

专题: 二维材料与未来信息器件

低温化学气相沉积法可控合成二维铁电 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ *汪成阳¹⁾ 李月鑫¹⁾ 何沿沿¹⁾ 李美¹⁾ 钟轮²⁾ 接文静^{1)†}

1) (四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

2) (华南理工大学电子与信息学院, 广州 511442)

(2025 年 8 月 8 日收到; 2025 年 9 月 12 日收到修改稿)

二维铁电半导体 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 在新型电子器件中具有重要应用前景. 然而采用化学气相沉积法 (CVD), 该材料通常需要高于 650 °C 的高温. 本研究提出一种低温合成策略, 通过引入 KCl/LiCl/NH₄Cl 三元催化剂体系, 在 400—460 °C (优化条件 440 °C) 制备 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 该工艺较传统方法降低温度 200 °C 以上. 扫描电子显微镜 (SEM) 表征显示材料形貌可通过温度与气体流速协同调控, 从六边形薄片转变为连续均匀薄膜; 能量色散谱仪 (EDS) 分析表明元素比例接近理想化学计量比 (In:Se = 36.38:63.62); 拉曼光谱 (特征峰 103/180/195 cm⁻¹) 与 X 射线光电子能谱 (XPS) (In:Se = 1.92:3.00) 共同证实材料为纯 α 相、化学计量比接近理想值. 基于此材料构建的阻变器件表现出模拟阻变的特性, 模拟了生物突触的长时程增强/抑制行为. 在人工神经网络仿真中, 对 MNIST 数据集的图像识别准确率均在 90% 以上. 该低温合成工艺突破高温限制, 为 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 在硅基神经形态计算芯片中的规模化集成提供可行路径.

关键词: $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, 化学气相沉积, 忆阻器, 突触器件

PACS: 81.15.Gh, 77.84.Nh, 87.18.Sn, 73.63.Bd

DOI: 10.7498/aps.74.20251070

CSTR: 32037.14.aps.74.20251070

1 引言

具有可切换极化特性的二维 (2D) 铁电半导体, 为新型应用提供了多功能平台, 例如: 铁电场效应晶体管 (FE-FET)^[1]、非易失性存储器 (NVM)^[2,3]、内存集成传感器^[4]. 在已报道的二维铁电半导体中 (如 In_2Se_3 ^[5], SnTe ^[6], CuInP_2S_6 ^[7]), $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 具备显著突出的载流子迁移率、合适的带隙以及室温下兼具面内与面外的铁电性 (可延伸至单层极限)^[8]. 尽管块体 In_2Se_3 的结构已被长期研究^[9,10], 但直到 2017 年 Ding 等^[11] 等通过第一性原理计算发现其最低能量结构, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的晶体结构才被完全阐明. 他们证明单层 In_2Se_3 由 5 个亚原子层按 Se-In-Se-In-Se 的顺序排列而成, 其 α 相的一个显著特征

是两个 In 亚层具有两种不同的局域配位构型: 一个是四面体配位 (顶部 In 位点), 另一个是八面体配位 (底部 In 位点). 正是这种不对称性使得这些偶极子能够在外加电场的作用下发生定向排列, 从而产生铁电效应^[11]. 这种原子排列后来通过高角度环形扫描透射电子显微镜 (STEM)、选区电子衍射 (SAED) 和拉曼光谱的实验观察得到进一步证实^[12].

目前, 想要获得 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料可以通过以下几种方法. 首先, 由于其是层状材料, 因此可以采用传统机械剥离的方法获得其单层或少层结构的材料, 例如 Zhou 等^[5] 采用机械剥离制备了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. 但是机械剥离所得的材料其尺寸随机性很大, 只适合用于实验室研究, 不能够用于大面积制备. 化学气相沉积法 (CVD) 是大面积制备二维材料的常用

* 国家自然科学基金 (批准号: 62474118, 52233014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wenjing.jie@sicnu.edu.cn

方法, Han 等^[13]采用 CVD, 以 In_2O_3 和 Se 粉为前驱体在云母衬底 (mica) 上制备了大面积二维 $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ 和 $\beta'\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 并进一步通过应变诱导相变获得 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Liu 等^[14]采用 CVD 法, 通过精确控制温度、气压、气流速率和基底类型, 同样以 In_2O_3 和 Se 粉为前驱体, 合成了多种晶相和堆叠结构的 In_2Se_3 晶体. 然而, 在 CVD 合成 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的过程, 往往需要高温环境 ($>650\text{ }^\circ\text{C}$, 见表 1, 详见第 3 节). 目前, 通过低温可控合成高质量 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜仍是难点. 这些 CVD 技术制备的 In_2Se_3 材料已应用于神经形态计算. Li 等^[15]通过精确控制前驱体与衬底的间距, 在 WSe_2 上实现了大面积的 $\beta'\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜生长, 并进一步通过相变获得了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{WSe}_2$ 铁电 p-n 结. 该 p-n 结可实现超低功耗的光电突触器件, 为铁电材料在感存算一体系统中的应用提供了重要参考. Jiang 等^[16]开发了一种结合脉冲激光沉积与 CVD 的原位传输生长技术, 在 SiO_2/Si 衬底上制备出大面积 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 基于此铁电薄膜的突触器件, 可在光调控下实现对美国国家标准与技术研究所数据库 (MNIST) 手写数字的识别, 准确率达到了 92.3%. Xu 等^[17]利用受限空间 CVD 方法, 在 mica 衬底上实现了大面积单层 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的可控生长, 并制备了 5×5 铁电半导体结 (FSJ) 阵列, 实现了非易失性存储与多图案记忆功能.

表 1 不同条件合成 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$
Table 1. Synthesis of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ under different conditions.

In源	Se源	催化剂	衬底	文献
In_2O_3 (650—750 $^\circ\text{C}$)	Se粉(300 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[17]
In_2O_3 (680—750 $^\circ\text{C}$)	Se粉(250 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[18]
In_2O_3 (700—900 $^\circ\text{C}$)	Se粉	无	mica	[19]
In_2O_3 (630 $^\circ\text{C}$)	Se粉(250 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[20]
In_2O_3 (850 $^\circ\text{C}$)	Se粉(270 $^\circ\text{C}$)	无	SiO_2/Si	[14]
In_2O_3 (550/650 $^\circ\text{C}$)	Se粉(270 $^\circ\text{C}$)	无	SiO_2/Si	[21]
In_2O_3 (670 $^\circ\text{C}$)	Se粉(250 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[22]
In_2Se_3 (850 $^\circ\text{C}$)	—	无	SiO_2/Si	[23]
In_2O_3 (660 $^\circ\text{C}$)	Se粉(350 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[24]
In_2O_3 (660 $^\circ\text{C}$)	Se粉(300 $^\circ\text{C}$)	无	mica	[25]
InCl_3 (400—460 $^\circ\text{C}$)	Se粉(300 $^\circ\text{C}$)	$\text{KCl}/\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$	SiO_2/Si	本工作

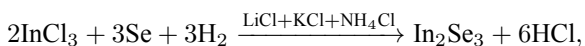
针对上述研究与问题, 本文提出了一种 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的低温 CVD 合成策略, 通过引入三元催化剂体系 ($\text{KCl}/\text{LiCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$), 将 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的生长温度降至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ (优化条件为 $440\text{ }^\circ\text{C}$), 较文献报道温度降低 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 (参见表 1 对比^[14,17-25]). 该低温工艺的核心优势在于其工艺兼容性: 低温条件与硅基工艺兼容, 可有效避免高温对衬底及预集成电路的损伤. 基于此低温合成的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, 本文制备了 $\text{Au}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ 三明治结构阻变器件. 电学测试表明, 该器件表现出优异的模拟阻变特性, 模拟了生物突触的长时程增强/抑制特性 (LTP/LTD) 循环. 尤其重要的是, 低温合成的材料在人工神经网络仿真中手写数字识别准确率均超过了 90%. 本工作不仅为 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的低温可控制备提供了可行性方案, 更通过材料器件协同优化, 为铁电材料在神经形态计算中的规模化应用奠定了技术基础.

2 实验

2.1 化学气相沉积法合成 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$

首先对衬底进行清洗, 将单侧抛光的 SiO_2/Si 衬底依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中各超声处理 10 min, 然后在加热台上烘干. 如图 1 所示, 实验所用的装置为南京博蕴通仪器科技有限公司的 TL 1200 管式炉, 石英管长度为 1000 mm, 外径 60 mm. 实验所用试剂: InCl_3 (阿拉丁, 99%), NH_4Cl (阿拉丁, 99.5%), KCl (成都科隆化学品有限公司, 分析纯), LiCl (上海麦克林生化科技有限公司, 99.0%), Se 粉 (国药集团, 99.0%). 实验中, 用 BS124S-CW 电子天平称取 250 mg 的 Se 粉、100 mg 的 InCl_3 、20 mg 的 KCl 、20 mg 的 LiCl 及 5 mg 的 NH_4Cl , 然后将 InCl_3 , KCl , LiCl , NH_4Cl 混合放入石英方舟内. Se 粉放在反应区上游, InCl_3 和催化剂放入反应区下游, 两者间隔 20 cm, 将已清洗的 SiO_2/Si 衬底 (抛光面朝上) 放置在右侧装有 InCl_3 和催化剂混合物方舟的正上方位置. 首先用真空泵把管式炉内部压力抽至 10 Pa 以下, 接着以 500 mL/min (标准状况) 流量通入氩/氢 (Ar/H_2) 混合气 ($\text{Ar}:\text{H}_2 = 9:1$) 冲洗腔体, 重复 3 次, 使内部气压维持在常压. 最后通过调控面板设置 Ar/H_2 流速在 20—50 mL/min (标准状况), 管式炉加热速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间为 60 min. 反应完后自然降温至室温后取出样品. Ar 作为惰性载气负责输送反应气相前

驱体; H_2 则提供还原性气氛, 有助于优化反应过程并抑制氧化. 下面是化学反应方程式:



其中, $LiCl$ 和 KCl 混合物可以有效降低反应物熔点, 因为 $LiCl$ 和 KCl 混合物的共熔点 ($355\text{ }^\circ\text{C}$) 显著低于单一 $LiCl$ ($605\text{ }^\circ\text{C}$) 和 KCl ($770\text{ }^\circ\text{C}$) 的熔点, 所以能够在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下形成熔盐体系, 在远低于 $InCl_3$ ($586\text{ }^\circ\text{C}$) 熔点的温度下, $InCl_3$ 就已经溶解在熔盐中, 增大了反应物之间的接触面积和反应效率^[26]. NH_4Cl 会在加热条件下分解成 NH_3 气体和 HCl 气体, NH_3 气体和 HCl 气体能和 $InCl_3$ 生成 Cl_2InNH_2 反应前驱体, 能够促进 $InCl_3$ 的挥发, 降低反应活化能并且生成的 NH_3 气体也能抑制生成物被氧化^[27,28]. 因此该三元催化剂可以使该反应能在最低 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行.

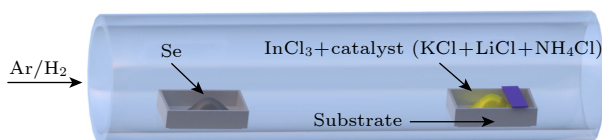


图 1 CVD 法制备二维 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料的示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the CVD synthesis of two-dimensional $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ material.

合成完样品后, 使用 NJF-120 A 光学显微镜、RM2000 拉曼光谱仪、ZEISS Sigma 360 扫描电子显微镜、Bruker Dimension Icon 原子力显微镜、Thermo Fischer X-射线光电子能谱仪对合成材料进行表征.

2.2 $Au/\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/Au$ 器件制备

$Au/\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/Au$ 器件的制备流程如下: 首先, 将所合成的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜通过机械剥离技术贴附于胶带上备用, 将硅片切割成适宜尺寸后, 使用匀胶机 (北京中科科仪 KW-4A 型) 旋涂光刻胶 (正性胶 AZ5124), 参数设置为低速 500 rad/min 持续 20 s . 后转为高速 3000 rad/min 持续 30 s . 随后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 1 min 以固化光刻胶. 采用紫外光刻系统 (中国科学院光电技术研究所 URE-2000/35 型) 与定制电极图案的掩模版制备底电极和顶电极, 将旋涂好光刻胶的硅片放在光刻机载物台上, 放上掩模版, 设定曝光时间为 16 s , 曝光后的样品在显影液 (ZX-238 型) 中显影约 1 min , 去离子水冲洗后形成清晰电极图案, 并于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干

2 min . 随后使用离子溅射仪 (北京中科科仪 SCB-12 型) 沉积金电极. 溅射前先将腔体抽至 2 mmHg 低真空, 再充入 Ar , 反复 3 次确保溅射腔体内处于无水无氧的环境. 溅射条件控制在电流低于 10 mA , 时间约 120 s . 溅射完成后, 将器件放置丙酮溶液中浸泡 5 min , 实现电极图形化, 便可以得到具有特定形状的金底电极和顶电极. 借助聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 从胶带上转移出 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料, 并精确定位在底电极上. 再使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 辅助将顶电极转移到 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料上方, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行烘干, 用丙酮溶解洗去 PMMA, 即可得到 $Au/\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/Au$ 器件. 器件电学性能测试使用 Keithley 2636 B 型数字源表和探针台完成.

3 结果与讨论

3.1 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料表征

图 2 展示了在 SiO_2/Si 衬底上不同温度下生长的 In_2Se_3 拉曼光谱图. 经拉曼光谱鉴定 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上温度所合成的均为 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, 其拉曼振动峰分别位于 103 cm^{-1} , 180 cm^{-1} 和 195 cm^{-1} 处, 拉曼光谱结果与之前所报道的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的拉曼振动峰一致^[13].

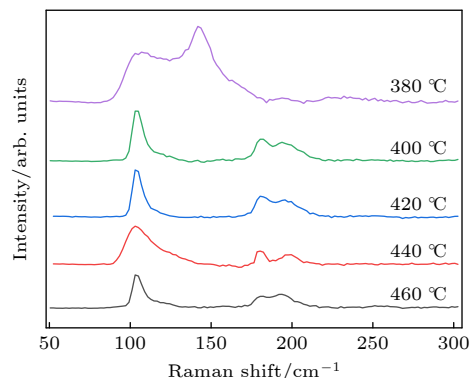


图 2 不同生长温度下制备得到的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的拉曼光谱图
Fig. 2. Raman spectra of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ synthesized at different growth temperatures.

接着探究了温度和气体流速对 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 生长的影响. 在气体流速为 20 mL/min (标准状况) 的条件下, 首先研究了温度对生长调控的影响, 如图 3 的光学显微图像所示. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对较低生长温度下, 大多数薄片呈现三角形和六边形如图 3(a) 所示. 当温度升高到 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄片开始进行横

向融合形成薄膜如图 3(b) 所示. 进一步升高生长温度至 440 °C, 薄片继续横向生长且局部残留六边形晶界. 如图 3(c) 所示, 当生长温度达到 460 °C 时, 如图 3(d) 材料形成了一层完整的膜. 因为温度过高, 前驱体分解速率加快, 此时开始垂直生长. 然后进一步研究了气体流速对生长的影响. 图 3(e)—(h) 展示了在不同气体流速下收集的生长后薄片的光学显微图像. 薄片的形貌受到气体流速的强烈调控. 当气体流速低至 20 mL/min(标准状况) 时, 薄片初步形成, 但材料此时不规则形状且尺寸较小如图 3(e) 所示. 随着气体流速增加到 30 mL/min(标准状况), 材料开始横向生长见图 3(f). 当气体流速进一步增加到 40 mL/min(标准状况) 时, 材料横向生长范围变大见图 3(g); 在更高的 50 mL/min(标准状况) 气体流速下, 流速过高会引起湍流, 导致材料完全融合并导致开始纵向生长见图 3(h)^[29]. 综上所述, 基于形貌表征结果, α - In_2Se_3 其优化生长条件为生长温度 440 °C, Ar/ H_2 混合气体流速为 40 mL/min(标准状况).

图 4(a)—(d) 展示了不同温度下生长的 α - In_2Se_3 的 SEM 图像. 可以清晰地看到当生长温度较低时, 材料呈现规则的六边形, 随着生长温度的升高, 逐渐形成大面积的薄膜, 并且也能看到在薄膜上具有六边形的痕迹. 当生长温度达到 460 °C 时, α - In_2Se_3 可以形成完整且均匀的大面积薄膜.

图 4(e) 为 α - In_2Se_3 薄膜中各元素的百分含量, 结果表明, In 元素和 Se 元素的原子百分比为 36.38:63.62, 接近 2:3 的化学计量比, 进一步证明了 α - In_2Se_3 薄膜的制备.

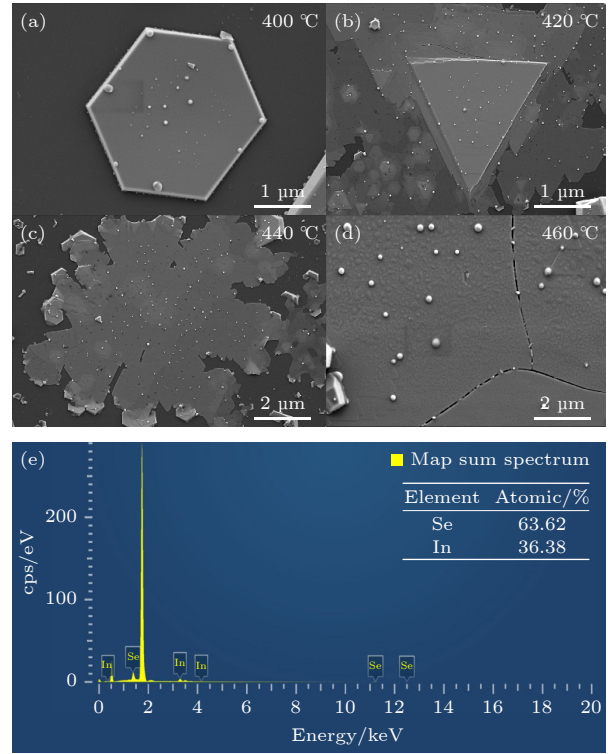


图 4 (a)—(d) 各个温度生长的 In_2Se_3 的 SEM 图; (e) 各元素百分比含量

Fig. 4. (a)—(d) SEM images of In_2Se_3 grown at various temperatures; (e) percentage content of each element.

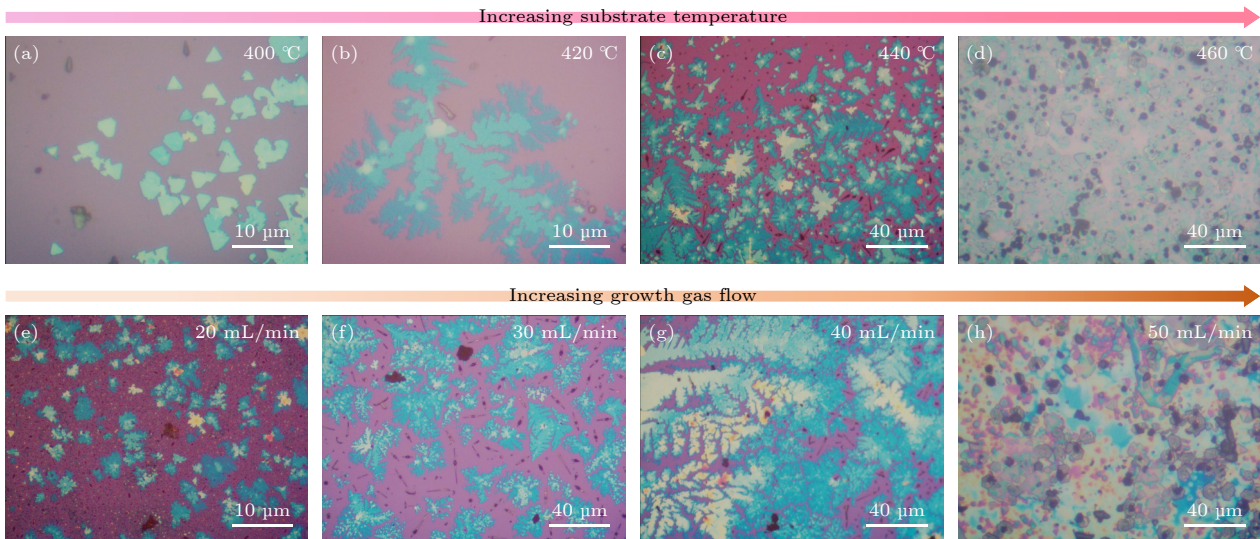


图 3 (a)—(d) 在 20 mL/min(标准状况) 气体流量、不同生长温度下, 生长的 In_2Se_3 薄片光学显微图; (e)—(h) 在 440 °C、不同气体流量(标准状况) 下, 生长的 In_2Se_3 薄片光学显微图

Fig. 3. (a)—(d) Optical images of In_2Se_3 flakes grown at gas flow rate of 20 mL/min(standard condition) and different growth temperature; (e)—(h) optical images of In_2Se_3 flakes grown at 440 °C and different gas flow rate(standard condition).

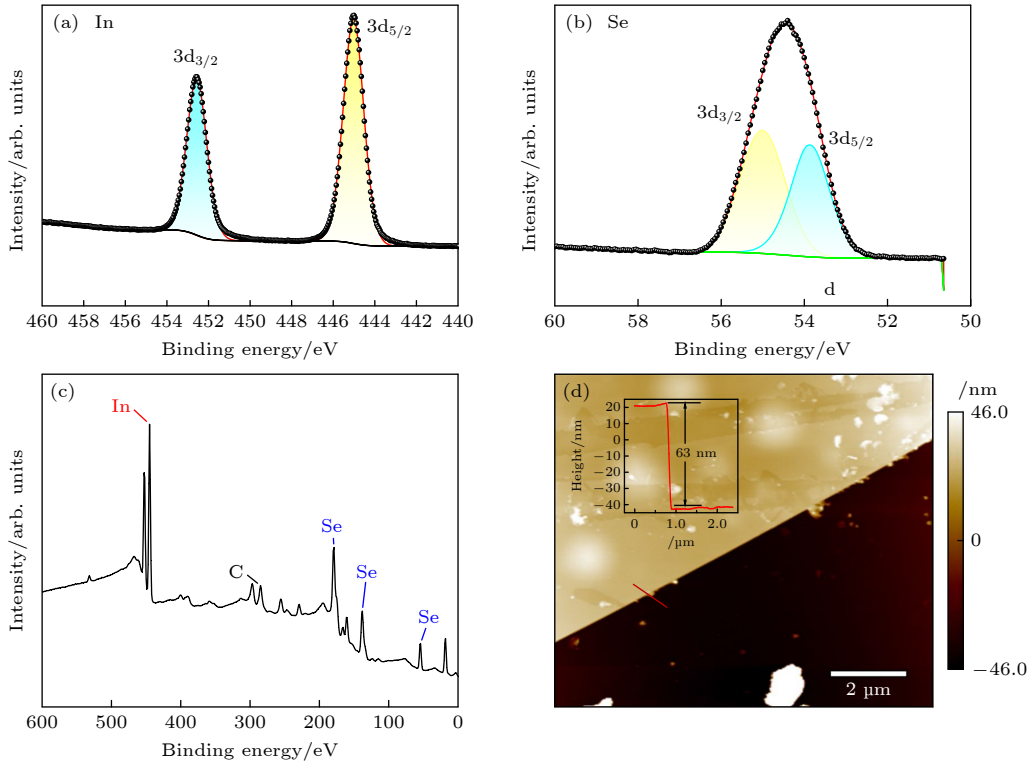


图5 (a) In 3d_{3/2}和 In 3d_{5/2}的 XPS 能谱; (b) Se 3d_{3/2}和 Se 3d_{5/2}的 XPS 能谱; (c) 合成 α -In₂Se₃的 XPS 能谱; (d) α -In₂Se₃ AFM 图像及对应的高度剖面图

Fig. 5. (a) XPS spectra of In 3d_{3/2} and In 3d_{5/2}; (b) XPS spectra of Se 3d_{3/2} and Se 3d_{5/2}; (c) XPS spectrum of synthesized α -In₂Se₃; (d) AFM image of the α -In₂Se₃ and corresponding height profile.

图5为在选取的440 °C温度下所合成 α -In₂Se₃的XPS能谱.从图5(a)可见,In 3d的XPS谱峰位于445.00 eV(In 3d_{5/2})和452.55 eV(In 3d_{3/2}),对应于In³⁺的化学态,图5(b)中Se 3d的谱峰位于53.85 eV(Se 3d_{5/2})和55.00 eV(Se 3d_{3/2}),归属于Se²⁻,与文献[30]中报道机械剥离得到的 α -In₂Se₃结合能数据一致.根据XPS强度拟合计算得到的In:Se原子比约为1.92:3.00,接近理想状态的比值.如图5(d)所示,选取440 °C合成的 α -In₂Se₃,通过机械剥离转移至Si/SiO₂衬底后,经AFM表征,该 α -In₂Se₃的厚度约为63 nm.

尽管化学气相沉积法合成 α -In₂Se₃有多种条件,但是在一个相对低温的条件下合成In₂Se₃仍然具有挑战性,表1对比了不同条件下化学气相沉积法所需要的反应条件.从表中数据可见,本工作将合成温度降低约200 °C,显著提升了与硅基半导体工艺的兼容性,为 α -In₂Se₃在现有集成电路技术平台上的集成打下基础.

3.2 Au/ α -In₂Se₃/Au 器件性能的研究

采用标准直流电压扫描法,在探针台上对器

件进行电学性能测试.测试过程采用Keithley 2636B型高精度数字源表提供激励信号并实时采集电流响应.扫描步长固定为0.1 V,扫描方式采用0 V→+5 V→0 V→-5 V→0 V.图6展示了典型的模拟阻变特性,连续10次I-V循环曲线高度重合,展现出器件优异的稳定性(插图为器件结构示意图).

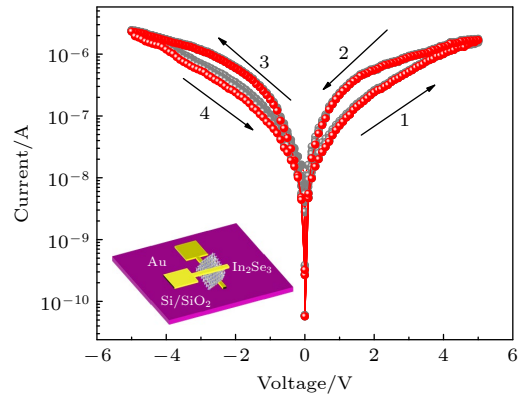


图6 Au/ α -In₂Se₃/Au忆阻器的10个循环周期的I-V特性曲线(插图为器件结构示意图)

Fig. 6. *I-V* characteristic curves of the Au/ α -In₂Se₃/Au memristor for 10 cycles (inset shows a schematic diagram of the device structure).

模拟阻变忆阻器具有电阻连续可调的特点, 与生物突触行为相似. 忆阻器器件可以用于模拟人工突触^[31]. 突触前膜在外界刺激下可以释放出神经递质, 神经递质在经过突触间隙到达突触后膜, 突触后膜接收到神经递质后会发​​生电位变化^[32], 该器件的两个 Au 电极分别模拟突触前膜和突触后膜, 施加电压后 In_2Se_3 介质层电阻会发生变化, 从而呈现生物突触行为.

接着本文研究了器件的 LTP 和 LTD 的特性, 并通过调整相应的脉冲参数 (脉冲间隔、脉冲幅值和脉冲宽度) 可以获得线性度更好的 LTP 和 LTD, 图 7 为相同条件下 20 组 LTP 和 LTD 周期性测试结果, 可以看出所有周期的电导变化几乎一致, 表明具有优良的重复性和可靠性.

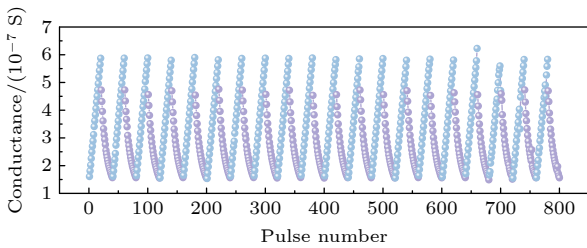


图 7 20 组重复的相同大小的电脉冲诱导的 LTP/LTD 行为
Fig. 7. LTP/LTD behavior induced by 20 sets of repetitive identical-sized electrical pulses.

图 8(a) 为一个 3 层神经网络示意图, 包含输入 (input) 神经元、隐藏 (hidden) 神经元和输出 (output) 神经元^[33]. 该程序通过 Python 编写, 在 Anaconda 下的 Spyder 环境下运行, 识别的数据集为 MNIST 数据集, 在训练时通过将目标图像数据输入到输入层, 然后在隐藏层进行计算, 最后在输出层输出. 具有高线性和对称性的可重复 LTP/LTD 循环可以用于图像识别, 将图 7 的数据输入

到该仿真系统中, 输出的识别准确率随着训练次数的增加发生细小的波动. LTP/LTD 中的电导可作为 ANN 权重变化过程中的相应的调整参数. 图 8(b) 展示了 8×8 像素图像下, 识别准确率与训练次数的关系, 随着训练次数逐渐增加到 40 次, 准确率稳步增大, 测试集准确率可达 94.3%. 图 8(c) 展示了 28×28 像素图像下识别准确率达 91.7%. 识别准确率均超过 90% 的仿真模拟结果, 证明了本实验所制造的基于 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的忆阻器, 在对突触可塑性的模拟和神经计算中的潜在应用.

4 结论

本研究通过引入 $\text{KCl/LiCl/NH}_4\text{Cl}$ 三元催化剂体系, 实现了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的低温化学气相沉积合成 (最低 $400\text{ }^\circ\text{C}$), 较传统方法降低反应温度约 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (文献对比). 系统研究揭示了低温合成的多重优势及其对器件性能的增益效应. 材料质量与形貌可控性: SEM 表征显示材料形貌可通过温度与气体流速协同调控, 从六边形薄片转变为连续均匀薄膜; EDS 分析表明元素比例接近理想化学计量比 ($\text{In}:\text{Se} = 36.38:63.62$); 拉曼光谱 (特征峰 $103/180/195\text{ cm}^{-1}$) 与 XPS ($\text{In}:\text{Se} = 1.92:3.00$) 共同证实材料为纯 α 相、化学计量比接近理想值. 基于低温合成材料构建的 $\text{Au/In}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ 忆阻器表现出模拟阻变特性, 模拟突触的增强/抑制特性. 神经形态计算应用验证: 器件在 LTP/LTD 循环中展现出高线性度与重复性 (10 次循环具有良好一致性), 对于 28×28 像素图像和 8×8 像素图像, 识别准确率均大于 90%. 低温工艺的产业价值: $400\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$ 合成窗口与硅基工艺兼容, 避免高温对预集成电路的损伤, 为铁电材料在高密度神经形态芯片中的集

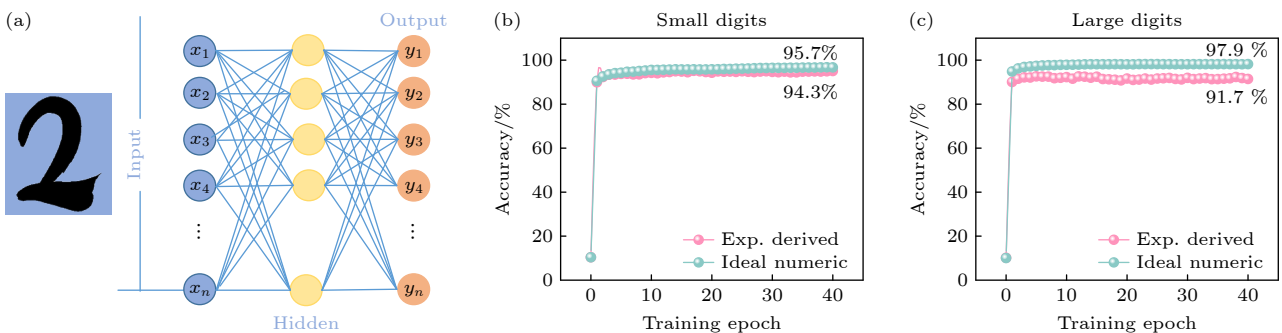


图 8 (a) 3 层神经网络 ANN 示意图; (b) 8×8 像素的识别精度; (c) 28×28 像素的识别精度

Fig. 8. (a) Schematic structure of three-layer neural network ANN structure; (b) recognition accuracy of 8×8 pixels; (c) recognition accuracy of 28×28 pixels.

成提供可行性路径。

本工作不仅证实低温 CVD 在制备高质量二维铁电材料中的独特优势,更通过材料器件协同设计为发展低功耗、高可靠性的脑启发计算硬件提供了可行性方案。

参考文献

- [1] Wu J B, Chen H Y, Yang N, Cao J, Yan X D, Liu F X, Sun Q B, Ling X, Guo J, Wang H 2020 *Nat. Electron.* **3** 466
- [2] Wang S Y, Liu L, Gan L R, Chen H W, Hou X, Ding Y, Ma S L, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Commun.* **12** 53
- [3] Wang X W, Zhu C, Deng Y, Duan R H, Chen J Q, Zeng Q S, Zhou J D, Fu Q D, You L, Liu S, Edgar J H, Yu P, Liu Z 2021 *Nat. Commun.* **12** 1109
- [4] Dai M J, Wang Z G, Wang F K, Qiu Y F, Zhang J, Xu C Y, Zhai T Y, Cao W W, Fu Y Q, Jia D C, Zhou Y, Hu P A 2019 *Nano Lett.* **19** 5410
- [5] Zhou Y, Wu D, Zhu Y H, Cho Y J, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z D, Han Y, Downer M C, Peng H L, Lai K J 2017 *Nano Lett.* **17** 5508
- [6] Chang K, Liu J W, Lin H C, Wang N, Zhao K, Zhang A M, Jin F, Zhong Y, Hu X P, Duan W H, Zhang Q M, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [7] Li M D, He Y Y, Wang C Y, Io W F, Guo F, Jie W J, Hao J H 2025 *Small* **24** 212314
- [8] Si M W, Saha A K, Gao S J, Qiu G, Qin J K, Duan Y Q, Jian J, Niu C, Wang H Y, Wu W Z, Gupta S K, Ye P D 2019 *Nat. Electron.* **2** 580
- [9] Popović S, Čelustka B, Bidjin D 1971 *Physica Status Solidi (a)* **6** 301
- [10] Osamura K, Murakami Y, Tomiie Y 1966 *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 1848
- [11] Ding W J, Zhu J B, Wang Z, Gao Y F, Xiao D, Gu Y, Zhang Z Y, Zhu W G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [12] Cui C J, Hu W J, Yan X X, Addiego C, Gao W P, Wang Y, Wang Z, Li L Z, Cheng Y C, Li P, Zhang X X, Alshareef H N, Wu T, Zhu W G, Pan X Q, Li L J 2018 *Nano Lett.* **18** 1253
- [13] Han W, Zheng X D, Yang K, Tsang C S, Zheng F Y, Wong L W, Lai K H, Yang T F, Wei Q, Li M J, Io W F, Guo F, Cai Y, Wang N, Hao J H, Lau S P, Lee C S, Ly T H, Yang M, Zhao J 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 55
- [14] Liu L X, Dong J Y, Huang J Q, Nie A M, Zhai K, Xiang J Y, Wang B C, Wen F S, Mu C P, Zhao Z S, Gong Y J, Tian Y J, Liu Z Y 2019 *Chem. Mater.* **31** 10143
- [15] Li J, Wang X T, Ma Y, Han W, Li K X, Li J T, Wu Y, Zhao Y H, Yan T, Liu X, Shi H L, Chen X Q, Zhang Y Z 2025 *ACS Nano* **19** 13220
- [16] Jiang Y X, Ning X K, Liu R H, Song K P, Ali S, Deng H Y, Li Y Z, Huang B H, Qiu J H, Zhu X F, Fan Z, Li Q K, Qin C B, Xue F, Yang T, Li B, Liu G, Hu W J, Li L J, Zhang Z D 2025 *Nat. Commun.* **16** 7364
- [17] Xu L, Wu Z H, Han Y T, Wang M Z, Li J, Chen C, Wang L, Yuan Y K, Shi L, Redwing J M, Zhang X T 2025 *Nano Lett.* **25** 8423
- [18] He Q M, Tang Z Y, Dai M Z, Shan H L, Yang H, Zhang Y, Luo X 2023 *Nano Lett.* **23** 3098
- [19] Zhou S Y, Liao L C, Chen J H, Yu Y Y, Lü Z Q, Yang M, Yao B W, Zhang S, Peng G, Huang Z Y, Liu Y Y, Qi X, Wang G 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 23613
- [20] Mukherjee S, Dutta D, Mohapatra P K, Dezanashvili L, Ismach A, Koren E 2020 *ACS Nano* **14** 17543
- [21] Zhang Z, Shi L, Wang B, Qu J Y, Wang X L, Wang T, Jiang Q T, Xue W H, Xu X H 2025 *Chin. Chem. Lett.* **36** 109687
- [22] He Q M, Jiang B, Ma J Y, Chen W J, Luo X, Zheng Y 2025 *Small Methods* **9** 2401549
- [23] Zhou J D, Zeng Q S, Lü D H, Sun L F, Niu L, Fu W, Liu F C, Shen Z X, Jin C H, Liu Z 2015 *Nano Lett.* **15** 6400
- [24] Feng W, Zheng W, Gao F, Chen X S, Liu G B, Hasan T, Cao W W, Hu P A 2016 *Chem. Mater.* **28** 4278
- [25] Io W F, Yuan S, Pang S Y, Wong L W, Zhao J, Hao J 2020 *Nano Res.* **13** 1897
- [26] Sangster J, Pelton A D 1987 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 509
- [27] Li Z L, Zhou J Y, Wang Z P, Gu J H, Zhang Y W, Wei Y X 2012 *Adv. Mater. Res.* **567** 41
- [28] Won Y S, Kim Y S, Kryliouk O, Anderson T 2008 *Physica Status Solidi c* **5** 1633
- [29] Yang K M, Wang J P, Wu L, Yan Y F, Tang X, Gan W, Li L, Li Y, Han H, Li H 2023 *Results Phys.* **51** 106643
- [30] Kim J H, Kim S H, Yu H Y 2024 *Small* **20** 2405459
- [31] Wang D, Yin J, Li Y, Li H, Wang M, Guo F, Jie W, Song F, Hao J 2025 *Aggregate* **6** e70099
- [32] Zhong Y N, Wang T, Gao X, Xu J L, Wang S D 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800854
- [33] Guo F, Song M L, Wong M C, Ding R, Io W F, Pang S Y, Jie W J, Hao J H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108014

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Controllable synthesis of two-dimensional ferroelectric α - In_2Se_3 by low-temperature chemical vapor deposition*

WANG Chengyang¹⁾ LI Yuexin¹⁾ HE Yanyan¹⁾ LI Mei¹⁾
 ZHONG Lun²⁾ JIE Wenjing^{1)†}

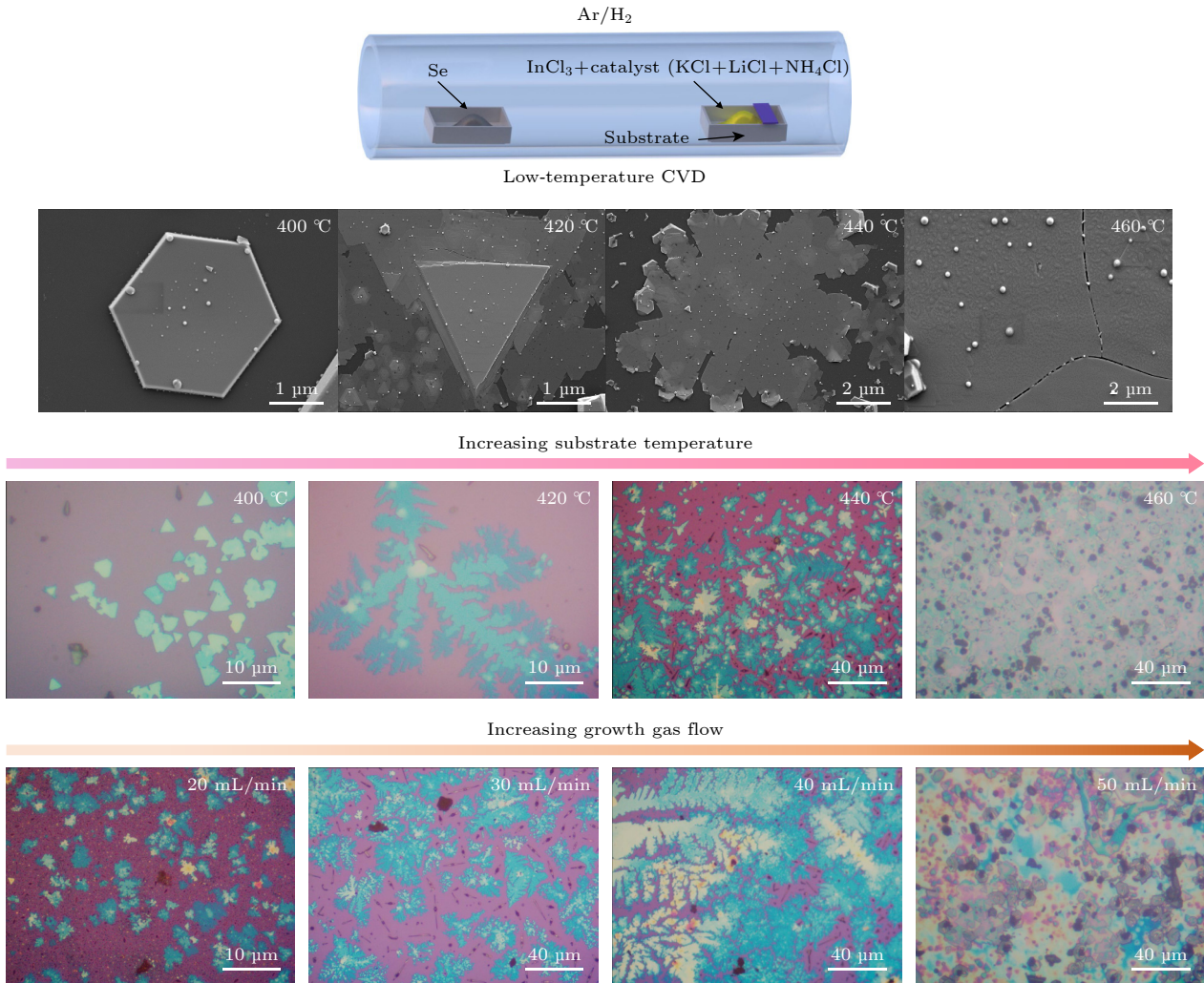
1) (*College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China*)

2) (*School of Microelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China*)

(Received 8 August 2025; revised manuscript received 12 September 2025)

Abstract

Two-dimensional ferroelectric α - In_2Se_3 possesses many fascinating physical properties. However, chemical-vapor-deposited ferroelectric α - In_2Se_3 typically requires high temperatures (>650 °C). In this work, α - In_2Se_3 is synthesized at 400 to 460 °C by introducing a KCl/LiCl/ NH_4Cl ternary catalyst, resulting in a 200 °C reduction



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62474118, 52233014).

† Corresponding author. E-mail: wenjing.jie@sicnu.edu.cn

in growth temperature compared with ferroelectric α - In_2Se_3 synthesized by the traditional chemical vapor deposition (CVD) method. The surface morphology of the as-prepared material is controlled by temperature and gas flow rate. As the growth temperature increases from 400 to 460 $^{\circ}\text{C}$, the synthesized α - In_2Se_3 is changed from discrete hexagonal flakes to a continuous and uniform thin film, which is confirmed by the scanning electron microscope. Raman spectroscopy shows that the characteristic peaks of In_2Se_3 are located at 103, 180, and 195 cm^{-1} , respectively, indicating that the CVD-grown In_2Se_3 is α -phase. Furthermore, energy dispersive spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy indicate that the elemental composition is close to the ideal stoichiometric ratio, confirming the successful synthesis of the α - In_2Se_3 . Then, the as-prepared α - In_2Se_3 is transferred onto Si/SiO_2 substrate for device fabrication. Atomic force microscope indicates that the film is uniform, with an approximate thickness of 63 nm. The fabricated two-terminal memristors exhibit analogous resistive switching behaviors. And such memristors are used to achieve synaptic functions of long-term potentiation/long-term depression. For artificial neural network simulations based on the synaptic memristors, the recognition accuracy for hand-written digit image exceeds 90%. This work provides a practical method for growing two-dimensional ferroelectric α - In_2Se_3 at low temperatures for applications in synaptic devices and neuromorphic computing.

Keywords: α - In_2Se_3 , chemical vapor deposition, memristor, synaptic device

PACS: 81.15.Gh, 77.84.Nh, 87.18.Sn, 73.63.Bd

DOI: [10.7498/aps.74.20251070](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251070)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251070](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251070)

低温化学气相沉积法可控合成二维铁电 α - In_2Se_3

汪成阳 李月鑫 何沿沿 李美 钟轮 接文静

Controllable synthesis of two-dimensional ferroelectric α - In_2Se_3 by low-temperature chemical vapor deposition

WANG Chengyang LI Yuexin HE Yanyan LI Mei ZHONG Lun JIE Wenjing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 228102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251070

CSTR: 32037.14.aps.74.20251070

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251070>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用

Synthesis of two-dimensional $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application

物理学报. 2022, 71(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220388>

二维铁电 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{InSe}$ 垂直异质结能带的应力调控

Strain control of two-dimensional ferroelectric $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{InSe}$ vertical heterojunction energy band

物理学报. 2021, 70(22): 227701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211158>

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

In_2Se_3 薄膜的掺杂效应及其纳米带铁电性

Doping effect and ferroelectricity of nanoribbons of In_2Se_3 monolayer

物理学报. 2022, 71(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220654>

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线的生长及其超导量子干涉器件

Growth of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nanowires and their superconducting quantum interference devices

物理学报. 2024, 73(4): 047803 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231600>

基于直接二进制搜索算法设计的超紧凑 In_2Se_3 可调控功率分束器

Ultra-compact In_2Se_3 tunable power splitter based on direct binary search algorithm

物理学报. 2023, 72(15): 154207 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230459>