2015年第1期（总第九期）

0571-87952096
硅材料国家重点实验室办公室
http://silab.zju.edu.cn

硅材料国家重点实验室 简报

State Key Laboratory of Silicon Materials

2015年2-4月

原子层厚二维半导体材料的缺陷研究

2月19日《自然·通讯》发表了浙江大学硅材料国家重点实验室张泽院士团队金传洪小组、中国人民大学物理学系季威研究组和英国约克大学袁俊教授等合作的研究成果《二硫化钼原子缺陷探索》。

石墨烯开创了二维材料的先河，过渡金属硫族化合物(TMDC)则是紧随其后的“明星”材料。MoS_2是过渡金属硫族化合物中的代表性材料。其完美单层晶体是迁移率较高的直接带隙半导体，有望成为下一代（柔性）电子器件的核心材料。经过了几年努力，研究人员发现不论是天然矿物机械剥离制备的二硫化钼单层，还是利用物理或化学方法合成的材料，其载流子迁移率都较理论预测有显著不足。虽然经过了几年的各种努力，但仍没有探究清楚其内在机制。

在细致分析了上述研究现状后，该国际合作团队敏锐地意识到材料缺陷的作用。通常，完美的晶体是可遇而不可求的，晶体中的缺陷始终伴随着其制备、改性、器件集成等各个环节。该团队采用先进的扫描透射电子显微镜和高精度的第一性原理计算，系统全面地研究了多种不同方法制备的二硫化钼单层材料中的原子点缺陷。研究发现，采用机械剥离和化学气相沉积(CVD)方法得到的样品中具有较高的S空位缺陷，而采用物理气相沉积(PVD)方法制备的样品中的缺陷则主要为Mo反位缺陷（如图1）。这两类缺陷对二硫化钼单层材料的光学、电学和磁学性质有着截然不同的影响。随后的电学测量从电子输运性质上验证了这一发现。理论计算分析了形成这些缺陷的热力学和动力学因素，并提出了调控办法。利用上述结果，不但可以控制制备过程，消除缺陷提升材料性能；也可以有意识地引入缺陷，得到具有新性质的材料。该研究将过渡金属硫族化合物的制备方法、缺陷种类和物理性质联系起来，是从原子结构出发认识和预测材料性质的代表性范例。

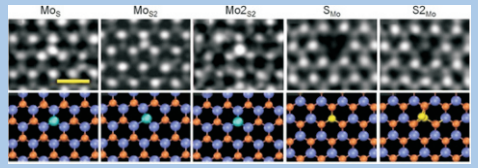


图1. 五种反位缺陷的扫描透射电子显微镜图像和第一性原理计算预测的几何结构

博士生洪金华是该工作的第一作者，本研究得到基金委、科技部、硅材料国家重点实验室、浙江大学中央高校基本业务费校长专项和包玉刚国际基金会等资助。

电池负极材料研究成果

高比容量负极材料是锂离子电池能量/功率密度提升的关键材料，是先进锂离子电池发展和应用的重要基础。然而，以硅、二氧化锡和过渡金属氧化物等为代表的高比容量负极材料在充放锂过程中会伴随着电极体积膨胀和收缩，从而造成电极结构的坍塌与破坏，导致其循环稳定性和倍率性能较差，限制了高比容量负极材料的发展和商业化应用。近日，硅材料国家重点实验室严密教授团队姜银珠副教授所负责的电池材料研究组以合金化/转化机理负极材料体系作为主要研究对象，创新性的从原子迁移和微结构演变角度出发，首次在SnO_2-Fe_2O_3-Li_2O致密电极体系通过构建高比容量负极材料“空间限域”储放锂模式，从而抑制在储放锂过程中大量自发的原子迁移以及造成的电极微结构演变和破坏，获得了兼具高质量/体积比容量、优异循环稳定性及大功率密度的锂离子电池负极材料。同时与材料学院金传洪教授（硅材料国家重点实验室）、刘嘉斌副教授和中国科技大学吴长征教授等人合作利用高分辨电镜和原位表征手段探讨了“空间限域”储放锂微观行为和电极结构演变机制。这一研究成果为高比容量负极材料的研究、发展和应用提供了新思路。该工作于近日发表于Energy & Environmental Science。博士生李勇同学是该工作的共同第一作者。(2015 Advance Article, DOI: 10.1039/C5EE00314H。http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ee/c5ee00314h)。

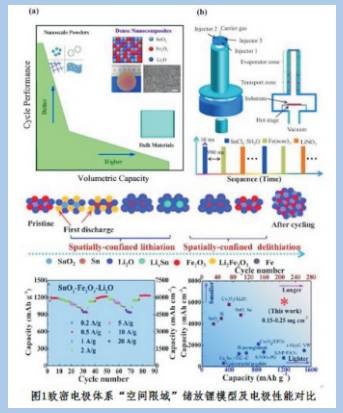
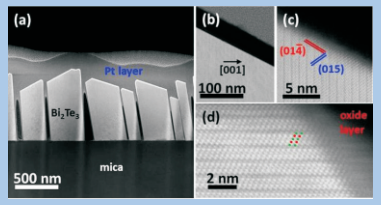


图1致密电极体系“空间限域”储放锂模型及电极性能对

拓扑绝缘体的研究获得新进展

近日，硅材料国家重点实验室王勇教授指导的博士生姜颖在$Bi_2(Te, Se)_3$拓扑绝缘体纳米材料的调控生长、表面构型及相关机理等方面的研究取得最新进展，成果于2015年4月28日发表在国际著名学术期刊Nano Letters上。

$Bi_2(Te, Se)_3$拓扑绝缘体材料是一种表面导电、体绝缘的新型物质形态；特殊的物理性质使其在无损耗器件、量子计算机及Majorana费米子等奇特物理粒子的探寻中具有广泛的研究和应用前景，特别是2013年清华大学薛其坤院士研究小组在相关材料掺杂体系中首次证实了反常量子霍尔效应。目前拓扑绝缘体遇到的主要问题是材料生长、结构缺陷、表面构型带来的材料质量问题，从而限制了其性能的探究与发展。基于此问题，王勇教授研究小组与美国伦斯勒理工学院张绳百教授合作，利用国际先进的电子显微镜设备，在已有相关结构工作(Nano Lett. 13 (2013) 2851-2856)的基础上，结合有效的生长调控手段，首次制备出垂直于基底的拓扑绝缘体二维纳米材料，释放了材料的(001)晶面；实现了通过不同生长模式对材料形貌的有效调控；并首次揭露了拓扑绝缘体$Bi_2(Te, Se)_3$纳米片的表面构型——不同于传统侧面是(100)的认知，实验证实材料的侧面为（01-4）及(015)相关晶面。这对研究及理解拓扑绝缘体表面态的性能至关重要，也将为二维材料方向可控的生长起到指导作用。



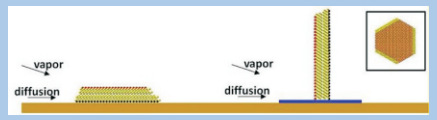
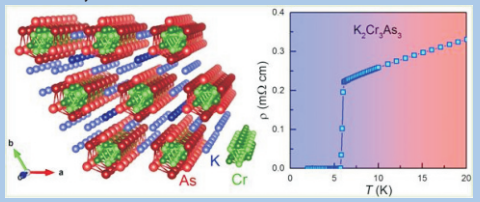


图1. 垂直于衬底的Bi_2Te_3纳米材料的生长、表面构型及方向调控机制

准一维铬基化合物中超导电性的发现

最近，硅材料国家重点实验室曹光旱教授研究组在一种碱金属铬基砷化物（$K_2Cr_3As_3$）中发现了6.1 K超导电性。该化合物的晶体结构包含准一维[$(Cr_3As_3)^{2-}$]∞双壁亚纳米管（外径约0.58纳米），此亚纳米管被钾离子所隔开。实验给出的零电阻效应、排磁通现象以及比热跳变等证据清晰证明大块超导电性的存在。研究还发现该材料具有强的电子关联作用（因其电子比热系数相对一般的Cr基化合物较大）。而且，其正常态电阻率在很宽的温区（7－300 K）内呈现线性温度依赖关系，提示可能的Luttinger液体状态。实验估计的上临界磁场超过Pauli顺磁极限的3倍，暗示其为非常规超导电性。该发现预期将拓展准一维物理以及非常规超导电性的研究。

此项成果已在线发表于国际著名期刊Physical Review X上（PRX 5, 011013 . 2015）.