

低维铁电材料研究进展

胡婷 阚二军

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

Hu Ting Kan Er-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180483

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报.2017, 66(16): 167702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167702>

基于 BiFeO<sub>3</sub>/ITO 复合膜表面钝化的黑硅太阳能电池性能研究

Performance investigation of black silicon solar cells with surface passivated by BiFeO<sub>3</sub>/ITO composite film

物理学报.2017, 66(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167701>

压电材料全矩阵材料常数超声谐振谱反演技术中的变温模式识别

Mode identification via temperature variation in resonant ultrasonic spectroscopy technique for piezoelectric material

物理学报.2017, 66(2): 027703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027703>

基于介质与铁氧体的通阻捷变磁可调频率选择表面设计研究

Design and research of magnetic tunable frequency selective surface based on dielectric and ferrite

物理学报.2016, 65(19): 197701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.197701>

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

多铁性: 物理、材料及器件专题

## 低维铁电材料研究进展\*

胡婷 阚二军†

(南京理工大学理学院应用物理系, 南京 210094)

(2018年3月19日收到; 2018年4月30日收到修改稿)

铁电材料是一类重要的功能材料, 铁电元件的小型化、集成化是当今铁电材料发展的一大趋势. 但是尺寸效应、表面效应等的存在制约了传统块体铁电材料在纳米尺度下的应用, 因而低维度纳米材料中的铁电性能研究成为当前材料科学领域的研究热点之一. 本文综述了近年来理论和实验上关于低维铁电材料的探索, 包括二维范德瓦耳斯层状铁电材料、共价功能化低维铁电材料、低维钙钛矿材料、外界调控以及二维“铁电金属”等材料的理论预言与实验铁电性的观测; 也提出一些物理新机制来解释低维下的铁电性; 最后对该领域今后的发展进行了展望.

**关键词:** 铁电性, 范德瓦耳斯层状材料, 共价功能化, 钙钛矿氧化物

**PACS:** 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180483

## 1 引言

铁电材料是指在居里温度以下具有自发极化且其自发极化的取向能随外加电场的改变而改变的材料. 由于自身结构的原因, 铁电体同时具有压电性和热释电性, 此外一些铁电晶体还具有非线性光学效应、电光效应、声光效应、光折变效应等, 这些性质使它们成为一类重要的功能材料, 在信息存储记忆、压电换能、电声换能、热释电红外探测、光波导、介质移相器、压控滤波器等一系列高新技术领域具有广泛的应用前景, 是当前国际高新技术材料中非常活跃的研究领域之一<sup>[1-4]</sup>. 通常铁电材料根据其铁电相变的微观机制主要分为两种类型, 即原子位移型铁电和电子型铁电. 在传统的原子位移型铁电体中, 自发极化的产生主要是由于阴阳离子的位移, 包括原子平衡位置相对于顺电相发生了偏移的位移型相变以及原子在顺电相有多个平衡位置无序分布、而在铁电相则趋于有序化的有序-无序型相变. 在强关联电子系统中,

电子的关联也可以导致电偶极矩, 从而产生铁电性, 如钙钛矿锰氧化物  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ <sup>[5]</sup> 以及磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[6]</sup> 和电荷阻挫体系  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ <sup>[7]</sup> 等.

近年来, 随着制备技术的进步和微电子集成技术的飞速发展, 铁电元件的小型化、集成化、功能化已成为发展趋势, 对铁电纳米材料以及纳米尺度铁电性能的研究已成为国际上研究新型功能材料的热点. 对于传统的如钛酸钡、钛酸铅等钙钛矿型铁电材料, 当材料的尺寸降低到纳米尺度时, 受到表面异质性对薄膜表面附近极化产生的表面效应以及表面束缚电荷引起的退极化场、表面力及电学边界条件等尺寸效应的影响, 居里温度和极性大小会随着膜片厚度的减小而降低, 对于某些铁电薄膜, 当其厚度低于某一临界值时, 薄膜的铁电性能可能会完全消失<sup>[8-11]</sup>. 如何在低维度下设计和制备室温下可用的纳米铁电材料, 提升铁电材料的功能, 获得高性能铁电薄膜是开发纳米级电子器件的一大挑战.

另一方面, 自石墨烯2004年被成功制备以来,

\* 国家自然科学基金(批准号: 11604146, 51522206, 11574151, 11774173)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20130031)和教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-12-0628)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ekan@njust.edu.cn

其独特的电子结构、光学性质以及机械性质等引起了人们的广泛关注, 并进行了大量的研究<sup>[12,13]</sup>. 石墨烯的研究热潮使其他的二维范德瓦耳斯层状纳米材料也引起了广泛关注, 包括二硫化钼等过渡金属二硫化物<sup>[14]</sup>、硒化锡等第四主族单硫化物<sup>[15]</sup>、磷烯<sup>[16]</sup>、h-BN<sup>[17]</sup>等, 它们具有一定的直接或间接带隙, 并且在垂直于平面方向的量子限制效应使其具有不同于体材料的特殊性质. 如单层二硫化钼具有可见光波长范围内的直接带隙<sup>[18]</sup>, 在光电器件领域有潜在的应用价值. 磷烯的褶皱结构使其具有各向异性的机械性质以及电子性质<sup>[19,20]</sup>, 并且磷烯具有高电导率和低热导率等性质, 使其在热电器件领域有一定的应用前景<sup>[21]</sup>.

尽管低维纳米材料呈现出如此新奇丰富的性质, 但在电子设备中的实际应用还有一定的距离. 而同时, 低维纳米材料的兴起也为研究者提供了功能材料设计的新思路. 一方面, 由于低维体系具有巨大的表面积比, 人们可以通过表面吸附、外加应变等手段对材料的性质进行调控. 另一方面, 从基础研究角度看, 当体系的维度降低到二维甚至一维时, 由于出现量子限制效应、长程库仑力截断等因素, 能否出现铁电性以及产生铁电极化的机制与宏观块体材料相比有何异同, 也是凝聚态物理和材料科学研究的热点. 因此, 如何在二维或更低维纳米材料中设计整合铁电性、铁磁性等功能性质, 发展多稳态多功能纳米电子设备成为研究者追求的目标. 近年来, 研究者从理论和实验上都对低维材料中的铁电性进行了大量的研究. 本文接下来的部分将具体介绍铁电系统中常用的研究理论以及低维铁电材料相关的最新研究进展.

## 2 铁电材料的研究理论

### 2.1 Ginzburg-Landau-Devonshire 唯象理论

当温度超过居里温度时, 铁电材料的自发极化消失, 发生铁电相到顺电相的相变. 铁电相变是结构相变的一类, 通常低温相的对称性较低, 高温相的对称性较高. 系统对称性的改变反映了系统内部有序化程度的改变. Landau 理论将有序化程度与对称性的变化联系起来, 描述系统内部有序化程度的参量称为序参量. 在铁电相变中, 序参量为自发极化. Ginzburg-Landau-Devonshire (GLD)

唯象理论是基于 Landau 理论的铁电体宏观热力学理论, Landau 理论是用来讨论连续相变的理论, Ginzburg<sup>[22]</sup> 和 Devonshire<sup>[23]</sup> 为了讨论一级相变, 在其基础上进行了推广, 提出能够处理一级和二级铁电相变的自由能表达式:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}A(T - T_C)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6,$$

其中,  $P$  为铁电体电极化强度;  $T$  为温度,  $T_C$  为居里温度; 系数  $A, C, D$  与温度无关. 对于一级相变,  $A, C > 0, B < 0$ ; 而对于二级相变,  $A, B > 0, C = 0$ . 其基本思想是将自由能展开为极化强度的各次幂之和, 从自由能的极小值来确定体系的物理性质, 建立展开式中各系数与测量参量的关系, 从而得到与实验测量参量相比较的结果.

### 2.2 软模理论

软模理论是从原子层面上阐述铁电性的微观理论. 20 世纪 60 年代初, Cochran<sup>[24]</sup> 和 Anderson<sup>[25]</sup> 几乎同时各自独立提出铁电相变理论应该在晶格动力学范围内加以研究, 将铁电性的产生联系于布里渊区中心某个振动模式的软化. “软化”在这里表示频率降低, 软化到频率为零时, 原子不能回复到原来的平衡位置, 导致振动“冻结”, 相应的模式称为“软模”. 软模本征矢的“冻结”造成了原子的静态位移, 从而使晶体中出现自发极化. 晶格振动频率取决于两部分的贡献, 一个是短程恢复力, 另一个为长程库仑力. 对于横光学模 (TO 模) 而言, 这两部分力是相消的. 如果这两部分力大小相等, 则促使原子恢复到平衡位置的力等于零, 原子偏离平衡位置的位移被冻结, 即原子进入新的平衡位置, 晶体由一种结构进入到另一种结构, 从而发生相变. 对于纵光学模 (LO 模), 这两部分作用力是相长的, 总作用始终不会等于零, 所以 LO 模不对铁电相变负责. 软模理论只集中注意晶格振动, 没有考虑电子结构变化的贡献. 但是晶格振动和电子之间存在耦合, 要全面解释自发极化现象, 要计入电子的贡献, 在这个基础上后来出现了铁电性振动-电子理论.

软模理论最初只是用来处理位移型系统, 后来人们认识到其基本观点也适用于有序无序系统<sup>[26,27]</sup>. 在有序无序系统中, 相变时软化的集体激发不是晶格振动模而是赝自旋波, 赝自旋波描述了粒子在双势阱中的分布和运动. 在处理有序无序型

铁电相变时, 横场 Ising 模型<sup>[28]</sup>也是广泛采用的理论模型.

### 3 低维铁电材料探索

#### 3.1 二维范德瓦耳斯层状铁电材料

在纳米薄膜等低维材料中实现铁电性由于其在基础科学领域的重要性以及在纳米电子设备中潜在的应用价值, 一直是研究工作着长期追求的目标. 早在1944年, Onsager<sup>[29]</sup>就利用理想 Ising 模型预言了二维铁电的存在, 但是如何在室温下保持薄膜中的铁电性仍然是巨大的挑战. 对于传统的铁电薄膜材料如  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  等, 随着薄膜厚度减小到临界值  $12 \text{ \AA}$  和  $24 \text{ \AA}$  时, 退极化场、表面能效应以及电子屏蔽的存在就会破坏薄膜中的铁电性<sup>[9,11]</sup>.

通常来说自发电极化的存在需要打破结构的中心反演对称性, 而和体材料相比, 二维材料由于维度的降低通常会失去一些对称性, 从而在一定程度上为铁电性的存在提供了可能性. 近年来一些基于第一性原理的理论工作预言了在二维范

德瓦耳斯层状材料中铁电性的存在. Shirodkar 和 Waghmare<sup>[30]</sup>发现在1T相单层  $\text{MoS}_2$  中不稳定的  $K_3$  光学模使得 Mo 原子发生如图 1(a) 和图 1(c) 所示的三聚化畸变, 由中心对称的 c1T 结构转变为低对称性的 d1T 结构, 并在费米面附近打开了一定的带隙 (如图 1(b) 所示); 结构畸变与极化模之间的非线性耦合产生了垂直平面的方向可翻转自发极化, 而图 1(d) 中 d1T 结构与 c1T 结构电荷密度差的中心反演对称破缺也证实了垂直平面铁电性的存在. Sante 等<sup>[31]</sup>预言在低褶皱的二维六角  $AB$  双元素单层结构中存在垂直平面的铁电性, 这里  $A, B$  属于第 IV 族或 III-V 族元素, 包括第 IV 族双元素结构  $\text{SiGe}, \text{SiSn}, \text{GeSn}$  以及 III-V 族双元素结构  $\text{AlSb}, \text{GaP}, \text{GaAs}, \text{InP}, \text{InAs}, \text{InSb}$  等. 双元素打破了原石墨烯、硅烯等六角结构中的中心反演对称性, 从而产生了垂直平面的自发极化, 且自发极化的方向可以通过调整低褶皱角度而翻转. 另外, Guan 等<sup>[32]</sup>通过计算发现最近实验成功合成的  $\beta\text{-GeSe}$ <sup>[33]</sup> 单层结构中存在平面内的自发极化, 相应的居里温度约为  $200 \text{ K}$  且可以通过外加应变提高.

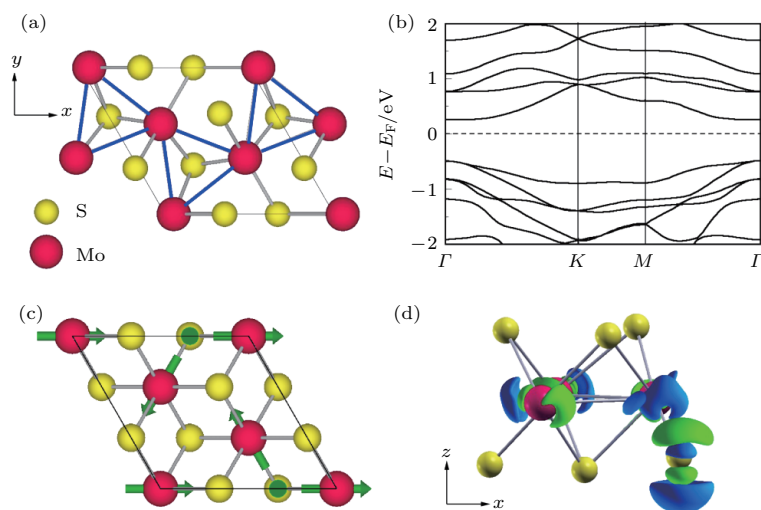


图1 结构、能带以及 d1T 和 c1T 结构对比 (a) 畸变的低对称性 d1T 结构  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  元胞中 Mo 原子三聚化和 (b) 电子结构; (c) d1T 相相对 c1T 相的位移矢量 (绿色箭头); (d) 具有向上极化方向的铁电 d1T 态与 c1T 态电荷密度差等值面, 绿色 (浅灰色) 表示负电荷, 蓝色 (深灰色) 表示正电荷, 电荷密度差的中心反演对称破缺证实了三聚化基态结构中的铁电性<sup>[30]</sup>

Fig. 1. Structure, band structure, and comparison of d1T with c1T: (a) Trimerization of Mo atoms in the distorted low symmetry 1T form with a  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  unit cell and (b) electronic structure of d1T  $\text{MoS}_2$ ; (c) displacement vectors (green arrows) of the d1T phase with respect to the c1T phase; (d) an isosurface of the difference in charge densities of ferroelectric d1T state with up polarization and the c1T state; green color (light grey) denotes negative charge and blue (dark grey) denotes positive charge; the broken inversion symmetry in the charge density difference confirms ferroelectricity in the cell-tripled ground state structure<sup>[30]</sup>.



上述理论预言的铁电二维材料都是多元素材料, 而Xiao等<sup>[34]</sup>则预测铁电性并不仅仅是多元素材料的专属, 在单元素材料中也可能存在铁电性. 他们通过第一性原理计算发现二维第V族单元素材料As, Sb, Bi具有类似单层磷烯的褶皱结构, 如图2(a)和图2(b)所示. 但和单层磷烯结构(图2(b)中的B相结构)相比, 上下半原子层中的原子沿z方向出现了一定的起伏, 如图2(b)所示, 上下半层的起伏高度分别用 $h_U$ 和 $h_L$ 表示. 对于As, Sb, Bi单层来说分别有 $h_U = h_L > 0$ 和

$h_U = h_L < 0$ 两个能量简并结构, 称为A相和A'相. 垂直平面起伏的出现打破了中心反演对称性, 从而产生了平面内的自发极化. 从自由能随起伏高度( $h_U, h_L$ )的等高线(图2(c))可以看出, 两个基态结构A与A'相和鞍点B相形成了典型的双势阱, 也进一步印证了铁电性的存在. 另外, 通过计算声子谱可以发现引起铁电极化的位移不稳定性与对称结构中的软光学模相关, 而且对于Bi单层, 除了引起铁电相变的软模外, 还存在二重简并的另一个软声子模, 对应了具有中心对称性的反铁电结构.

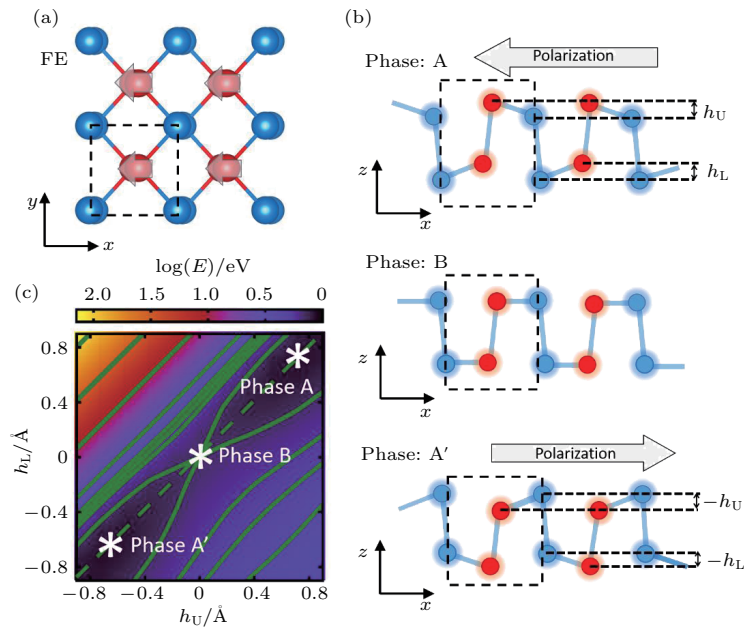


图2 (a) 第V族单元素单层结构俯视图, 黑色虚线矩形表明晶胞大小; (b) 两个能量简并的畸变非中心对称结构(A和A'相)以及非畸变的中心对称结构(B相, 和磷烯结构一致)的侧视图, 红色与蓝色位点在上下半层的高度差分别用 $h_U$ 和 $h_L$ 表示; (c) 单层As自由能随起伏高度( $h_U, h_L$ )的等高线, A, A'和B相在图中标注出来<sup>[34]</sup>

Fig. 2. (a) Top view of group-V elemental monolayer; the rectangle with black dashed lines indicates the unit cell; (b) side views of the two energy-degenerate distorted non-centrosymmetric structures (phases A and A') and undistorted centrosymmetric structure (phase B, corresponding to the phosphorene structure); the height differences between red and blue colored sites in upper and lower atomic layers are labeled as  $h_U$  and  $h_L$ , respectively; (c) free energy contour for As monolayer versus the buckling heights ( $h_U, h_L$ ); the phases A, A' and B are marked<sup>[34]</sup>.

另一方面, 二维范德瓦耳斯层状材料中铁电性不仅在理论上被预言, 有些材料的铁电性在实验上也得到了验证. Chang等<sup>[35]</sup>利用分子束外延技术制备出了原子级厚度的SnTe薄膜, 如图3所示. 并利用扫描隧道显微镜(STM)观测到铁电畴、极化电荷引起的能带弯曲以及STM针尖诱导的极化翻转, 证明了单原胞厚度的SnTe薄膜存在稳定的铁电性, 并且该二维铁电体的临界转变温度高达270 K, 远高于体材料的98 K. 他们还发现2—4个原胞厚度的SnTe薄膜具有更高的临界温度, 其铁电性在

室温下仍然存在. 通过分析发现量子尺度效应引起的能隙增大、高质量薄膜中缺陷密度以及载流子浓度的降低是SnTe薄膜中铁电增强的重要原因, 然而其电极化产生的机理仍待进一步研究<sup>[36]</sup>. Wan等<sup>[37]</sup>对第IV族碲化物 $XTe$  ( $X = Si, Ge, Sn$ )的铁电性进行了理论研究, 发现其单层是如图4所示的铰链状结构, X与Te原子沿着 $\langle 100 \rangle$ 方向发生相对位移, 从而出现了平面内的铁电性, 然而其结果与实验 $\langle 110 \rangle$ 方向的平面极化有所出入. 此外, Dingi等<sup>[38]</sup>在理论上预言了层状材料 $In_2Se_3$ 在平面内以

及垂直平面方向均存在室温下的可翻转自发极化, 并探索了其在二维范德瓦耳斯异质结等功能材料中的可能应用, 比如  $\text{In}_2\text{Se}_3$ /石墨烯异质结可通过调节  $\text{In}_2\text{Se}_3$  垂直平面的极化方向改变界面肖特基势垒,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ /WSe<sub>2</sub> 异质结通过改变  $\text{In}_2\text{Se}_3$  极化方向带来了明显的带隙变化. 随后, Zhou 等<sup>[39]</sup> 给出了  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  纳米片平面外压电和铁电的实验证据.

他们通过扫描透射电子显微镜、二次谐波以及拉曼光谱对其非中心对称的  $R3m$  对称性进行了证实. 利用压电力显微镜观测到具有相反极化的铁电畴, 通过单点支撑实验说明其极化有可能会在厚度低至约 10 nm 时发生翻转. 最后, 通过对云母衬底的弯曲实现了对电荷运输的调整, 同时证明了这一柔性器件在机械以及压电传感器领域的应用潜力.

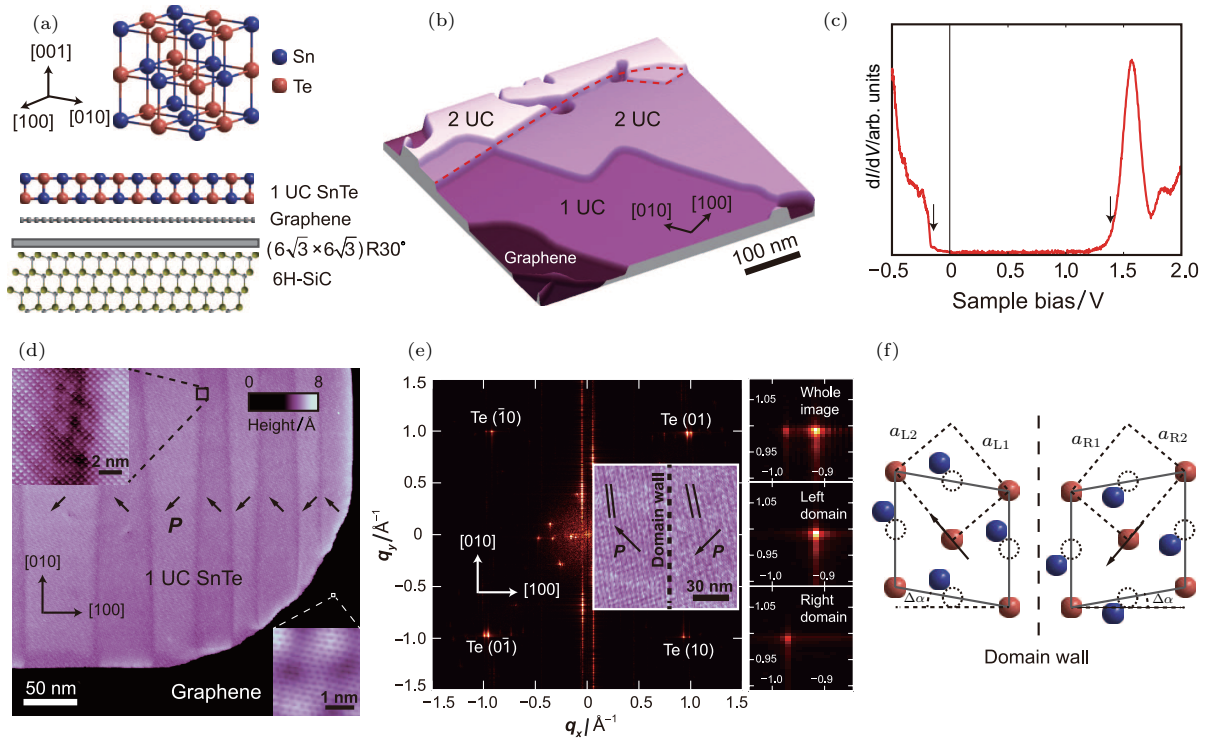


图3 SnTe 薄膜的结构和晶格畸变<sup>[35]</sup>  
Fig. 3. Structure and lattice distortion of SnTe film<sup>[35]</sup>.

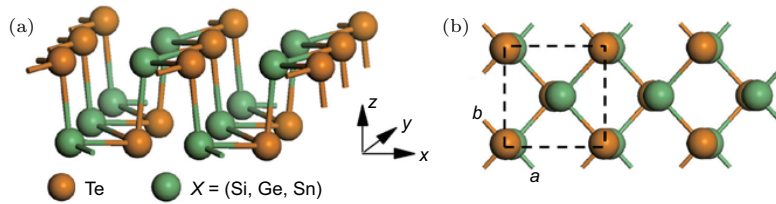


图4 单层  $X\text{Te}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) 晶体结构的 (a) 侧视图和 (b) 俯视图<sup>[37]</sup>  
Fig. 4. (a) and (b) Side and top views of the crystal structure of monolayer  $X\text{Te}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$ ), respectively<sup>[37]</sup>.

我们知道, 如果材料中同时具有两种或两种以上基本铁性(如铁磁性、铁电性和铁弹性)并实现相互耦合, 则构成了多铁性. 多铁性材料将多种序参量耦合在一起, 从而可能实现不同铁性之间的相互调控, 是一种新型多功能材料, 在纳米电子学等领域有着广阔的应用前景. Zeng<sup>[40]</sup>, Yang<sup>[41]</sup> 和 Qian<sup>[42]</sup> 课题组通过第一性原理计算都发现第四主

族单硫化物  $MX$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}$ ) 在平面内具有较大的自发极化. 单层  $MX$  的结构如图 5 所示, 由于具有类似黑磷的结构, 它们也具有自发铁弹性晶格应变<sup>[40,42]</sup>. 二维单层  $MX$  的铁序能在室温下热力学稳定, 并可以通过弹性形变对其铁电极化和相变势垒进行控制, 此外强耦合的铁电序、铁弹序以及与偏振相关的激子的吸收、可见光吸收

谱中的光致发光等性质使其在超薄机械-光-电转换材料中的应用具有非常大的潜力, 为二维多铁材料小型化低功耗的光电子和光子应用开辟了新的途径.

另外, Wu课题组<sup>[43]</sup>通过第一性原理计算发现二维材料中的垂直于平面方向的铁电极化可存在于BN, AlN, ZnO, MoS<sub>2</sub>, GaSe等一系列范德瓦耳斯双层材料中, 可极大地提高数据存储密度. 一些铁磁性二维材料的双层结构如MXene, VS<sub>2</sub>和MoN<sub>2</sub>中还可能出现多铁性, 这使得以电场调控其磁性成为可能. 由于垂直铁电性由层间的相对平移产生, 因此在层间小角度扭曲或者应变差异存在的情况下, 还可能产生一种层间电压随空间变化的铁电莫列超晶格, 并获得周期性的N/P型掺杂区域. 层间电压和相对平移之间的电-机耦合, 可用于制造纳米发电机、收集人体活动、海浪、机械振动等各种能量. 此外, 该课题组在低维铁电-铁磁耦合方面进行了一系列的研究, 发现某些有机过渡金属分子纳米线中同时存在铁电极化和有序的磁矩<sup>[44]</sup>, 并且第一个在理论上预测了C<sub>6</sub>N<sub>8</sub>H是铁电-铁磁耦合的二维有机多铁材料, 赋予二维有机多电材料在电子设备中潜在的应用价值<sup>[45]</sup>.

除了上述低维双元素或单元素结构外,

另一类材料过渡金属硫代磷酸盐(TMTP)也引起了研究者的关注. TMTP的化学通式为M<sub>x</sub><sup>I</sup>M<sub>y</sub><sup>II</sup>P<sub>2</sub>(S/Se)<sub>6</sub>, 也是一类范德瓦耳斯层状材料, 并且其中一些材料的体结构是铁电体<sup>[46,47]</sup>, 因此研究者有望通过机械剥离的方法获得纳米尺度的铁电薄膜. CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>是一个典型的过渡金属硫代磷酸盐, 其体结构为范德瓦耳斯亚铁电晶体, 极化方向垂直于层状平面. 多个课题组对该体系的铁电性随纳米薄膜厚度的关系进行了实验测量<sup>[48-50]</sup>, 发现CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>薄膜厚度降至4 nm时仍能观测到室温下的铁电性, 铁电转变温度约为320 K. 另外, Xu等<sup>[51]</sup>以及Song等<sup>[52]</sup>分别从理论角度预言了AgBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>以及CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>单层中存在垂直平面的自发极化. 单层AgBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>的结构如图6所示, 位于硒八面体中心的Ag<sup>+</sup>离子和Bi<sup>3+</sup>离子发生结构畸变, 沿垂直平面的相反方向发生了不同大小的位移, 在垂直平面方向产生了亚铁电序. 通过这种层内亚铁电序减小了自发极化值, 从而在一定程度上降低了退极化场对垂直平面极化的影响. 并且, 该材料具有合适的带边位置, 垂直平面的自发极化又可有效分离电子和空穴, 从而在光裂解水领域有一定的潜在应用价值.

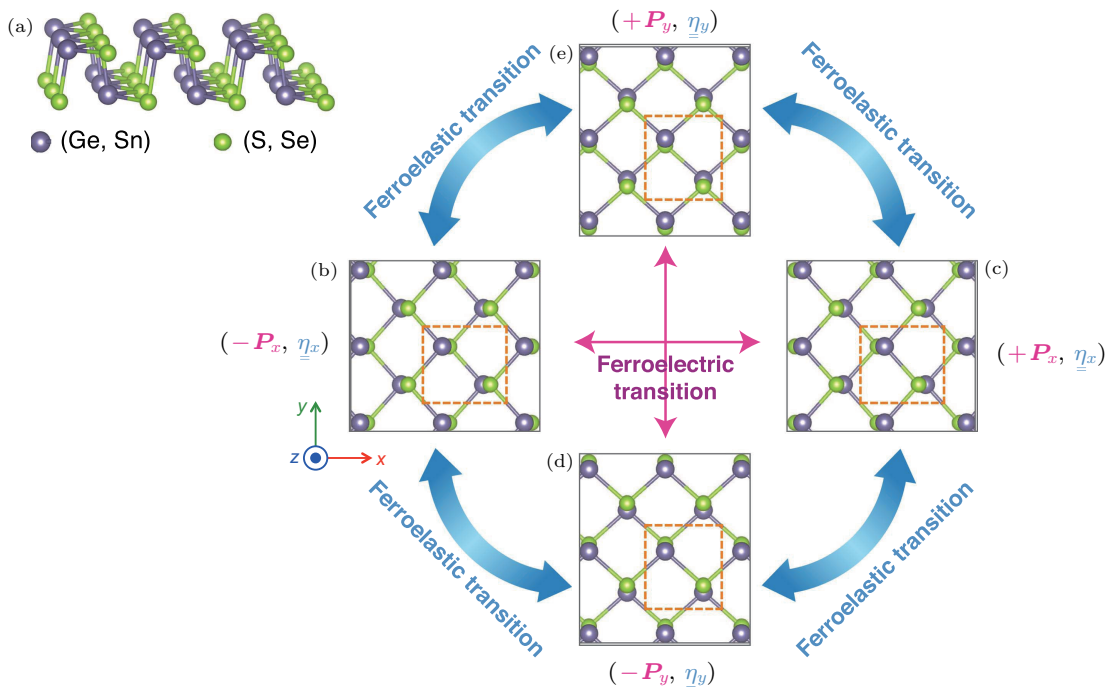


图5 单层第四主族单硫化物MX的结构及其铁弹、铁电序<sup>[42]</sup>

Fig. 5. Structure of monolayer group IV monochalcogenides (MX) and their ferroelastic and ferroelectric orders<sup>[42]</sup>.



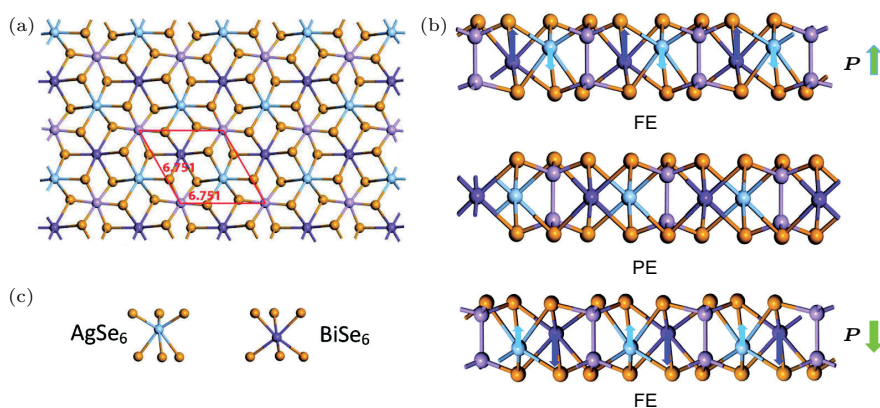


图6 (a) 单层  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  结构俯视图, 其中棕色、粉色、紫色和蓝色小球分别代表 Se, P, Bi 和 Ag 原子, 红色虚线是元胞; (b) 两个具有不同极化方向的畸变铁电相 (上下图) 和高对称顺电相 (中间图) 结构侧视图, 其中紫色和蓝色箭头分别代表  $\text{Bi}^{3+}$  离子和  $\text{Ag}^+$  离子贡献的极化, 绿色箭头代表单层  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  总极化; (c) 畸变的含 Ag 的硒八面体 (左) 和含 Bi 的硒八面体 (右) 侧视图 [51]

Fig. 6. (a) Top-view of the structure of monolayer  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ ; the brown, pink, purple and blue balls represent Se, P, Bi and Ag atoms, respectively; the red dashed line is the unit cell; (b) schematic side-views of the two distorted ferroelectric phases with different polarization directions (upper and lower images) and the high symmetry paraelectric phase (centre image); the purple and blue arrows represent the polarizations contributed by the  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Ag}^+$  ions, respectively; the green arrow represents the total polarization of monolayer  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ ; (c) schematic side-views of the distorted selenium octahedral with the Ag (left) and Bi (right) ions inside [51].

### 3.2 共价功能化低维铁电材料

石墨烯等具有高迁移率的二维材料有望取代硅材料成为新一代电路基本材料, 但是石墨烯的六角晶格中心反演对称性使其不可能自发极化, 限制了其在信息非易失性存储设备中的应用. 然而由于二维材料具有极大的比表面积, 使得研究者可以通过表面共价修饰来调控其性质. 近年来, 我们课题组 [53] 和 Wu 课题组 [54] 都对石墨烯表面进行极化官能团羟基的吸附进行了理论研究, 发现羟基吸附后的石墨烯产生了较大的平面内自发极化, 这是一种是基于氢键相互作用形成的位移型二维铁电材料, 也是第一例关于二维铁电材料的预言. 并且通过理论模拟我们发现材料的居里温度超过室温高达 700 K, 赋予二维有机铁电体在电子设备中潜在的应用价值. 之后, Wu 课题组 [55] 围绕共价功能化低维铁电材料进行了进一步研究, 通过第一性原理计算表明, 表面的某些极性化学基团 (如  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$  和  $-\text{CONH}_2$  等) 的修饰可以使得一系列非铁电二维体系获得平面内的铁电性, 且具有较高的居里温度. 这些二维体系包括石墨烯、锗烯、锡烯、二硫化物等一系列人们所熟知的二维材料, 如图 7 所示以及硅 (111) 表面或是作为二维材料衬底的二氧化硅表面. 而这些体系中

不少在以往的实验中已经成功合成, 它们可直接集成于以传统半导体或二维材料为基础的电路中, 并有望将高迁移率窄带隙半导体和室温铁性相结合, 进而可以此设计出一系列多功能异质结器件, 如高开关比的二维铁电场效应晶体管、狄拉克费米子可在空穴/电子之间调控的拓扑晶体管、二维铁电甚至多铁隧穿结等, 使信息非破坏性读取和快速写入同时成为可能, 在未来多功能器件中拥有重要应用价值.

基于二维材料的铁电体有望解决因硅基内存进一步小型化后棘手的量子隧穿和散热问题, 而为了提高数据存储密度, 通常更需要的是铁电薄膜垂直方向的极化特性. Wu 课题组 [56] 通过第一性原理计算发现, 卤素功能化的磷烯双层不仅具有垂直平面的电极化, 还具有“可移动”的磁性. 一般而言, 铁电性和铁磁性在信息读写方面各有优势和劣势, 最佳组合则是“电写磁读”, 因而兼具铁电性和铁磁性并相互耦合的多铁材料是多功能纳米材料研究领域的热点. Wu 课题组的研究表明, 卤素功能化磷烯双层中的垂直极化可归因于共价铁电体不同于离子铁电体的特性, 该规律可扩展至其他二维材料 (如石墨烯、二硫化钨等) 双层, 其中每个插入的卤素或氢吸附原子都可存储 1 比特的数据, 与上层成键时可表述为“0”, 与下层成键时可表述为“1”,



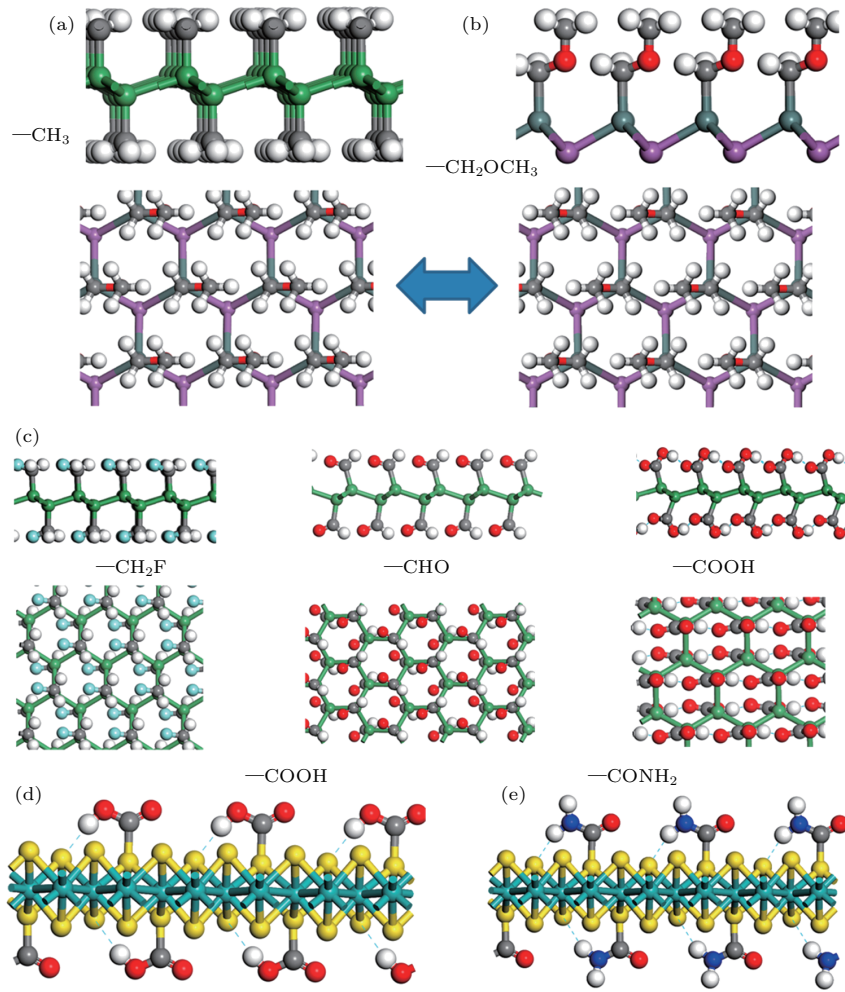


图7 (a) 甲基封端的锗烯/锡烯侧视图; (b) Sn(P, As, Sb)—CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 侧视图和俯视图, 其中蓝色箭头表示极化翻转; (c) —CH<sub>2</sub>F, —CHO 和 —COOH 基团修饰的锗烯/锡烯侧视图和俯视图; (d) —COOH 和 (e) —CONH<sub>2</sub> 修饰的单层 MoS<sub>2</sub> 侧视图 [55]

Fig. 7. Side and top views of (a) methyl-terminated germanene/stanene and (b) Sn(P, As, Sb)—CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, where the blue arrow denotes that the polarization is switchable; side and top views of (c) germanene/stanene functionalized by —CH<sub>2</sub>F, —CHO, and —COOH, respectively; side view of MoS<sub>2</sub> monolayer functionalized by (d) —COOH and (e) —CONH<sub>2</sub>, respectively [55].

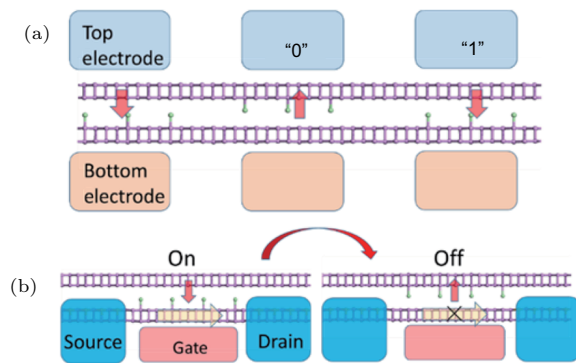


图8 (a) 高密度二维多铁隧道结设计, 其中上下电极是具有不同屏蔽长度的金属; (b) 二维多铁场效应晶体管设计, 只有下层磷烯接触源极和漏极; 红色箭头表示垂直极化方向 [56]

Fig. 8. (a) Design of high-density two-dimensional multiferoic tunnel junction array, where top and bottom electrodes are metals with significantly different screening lengths; (b) design of two-dimensional multiferoic field-effect transistor, where only the bottom phosphorene layer is attached to the source and drain electrodes. Red arrows denote the direction of vertical polarizations [56].

如图 8(a) 所示. 这一结构设计有望用于制成高密度存储的单原子内存. 并且, 卤素功能化的磷烯双层磁性可以由其铁电性控制, 在高自旋极化、高 p 掺杂的“开”状态和无磁绝缘的“关”状态之间转换, 如图 8(b) 所示, 从而使“电写磁读”成为可能. 该功能单元还可集成于二维材料的晶圆中, 形成类似于硅晶圆的 PN 沟道结构. 此外, Chandrasekaran 等 [57] 对氧修饰的过渡金属碳化物  $\text{Sc}_2\text{CO}_2$  进行了理论研究, 发现其既有平面内自发极化, 也有垂直平面自发极化, 并且在铁电极化翻转过程中出现反铁电中间态. 垂直平面的极化起源是 O 与 C 之间的共价相互作用, 且垂直平面极化值达到  $1.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 在双层  $\text{Sc}_2\text{CO}_2$  中, 层与层之间的极化是铁电堆叠, 层间电极化的不连续性导致了上层的导带和下层的价带之间的重叠, 从而在上层出现二维电子气, 下层出现二维空穴气, 在极化光伏器件领域有着潜在的应用前景.

### 3.3 低维钙钛矿材料

传统的铁电设备大多是基于钙钛矿氧化物的, 为了能更方便地与当前技术衔接制备二维铁电设备, 钙钛矿氧化物薄膜中的二维铁电性也有非常重要的研究价值. 通常对于  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿晶

体, 其稳定性以及可能形成的结构主要由容差因子  $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$  所决定, 其中  $r_A, r_B, r_O$  分别指的是 A 原子、B 原子和 O 原子的半径. 当  $t$  较大时 ( $t \approx 1$ ), 氧八面体没有明显的倾斜, 晶格为菱面体 (rhombohedral) 结构 (三方晶系); 当  $t$  较小时 ( $t < 1$ ), 氧八面体发生明显倾斜, 对称性转变为四方 (tetragonal) 或斜方 (orthorhombic) 结构.

Xiang 课题组 [58] 对二维钙钛矿氧化物薄膜的铁电性进行了理论研究, 发现三种可能的平面铁电微观机制. 对于  $\text{BaTiO}_3$  等具有较大容差因子且有空的 3d 轨道的结构, 研究发现其薄膜有两种铁电态: 一种由 B 原子的空 3d 轨道与 O 原子的 2p 轨道杂化形成的二阶 Jahn-Teller 效应而产生的本征铁电性, 极化方向如图 9(b) 所示沿 [110] 方向, 称为铁电 110-P 相, 其铁电性随着薄膜厚度的减小而变弱; 另一种则是由表面效应引起的铁电性, 如图 9(c) 所示, 称为铁电 FE-100-S 相. 和顺电相相比, 铁电 100-S 相沿着 [100] 方向有较大畸变, 理论计算发现其极化值和铁电转变能垒均随薄膜厚度的减小而增大. 对于  $\text{SrSiO}_3$  等具有较大容差因子但不含空 3d 轨道的结构, 其体结构不是铁电体, 但在薄膜材料中存在由表面引起的铁电性, 极化会随薄膜厚度减小而增大.

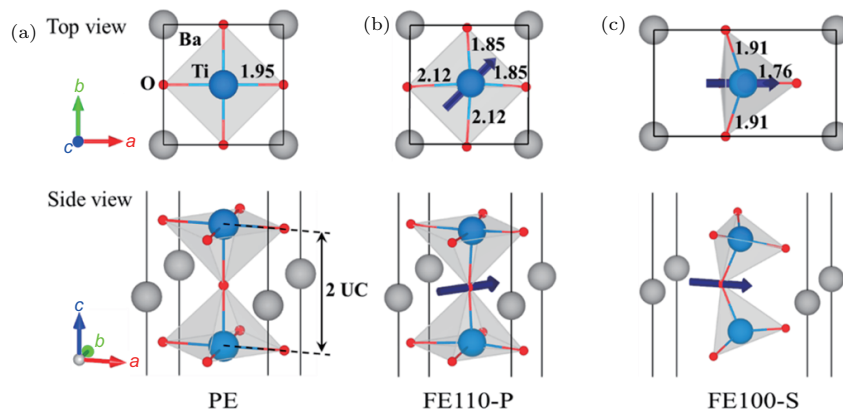


图 9  $\text{TiO}_2$  封端的 2-单元厚度  $\text{BaTiO}$  薄膜 (a) 顺电相、(b) 铁电 110-P 相和 (c) 铁电 100-S 相几何结构俯视图和侧视图; 蓝色箭头代表极化方向, 和顺电相相比, 铁电 100-S 相沿着 [100] 方向有较大畸变; 数字代表 Ti—O 键的键长 (单位为 Å) [58]

Fig. 9. Top and side views of the geometrical structure of the 2-UC  $\text{BaTiO}$  thin film with  $\text{TiO}_2$  termination for the (a) paraelectric (PE), (b) FE 110-P, and (c) FE 100-S phase. The blue arrow represents the polarization direction. Compared with the PE phase, the FE 100-S phase has a big distortion along the [100] direction. The numbers denote the Ti—O bond lengths (in Å) [58].

另外, 对于较小容差因子的  $\text{CaSnO}_3$  等材料而言, 其奇数层  $\text{SnO}_2$  的薄膜含有偶数层极化方向相反的  $\text{CaO}_2$  层, 因而没有铁电性, 但偶数层  $\text{SnO}_2$  的

薄膜则含有奇数层  $\text{CaO}_2$  层, 因此具有净的沿 [110] 方向的铁电极化, 如图 10(a) 所示. 该铁电为非本征的铁电性, 称为铁电 110-IP 相. 由于只有一个

CaO<sub>2</sub>层贡献净极化, 所以该铁电极化随薄膜厚度的增加而降低. 理论表明该铁电性是由A位位移铁电模  $\Gamma_5^-$  和两个氧八面体旋转模  $M_2^+$  与  $M_5^-$  (如图 10 (b) 所示) 的三线耦合形成的. 对于铁电 100-S 和铁电 110-IP 两种铁电机理, 由于铁电性的存在不依赖于 B 位含 3d 磁离子的存在, 因此这种铁电序可以与 B 位含 3d 磁离子的磁序共存, 从而实现铁电-铁磁共存的多铁性材料, 比如两层厚度的 SrVO 薄膜同时具有 FE-100-S 型铁电和 G 型反铁磁, 而两层厚度的 CaFeO 薄膜则同时具有 FE-110-IP 型铁电和 A 型反铁磁, 且沿垂直方向有较弱的铁磁性.

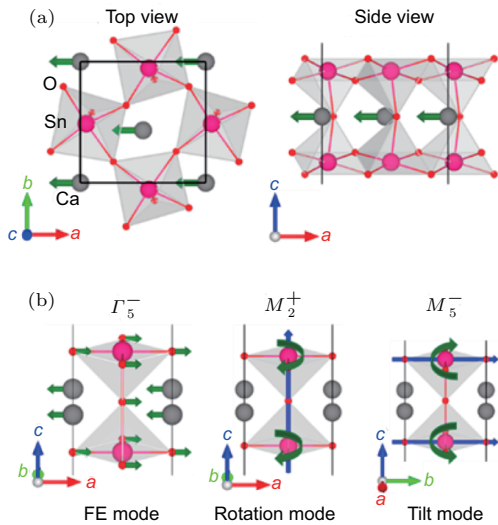


图 10 (a) SnO<sub>2</sub> 封端的 2-单元厚度 CaSnO 薄膜铁电 110-IP 相俯视图与侧视图, 绿色箭头代表极化方向; (b) 铁电 110-IP 态相对于顺电态的铁电模、旋转模和倾斜模示意图 [58]

Fig. 10. (a) Top and side view of the 2-UC SnO<sub>2</sub>-terminated CaSnO thin films with the FE 110-IP state; the green arrows represent the direction of polarization; (b) schematic illustration of the FE, rotation and tilt modes presented in the FE 110-IP state relative to the PE state [58].

### 3.4 其他低维铁电材料设计

外加应变和电场作为一种有效的调控手段, 常被用来研究和调控低维纳米材料的性质. 在铁电材料中, 由于压电效应的存在, 应力也常常是调控极化的有效途径. 因此, 能否通过外界调控在原来非铁电材料的低维材料中引入铁电性也是设计低维铁电材料的一种思路. Zhang 等 [59] 通过第一性原理计算发现二维单层 PbTe 基态结构具有中心反演对称性, 从而限制了自发极化的存在. 但当施加平面双向拉伸应变后, 结构将由高对称性  $P4/nmm$  转变为  $Pmn2_1$  对称性, Pb 和 Te 原子发生平面内相对位移, 从而在平面内产生自发极化, 得到平面内铁电性. 我们课题组对磷烯纳米带在外加电场调控下的铁电性质进行了理论研究, 发现黑磷扶手椅边纳米带中可以通过外加垂直平面电场调控实现基于电子极化的平面内铁电性, 极化的产生主要来自外加电场下电荷的移动, 并且双层磷纳米带中的极化强度与传统的钙钛矿铁电材料相当 [60]. 另外, 我们还研究了层状过渡金属卤化物体系中通过电荷掺杂引入铁电性的可能性. 本征的过渡金属卤化物, 如 CrBr<sub>3</sub>, 由于其高对称性 ( $D_{3d}$ ) 的结构而不具有铁电性. 我们的研究发现, 通过掺杂 Li 等阳离子在 CrBr<sub>3</sub> 晶格中引入奇数个电子, 将在相邻的 Cr-Br<sub>6</sub> 格点上引发反常的非对称 Jahn-Teller 畸变, 如图 11 所示. 畸变同时打破了体系原本的轨道序与电荷序, 从而引发面内的铁电极化. 并且该体系中的电极化与磁化具有较强的关联性, 为磁电耦合及二维多铁性材料的研究提供了新的平台 [61].

通常来说铁电体都是绝缘体, 理论上铁电性不能和金属性并存. 但随着研究的深入, 人们发现其

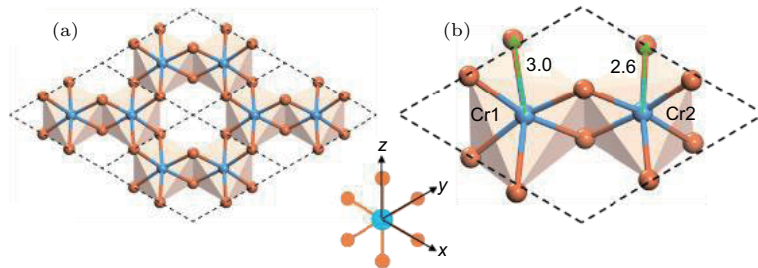


图 11 优化的单层 (a) CrBr<sub>3</sub> 和 (b) CrBr<sub>3</sub><sup>0.5-</sup> 结构俯视图, 其中棕色和蓝绿色小球分别代表 Br 和 Cr 原子, 菱形虚线代表初基胞 [61]

Fig. 11. Top view of the optimized CrBr<sub>3</sub> (a) and CrBr<sub>3</sub><sup>0.5-</sup> (b) monolayer. Brown and cyan balls represent Br and Cr atoms, respectively. Dashed rhombus represents the primitive cell [61].



实两者之间也并非那么泾渭分明. 早在1965年, Anderson 和 Blount [62] 就曾提出“铁电金属”这个概念, 意指某些金属相变会发生对称性破缺并产生极化轴的类铁电相转变. 近年来实验上也在5d氧化物新材料LiOsO<sub>3</sub>中首次发现了在金属状态下的铁电结构转变, 特征为连续的二级结构相变, 伴随着对称中心消失和特征极化轴的出现[63]. 对于三维的“铁电金属”, 如图12(a)所示, 虽然它具有非零的电极化和双势阱能量面, 但金属性限制了外加电场对极化方向的调控. 而当材料的维度降低到二维时, 情况就和三维材料中不太一样了. 如图12所示, 二维“铁电金属”中的极化方向可能是在平面内, 也可能是垂直于平面方向. 对于平面内极化的“铁电金属”(图12(b)), 和三维材料中类似, 外加电场并不能改变极化的方向; 但如果是极化方向垂直于平面的“铁电金属”(图12(c)), 由于电子是限制在平面内的, 在垂直方向并不传导, 因此可以通过垂直电场改变极化方向, 从而实现真正的铁电性. 此外, 一般较强的铁磁性都是存在于金属中, 因此, 结合二维“铁电金属”, 研究者可以设计兼具铁电性和铁磁性并相互耦合的二维多铁材料. Luo 等 [64] 正是基于此思路提出了二维超铁电金属(hyperferroelectric metal)的概念, 即具有垂直平面自发极化的金属, 并通过理论计算发现二维CrN是金属性的铁磁-铁电多铁材料, 二维CrB<sub>2</sub>则具有反铁磁/平面基态和铁磁/垂直平面铁电的亚稳态结构, 因此可以通过外加垂直电场实现电场对磁性的控制.

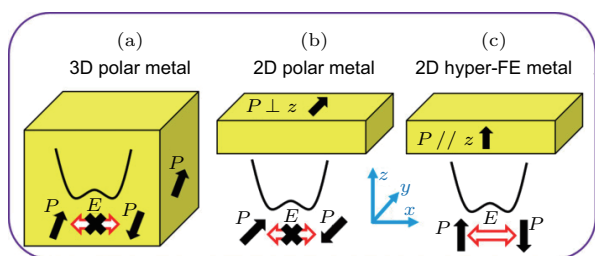


图12 (a) 三维极化金属, (b) 具有平面内极化的二维极化金属和 (c) 具有垂直平面极化的二维超铁电金属示意图 [64]

Fig. 12. The schematic diagrams of (a) three-dimensional polar metal, (b) two-dimensional polar metal with an in-plane polarization and (c) two-dimensional hyperferroelectric metal with an out-of-plane polarization [64].

## 4 总结与展望

本文简要介绍了低维铁电材料的研究背景和常用研究理论, 并从二维范德瓦耳斯层状铁电材料、共价功能化低维铁电材料、低维钙钛矿材料、外界调控以及二维“铁电金属”等方面介绍了近年来低维铁电材料的研究进展. 由于现代多功能纳米电子设备的要求, 低维铁电材料引起了国内外研究者的极大关注. 近年来在低维铁电材料方面的探索也成功发现了一些新的二维铁电材料, 并且观测到较强的室温下铁电性, 也提出了一些物理新机制来解释低维下的铁电性及其中的效应. 然而对于低维铁电体的研究仍处于初始阶段, 更多的在室温下稳定存在的低维铁电材料还有待进一步的探索. 此外, 如何更多地将低维铁电材料与实际应用相结合, 设计并制备低维多铁性耦合的存储设备或铁电光催化材料等多功能器件, 也是未来铁电材料领域需要深入研究的方向.

## 参考文献

- [1] Lu H, Bark C W, de los Esque Ojos D, Alcalá J, Eom C B, Catalan G, Gruverman A 2012 *Science* **336** 59
- [2] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [3] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [4] Wen Z, Li C, Wu D, Li A, Ming N 2013 *Nat. Mater.* **12** 617
- [5] Efremov D V, van den Brink J, Khomskii D I 2004 *Nat. Mater.* **3** 853
- [6] Rado G T, Ferrari J M 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5166
- [7] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakuurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 *Nature* **436** 1136
- [8] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [9] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [10] Spaldin N A 2004 *Science* **304** 1606
- [11] Fong D, Stephenson G, Streiffer S, Eastman J, Auciello O, Fuoss P, Thompson C 2004 *Science* **304** 1650
- [12] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [13] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197
- [14] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [15] Li L, Chen Z, Hu Y, Wang X, Zhang T, Chen W, Wang Q 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1213



- [16] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [17] Topsakal M, Akturk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [18] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund Jr R F, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 *Nano Lett.* **13** 3626
- [19] Qin G, Yan Q B, Qin Z, Yue S Y, Hu M, Su G 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4854
- [20] Kou L, Chen C, Smith S C 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2794
- [21] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 6393
- [22] Ginzburg V L 1949 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **19** 36
- [23] Devonshire A F 1954 *Adv. Phys.* **3** 85
- [24] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387
- [25] Anderson P W 1960 *Fizika Dielektrikov* (Moscow: Akad. Nauk. SSSR)
- [26] De Gennes P G 1963 *Solid State Commun.* **1** 132
- [27] Brout R, Müller K A, Thomas H 1966 *Adv. Phys.* **4** 507
- [28] Zhou J H, Yang C Z 1997 *Solid State Commun.* **101** 639
- [29] Onsager L 1944 *Phys. Rev.* **65** 117
- [30] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [31] Sante D D, Stroppa A, Barone P, Whangbo M H, Picozzi S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 161401
- [32] Guan S, Liu C, Lu Y, Yao Y, Yang S A 2017 [arXiv:171204265v2](https://arxiv.org/abs/171204265v2) [cond-mat.mtrl-sci]
- [33] von Rohr F O, Ji H, Cevallos F A, Gao T, Ong N P, Cava R J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2771
- [34] Xiao C, Wang F, Yang S A, Lu Y 2017 [arXiv:1706.05629](https://arxiv.org/abs/1706.05629) [cond-mat.mtrl-sci]
- [35] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [36] Kooi B J, Noheda B 2016 *Science* **353** 221
- [37] Wan W, Liu C, Xiao W, Yao Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 132904
- [38] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [39] Zhou Y, Wu D, Zhu Y, Cho Y, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z, Han Y, Downer M C, Peng H, Lai K 2017 *Nano Lett.* **17** 5508
- [40] Wu M, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 3236
- [41] Fei R, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [42] Wang H, Qian X 2017 *2D Mater.* **4** 015042
- [43] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382
- [44] Wu M, Burton J D, Tsymbal E Y, Zeng X C, Jena P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14423
- [45] Tu Z, Wu M, Zeng X C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1973
- [46] Maisonneuve V, Cajipe V B, Simon A, von der Muhll R, Ravez J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10860
- [47] Studenyak I P, Mitrovicij V V, Kovacs G S, Gurzan M I, Mykajlo O A, Vysochanskii Y M, Cajipe V B 2003 *Phys. Status Solidi B* **236** 678
- [48] Belianinov A, He Q, Dziaugys A, Maksymovych P, Eliseev E, Borisevich A, Morozovska A, Banys J, Vysochanskii Y, Kalinin S V 2015 *Nano Lett.* **15** 3808
- [49] Chyashnavichyus M, Susner M A, Ievlev A V, Eliseev E A, Kalinin S V, Balke N, Morozovska A N, McGuire M A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 172901
- [50] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [51] Xu B, Xiang H, Xia Y, Jiang K, Wan X, He J, Yin J, Liu Z 2017 *Nanoscale* **9** 8427
- [52] Song W, Fei R, Yang L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235420
- [53] Kan E, Wu F, Deng K, Tang W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 193103
- [54] Wu M, Burton J D, Tsymbal E Y, Zeng X C, Jena P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 081406
- [55] Wu M, Dong S, Yao K, Liu J, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [56] Yang Q, Xiong W, Zhu L, Gao G, Wu M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11506
- [57] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
- [58] Lu J, Luo W, Feng J, Xiang H 2018 *Nano Lett.* **18** 595
- [59] Zhang X, Yang Z, Chen Y 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 064101
- [60] Hu T, Wu H, Zeng H, Deng K, Kan E 2016 *Nano Lett.* **16** 8015
- [61] Huang C, Du Y, Wu H, Xiang H, Deng K, Kan E 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 147601
- [62] Anderson P W, Blount E I 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 217
- [63] Shi Y, Guo Y, Wang X, Princep A J, Khalyavin D, Manuel P, Michiue Y, Sato A, Tsuda K, Yu S, Arai M, Shirako Y, Akaogi M, Wang N, Yamaura K, Boothroyd A T 2013 *Nat. Mater.* **12** 1024
- [64] Luo W, Xu K, Xiang H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235415

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

# Research progress of low-dimensional ferroelectric materials\*

Hu Ting Kan Er-Jun<sup>†</sup>*(Department of Applied Physics, School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)*

(Received 19 March 2018; revised manuscript received 30 April 2018)

## Abstract

Ferroelectricity, which exhibits a spontaneous electrical polarization under Curie temperature, is of potential value for sensors, photonics and energy-efficient memories, solar cell, and photoelectrochemical applications. With the rapid development of high-density electronic devices, miniaturized and integrated ferroelectric devices have been a development tendency for ferroelectric materials. However, the size effect and surface effect restrict the applications of traditional bulk ferroelectric materials on a nanometer scale. Therefore the ferroelectric properties of low-dimensional nanomaterials have become an extensively studying subject in the field of material science. In this article, we review the theoretical and experimental researches of low-dimensional ferroelectric materials in recent years, including two-dimensional van der Waals layered ferroelectric materials, covalent functionalized ferroelectric materials, low-dimensional perovskite materials, external regulation and two-dimensional “hyperferroelectric metal”. We first give a concise outline of the basic theory, which relates to the existence of ferroelectricity. And then, we introduce the intrinsic ferroelectricity into two-dimensional materials. Many samples have been predicted, and the origin of ferroelectricity can be attributed to the soft modes of phonon, which leads to the ion displacements. Further, we discuss the ferroelectricity in covalent-modified two-dimensional materials. In such structures, the modified groups produce spontaneous electric dipoles, and lead to the macroscopical ferroelectricity. Therefore, we focus on how to design such structures, and the consequent ferroelectricity. Considering the big potential of perovskite structures in ferroelectric family, we also discuss the recently reported low-dimensional perovskite structures, indicating several competitive mechanisms in such complex compounds. Additionally, we also introduce the research progress of other aspects in this field, including charge-polar induced ferroelectricity, two-dimensional ferromagnetic ferroelectrics, and hyperferroelectric metal. The reported new physical mechanisms are also provided to explain the low-dimensional ferroelectrics. Thus, such results not only mark the research of low-dimensional materials entering into a new stage, but also provide abundant physics in this area. Finally, the development prospects for low-dimensional ferroelectrics are also discussed.

**Keywords:** ferroelectricity, van der Waals layered materials, covalent functionalization, perovskite oxides**PACS:** 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp**DOI:** [10.7498/aps.67.20180483](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604146, 51522206, 11574151, 11774173), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130031), and the New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-12-0628).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ekan@njust.edu.cn](mailto:ekan@njust.edu.cn)