是一个常数，不同的材料具有不同的  $\alpha$  值，但通常会在 0.3 ~ 1 之间<sup>[3]</sup>。可见随着材料尺寸的减小，材料的屈服强度会显著地变大。又因为材料所能产生的弹性应变与其所能承受的应力成正比，所以随着材料尺寸的减小，在材料上能够施加的弹性应变也越来越大。以单晶材料为例，当它的外观尺寸从 1 mm 降到 100 nm 时，若取  $\alpha = 0.5$ ，在发生塑性屈服和断裂之前，直径为 100 nm 的单晶上所能施加的弹性应变将是直径为 1 mm 单晶的 100 倍。这意味着纳米材料在塑性屈服前所能承受的弹性极限要远大于其宏观块体母材，为弹性应变调控提供了充足的应变空间，其上限是材料的理论应变(定义为完美晶体在绝对温度零度的条件下所能承受的最大应变<sup>[3,4]</sup>)。根据 Frenkel 原子间作用力服从正弦函数的假设<sup>[5]</sup>，理想应变值通常为 10% 左右。

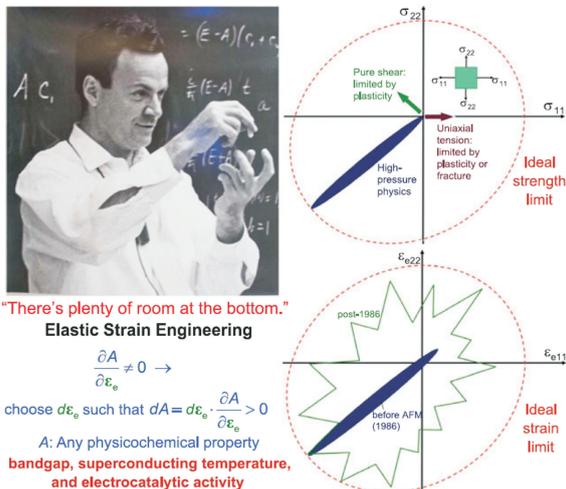


图 1 通过弹性应变来调制材料的性能是对 1959 年费曼预言新的诠释，右边上下两个图分别给出了理想应力和理想应变在二维空间的示意图及它们与高压物理之间的关系<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Elastic strain engineering and relation to high-pressure physics, taken from ref. [6]

尽管理想晶体的弹性应变可高达 10% 左右，但是在现实中，块体材料在屈服前所能支撑的弹性应变往往比其理论值要小 2 ~ 3 个数量级。其根本原因在于，在材料的合成和制备过程中，总是不可避免地引入一些缺陷，如位错、孪晶、空位甚至空洞等。当材料受到外加载荷时，这些缺陷可以成为有效的应力放大因子，将宏观上较低的平均应力在局部放大至材料的弹性极限，从而导致材料在很低的宏观应力条件下发生塑性失效或断裂。但是，当材料的几何尺寸越来越小时，材料内部存在缺陷的几率也相应地减小，在塑性屈服前所能够承受的弹性应变也越发趋近材料的理论弹性极限。实验表明，单层石墨烯可以实现高达 20% 的等双轴拉伸应变极限<sup>[7]</sup>，这和基于第一性原理的密度泛函微扰理论所计算的软声子的预测是一致的<sup>[4]</sup>。石墨烯在室温下所表现出来的超强弹性应变能力并不出人意料，因为单层石墨烯在厚度方向只有 1 个原子层。这表明实验上是可以近似达到材料的理论应变的<sup>[8]</sup>。但是值得注意的是，理论应变只是一个概念，是在绝对零度及完美晶体的假设条件下计算出来的，因此取决于假设的前提条件，给定材料的理论应变通常是一个范围而不是一个定值。

世界著名的材料力学界学者 John J. Gilman 在他所著的书：《Electronic Basis of the Strength of Materials》(剑桥大学出版社，2008)<sup>[9]</sup>中解释了材料的理论强度(在该应力下原子间的键将自发地断裂或切换)和剧烈的电子结构变化(如半导体带隙的闭合)之间的密切关系。因为几乎所有材料的物理和化学性能都取决于电子结构，而电子结构在原子键自发断裂前一定会发生剧烈的改变，因此与无应力状态相比，当所施加的应变接近理论应变的时候，材料本身应该具有非同寻常的甚至是奇异的物理化学性质。

大量的实验和理论工作已经证明，弹性应变可以使材料的很多性能得到优化，甚至发生根本性改变。例如，在半导体领域，人们早就发现弹性应变可以大幅提高单晶硅中载流子的迁移率<sup>[10]</sup>。这一发现于 20 世纪 90 年代后期在 CMOS 工业中得到了应用，并产生了数百亿美金的效益。而最近对 III-V 族化合物半导体的理论研究表明，单轴压应变有可能使 GaAs 中空穴的迁移率提高 10 倍以上<sup>[11]</sup>，这为通过弹性应变来优化半导体的性能提供了更多的材料选择。在激光研究领域，理论研究预测，在将锗弹性拉伸至 4.3% 的应变时，该材料将会从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体，从而使它成为一种非常有前景的激光发生材料<sup>[12]</sup>。在光伏研究领域，最新的理论研究表明，当使用一个锥形的尖压头在单分子层的二硫化钨材料上创造出一个漏斗状的应变梯度时，本来

在均匀应变场中随机游走的激子会沿着应变增加的方向定向移动。这使得应变梯度作用下的单分子层二硫化钼材料成为非常有前景的高效太阳能材料<sup>[13, 14]</sup>。而在催化领域, 研究人员利用第一性原理计算证明, 在 4% 的拉应变下,  $\text{TiO}_2$  的吸收边能够由小于 387 nm (吸收紫外光) 红移到 460 nm, 使其太阳能利用效率提高 3 倍以上。拉应变还能显著地降低  $\text{TiO}_2$  半导体内空穴的有效质量, 提高空穴的迁移速度, 从而有效抑制电子-空穴对的复合<sup>[15]</sup>。沿  $\text{TiO}_2$  的 [100] 和 [010] 方向施加 5% 的双轴压应变, 还能够使其高活性的 (001) 晶面暴露比例增加 5 倍, 从而有利于提升其光催化效率<sup>[16]</sup>。上述理论和实验成果充分说明了弹性应变本身具备改善半导体材料性能的能力。人们将通过弹性应变来调控和优化材料的物理和化学性能统称为弹性应变工程<sup>[6]</sup>。

## 2 弹性应变工程与非弹性应变工程及高压物理之间的关系

弹性应变工程本身并不是一个全新的理论概念, 而且很多研究人员也想到过它。但是如果没合适的材料, 弹性应变工程在实验上就不能得以实现。例如, 一块传统意义的钢在拉伸或弯曲条件下可以很容易达到 30% 的应变, 但是只有不到 1% 的应变为弹性应变, 其余的都是塑性应变。原因很简单, 钢的杨氏模量约是 200 GPa, 因此 1% 的弹性应变意味着钢的整体屈服强度达到约 2 GPa, 而大部分钢的屈服强度都达不到这个值。因此, 在一个应力单调上升的测试中, 如果假设钢的屈服强度为 800 MPa, 那么位错将在应变达到 0.4% 之前开始运动和增殖, 同时也意味着进一步的拉伸或弯曲除了引入更多的位错外, 并不能在钢中产生更大的弹性应变。再比如, 硅的杨氏模量约是 150 GPa, 1% 的弹性应变对应于 1.5 GPa 的屈服应力。但是一个 12 英寸的晶圆可能在不到 150 MPa 的单轴拉伸应力下就发生了断裂。事实上, 在 20 世纪 70 年代之前, 无论是块体的钢还是晶圆尺度的硅, 都不能在整体上实现足以改变其基本物理性能的应变, 如大于 1% 的弹性应变。因此, 除了 50 年代受到关注的晶须<sup>[17]</sup>, 20 世纪 70 年代以前生产的材料几乎没有适合于弹性应变工程的。因为弹性应变工程得到广泛应用的必要条件之一就是要有能够在整体上支撑大弹性应变而不发生损伤或断裂的材料。这种大范围内能够承受超过 1% 弹性变形的材料被称为“超强材料” (ultrastrength materials<sup>[3]</sup>)。

在弹性应变工程之外, 也可以通过非弹性应变工程, 如滑移、变形孪晶或马氏体相变等来控制材料的性能。非弹性应变工程和“结构控制性能”是直接相关的, 而后

者是材料科学中最普适的规律。在一些以相变为主要特征的应用中, 弹性应变工程和非弹性应变工程可以结合起来加以应用<sup>[18]</sup>, 总体称作应变工程。对纯的弹性应变工程而言, 微观结构演化是必须努力避免和压制的, 因为微观结构的变化通常导致材料内部弹性应变的松弛以及缺陷的累积, 这些演化进而会弱化和损害材料的功能特性。就此而言, 弹性应变工程的目标和传统的材料加工工艺非常不同。就历史而言, 当冶金学家首次提到“微观结构控制性能”时, 他们指的都是材料的力学性能, 基本上没有考虑材料物理和化学性能的变化。而弹性应变工程, 正好是通过应变来调控材料的物化性能。

就科学研究而言, 长期以来, 通过弹性应变来调控材料物化性能的研究几乎全部集中在高压物理领域——即以金刚石对顶砧为加载工具, 以传压流体为介质, 以同步辐射作为探测工具来研究固体材料在等水静压下的行为, 如相变。高压物理的特质是能够在所研究的材料上施加超高的等水静压, 从而使材料呈现出非同寻常的神奇性能。例如, 金属钠是典型的具有简单自由电子行为的金属, 但是在当前实验上能够实现的压力作用下, 这些金属的密度变得如此之大, 以至于可使其核电子重叠。该效应急剧地改变了这些金属的电学特性, 导致产生结构复杂的新相以及更高的超导临界温度。但相对于高压物理, 弹性应变工程的特质是研究人员能够将应变在前所未有的大范围内加载到整个的研究对象上, 尤其是高压物理领域所不能实现的拉伸应变和剪切应变, 如图 1 所示。因此从定义来讲, 应变 (包括弹性和非弹性) 工程是高压物理的母集。

## 3 弹性应变工程的四要素

相对于化学冶金对人类文明所作出的贡献, 弹性应变工程所能做的贡献才刚刚呈现, 并且还不为大多数人所熟知。其原因是弹性应变工程需要以下 4 个要素: ① 超强材料的合成; ② 超大应力的可控施加; ③ 物理化学效应的定量测量; ④ 弹性应变极限与应力弛豫机制的预测。在 20 世纪 90 年代之前, 其中的一些要素并不存在, 它们令人瞩目的融合始于 90 年代后期。下面将就这 4 个要素做简要介绍。

要素一, 超强材料的合成。首先, 如前所述, 弹性应变工程需要能够支撑超大弹性的材料, 即超强材料。在本文中, 将超强材料定义为在感兴趣的使役温度下, 在诸如几个月、几年甚至几十年的时间范围内, 样品整体能够承受超过 1% 的弹性变形的材料。时间-空间-体积的量化是必要的, 因为即便是在传统的材料中, 在接近缺陷中心 (如位错或裂尖) 的非常局域的地方也可以产生

很大的弹性应变。但是,如前所述,在弹性应变工程中,我们努力避免各种缺陷的出现并尽量使用完美的材料。另外,使役温度的量化也很重要。超强材料可以通过材料的纳米化来实现。当体积不断减小时,材料中缺陷存在的几率和数量通常均会降低,这也是为什么大多数纳米材料呈现出越小越强的趋势。但是随着温度的升高,扩散蠕变机制逐渐变得越来越重要,并最终可能主导材料的塑性变形,从而使得材料在足够高的温度下可能变得越小越弱<sup>[19]</sup>。从“越小越强”到“越小越弱”的转换温度随材料熔点的升高而升高。因此,适合弹性应变工程的材料应该是具有较高熔点或蠕变温度的材料。研究表明,大部分纳米材料具备超强材料的特性。以 1991 年人们发现纳米碳管以及 90 年代中期块体纳米晶受到人们的广泛关注为标志,关于纳米材料合成与表征的研究发生了爆炸式的成长。这也直接奠定了弹性应变工程得以快速发展的材料基础。

要素二,超大应力的可控施加。由于超强材料在尺度上的纳米特性,传统的力学加载方式不再有效。为了在纳米材料上施加超大弹性,研究人员发展了一系列的新技术,比较常见的包括晶格错配法、直接加载法、基底弯曲法和柔性基底变形法等。晶格错配法的基本原理是将研究对象通过外延生长的方法叠加在另一种具有不同晶格参数的基底上,两种材料晶格参数的差异将决定应变的大小和正负。受益于应变硅工程的巨大成功,晶格错配法及其衍生技术因为能够固定应变而得到了快速发展和最为广泛的应用。但是晶格错配法的主要缺点是应变一旦固定就无法改变。因此,相对于晶格错配法,直接加载法更适用于研究材料物化性能随弹性应变的连续变化。但是,由于需要在超小尺度对研究对象进行操纵、固定以及可视化加载,直接加载法要比其它方法更具挑战性。直接加载法里程碑式的发展是 1986 年原子力显微镜的发明。随后发展起来的原位电镜变形技术<sup>[20]</sup>和微纳电子机械系统使得人们在纳米尺度按照自己的意愿施加外力和应变的能力得到极大加强。这一领域目前仍处于快速发展的阶段,期望能为弹性应变工程的相关研究提供更多的有效工具。

为了从实验上精准地测定功能材料内部的应变及其分布,需要有高空间分辨率的仪器设备,如电子显微镜、同步辐射 X 射线等。受益于纳米科技的蓬勃发展,这些仪器设备在近年来也得到了飞速的发展,如超高空间分辨率的球差矫正电子显微镜的出现、同步辐射装置精度的不断提高以及相关分析方法的发明与发展等。另一方面,如果期望中的应力被弛豫(弹性应变被意外释放),我们希望探知其应力释放的机制(位错滑移、扩散、断裂

等)以及预防它们的方法。尽管基于微观结构、缺陷、畴工程的非弹性应变非常有用,弹性应变工程所研究的材料将集中在没有缺陷的、可以承受均匀或渐变的弹性应变的晶体中。对弹性应变工程而言,研究非弹性应力释放仅仅是为了避免它的发生,与传统物理冶金学的侧重和关注点不同。

要素三,物理化学效应的定量测量。尽管目前已有大量的关于材料光学、电学、催化及其耦合性能的高精度测试设备,但这些设备大多并不适用于直接测量纳米材料在超大弹性应变下的性能变化。然而,弹性应变工程的快速发展离不开各种高精度、高通量但又适用于超小空间体积探测的应变物理化学效应测量设备。同样得益于纳米科技的飞速发展,该类设备的发展也呈现出日新月异的局面,为弹性应变工程的起飞提供了良好的测量保障。

要素四,弹性应变极限与应力弛豫机制的预测。在 20 世纪以前,人类关于新材料的研究和发明往往采用试错-试法。以中国古代的青铜器为例,它的主要化学成分的是 88.3% 的铜、9.9% 的锡、0.64% 的铅(质量比),这个合金的研发过程一定经历了很多次的不同成分的梯度实验,直到找到成分与力学性能的最佳匹配。但基于 20 世纪以后建立起来的科学知识体系以及计算机科学的飞速发展,我们在今天的材料研究中能够采用比我们祖先更先进的方法。弹性应变的空间很大,很容易迷失,因此需要理论和计算来指导我们达到弹性极限并预测应变可以诱导产生什么样的性能改变。这和期望通过计算和深度数据分析来加速材料发现和发展的材料基因组工程的学术思想类似。

## 4 弹性应变工程的成功范例:应变硅工程

应变硅工程以其巨大的商业成功而成为了弹性应变工程最引人注目的模范案例。在应变硅工程中,为了使得载流子的迁移率得到大幅提高,双轴或单轴的拉应变通过晶格错配被施加在 10~100 nm 宽的硅通道上。其物理本质归因于电子或空穴的有效质量随应变的增加而降低,这可以通过价带结构的计算来建模。早在 1954 年,Smith<sup>[21]</sup>就发现了硅的这种压阻效应。但是在硅的数以亿计的晶体管中获得并保持大于 1% 的应变长达 5 年以上(计算机和智能手机的寿命)是材料工程的一大成就。值得注意的是,硅能够支撑几个百分比的拉应变而不发生断裂的原因是这些应变被施加在纳米尺度的通道上而不是整个晶圆上。20 世纪 90 年代早期,应变硅技术的概念在麻省理工学院和斯坦福大学重新得到重视,而美国国际商用机器公司(IBM)和英特尔公司(Intel)在 2005 年左

右取得了巨大的商业成功, 创造了每年数以十亿美元计的附加产值。在过去的 10 年间, 应变硅技术是“非经典尺度定律”的主要贡献者, 延迟了摩尔定律<sup>[22]</sup>的失效日期。Bedell 等<sup>[23]</sup>在其最近的一篇综述性文章中对这项工业技术进行了详细的回顾。应变硅技术也在量子阱激光、光发射二极管和其它很多光电应用中得到了商业应用。

大规模集成电路遵循摩尔定律发展至今, 其晶体管特征尺度(栅长)已经小到只有 10 nm。而伴随着芯片上晶体管体积的不断减小, 应变硅技术也面临着以下前所未有的挑战<sup>[23]</sup>: 应变的施加方式需要从较大器件尺寸下的平面应变, 转变为较小尺寸下的单轴应变, 但是如何获得稳定可靠可控的单轴应变, 在技术上仍需突破; 尽管晶体管体积越来越小, 但是栅极长度基本保持不变, 所以利用传统的 SiGe 与硅晶格错配的方式施加应变的作用效果越来越弱。为了获得足够大的应变, 人们只好不断地提高 SiGe 中锗的含量。但是, 研究表明, 当 SiGe 中锗的含量超过一定的限度(如质量分数 50%)的时候, 材料中的缺陷含量将会大幅提高, 从而导致应力/应变的释放。随着具有 3D 结构的晶体管的设计开发, 如何将应变硅技术应用在鳍式场效晶体管(FinFETs)上, 已经成为一个迫切需要解决的科学技术问题, 其中涉及材料领域的最为棘手的问题包括: ① 究竟应该选用什么材料做它的应变源金属电极? 因为该材料的选择, 不仅需要考虑功函数, 而且需要考虑反型层电容、器件可靠性、集成难度等诸多问题; ② 尽管实验上已经验证了应变硅技术对于较大尺寸的 FinFETs 仍然有效, 但是, 应变究竟对更小尺寸器件(< 100 nm)的工作性能有多大程度的提高, 尚无定论; ③ n-FinFETs 和 p-FinFETs 分别需要拉应变和压应变来提高其工作性能, 但是目前仍然缺少行之有效的方法能够把这两种场效应管集成到同一个基底上且同时让其达到合适的弹性应变水平。应变硅工程的巨大成功和所面临的挑战同时也激发了研究人员对弹性应变工程领域的深入思考, 引起了新一轮的研究热潮。理论计算及初步的实验结果均表明, 弹性应变工程研究领域存在巨大的机遇。

## 5 弹性应变工程面临的机遇

弹性应变工程是目前国际上的研究热点<sup>[16]</sup>, 实验和理论研究均表明弹性应变效应在多个领域产生革命性的影响, 如集成电路<sup>[23]</sup>、能源转化领域<sup>[24]</sup>、催化领域<sup>[25]</sup>、铁电领域<sup>[26]</sup>等。这些领域的共同点是希望通过对纳米材料施加弹性应变来优化其功能特性, 其背后的巨大推动力来自于全球范围内对光互连及光通信、太阳能

的高效利用以及光催化分解水制氢等领域取得突破性进展的渴求。

### 5.1 弹性应变对光互联和光通讯领域的可能影响

作为整个信息网络核心的光纤通信网络, 其骨干网传输容量几乎每 10 年增加 1000 倍, 目前正由 Tb/s 向 Pb/s 量级发展。长期以来, 节点上的信息交换作为信息网络重要组成部分, 一直由基于微电子学的光-电-光方式的交换或由电子路由来承担。然而, 随着骨干网传输容量的增加, 网络节点的交换容量却日益失配于传输容量。同时, 随着电子路由的增加, 其功耗、体积等方面也都达到了难以容忍的程度。因此, 人们一直在寻找直接光子路由和光交换的解决方案, 而这必须以光子集成或光电子集成为前提。

另一方面, 随着云计算、军事、气象等方面的需求不断扩大, 超大容量高性能计算机的计算能力也在以每 10 年提高 1000 倍的规律快速发展。例如, 具有国际领先水平的“天河一号”, 其峰值性能已达到 4.7 千万亿次每秒。超大容量的计算机需要更高的数据传输速率, 计算机为此也需要不断增长的通信带宽。单晶硅做为电子工业的中流砥柱已有数十年。通过应用更精准的光刻技术、多核结构以及应变硅工程, 集成电路的发展勉强可以跟上摩尔定律的预测。然而, 随着通讯带宽的不断增长, 由当前金属交互连接的寄生效应所造成的电子信号和能量的损耗已经逐渐成为未来高速计算机发展的巨大阻碍。寄生效应是指电感、电阻、芯片、引脚等在高频情况下表现出来的电容特性, 在低频情况下表现不是很明显, 而在高频情况下, 其等效值会增大到不能忽略的程度。为了突破因高数据传输速率而带来的瓶颈, 一个行之有效的方法就是使用光互连, 使用光来携带信息信号。与电子相比, 光子静止质量为零、呈电中性, 这就意味着光子在以光速传输时不会受到电磁场的影响, 所以从理论上讲光系统比电子系统可以达到更快的数据传输速度和更佳稳定性。因此人们希望使用光电路代替传统的电子电路来克服所面临的困境。光集成和光电集成中最为关键的是需要集成度高并且廉价的光源, 而基于 III-V 族材料的半导体激光光源由于具有单色性好、转换效率高、覆盖的波段范围广、使用寿命长、体积小、重量轻、价格便宜等特点成为光集成和光电集成光源的首选。但是其面临的最大的问题是 III-V 族半导体与硅存在着巨大的晶格失配和热膨胀系数的差异, 并且与现有的硅工艺兼容性差。例如, 与硅相比, GaAs 和 InP 的晶格失配分别为 4.1% 和 8.1%, 热膨胀系数的失配分别为 120.4% 和 76.9%。传统的外延生长方法将不再适用, 为此需要发展新的昂贵的生长工艺。且外延生长的 III-V 族激光光

源的寿命有限,需要复杂的较厚的缓冲层,而键接方式也不适合大规模集成。III-V 族材料面临的另一个挑战是在高温环境下 III-V 族元素会作为掺杂元素逐渐地渗入硅中,引起器件失效。因此,需要寻找其他的合适材料作为半导体激光光源。

与 III-V 族元素相比,锗的直接带隙为 0.8 eV,对应的波长是 1550 nm,满足光通讯对波长的要求,并且锗与硅的 CMOS 工艺具有完全的兼容性。尽管锗是间接带隙半导体,但是理论研究<sup>[12, 27, 28]</sup>和初步的实验结果<sup>[27-29]</sup>表明,可以通过弹性应变将锗从间接带隙半导体变为直接带隙半导体,如图 2 所示。应变硅工程已经产生了巨大的经济效益,而应变锗工程所呈现出来的应用前景也非常诱人。对该领域展开及时、系统的研究将有利于我国在这一领域占领前沿位置,掌握核心技术,为光通信及相关领域的下一轮技术革命积累宝贵的经验和知识。

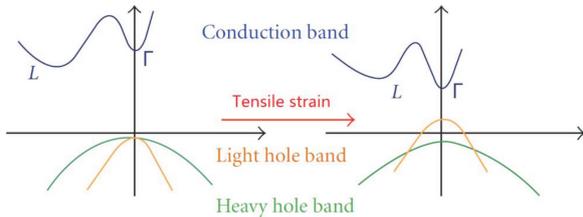


图 2 拉伸应变对锗能带的影响:左:锗在无应力状态下为间接带隙半导体;右:在拉应力作用下,锗可以变为直接带隙半导体<sup>[28]</sup>

Fig. 2 Effect of tensile stress on germanium energy band; left: Ge is an indirect bandgap semiconductor under stress-free conditions; right: Ge can become a direct bandgap semiconductor under tensile stress<sup>[28]</sup>

## 5.2 弹性应变工程对光电转换的可能影响

能源短缺和环境污染问题在我国日益严重,积极开发和利用洁净的可再生能源已成为实现可持续发展的必然选择。太阳能是理想的化石能源替代者,且我国太阳能资源极为丰富,开发潜力巨大,因此高效利用太阳能是我国当前能源发展战略的重中之重。但是太阳能能量密度低、不连续、不稳定的缺点严重限制了它的大规模高效利用。寻求高效的太阳能直接转换利用技术是我国能源领域的研究重点。在传统 p-n 结太阳能光伏电池中,能量小于半导体禁带宽度的太阳光不会被吸收;只有能量大于半导体禁带宽度的光子会被吸收,并产生一对电子空穴对,同时大于禁带宽度部分的光子能量将最终转化为热能。因此,对于传统的单结太阳能光伏电池,只有太阳光谱中的小部分能量被有效利用以实现太阳能到电能的转化。这导致了单结太阳能光伏电池的理论最大转化效率只有 33%<sup>[30]</sup>,实际的转化效率更只有

28.8%<sup>[31]</sup>。将多个具有不同禁带宽度的半导体 p-n 结级联在一起构建多结太阳能光伏电池,是目前实现太阳光更有效利用和进一步提高光电转化效率的主要途径之一<sup>[30, 32]</sup>。多结太阳能光伏电池的理论最大转化效率可高达 86.8%<sup>[32]</sup>,然而迄今为止实现的最大转化效率只有 44.4%<sup>[31]</sup>。相比于单结太阳能电池,多结太阳能电池的转化效率具有更大的提升空间。为了最大化地利用太阳能以实现更大的能量转化效率,多结太阳能电池的半导体禁带宽度必须尽量覆盖整个太阳光的能量范围,且级联的 p-n 结数目应尽量多、相邻结的禁带宽度差别应尽量小。然而,为了避免有机金属化学气相沉积法(MOCVD)或分子束外延(MBE)逐层生长半导体材料时所产生的缺陷对电池性能的影响,多结太阳能电池中不同禁带宽度的半导体材料之间必须要具有很好的晶格常数匹配,这限制了可供选用的半导体材料的种类,使得目前的多结太阳能电池的结数较低、相邻结之间禁带宽度差别也较大(迄今效率最高的多结太阳能电池是基于 InGaP/GaAs/InGaAs 的三结电池<sup>[31]</sup>),从而导致其实际效率远低于理论最大效率<sup>[32]</sup>。

最近的研究表明,利用弹性应变可以大范围地连续调制半导体材料的禁带宽度<sup>[13]</sup>。因此,借助弹性应变对禁带宽度的调制可以基于一种半导体材料实现大能量范围内连续变化的禁带宽度。如果利用一种半导体材料来构建多结太阳能电池,并利用弹性应变调制不同结的禁带宽度使其覆盖整个太阳光的能量范围,则原则上可以避免异质材料多结太阳能电池中晶格常数匹配的限制,从而可以实现具有无限多结、相邻结的禁带宽度连续变化的多结太阳能电池,进而有可能实现效率接近于理论最大值的多结太阳能电池。除此之外,还可以在同一层半导体材料中引入应变梯度,使其在不同位置上具有不同的禁带宽度,从而在一层半导体上实现大能量范围内太阳光的吸收。可见,基于弹性应变实现半导体禁带宽度的连续调制提供了一种克服目前多结太阳能电池所遇障碍、进一步提高其效率的新思路。

单分子层的过渡金属二硫属化合物( $MX_2$ ,  $M = W, Mo$ ;  $X = S, Se, Te$ ; 下文将用  $MX_2$  表示),如  $MoS_2$ 、 $MoSe_2$ 、 $WS_2$  在不到 1 nm 的厚度上能够吸收 5%~10% 的入射太阳光,远优于广泛应用于超薄太阳能电池的 GaAs 和硅对太阳光的吸收<sup>[33]</sup>;基于单层  $MoS_2$  和单层  $WS_2$  异质结的太阳能电池,在 ~1 nm 的厚度上理论预计可达到 1% 的能量转换效率<sup>[33]</sup>。2012 年,通过计算机模拟研究发现,基于弹性应变对禁带宽度的显著调制,通过在二维  $MoS_2$  中引入应变梯度可以实现其能带沿应变梯度方向的弯曲,并驱使光生载流子或激子沿应变梯度定向运动,

从而实现基于弹性应变的光伏效应, 如图 3 所示<sup>[13]</sup>。相比于 p-n 结等传统半导体的光伏效应, 基于弹性应变梯度的光伏效应具有吸收太阳光能量范围广、可控性好的优点。这一创新成果发表于 *Nature Photonics* 后获得同期专题评述。不仅如此, 近期的实验研究表明, 单分子层  $\text{MX}_2$  是新型柔性和透明电子器件的极佳候选材料体系; 单层  $\text{MoS}_2$  能承受的弹性拉伸应变可高达 11%<sup>[7]</sup>, 远大于传统的宏观材料所能承受的  $\sim 0.1\%$  的弹性应变。如此之大的弹性极限为基于单分子层的过渡金属二硫属化合物的弹性应变工程提供了足够的调控空间。当百分之几的弹性拉伸加到某些材料上, 比如单层  $\text{WTe}_2$ , 能带不仅有渐变, 连其拓扑性质也有质的变化, 能从普通绝缘体或金属变为拓扑绝缘体<sup>[34]</sup>, 并已为试验所验证。综上所述, 二维  $\text{MX}_2$  作为一类具有重大应用前景的新型二维电子和光电材料, 研究其力、电、光的多场耦合特性, 实现利用弹性应变调控二维  $\text{MX}_2$  的重要电学和光电特性, 不仅对于发展未来可替代传统半导体器件的新型高性能电子和光电器件具有极其重要的意义, 而且很有可能在太阳能高效转化领域带来突破性的进展。

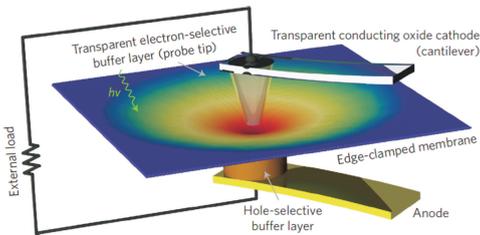


图 3 基于  $\text{MoS}_2$  弹性应变梯度的光电转换示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Photoelectric conversion schemes based on  $\text{MoS}_2$  elastic strain gradient<sup>[13]</sup>

### 5.3 弹性应变工程对光催化的可能影响

光催化技术的基本原理是: 利用光子激发半导体材料, 使其价带中的电子跃迁至导带, 由于价带中的空穴和导带中的电子分别具有一定的氧化和还原能力, 因而能够在半导体本身不发生任何变化的情况下促进氧化还原反应的进行。迄今, 以半导体材料作为催化剂的光催化技术已被发现能利用太阳光实现分解水制氢、降解污染物、 $\text{CO}_2$  还原、人工光合成等多种目的<sup>[35-38]</sup>。特别是光催化分解水制氢技术, 利用太阳能分解来源广泛的水资源, 以制取清洁高效的二次能源氢气, 被誉为是能源危机的理想解决途径之一<sup>[39]</sup>。而光催化降解污染物技术则能有效地破坏许多结构稳定的生物难降解污染物并使其完全矿化, 在环境污染控制领域也日益受到重视<sup>[40]</sup>。光催化技术的出现为—并解决我国所面临的能源危机和环境问题提供了重要的机遇。

作为能源、环境、材料等领域的研究热点, 光催化技术近年来吸引了众多科研工作者投身其中。诸如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{GaN-ZnO}$  等半导体材料均能够在特定条件下展现出优异的光催化性能<sup>[38, 41]</sup>。但是, 太阳能光催化技术目前仍处于实验室研究阶段。当前光催化材料的主要缺陷在于: ① 光催化剂的禁带宽度过大, 无法充分地利用太阳光谱(如  $\text{TiO}_2$  仅有紫外光响应); ② 光生载流子复合严重, 不能有效地转移至光催化剂表面的活性位点; ③ 光催化剂的表面催化活性不足, 导致氧化还原反应速率低下<sup>[42]</sup>。掺杂金属/非金属离子、负载贵金属助催化剂、控制微观形貌是克服上述问题的常见手段<sup>[43-45]</sup>, 但仅能使半导体材料某特定性能得到些微小的改善。

鉴于弹性应变工程已在材料的电、磁、光、热电、吸附及催化等特性调控方面取得诸多突破<sup>[46-50]</sup>, 学者们也将目光投向了其在光催化材料领域的潜在应用研究。Thulin 等利用第一性原理计算证明拉应变、压应变能够分别使  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变窄或变宽<sup>[15]</sup>。在 4% 的拉应变下,  $\text{TiO}_2$  的吸收边能够由小于 387 nm (吸收紫外光) 红移到 460 nm, 使其太阳能利用效率提高 3 倍以上。拉应变还能显著地降低  $\text{TiO}_2$  半导体内空穴的有效质量, 提高空穴的迁移速度, 从而有效抑制电子-空穴对的复合<sup>[15]</sup>。沿  $\text{TiO}_2$  的 [100] 和 [010] 方向施加 5% 的双轴压应变, 还能够使其高活性的 (001) 晶面暴露比例增加 5 倍, 从而有利于其光催化效率的提升<sup>[16]</sup>。基于上述理论成果, 弹性应变工程具备改善半导体材料光催化性能的能力毋庸置疑, 而且还可能实现对半导体材料的光谱利用效率、电荷分离迁移效率等性能的同时调控。然而, 迄今为止, 尚很少有实验报道针对弹性应变工程对光催化材料性能的影响规律进行深入的研究。该领域仍是一块有待开拓的沃土, 而且蕴藏着大量尚未被发现的、极具研究意义的科学现象。

## 6 结 语

弹性应变工程正在经历爆炸式增长。实现弹性应变工程的 4 个要素的不断发展和融合仅仅开始于约 20 年前, 并且在不断加速。相较于我们祖先在开发化学冶金中所花费的数千年时间, 20 年仅仅是时间轴上很短的一段, 而且已经有了百亿美金计的应变硅工业展示了它的潜力。考虑到弹性应变可以影响几乎所有的材料物理化学性能, 我们对弹性应变工程的探索才刚刚开始, 而人类也才刚刚开始收获它所能带来的巨大收益。

### 参考文献 References

[1] Feynman R P. *Engineering and Science*[J], 1960, 23(5): 22-36.

- [2] Brenner S S. *Journal of Applied Physics* [J], 1956, 27 (12): 1484–1491.
- [3] Zhu T, Li J. *Progress in Materials Science*[J], 2010, 55(7): 710–757.
- [4] Liu F, Ming P, Li J. *Physical Review B*[J], 2007, 76(6): 471–478.
- [5] Frenkel J. *Zeitschrift Für Physik*[J], 1926, 37(7–8): 572–609.
- [6] Li J, Shan Z, Ma E. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(02): 108–114.
- [7] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. *Science*[J], 2008, 321(5887): 385–388.
- [8] Zhu T, Li J, Ogata S, et al. *MRS Bulletin*[J], 2009, 34(3): 167–72.
- [9] Gilman J J. *Electronic Basis of the Strength of Materials* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [10] Manasevit H M, Gergis I S, Jones A B. *Applied Physics Letters* [J], 1982, 41(5): 464–466.
- [11] Sun Y, Thompson S E, Nishida T. *Journal of Applied Physics* [J], 2007, 101(10): 104503.
- [12] Süess M J, Geiger R, Minamisawa R A, et al. *Nature Photonics*[J], 2013, 7(6): 466–472.
- [13] Feng J, Qian X, Huang C W, et al. *Nature Photonics*[J], 2012, 6(12): 866–72.
- [14] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13(4): 1416–1421.
- [15] Thulin L, Guerra J. *Physical Review B*[J], 2008, 77(19).
- [16] Jia L, Shu D J, Wang M. *Physical Review Letters* [J], 2012, 109(15): 156104.
- [17] Brenner S S. *Science*[J], 1958, 128(3324): 568–575.
- [18] Hao S, Cui L, Jiang D, et al. *Science* [J], 2013, 339(6124): 1191–1194.
- [19] Tian L, Li J, Sun J, et al. *Scientific Reports*[J], 2013, 3(7): 2113.
- [20] Han X D, Zhang Y F, Zheng K, et al. *Nano Letters*[J], 2007, 7(2): 452–457.
- [21] Smith C S. *Physical Review*[J], 1954, 94(1): 42–49.
- [22] Lundstrom M. *Science*[J], 2003, 299(5604): 210–211.
- [23] Bedell S, Khakifirooz A, Sadana D. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(02): 131–137.
- [24] Yu D, Feng J, Hone J. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(02): 157–162.
- [25] Yildiz B. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(02): 147–156.
- [26] Schlom D G, Chen L Q, Fennie C J, et al. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(02): 118–130.
- [27] Nam D, Sukhdeo D S, Kang J H, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13(7): 3118–23.
- [28] Michel J, Liu J, Kimerling L C. *Nature Photonics*[J], 2010, 4(8): 527–534.
- [29] Yu B, Sun X H, Calebotta G A, et al. *Journal of Cluster Science*[J], 2006, 17(4): 579–597.
- [30] Polman A, Atwater H A. *Nature Materials* [J], 2012, 11(3): 174–177.
- [31] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2014, 22(1): 1–9.
- [32] Yastrebova N V. *High-Efficiency Multi-Junction Solar Cells: Current Status and Future Potential*, 2007.
- [33] Bernardi M, Palumbo M, Grossman J C. *Nano Letters*[J], 2013, 13(8): 3664–3670.
- [34] Qian X F, Liu J W, Fu L, et al. *Science*[J], 2014, 346: 1344–1347.
- [35] Fox M A, Dulay M T. *Chemical Reviews*[J], 1993, 93(1): 341–357.
- [36] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(1): 69–96.
- [37] Centi G, Perathoner S. *ChemSusChem*[J], 2010, 3(2): 195–208.
- [38] Kudo A, Miseki Y. *Chemical Society Reviews* [J], 2009, 38(1): 253–278.
- [39] Chen X, Shen S, Guo L, et al. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(11): 6503–6570.
- [40] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(14): 2664–2672.
- [41] Xing J, Fang W Q, Zhao H J, et al. *Chemistry—An Asian Journal*[J], 2012, 7(4): 642–657.
- [42] Osterloh F E. *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(6): 2294–2320.
- [43] In S, Orlov A, Berg R, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2007, 129(45): 13790.
- [44] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, et al. *Water Research*[J], 2004, 38(13): 3001–3008.
- [45] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*[J], 2008, 453(7195): 638–41.
- [46] Ahn K H, Lookman T, Bishop A R. *Nature*[J], 2004, 428(6981): 401–404.
- [47] Kato Y, Myers R C, Gossard A C, et al. *Nature* [J], 2004, 427(6969): 50–53.
- [48] Jang H W, Baek S H, Ortiz D, et al. *Physical Review Letters* [J], 2008, 101(10): 107602.
- [49] Ragan R, Atwater H A. *Applied Physics Letters*[J], 2000, 77(21): 3418–3420.
- [50] Cai Z H, Kuru Y, Han J W, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(44): 17696–17704.