

无机半导体的宏观塑性超大应变与类金属加工制造

冯恒阳¹, 魏天然^{1*}, 仇鹏飞², 史迅^{2*}

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 金属基复合材料全国重点实验室, 上海 200240; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050)

摘要: 脆性一直是制约无机半导体材料高效加工制造及其在复杂结构场景应用的关键瓶颈。突破无机半导体的本征脆性, 实现类金属的加工制造, 是材料领域长期面临的重要科学难题和技术挑战。近年来, 我国科研人员在国际上率先发现并报道了无机半导体中室温宏观超大塑性应变, 这一重要突破重塑了人们对半导体力学性能的传统认知。优异的塑性使得此类材料兼容多种类金属加工制造方法, 形成了片、箔、丝、棒等多种材料形态, 从而极大拓展了无机半导体材料的应用场景。经过数年发展, 塑性无机半导体已逐渐成为材料学科一个重要的新兴方向和研究热点。本文将简要回顾总结这一新方向的研究进展与发展脉络, 重点评述塑性无机半导体的发现、大应变机制与原理、冷加工和温加工, 以及功能性应用等方面的代表性工作, 并在此基础上, 对未来的研究方向与发展提出若干思考和建议。

关键词: 无机半导体; 塑性大应变; 类金属加工制造; 变形机制; 观点评述

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号:

Ultra-large Macroscopic Plastic Deformation and Metalworking in Inorganic Semiconductors

FENG Hengyang¹, WEI Tian-Ran^{1*}, QIU Pengfei², SHI Xun^{2*}

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Brittleness is a major bottleneck that limits the efficient processing and manufacturing of inorganic semiconductor materials and their application in complex structural scenarios. Overcoming the intrinsic brittleness of inorganic semiconductors and achieving metal-like processing and manufacturing have long been significant challenges in the field of materials science. In recent years, Chinese researchers have pioneered the discovery of room-temperature macroscopic ultra-large plastic strain in inorganic semiconductors, reshaping the traditional understanding of the mechanical properties of these materials. The exceptional plasticity of these materials enables various metal-like processing and manufacturing methods, resulting in diverse material forms such as sheets, foils, wires, and rods, which greatly expands the application scenarios. After years of development, ductile inorganic semiconductors have gradually emerged as an important and emerging research focus in the field of inorganic non-metallic materials. This perspective briefly reviews the research progress and development trajectory of this new direction, with a focus on representative work in the materials discovery, deformation mechanisms, cold and warm processing, and exemplary applications. Finally, we tentatively outline the challenges and potential future research directions in this field.

Key words: inorganic semiconductor; plasticity; metalworking; deformation mechanism; perspective

收稿日期: 2025-10-31; 收到修改稿日期: 2025-12-17; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金(52588301, 92463310, 52373292)

National Natural Science Foundation of China (52588301, 92463310, 52373292)

作者简介: 冯恒阳(2000-), 男, 博士生. E-mail: dajingfhy@sjtu.edu.cn

FENG Hengyang (2000-), male, PhD candidate. E-mail: dajingfhy@sjtu.edu.cn

通信作者: 魏天然, 教授. E-mail: tianran_wei@sjtu.edu.cn; 史迅, 研究员. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

WEI Tian-Ran, professor. E-mail: tianran_wei@sjtu.edu.cn; SHI Xun, professor. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

高效、精密、低成本加工是各类材料走向应用的重要前提。材料的力学性能往往决定了其适用的加工方式。金属作为量大面广的优异结构材料，通常具备优异的塑性，可承受很大应变而不发生断裂，因而与辊压、拉拔、锻造、切削等多种机械加工方法兼容，并以其各种材料形态广泛应用于各个工业领域与日常生活^[1]。相比之下，陶瓷、玻璃、半导体等无机非金属材料在室温宏观条件下普遍表现为脆性，在外力下可承受的应变很小，易破碎，加工难度大^[2-3]。以无机半导体为例，这类材料具有丰富可调的功能特性，是信息时代和智能时代最重要的物质基础之一。典型无机半导体材料(如 Si、GaAs、ZnO 等)的宏观块体在室温下的弯曲和拉伸应变普遍低于<1%^[4]，因此，无机半导体材料和器件难以像金属一样实施高效塑性加工，而是主要依赖一系列高度精细的制备和精密加工技术。对于薄膜材料和器件，通常需要经过沉积、光刻、刻蚀、抛光等复杂工艺^[5]，不仅需要高洁净度加工环境与昂贵设备，而且易造成材料成分偏析，进而影响材料性能；对于块体材料，则通常需要制备前驱体粉末并经高温高压烧结，过程能耗高、周期长。此外，对于宏观非平板状试样的加工，往往还需进行额外的切割，原料利用率低，浪费严重。因此，像金属一样对无机半导体进行机械加工成型是材料领域长期以来的巨大挑战。

近年来，我国科研人员率先发现了一系列在宏观尺度下具有大塑性应变能力的无机半导体材料，如 Ag₂S 及其衍生物^[6-12]、InSe 等层状范德华晶体^[13-16]、Mg₃(Sb, Bi)₂^[17-18]等，这些成果改变了人们对无机半导体脆性的传统认知。优异的塑性使得此类材料可以很好地兼容多种金属加工成型工艺，实现了多样化的材料形态，并由此催生了许多全新的应用场景。当前，塑性无机半导体已成为材料领域的一个新兴研究方向，被国家自然科学基金委员会工程与材料学部新概念材料学科(E13)列为新的研究方向，入选《中国材料科学 2035 发展战略》^[19]。本文将系统回顾该方向在过去几年取得的重要进展，着重介绍典型的材料体系、大塑性应变机制、材料加工和应用场景，最后对该方向面临的问题和挑战进行简要讨论。

1 室温塑性无机半导体及其加工成型

1.1 塑性无机半导体的发现与材料种类多样化

2018 年，中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[6]发现 Ag₂S 半导体在室温宏观尺度下压缩、弯曲和拉伸应变分别可达 50%、20%、4.2%，远超一般无机半导体和非金属材料。同年，日本名古屋大学团队^[20]发现 ZnS 单晶材料在黑暗条件下可承受约 45% 的压缩应变，而在光照下呈现明显脆性。基于 Ag₂S 的研究基础，国内外多个研究团队进一步设计制备了 Ag₂(S, Se)、Ag₂(S, Te)、Ag₂(S, Se, Te)、(Cu, Ag)₂(S, Se, Te)等多元体系材料^[7, 9, 10, 12, 21-28]，并发现多个组分表现出优异的塑性。其中，如 Ag₂Si_{1/3}Se_{1/3}Te_{1/3}、Ag₂S_{0.3}Te_{0.7} 等材料的室温单轴拉伸率可达到甚至超过 100%^[12, 28]，可与高性能金属材料相媲美。

2020 年，上海交通大学联合中国科学院上海硅酸盐研究所等团队^[13]发现 InSe 范德华晶体具有罕见的大塑性应变，可以弯曲、扭转、折叠、压缩而不破碎，其压缩应变可达约 80%，拉伸应变达 12%，厚度约 0.6 mm 的晶体经辊轧可减薄至 15 μm。随后，研究人员在 GaSe、GaS、MoS₂、SnSe₂、CrSiTe₃ 等多种二元和三元范德华晶体中发现了类似的大塑性应变行为^[15, 29-30]。2024 年，哈尔滨工业大学(深圳)与浙江大学团队分别发现 Mg₃Bi₂ 单晶和 Mg₃(Bi, Sb)₂ 多晶材料在室温下的优异塑性，其中 Mg₃Bi₂ 单晶面内方向拉伸应变可达 100%^[17]，Mg₃Bi₂ 和 Mg₃Sb₂ 多晶的室温压缩应变均超过 30%^[18]。此外，宽带隙材料 AgCl 和 AgBr 也在多种加载模式下表现出优异的塑性，拉伸应变分别可达约 30%和 50%^[31]。最近，研究人员通过缺陷调控，在传统脆性的 Bi₂Te₃ 晶体中实现了优异塑性，其压缩、弯曲、拉伸应变分别到达 80%、20%和 8%^[16]。

经过数年的快速发展，塑性无机半导体已形成了较为多元的材料体系，覆盖较宽的带隙范围，并具备较为丰富的物理性能，如表 1^[6, 8, 12-13, 15-18, 28, 31-38]所示。这为高效加工制造奠定了基础，也为研制多种能源和信息器件的设计提供了材料和方法支撑。

表 1 宏观尺度代表性塑性无机半导体的室温延伸率与带隙
Table 1 Room-temperature elongation versus band gap of ductile inorganic semiconductors in the macroscopic bulk form

Material	Band gap/eV	Elongation/%
Ag ₂ S	1.0 ^[6]	4.2 ^[6] /14.1 ^[31]
Ag ₂ S _{0.3} Te _{0.7}	~0.11 ^[31]	107 ^[28]
Ag ₂ S _{0.4} Te _{0.6}	~0.11 ^[31]	75 ^[28] / 15 ^[8]

$\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	$\sim 0.12^{[22]}$	$52^{[8]}$
$\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	$0.28^{[32]}$	$25^{[33]}$
$\text{Ag}_2\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$	$\sim 0.30^{[12]}$	$97^{[12]}$
InSe	$1.2^{[13]}$	$12^{[13]}/17^{[34]}$
GaSe	$2.1^{[35]}$	$11^{[15]}$
MoS_2	$1.3^{[35]}$	$9^{[15]}$
SnSe_2	$0.90^{[35]}$	$6^{[15]}$
Defective Bi_2Te_3	$0.15^{[36]}$	$8^{[16]}$
CrSiTe_3	$0.4^{[37]}$	$12^{[30]}$
Mg_3Sb_2	$0.41^{[38]}$	$7.4^{[18]}$
Mg_3Bi_2	$0^{[38]}$	$100^{[17]}/12.7^{[18]}$
AgCl	$3.2^{[35]}$	$34^{[31]}$
AgBr	$2.7^{[35]}$	$52^{[31]}$

1.2 变形机制与塑性大应变原理

作为一类无机非金属材料, 塑性无机半导体的变形机制和大应变原理是最为基础与最具吸引力的科学问题之一。从能量耗散角度分析, 应变能的释放路径决定了材料的脆性与塑性^[39]。位错、孪晶、相变等耗散路径可使材料发生较大的塑性变形, 而裂纹的萌生与扩展将导致脆性断裂。然而, 这些特殊微观组织结构的形成与开动几乎都依赖化学键的断开和重构^[6, 13]。化学键断开使得变形得以发生, 而不断重构则避免断裂。研究发现^[6, 13, 31, 34], 能够实现“断开-重构”持续切换的化学键通常具备类似金属的多中心、弥散的特性, 亦有研究称之为“抓紧键”^[40]或“键切换”^[41]等。多中心是指存在多个成键中心, 每个原子的配位数也较高; 弥散是指在较宽的键长范围内均可成键, 且化学键结合强度都可以保持。

中国科学院上海硅酸盐研究所^[6]发现 Ag_2S 的(100)晶面两侧的 2 个 S 原子与 6 个 Ag 原子之间可以成键, 沿着[001]方向构成“滑轨”结构, 使其滑移能较低而解理能较高; 变形后的材料表面出现了清晰的滑移带。中国科学院金属研究所发现^[33], 同为单斜结构的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 晶胞中存在一个准立方结构、高对称的阴离子亚晶格, 在高压扭转剧烈变形后的样品中清晰观测并解析出 4 个位错滑移面。研究人员设计制备了一系列 $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 三元和多元材料体系, 发现单斜相和立方相材料倾向于表现出优异塑性^[11-12]。此外, 塑性 $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Te})$ 材料中的非晶结构也备受研究人员的关注。上海大学团队^[8]提出非晶和晶态的共存是该类材料塑性的重要起源。浙江大学团队^[42]研究表明, $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Te})$ 材料在应力作用下可发生阴离子亚晶格的晶态-非晶转变, 有效耗散应变能并表现为塑性变形, 而非晶态本身是脆性的; 同时, Ag 离子具有高度无序性, 始终与 Te/S 形成

化学键以维持结构的完整性。在 AgCl 中, Cl⁻易被 Ag 离子极化, 其电子云可随变形发生形态调整^[31]。 $\text{Mg}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ 的塑性变形主要源于多个滑移系的激活^[17-18], 螺旋位错也有助于促进层间滑移^[43]; 这种易滑移特性与 Mg-Bi 键的类金属特性密切相关^[17]。对于层状范德华晶体材料如 InSe, 层间具有多重弥散的弱作用力(如 Se-Se 范德华力、In-Se 长程库仑力等), 有利于实现键切换^[13]。除了最常见的层间滑移外, 研究人员还提出了跨层滑移、微裂纹协同、层状相之间的转变以及局域马氏体相变等多种机制^[13, 44-46]。人为引入缺陷结构也可为材料提供额外的塑性变形路径, 例如 Bi_2Te_3 中通过两种反位缺陷的相互作用诱导出交错层和涟漪等高密度、多样化微观结构, 促使晶体发生塑化^[16]。综上, 不同半导体材料的塑性变形表现出多样化的微观机制, 但大都依赖键的连续切换以耗散应变能。

为定量评估材料发生解理与滑移的难易程度, 研究人员采用解理能和滑移能垒作为指标^[6, 47], 解理能越高、滑移能垒越低, 则材料塑性通常越好。在此基础上, 上海交通大学联合中国科学院上海硅酸盐研究所设计提出一个包含解理能、滑移能垒和杨氏模量的“变形因子”^[13], 发展了相关参量的高通量计算方法^[15]。该因子已被国内外多个团队用于理解、鉴别和筛选若干塑性和大应变材料^[48-51]。该因子可考虑理想晶体的不同滑移系统^[15], 并可拓展到不同温度^[52]; 但对于非理想晶体与非滑移主导的变形等更加复杂情形, 该因子仍有待进一步修正和完善。

1.3 塑性加工与功能性应用

塑性无机半导体材料可兼容辊压、拉拔、锻造等多种类金属加工成型工艺(图 1(a)), 有效规避了经典半导体和无机非金属材料较为复杂的加工方法, 在柔性和复杂结构能量转换和传感领域展现出广阔的应用前景^[53], 如图 2 所示。例如, 中国科学院上海硅酸盐研究所、上海交通大学、昆士兰科技大学、清华大学、浙江大学等团队采用辊压工艺制备出 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$ 、 $(\text{AgCu})_{0.998}\text{Se}_{0.22}\text{S}_{0.08}\text{Te}_{0.7}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.45}\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{0.1}$ 等 $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 柔性薄片, 并研制了多种面内型和面外型热电器件, 其性能相比典型纯有机热电器件实现数量级提高^[7, 12, 27, 42, 54]。浙江大学团队^[42]提出“迭代亚晶格非晶化策略”, 通过多次迭代“变形非晶化-退火再结晶”过程, 在 $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 材料中获得了高达 10150% 的冷轧延伸率(图 1(b)), 并用类似方法将直径 2.6 mm 的圆柱体

材料拉成直径为 0.45 mm 的细丝(图 1(c)), 进一步利用辊轧获得的薄带材料研制了面内和面外型柔性热电器件。瑞典乌普萨拉大学^[55]将厚度 1 mm 的 Ag_2S 块体辊压成 100 μm 的薄膜, 并制成忆阻器, 可在 $\pm 0.5\text{ V}$ 的设置/重置电压下实现 10^6 数量级的开关比。此外, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 等塑性半导体(图 1(h))还可以直接进行切割、弯曲, 很好地贴合曲面热源, 构成环形热电器件; 在 70 K 温差下, 该器件的开路电压为 6 mV。另有研究通过平板压工艺制备出 $\sim 70\ \mu\text{m}$ 厚度的 Ag_2S 薄膜, 并研制出高性能柔性智能温度传感器^[56]。

除了 Ag_2S 及其衍生物外, 层状范德华晶体、 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 等材料的塑性加工和功能化应用也得到广泛探索。例如, 西安交通大学团队^[57]发现, GaSe

晶体在 IIIA-VIA 族材料中具有更强的层内键合力和高断裂韧性, 展现出更好的辊压特性, 实现了 75% 的厚度减薄和 300% 的伸长率。中国科学院上海硅酸盐研究所^[30]发现室温下拉伸形变量 12% 的范德华晶体 CrSiTe_3 表现出良好的铁磁性, 其居里温度为 34 K; 同时, 塑性变形对其居里温度和饱和磁化几乎没有影响, 这拓宽了塑性范德华晶体的应用领域(图 2)。哈尔滨工业大学团队^[58]发现 GaTe 晶体具有高塑性和显著的辐射探测特性, 通过辊压工艺制备的 X 射线探测器在长期照射下具有良好的稳定性。 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 材料兼具优异塑性与近室温热电性能, 是柔性和非平面结构热电技术的重要候选材料。浙江大学团队^[18]研制的 Mg 基柔性可弯曲热电器件, 归一化功率密度达 $0.13\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

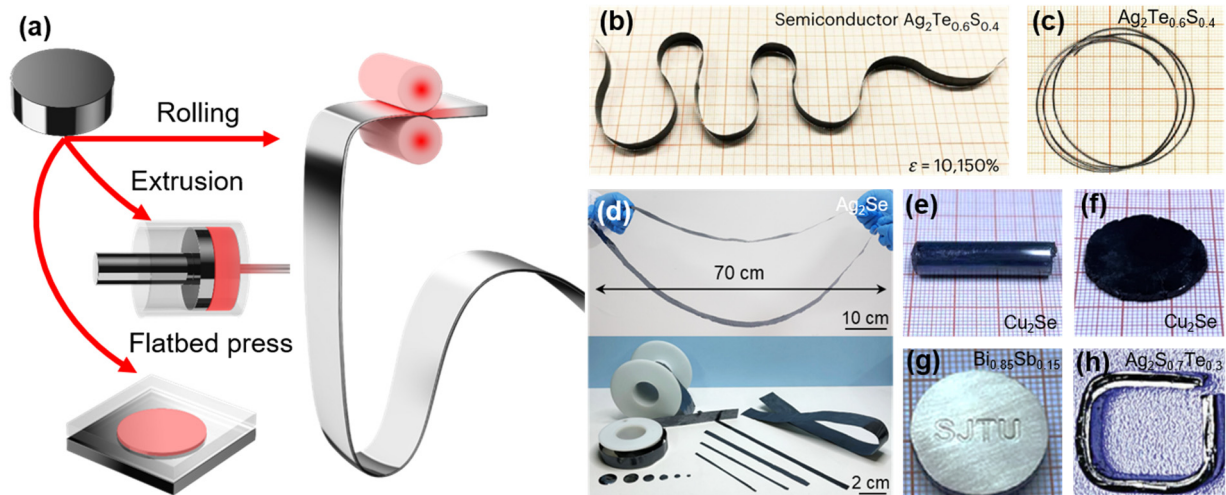


图 1 无机半导体的类金属塑性加工

Fig.1 Metal-like plastic processing of inorganic semiconductors

(a) Schematic diagram of processing, including rolling, extrusion and flatbed press^[52]; (b, c) Iterative rolling and drawing of $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ ^[42]; (d) Warm rolling of Ag_2Se film^[52]; (e, f) Warm extrusion and flatbed processing of Cu_2Se ^[52]; (g) Warm stamping of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ^[59]; (h) Room temperature twisted deformation of $\text{Ag}_2\text{S}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ ^[10]

2 无机半导体的温度诱导塑性及加工

2.1 近室温塑性及温加工

尽管上述室温塑性无机半导体的研究已取得了若干重要进展,但相对于种类繁多、性能各异的无机半导体材料,具有室温塑性的材料体系仍然极其稀少,主要集中于 Ag_2S 及其衍生物、 InSe 等范德华晶体和 Mg 基化合物,其物理性能仍呈现高度趋同化,难以满足多样化、多场景的应用需求。因此,在数量庞大、性能各异的脆性半导体中实现塑性变形和加工,具有重要的科学意义和应用价值。众所周知,温度是诱导塑性形变的一个重要外部因素。绝大部分材料在高温下会趋于更软并更易塑性成型。然而,半导体和陶瓷等无机非金属材料“韧脆转变温度”普遍较高(约熔点的 0.5~0.7 倍,在 500~700 °C 以上)^[4],导致其热加工难度大、成本高。因此,寻找具有较低韧脆转变温度的半导体面临巨大挑战。

针对这一问题,上海交通大学与中国科学院上海硅酸盐研究所联合团队^[52]将“易滑移、难解理”的物理图像和塑性指标 E_p/E_s 从绝对零度拓展到变温条件,预测并验证了一系列在 500 K 以下具有良好塑性的半导体材料,包括 Ag_2Se 、 Cu_2Se 、 $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ 、 AgCuS 、 AgCuSe 等。得益于其优异的塑性,这类材料可在略高于室温的温度范围(400~500 K)内进行辊压轧制、平板压、挤压等塑性“温加工”(图 1a, d~f)。例如,在 420 K 下辊轧制得的 Ag_2Se 条带长度可达 0.9 m(图 1(d)),对应轧制延伸率高达 3000%。同济大学在 423 K 下采用辊轧工艺制备了 Ag_2Se 薄片,该薄片表现出优异的弹性和柔性,可在曲率半径约 3 mm 的条件下经受 100 万次弹性弯曲而不断裂^[60]。 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 材料可以在 473 K 下压印出清晰的字符(图 1(g))^[59]。温加工条件下材料的位错密度普遍低于室温塑性变形的材料,但形成丰富多样的微观结构,如晶粒拉长与破碎、晶面扭转或畸变等。这些微观结构是“易滑移、难解理”物理图像和能量准则的具体表现。

塑性温加工方法在制造高质量、多形态半导体材料方面具有显著优势^[52-53]。首先,可直接制备自支撑的片、膜、棒等,摆脱了衬底的束缚,且可在微米至毫米范围内自由调控膜的厚度。其次,工序简单,无需添加额外添加剂或溶剂,有效避免了杂质污染。再者,所制备材料结晶性好,可继承块体优异且可调的物理性能,例如仅数微米厚的

Ag_2Se 、 Ag_2Te 、 AgCuSe 等辊压膜的迁移率高达 1000~5000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[52];温挤压后的 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 材料在保留原始块体优异低温区热电性能的同时,其压缩强度和应变也有所提升^[59]。得益于上述优势,通过塑性温加工方法制备的高性能自支撑半导体在电子和能源器件领域展现出广阔的应用前景^[59]。例如,由温辊压薄片制备的 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$ 与 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Mg}_3\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 两种薄膜热电器件性能优异,其最大归一化功率密度达到 54 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$,约为此前报道 Ag_2S 基薄膜热电器件的 2 倍^[52]。

2.2 塑性半导体的高温加工成型及功能性应用

塑性无机半导体可兼容更多的加工制造方法,且在多种形态下保持良好的力学性能。例如,利用熔融拉丝法可制备出具有优异柔性的功能纤维(图 2)。宁波大学团队^[61]通过“管内熔融”方法将尺寸 $\Phi 6\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的 $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 圆柱制备成直径为 300 μm 、长度约为 20 m 的长纤维,其拉伸应变高达 21.2%,且能够实现各种复杂形变。该热电纤维在弯曲半径~5 mm 下经过 1000 次反复弯曲后,输出电压和功率几乎不变,表现出良好的热电稳定性。将其集成到可穿戴织物中,在 20 K 的温差条件下,最大归一化功率密度可达 0.4 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ 。北京工业大学研究团队^[62]结合熔融纤芯拉伸法和 CO_2 激光诱导再结晶工艺,成功制备了长度达数米、具有优异柔韧性的单晶 InSe 纤维。基于该纤维,在 0.61~0.78 GPa 的压力调控下实现了近红外波段压力调谐激光。

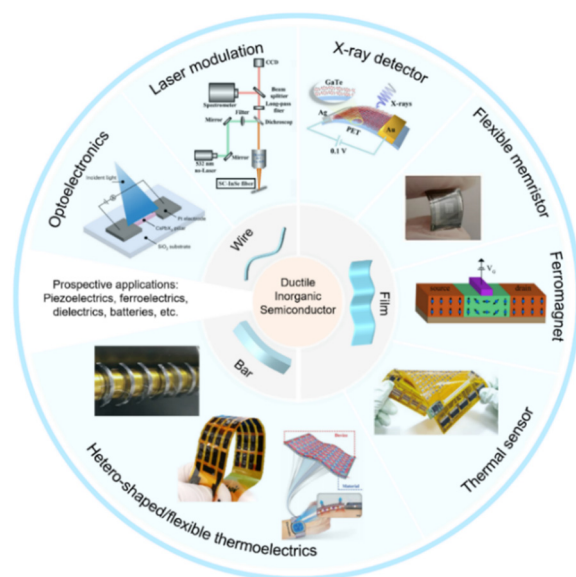


图 2 多形态塑性无机半导体的多种功能性应用^[10, 24, 30, 54-56, 58, 62-63]

Fig.2 Multiple functional applications of multiform ductile inorganic semiconductors^[10, 24, 30, 54-56, 58, 62-63]

3 总结与展望

无机半导体宏观室温和近室温超大塑性应变的发现, 为这类材料提供了类金属的变革性机械加工和成型方法, 大幅拓展了材料形态和应用场景。然而, 面对信息处理、能量转换和存储等领域对高效能、多形态、高可靠性器件的严苛要求, 塑性无机半导体的材料创制和加工制造还面临诸多挑战。这些挑战主要表现在以下两个方面。

一方面, 塑性加工工艺对材料微结构和物理性能的影响规律尚不明确, 可控加工工艺的反向设计存在挑战。金属材料的塑性加工和成型已形成非常成熟且内涵丰富的学科方向。然而, 塑性无机半导体材料的成分和结构更加多样, 加工工艺类型及参数对材料的应力状态、变形行为、微结构演变的影响规律更加复杂, 其物理性能的变化也更难预测。以塑性热电材料为例, 塑性形变引入的位错、层错等缺陷在有效散射声子、降低晶格热导率的同时, 往往也会散射载流子, 导致电导率下降, 进而可能劣化热电性能。因此, 未来需在深刻理解各类塑性半导体材料体系变形机制的基础上, 系统开展多种类金属制造工艺的探索, 构建“加工工艺-微观结构-材料性能”之间的构效关系。

另一方面, 在传统脆性半导体中实现宏观塑性大应变和机械加工仍面临巨大挑战。近期多项研究表明, 宏观脆性材料(如 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[63]、 Si_3N_4 ^[41]、借位错 La_2O_3 ^[64]等)在微纳尺度下可呈现大塑性应变, 进一步改变和深化了对无机非金属材料力学性能和变形机制的认识。需要注意的是, 微观大应变及相应机制的启动, 往往依赖于微纳尺度下缺陷密度的显著降低或特殊结构的精细构筑, 以及该尺度下样品所能达到的高应力水平。因此, 如何从微观塑性拓展到宏观塑性, 能否找到可移植与可放大的“塑性基元”并实现其精细序构, 是非常重要的但极具挑战的科学问题。此外, 在实现理性化“塑性调控”的同时, 如何确保材料的半导体特性等功能属性不发生劣化, 也是未来研究中需面对的重要挑战。

回顾学科发展历史, 半导体、陶瓷等无机非金属材料力学性能研究经历了多次起伏。在当今信息化和智能化快速发展的时代背景下, 半导体的加工特性和服役可靠性愈发重要, 为该领域注入了新的内涵。尽管面临诸多困难和挑战, 但随着材料表征、结构解析及人工智能等技术的快速发展和日益

成熟, 对塑性半导体的理解不断深化, 材料研发范式也必将发生深刻变革。这将大大加速“工艺-结构-性能-服役”经典构效关系的构建, 推动塑性无机半导体的加工制造技术突破与多元场景应用。

参考文献:

- [1] 谢建新. 材料加工新技术与新工艺, 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 2004, 1-13.
- [2] GREEN D J. An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, the first edition. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998, 210-217.
- [3] DONG S M, WANG J Y, NI D W. Structural ceramics—the cornerstone of human civilization. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(6)**: 569.
- [4] JOSHUA P. Mechanical Properties of Semiconductors, the first edition. Cham, Switzerland, Springer Nature Switzerland AG, 2024, 271-272.
- [5] 吴汉明. 集成电路制造大生产工艺技术, 第一版. 浙江: 浙江大学出版社, 2023, 63-198.
- [6] SHI X, CHEN H Y, HAO F, *et al.* Room-temperature ductile inorganic semiconductor. *Nature Materials*, 2018, **17(5)**: 421.
- [7] LIANG J S, WANG T, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(10)**: 2983.
- [8] HE S Y, LI Y B, LIU L, *et al.* Semiconductor glass with superior flexibility and high room temperature thermoelectric performance. *Science Advances*, 2020, **6(15)**: eaaz8423.
- [9] GAO Z Q, YANG Q Y, QIU P F, *et al.* p-Type Plastic Inorganic Thermoelectric Materials. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11(23)**: 2100883.
- [10] YANG S Q, GAO Z Q, QIU P F, *et al.* Ductile $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ with excellent shape-conformability and high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2021, **33(10)**: 2007681.
- [11] WEI T R, QIU P F, ZHAO K P, *et al.* Ag_2Q -based (Q=S, Se, Te) silver chalcogenide thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2023, **35(1)**: 2110236.
- [12] CHEN H Y, SHAO C L, HUANG S J, *et al.* High-entropy cubic pseudo-ternary $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ materials with excellent ductility and thermoelectric performance. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14(10)**: 2303473.
- [13] WEI TR, JIN M, WANG Y C, *et al.* Exceptional plasticity in the bulk single-crystalline van der Waals semiconductor InSe . *Science*, 2020, **369(6503)**: 542.
- [14] HAN X D. Ductile van der Waals materials. *Science*, 2020, **369(6503)**: 509.
- [15] GAO Z Q, WEI TR, DENG T T, *et al.* High-throughput screening of 2D van der Waals crystals with plastic deformability. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7491.

- [16] DENG T T, GAO Z Q, LI Z, *et al.* Room-temperature exceptional plasticity in defective Bi₂Te₃-based bulk thermoelectric crystals. *Science*, 2024, **386(6726)**: 1112.
- [17] ZHAO P, XUE W H, ZHANG Y, *et al.* Plasticity in single-crystalline Mg₃Bi₂ thermoelectric material. *Nature*, 2024, **631(8022)**: 777.
- [18] LI A R, WANG Y C, LI Y Z, *et al.* High performance magnesium-based plastic semiconductors for flexible thermoelectrics. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5108.
- [19] “中国学科及前沿领域发展战略研究(2021-2035)”项目组. 中国材料科学 2035 发展战略, 第一版. 北京: 科学出版社, 2023, 494-495.
- [20] OSHIMA Y, NAKAMURA A and MATSUNAGA K. Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness. *Science*, 2018, **360(6390)**: 772.
- [21] LIANG J S, QIU P F, ZHU Y, *et al.* Chen. Crystalline structure-dependent mechanical and thermoelectric performance in Ag₂Se_{1-x}S_xSystem. *Research*, 2020, **2020**: 6591981.
- [22] LIANG X and CHEN C. Ductile inorganic amorphous/crystalline composite Ag₄TeS with phonon-glass electron-crystal transport behavior and excellent stability of high thermoelectric performance on plastic deformation. *Acta Materialia*, 2021, **218**: 117231.
- [23] PENG L M, YANG S Q, WEI T R, *et al.* Phase-modulated mechanical and thermoelectric properties of Ag₂S_{1-x}Te_x ductile semiconductors. *Journal of Materiomics*, 2022, **8(3)**: 656.
- [24] YANG Q Y, YANG S Q, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science*, 2022, **377(6608)**: 854.
- [25] LIANG J S, LIU J, QIU P F, *et al.* Modulation of the morphotropic phase boundary for high-performance ductile thermoelectric materials. *Nature Communications*, 2023, **14**: 8442.
- [26] WU H, SHI X L, MAO Y Q, *et al.* Optimized thermoelectric performance and plasticity of ductile semiconductor Ag₂S_{0.5}Se_{0.5} via dual-phase engineering. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(43)**: 2302551.
- [27] LI N H, SHI X L, LIU S Q, *et al.* Strategic vacancy engineering advances record-high ductile AgCu(Te, Se, S) thermoelectrics. *Nature Communications*, 2025, **16**: 2812.
- [28] HU H P, WANG Y C, FU C G, *et al.* Achieving metal-like malleability and ductility in Ag₂Te_{1-x}S_x inorganic thermoelectric semiconductors with high mobility. *The Innovation*, 2022, **3(6)**: 100341.
- [29] DENG T T, GAO Z Q, QIU P F, *et al.* Plastic/ductile bulk 2D van der Waals single-crystalline SnSe₂ for flexible thermoelectrics. *Advanced Science*, 2022, **9(29)**: 2203436.
- [30] LUO J, CHEN J, GAO Z Q, *et al.* Ductile Inorganic Ferromagnetic Semiconductor. *Advanced Materials*, 2025. [https://doi: 10.1002/adma.202514083](https://doi.org/10.1002/adma.202514083).
- [31] HUANG H R, CHEN H Y, GAO Z Q, *et al.* Room-temperature wide-gap inorganic materials with excellent plasticity. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(43)**: 2306042.
- [32] ALEKPEROVA S M, AKHMEDOV I A, GADZHIEVA G S, *et al.* Giant magnetoresistance and kinetic phenomena in n-Ag₄SSe in the vicinity of a phase transition. *Physics of the Solid State*, 2007, **49(3)**: 512.
- [33] REN S H, CHEN H Y, FU H L, *et al.* The structural origin of extraordinary plasticity in polycrystalline semiconductors with low symmetry. *Science Advances*, 2025, **11(27)**: eadu9205.
- [34] MA Y P, HUANG H R, LIU Y F, *et al.* Remarkable plasticity and softness of polymorphic InSe van der Waals crystals. *Journal of Materiomics*, 2023, **9(4)**: 709.
- [35] Springer materials. (update 2025)[2025-10-30]. <https://materials.springer.com/periodictable#>.
- [36] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件, 第一版. 北京: 科学出版社, 2018, 66-70.
- [37] CASTO L D, CLUNE A J, YOKOSUK M O, *et al.* Strong spin-lattice coupling in CrSiTe₃. *APL Materials*, 2015, **3(4)**:041515.
- [38] IMAI Y, WATANABE A. Electronic structures of Mg₃Pn₂ (Pn= N, P, As, Sb and Bi) and Ca₃N₂ calculated by a first-principle pseudopotential method. *Journal of Materials Science*, 2006, **41(8)**: 2435.
- [39] MEYERS M, CHAWLA K. Mechanical Behavior of Materials, the first edition. Cambridge, UK: Cambridge university press, 2008, 404-420.
- [40] MA H Q, HUANG H G, LU Z T, *et al.* Origin of shear induced ‘catching bonds’ on half Heusler thermoelectric compounds XFeSb (X = Nb, Ta) and SnNiY (Y = Ti, Zr, Hf). *npj Computational Materials*, 2024, **10**: 61.
- [41] ZHANG J, LIU G H, CUI W, *et al.* Plastic deformation in silicon nitride ceramics via bond switching at coherent interfaces. *Science*, 2022, **378(6618)**: 371.
- [42] WANG Y C, LI A R, HONG Y R, *et al.* Iterative sublattice amorphization facilitates exceptional processability in inorganic semiconductors. *Nature Materials*, 2025, **24**: 1545.
- [43] HU M Y, YANG J M, WANG Y, *et al.* Helical dislocation-driven plasticity and flexible high-performance thermoelectric generator in α-Mg₃Bi₂ single crystals. *Nature Communications*, 2025, **16**: 128.
- [44] SUN Y D, MA Y P, ZHANG J Y, *et al.* Van der Waals semiconductor InSe plastifies by martensitic transformation. *Science Advances*, 2024, **10(42)**: eado9593.
- [45] WONG L W, YANG K, HAN W, *et al.* Deciphering the ultra-high plasticity in metal monochalcogenides. *Nature Materials*, 2024, **23(2)**: 196.
- [46] GE B Z, LI C, LU W Q, *et al.* Dynamic phase transition leading to extraordinary plastic deformability of thermoelectric snse₂ single crystal. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(27)**: 2300965.
- [47] RICE J R, THOMSON R. Ductile versus brittle behaviour of crystals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1974, **29(1)**: 73.
- [48] WU Y J, ZHANG Y, WANG X Y, *et al.* Twisted-layer boron nitride ceramic with high deformability and strength. *Nature*, 2024, **626(8000)**: 779.

- [49] CANTOS-PRIETO F, FALIN A, ALLIATI M, *et al.* Layer-dependent mechanical properties and enhanced plasticity in the Van der Waals chromium trihalide magnets. *Nano Letters*, 2021, **21(8)**: 3379.
- [50] REN Q, LUN Y Z, LI Y H, *et al.* High-throughput screening of deformable inorganic layered semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127(16)**: 7870.
- [51] TAN J L, ZHANG H Y, WANG X Z, *et al.* Deformable monoclinic gallium telluride with high in-plane structural anisotropy. *Materials Today*, 2024, **80**: 250.
- [52] GAO Z Q, YANG S Q, MA Y P, *et al.* Warm metalworking for plastic manufacturing in brittle semiconductors. *Nature Materials*, 2025, **24**: 1538.
- [53] NAKAMURA A, LI Y. Plastic processing of bulk semiconductors. *Nature Materials*, 2025, **24(10)**: 1505.
- [54] LIANG J, ZHANG X F, WAN C L. From brittle to ductile: a scalable and tailorable all-inorganic semiconductor foil through a rolling process toward flexible thermoelectric modules. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(46)**: 52017.
- [55] ZHU Y, LIANG J S, MATHAYAN V, *et al.* High performance full-inorganic flexible memristor with combined resistance-switching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(18)**: 21173.
- [56] ZHAO X F, YANG S Q, WEN X H, *et al.* A fully flexible intelligent thermal touch panel based on intrinsically plastic Ag₂S semiconductor. *Advanced Materials*, 2022, **34(13)**: 2107479.
- [57] WANG X D, TAN J L, OUYANG J, *et al.* Designing inorganic semiconductors with cold-rolling processability. *Advanced Science*, 2022, **9(30)**: 2203776.
- [58] WANG Q, WAN C L, WU Y, *et al.* Plastic inorganic van der waals semiconductors for flexible X-ray detectors. *ACS Applied Electronic Materials*, 2025, **7(5)**: 1764.
- [59] FU L, MA Y P, PAN Z Y, *et al.* Warm metalworking for brittle liquid-nitrogen-temperature thermoelectric materials. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15(42)**: e03241.
- [60] DING W J, SHEN X Y, JIN M, *et al.* Robust bendable thermoelectric generators enabled by elasticity strengthening. *Nature Communications*, 2024, **15**: 9767.
- [61] FU Y Q, KANG S L, GU H, *et al.* Superflexible Inorganic Ag₂Te_{0.6}S_{0.4} Fiber with High Thermoelectric Performance. *Advanced Science*, 2023, **10(13)**: 2207642.
- [62] XIN L T, HE H Y, WANG X H, *et al.* Single-crystalline indium selenide fibers by laser-induced recrystallization and their tunable whispering-gallery-mode lasing by pressure-modulating. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107(9)**: 5801.
- [63] LI X C, MENG Y, LI W P, *et al.* Multislip-enabled morphing of all-inorganic perovskites. *Nature Materials*, 2023, **22(10)**: 1175.
- [64] DONG L R, ZHANG J, LI Y Z, *et al.* Borrowed dislocations for ductility in ceramics. *Science*, 2024, **385(6707)**: 422.