

专题: 二维材料与未来信息器件

二维范德瓦耳斯铁电材料的研究进展*

刘斌¹⁾²⁾ 刘庆^{1)†} 潘二¹⁾ 卞仁吉¹⁾ 罗消¹⁾ 李军配²⁾ 刘富才^{1)‡}

1) (电子科技大学光电科学与工程学院, 成都 611731)

2) (浙江材华科技有限公司, 绍兴 312030)

(2025 年 10 月 9 日收到; 2025 年 11 月 23 日收到修改稿)

铁电薄膜及其集成的铁电器件受到了极大的关注. 传统铁电薄膜受限于临界尺寸效应, 难以在厚度逐渐变薄至纳米甚至单原子层时保持铁电性, 这为发展相关纳米电子学器件带来了挑战. 二维范德瓦耳斯材料具有天然稳定的层状结构, 具有表面平整无悬挂键、无层间界面陷阱、甚至在原子尺度极限厚度下仍能保持完整的物理化学特性的优点, 逐渐被人们意识到是实现二维铁电性理想的温床. CuInP_2S_6 , $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, WTe_2 等具有本征铁电极化的二维范德瓦耳斯铁电材料先后被报道, 同时人工堆叠的滑移铁电体如 $t\text{-BN}$ 等也逐渐涌现, 极大扩充了二维范德瓦耳斯铁电材料的体系结构, 为进一步实现铁电的电子元器件微型化和柔韧化提供了新的可能. 本文将对近来报道的二维范德瓦耳斯铁电材料的研究进展进行综述, 探讨它们的组分特征、结构特点及性能调控方法, 并展望此类材料的应用潜力和未来的研究热点.

关键词: 二维材料, 铁电体, 二维铁电, 铁电器件

DOI: 10.7498/aps.75.20251367

CSTR: 32037.14.aps.75.20251367

1 引言

铁电材料是一类具有广泛应用的功能材料, 其本质特征是在居里温度以下具有能在电场作用下转向的自发极化^[1,2]. 铁电材料作为压电材料下包含于热释电材料中的子类, 具有压电性、热释电性、铁电性、介电性等多重功能特性, 被广泛应用于压电传感器、能量收集器、热释电红外探测器、信息存储器、电容器等一系列器件, 受到了人们广泛的关注.

已有许多文章回顾了铁电材料的历史, 铁电材料发展的历史随时间的进程大致可分为铁电体的发现及铁电性的提出 (1920—1939 年)、铁电唯象理论的建立和趋于成熟 (1920—1939 年)、铁电软

模理论的提出和完善锆钛酸铅 (1940—1958 年), 以及各类铁电系统的研究 (1980—至今) 等 4 个阶段^[2-5]. 一般认为, 铁电性的概念源于 1920 年, Valasek^[6] 对罗息盐 (酒石酸钾钠, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 特异的介电特性的研究. 研究者们在这种晶体中观测到与“磁滞回线”形态类似的电滞回线, 这一滞回形态特征最早是在铁磁体当中发现并提出的, 因为铁电材料与铁磁材料在很多特征上表现非常类似, 故将上述性能受电场调制特征的材料称为铁电材料, 相应的性质则被称为“铁电性”. 具有类似滞回特性的此类材料也被称为铁性 (ferroic) 材料. 1940 年代, 人们发现钙钛矿结构的 BaTiO_3 具有异常高的介电常数和反常的介电特性 (介电常数随温度的变化呈现明显的非线性), 随后其高介电常数被证实与 BaTiO_3 铁电性密切相关, 高介电

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0309200)、国家自然科学基金 (批准号: 92477115, 62274024) 和四川省科技计划 (批准号: 2025ZYD0182) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuqing19@uestc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fucailiu@uestc.edu.cn

电容器的迫切需要引发了铁电材料的研究热潮^[2]. 1950 年代, 人们开启了对钙钛矿结构的薄膜铁电材料的研究^[7]. 薄膜铁电材料在与半导体结合的电子元器件中展现出了可观的应用前景, 促进了铁电薄膜材料的发展, 目前人们已经研究和发展出了 1000 多种具有铁电性的材料.

铁电材料在电子学器件中常被用于铁电介质层和非易失性存储元件, 被认为是有助于实现低功耗、高效能器件应用上前景良好的材料. 在摩尔定律下, 当前半导体工业向着集成化和微小化的方向发展, 下一代记忆和逻辑元件亦呈现微小化趋势, 不断促使着人们寻求更薄且性能更好的铁电材料. 然而, 当传统铁电材料尺寸达到纳米尺度时, 其铁电性往往会受制于临界尺寸效应而逐渐消失. 临界尺寸效应主要与长程库仑力的耦合下降和退极化场的增强有关^[7-10]. 传统材料在界面处具有不连续性的晶格结构和复杂的物理、化学环境, 使得极化电荷难以被完美屏蔽, 由此产生的退极化场不利于铁电极化的稳定存在^[10]. 在极限尺寸的传统铁电材料中找到铁电性充满挑战, 人们首先通过采用精细的制备技术并对传统铁电薄膜制备所用的基底进行优选消除晶格不匹配等因素来解决这一问题, 证实了传统铁电材料中在纳米级及几个晶胞内也存在铁电性^[7,11-14]. 但这些极薄的材料实际制备的工艺十分复杂且成本巨大, 难以用于制备大规模且高质量的铁电薄膜, 因而尚不具有实际的应用价值. Chen 和 Wang^[15] 制备出具有纳米晶结构的 BaTiO_3 传统铁电陶瓷, 在极限尺寸下观测到了电畴形貌等铁电存在的证据. 值得一提的是, 面内和面外铁电极化存在的尺寸不同, 铁电材料的面外极化往往存在随尺寸降低逐渐演变成面内极化的趋势. 目前, 极限尺寸内观测到面内铁电极化的实验结果的报道已经比较普遍, 存在于极小尺寸范围内的面外铁电极化的实验结果报道十分稀少^[16].

为解决传统铁电材料中这些难以避免的问题, 人们首先把目光集中到了一些非传统的铁电材料的研究中, 早在 20 世纪 80 年代开始, 人们就将聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 用于铁电器件的制备, 该材料在厚度尺寸低于 1 nm 时仍然具有铁电性, 是最早被发现的极薄铁电材料^[17,18]. 随后, 掺杂的 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 也被证实在几个晶胞尺度上存在铁电性^[12,19,20], 逐渐成为铁电材料新的研究热点. 近年来, 石墨烯的发现掀起了二维材料的

研究热潮, 其新奇的特性激发了人们的好奇心, 使得这个领域蓬勃发展^[21-25]. 寻找本征的二维范德瓦耳斯铁电材料和将二维材料改性成铁电材料逐渐成为发展可应用的极限尺寸下铁电性的一个思路^[26]. 二维范德瓦耳斯材料是一种由共价键或者离子键结合成的原子层并依靠弱的范德瓦耳斯力堆叠在一起的新型材料. 二维材料不仅性能可观而且极具新颖性, 本身还具有许多独特特点. 首先, 二维材料的范德瓦耳斯界面具有饱和的界面化学、物理环境, 层间作用较弱, 使得影响薄膜材料生长的衬底晶格匹配、界面相容等因素的限制被削弱, 还让材料与硅基晶片有很好的相容性, 这对相应的电子学器件制备十分有利. 许多二维材料展现出了高迁移率的半导体材料特性, 如 InSe 的迁移率被报道可超过 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[27,28], 因此 InSe 被认为有望取代硅晶片的一种材料. 二维范德瓦耳斯材料在层内有很强的价键, 而层间力是较弱的范德瓦耳斯力, 具有非常强的各向异性, 有利于实现低界面缺陷和应力, 二维材料也因此表现出柔性、透明特性等新型器件所需特性的优势. 二维材料具有原子级厚度的特点, 比表面积大, 一方面有利于实现更高的信息储存密度, 提高器件集成度, 另一方面易于利用表面吸附、应变等外部手段来调制性能. 此外, 相对于传统的铁电薄膜材料, 二维材料可能具有更高的居里温度和相转变势垒, 有利于解决面外极化在极限尺寸难以保持的问题. 值得一提的是, 二维材料中的铁电性还可诱导本征谷极化而带来非常新颖的光学性能, 例如第四主族金属硫化化合物 (GIVMs) 这种新型铁谷材料具有对谷极化的线偏振光选择性^[2,17]. 此外, 二维材料的铁电性与铁磁的耦合有望打破传统单相多铁材料的瓶颈^[29], 从而更高效地实现“电写磁读”存储功能.

尽管在 1976 年就有研究者预言了二维铁电的存在^[30], 但是直到 2019 年, Liu 等^[31] 才从二维层状 CuInP_2S_6 材料中获得面外铁电极化存在的实验证据. 块体 CuInP_2S_6 材料本身就具有室温铁电性^[32], 通过胶带机械剥离等方式实现的低维化显然只是破坏了层间范德瓦耳斯力, 这对于基于价键决定的铁电性来说影响较小. 因此, 在具有铁电特性的层状材料中寻找二维铁电性是非常可行的方式, 目前本征铁电性已经在有多种二维范德瓦耳斯材料中发现, 例如 CuInP_2S_6 , In_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, MoTe_2 , 3R-MoS_2 和 WTe_2 等. 早期, 人们对这些材料的本征

铁电性的探索主要基于理论计算, 包括 $1T\text{-MoS}_2$, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 和 MX ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 等. 随后, 研究者通过各种实验手段寻找二维铁电性存在的证据, Liu 等^[31] 利用 PFM (piezoelectric force microscopy, 压电力显微镜)/SHG (second Harmonic generation, 二次谐波) 等表征技术手段证实了 CuInP_2S_6 仅有 4 nm 时仍然具有室温面外自发铁电极化. Fei 等^[33] 发现少层的 WTe_2 具有自发面外铁电极化. Chang 等^[34] 利用扫描隧道显微镜在层状碲化锡 (SnTe) 薄膜中发现铁电条纹畴结构, 在几近一个晶胞尺寸厚度下验证了面内铁电极化的存在. Zhou 等^[35-38] 利用 PFM 和铁电回线等测试技术展示了 In_2Se_3 其铁电性的存在证据. 透射电子显微镜是用于观测铁电畴的重要表征方式, 目前利用透射电子显微镜在二维范德瓦耳斯铁电材料中直接观测到电畴实验的较少. 透射电子显微镜样品的制备比较麻烦, 并且样品在制备和观察过程中都容易非晶化, 因此限制了二维范德瓦耳斯铁电材料在这方面的研究. 范德瓦耳斯晶体 (vdW crystals) 不仅可本征地展现铁电性, 还能通过人工堆叠技术有效地实现鲁棒的铁电特征. 该特性源于堆叠过程中界面电子云失配效应, 这种空间电荷分布的不对称性可诱导出可翻转的面外电极化. 值得关注的是, 堆叠材料的选择具有显著多样性, 涵盖绝缘体 (如六方氮化硼 h-BN)、半导体 (过渡金属二硫化物 MoS_2/WS_2 及 ReS_2 等), 乃至半金属 (如石墨烯) 等体系. 这种设计策略突破了传统铁电体对晶格空间反演对称性的限制, 为二维范德瓦耳斯铁电材料家族提供了前所未有的拓展维度, 并由此衍生出“滑移电子学”这一新兴研究领域.

二维材料为我们研究尺寸效应提供了一个新的机会, 同时有利于实现各种基于二维铁电的电子器件应用. 目前已有许多综述对这一领域进行了详尽的回顾^[26,39-43], 本文抛砖引玉从铁电体的基本原理和发展过程出发探讨铁电材料及其器件的研究背景和发展历程, 在此基础上将着重介绍二维范德瓦耳斯铁电材料及其器件的近期研究进展, 并展望此类材料的应用潜力和未来的研究方向.

2 常见的铁电结构及其铁电特性

2.1 传统铁电材料的晶体结构及特性

根据 Neumann 原理, 晶体点群的对称性必定

会呈现在晶体的物理特性上. 经过严密推导出来的晶体宏观对称性有 32 种, 即 32 种点群, 其中有 21 种不具备对称中心. 不具有对称中心是压电效应存在的必要条件, 尽管 432(O) 点群也不具备对称中心, 但因为其过高的对称性使得具有该点群的晶体也不具备压电效应. 在具备压电效应的 20 种点群中^[44], 有 10 种点群具有特定的极化轴, 这些晶体的极化强度随温度改变而表现出电荷释放现象, 宏观上则展现为温度的改变使材料的两端出现电压或产生电流, 该物理现象称为热释电效应, 这类晶体被称为热释电体^[44]. 某些晶体沿极轴的极化还可以被外加电场改变方向, 这些晶体则被称为铁电晶体^[45]. 如图 1(a) 所示, 热释电体包含于压电体, 铁电体包含于热释电体, 显然存在铁电性的必要条件是晶体不存在对称中心.

原子构型是温度的函数, 因此自发极化也会随着温度变化而变化. 温度会影响铁电体的自发极化状态, 自发极化仅在一定的温度范围内存在, 超过某一温度自发极化状态就会消失, 此时发生铁电体向顺电体的转变, 对应的临界温度称为居里温度 (T_c)^[45]. 如图 1(b) 所示, 铁电相变一般发生在居里温度附近, 在居里温度附近一般可观测到介电常数异常变化的现象^[46]. 对于高于居里温度的附近温度范围, 铁电体的相对介电常数随温度的变化关系可由居里-外斯定律描述: $\epsilon_r(0) = \epsilon_r(\infty) + C/(T - T_0)$. 式中, C 指居里常数, T_0 指居里-外斯温度, $\epsilon_r(0)$, $\epsilon_r(\infty)$ 分别对应低频与高频时的相对介电常数. 对于一级相变的铁电体-顺电体相变, $T_0 < T_c$, 而为二级相变情况时, $T_0 = T_c$.

铁电体宏观上的自发极化除会受到温度的影响外, 其多个自发极化状态能被外电场切换是其另外一个本质特征. 铁电体宏观极化强度 P 随外电场 E 的变化一般呈现被称为电滞回线的形态. 作为铁电体的重要标志, P - E 电滞回线常常用来表征铁电性的强弱. 对于二维范德瓦耳斯铁电材料, 可利用石墨烯作为电极制备具有石墨烯-二维范德瓦耳斯铁电材料-石墨烯的垂直结构的样品, 然后经半导体参数分析仪测试样品的位移电流, 进而间接实现极薄二维范德瓦耳斯铁电材料的 P - E 曲线的测试^[47,48]. 如图 1(c) 所示, 交变电场在正负最大值之间循环时, 极化强度随电场发生相应变化的曲线被称为电滞回线. 电滞回线中, 外电场降为零时, 铁电体仍保留的极化强度被称为剩余极化强度 P_r ,

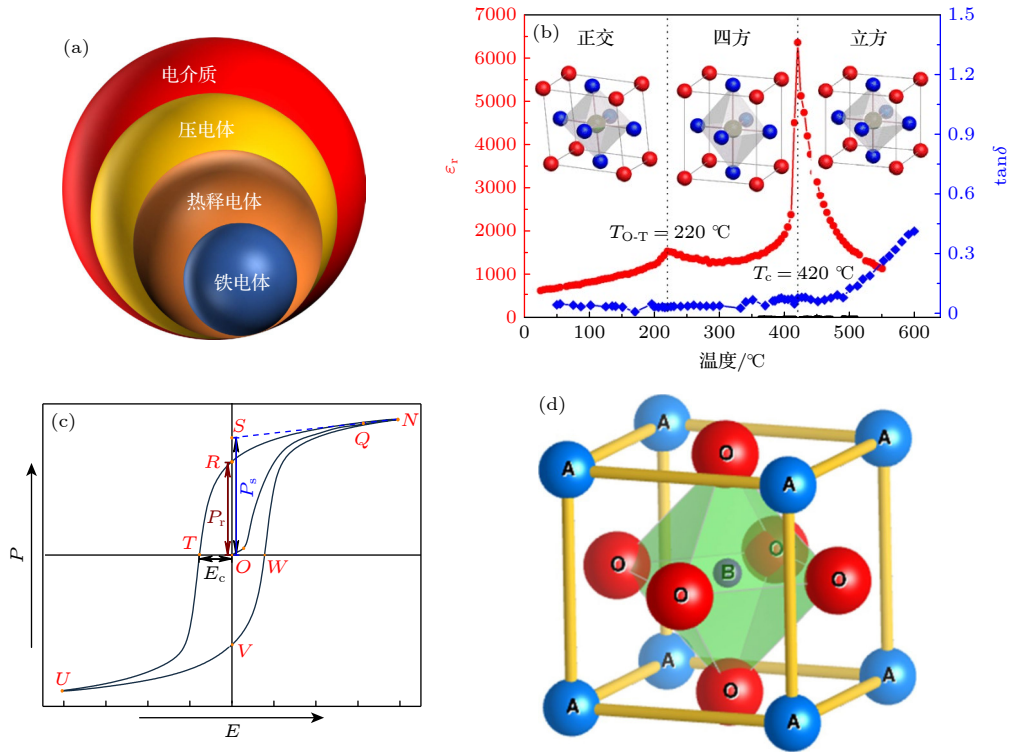


图 1 (a) 电介质、压电体、铁电体及热释电体之间的从属关系; (b) 铁电材料铌酸钾钠基无铅压电陶瓷在 1 kHz 频率下的介电温度谱 (内插图为不同相的结构示意图)^[46]; (c) 铁电体电滞回线 P - E 的示意图; (d) 钙钛矿结构的示意图

Fig. 1. (a) The subordination between dielectric, piezoelectric, ferroelectric and pyroelectric; (b) dielectric temperature spectra of potassium sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics under 1 kHz (schematic diagrams of different phases are shown in the inner illustration)^[46]; (c) schematic diagram of the ferroelectric hysteresis loop P - E ; (d) schematic diagram of perovskite structure.

如图 1(c) 中 R, V 点所示的极化强度; 铁电体在足够强电场下极化达到饱和时的极化强度称为饱和极化强度, 此时, 若电场继续增大, 极化强度将随电场呈线性增长 (表现为电滞回线拐点 Q 附近向上倾斜的直线 QN), 直至达到最大值 $P_{\max}$ (N 点所示极化大小). 上述线性增长可用公式 $P = \epsilon_0 \chi E + P_s$ 描述, 其中 P_s 为剩余极化强度, χ 为非线性电极化率, 故通过将 Q 点附近的线性部分外推至纵轴 (P 轴), 可得到截距 P_s , 即饱和极化强度大小 (S 点所示极化大小), 反映了铁电材料单畴状态下的本征极化强度; 使铁电体的极化强度降为零所需的反向电场强度称为矫顽场 E_c , 如图 1(c) 电滞回线中 T, W 点所示的电场.

除了上述利用 P - E 曲线来表征铁电材料的铁电性的强弱, 人们相继发展出了二次谐波 (SHG) 测试、透射电子显微镜和扫描探针显微镜等方式用于表征铁电材料的晶体结构和微观机电响应及畴结构等特征. 其中, 扫描探针显微镜 (SPM) 凭借其非破坏性、高空间分辨率及环境适应性强的特点, 其不仅适用于传统铁电材料, 同时也在二维范德瓦

耳斯铁电材料中应用广泛, 这一表征方法详细的介绍可参阅文献 [49–51]. 值得一提的是, SPM 尤其是其中的 AFM, PFM 和 SKPM 等在二维范德瓦耳斯铁电材料的微观形貌与功能特性表征中具有不可替代的优势, 该技术可在自然环境下直接对样品表面进行高精度扫描, 获取纳米级乃至亚纳米级的三维形貌数据. 通过集成多物理场探测模块, SPM 能够同步实现材料局域电学参数、机电响应特性以及电势分布的定量检测, 为建立材料微观结构与宏观性能之间的内在关联提供关键支撑.

铁电体分类方法很多, 包括可按极化轴个数分类, 按铁电体铁电性消失时是否存在非对称中心分类, 按铁电性产生的机制分类等. 按铁电产生机制分类, 传统的铁电体一般可分为位移型、杨-泰勒型和有序-无序型铁电体^[1,2]. 最早被发现铁电体是有序-无序型的罗息盐, 而最常见的铁电体当属位移型的 ABO_3 型的钙钛矿结构, 其中比较典型的材料包括 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , BiFeO_3 , KNbO_3 等. 具有钙钛矿结构的铁电体的晶胞结构如图 1(d) 所示, 其化学式一般为 ABO_3 型, 该型材料铁电性

与在氧八面体中的 B 位阳离子是否偏离中心位置有关. 容差因子 t 是衡量该结构晶胞稳定性的一个经验参数, 其表达式为^[52]

$$t = \frac{r_a + r_O}{\sqrt{2}(r_b + r_O)}, \quad (1)$$

式中, r_a , r_b 和 r_O 分别代表 A 位、B 位、O 离子的离子半径. 理想钙钛矿结构的 t 值等于 1, 而铁电体的 t 值一般大于 1.

2.2 典型二维范德瓦耳斯铁电材料的晶体结构及铁电性

二维材料铁电性的研究理论基础可以追溯到 1944 年, Onsager^[53] 给出了二维 Ising 模型的严格解和对二维体系相变的预测. 二维材料由于维度的降低往往具有更低的对称性, 而晶体结构的中心反演对称性破缺是铁电极化存在的必要条件, 因此从这一角度来看, 二维材料成为铁电性的载体似乎不存在结构上的问题. 近年来, 随着理论和实验研究的深入, 许多二维层状材料的铁电性存在的证据被不断报道出来. 二维范德瓦耳斯铁电材料同传统铁电材料一样, 铁电极化的产生依赖于晶体的空间反演对称性破缺引起的正负电荷中心分离, 但他们对称性打破的方式存在一定差异. 传统铁电材料主要依靠离子位移带来的晶格畸变实现对称性破缺, 极化主要依赖于离子实位移. 以钙钛矿结构材料为例, 当温度降至特定值时, 晶胞中心的正离子会偏离平衡位置, 形成有序排列的电偶极矩, 从而产生宏观铁电极化现象. 相较于在减到极薄时面临的结构重构、表面效应和量子限域效应等问题的传统铁电材料, 二维范德瓦耳斯材料层内以强共价键形成刚性晶格, 层间仅靠弱范德瓦耳斯力结合, 这种结构特征使得其在减薄时能保持层内晶格结构的完整性, 为极薄条件下的材料保持铁电性提供了结构基础. 在这样的能在极薄条件下保持结构完整性的基础上, 二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电极化贡献则一般涉及两种: 第一种类似于传统铁电材料依赖于离子实位移, 铁电极化主要源于此的本征铁电材料包括 CuInP_2S_6 , In_2Se_3 , SnTe , Td-MoTe_2 等; 第二种则与界面诱导的外层电子云畸变有关, 一般存在于具备可打破单层结构下的对称性的特定堆垛特征的双层或多层范德瓦耳斯铁电材料中, 其极化翻转一般可通过原子层间相对滑移实现, 需要说明的是, 这一电子云畸变机制带来的极化数值大小一

般显著低于离子实位移机制. 此外, 传统铁电材料的极化翻转通常遵循成核-生长机制, 并需跨越较高能量势垒. 而在二维范德瓦耳斯铁电体系中的极化翻转路径则可能涉及离子迁移^[54,55]、层内键解离和层间键重构^[56]、结构上经历位移型的中间态转变^[36]、低摩擦的原子层滑移^[57,58] 等新型机制. 其中, 一些如低摩擦的原子层滑移的极化翻转等机制具有多米诺骨牌效应般的连锁反应特征并表现出极低的能量势垒, 进而使得二维范德瓦耳斯铁电材料展现出相比于传统铁电材料更快的极化翻转速度、更低的极化翻转电场和更为良好的抗疲劳特性, 这为超快低功耗存储器件的发展提供了潜在的新型路径. 同时, 二维范德瓦耳斯铁电材料除了具有独特结构特征和极化机制, 还展现出如可调谐的四重势阱铁电特性^[59] 和面内外极化互锁^[36] 等传统铁电材料不具有的新颖特性, 使其在器件应用上展现出超越传统铁电材料的潜力. 例如, 相较于传统铁电材料通过调控不同取向电畴的比例来实现多种极化态, 二维范德瓦耳斯滑移铁电材料的极化特性可由原子层的堆叠方式决定. 因此, 通过精确控制多层界面的滑移行为, 即可实现多种可控的极化状态. 这一机制为开发多态存储、智能传感及类脑计算等前沿应用提供了全新的技术路径. 二维范德瓦耳斯铁电材料中半导体性或金属性可与铁电性兼容, 为开发铁电半导体场效应晶体管等新型器件提供了传统铁电材料所不能承担的结构单元. 这类器件不仅具备非易失数据存储功能, 还兼具神经拟态计算能力, 在存算一体和神经形态计算领域极具应用前景. 在上述针对二维范德瓦耳斯铁电材料区别于传统铁电材料极化起源、铁电性质和器件应用前景的总体概述下, 本节将进一步介绍几种典型的二维范德瓦耳斯铁电材料的结构及铁电特性.

2.2.1 CuInP_2S_6 材料

CuInP_2S_6 是最早实验上被证实在极低厚度下仍表现出良好的室温面外铁电极化的二维范德瓦耳斯铁电材料. 块体 CuInP_2S_6 材料展示出了 ~ 320 K 的居里温度, $\sim 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的室温宏观极化, $735 \mu\text{C}/\text{m}^2/\text{K}$ 的室温热释电系数, $-95 \text{ pm}/\text{V}$ 的室温压电常数 d_{33} , 约为 2.5 eV 的室温带隙, 具有优异的压电、铁电性能以及铁电光伏应用的潜力^[31,32,60-64]. 目前, 人们已成功将其用于制备铁电异质结、负电容场效应晶体管等器件, 奠定了该材

料在纳米尺度上面外铁电极化的应用基础. 块体 CuInP_2S_6 材料本身就是一种有序-无序型的铁电材料^[63], 这种材料的有序无序相变决定于离子或者离子团簇的排列顺序方式. 在顺电相中, 离子的排布处于无序的状态, 而当离子排布呈现有序化时, 材料则呈现出铁电性特征. 如图 2(a) 所示, CuInP_2S_6 的骨架是由在二维平面内延展的 S 原子构成的八面体堆栈而成, 其中 Cu 离子、In 离子及 P-P 基团按一定顺序嵌入在八面体空隙当中^[65,66]. CuInP_2S_6 可当作是一种两套亚晶格嵌套在一起的铁电系统, Cu 离子亚晶格的有序化和 In 离子亚晶格中心对称位置处的离子偏移是主导其对称性从 $C2/c$ 降低到 Cc 的原因, 这一有序-无序的铁电相变一般发生在 315 K 附近. Liu 等^[31] 首先报道了 4 nm 厚的极限尺度下, CuInP_2S_6 材料存在室温铁电性的证据. 如图 2(b), (c) 所示, 压电力显微镜的响应振幅和相位图证实了面外铁电自发极化的存在, 随电场依赖的响应振幅和相位图则说明了铁电极化随电场翻转的特性. 图 2(d), (e) 二次谐波 (SHG) 信号测试证实了即使在 10 nm 尺度下, 二维 CuInP_2S_6 材料随温度变化会发生对称性破缺相关的结构相变, 该结构相变发生在室温以上的温度. 此外, 如图 2(f) 所示, 利用翻转谱压电力显微镜 (switching spectroscopy piezoresponse force microscopy, SS-PFM) 构建的回字形铁电畴形态不仅可以被反复可控地擦写, 而且该形态还能维持数周时间, 证实了在这一尺寸厚度铁电极化仍具有非易失的特点. 这一研究成果的实现其实早有端倪, 1994 年人们就利用介电温度谱、差热分析等手段证实了块体 CuInP_2S_6 材料在 315 K 温度附近存在铁电-顺电的一级相变^[31,32,60-63]. 随后, 人们利用中子衍射等方式确定了铁电性产生的机制: 该块体材料中热激发的 Cu 离子沿着极化轴上两个离子占位间的迁移. 不过直到 2015 年, 在二维材料的研究热潮带动下, 人们才开始在纳米尺度探索 CuInP_2S_6 材料的室温铁电性. Belianinov 等^[60] 首先报道了 100 nm 厚度的层状 CuInP_2S_6 材料仍存在室温铁电性, 其实验证据包括使用 PFM 观测到铁电畴 (图 2(g)–(j))、明显的电滞回线、可被外场翻转的铁电极化等. 同时, 他们在实验中发现, 当这一材料尺寸被减薄到低于 50 nm 时, 其铁电性会因潜在的退极化场增大而消失. 进一步优化 CuInP_2S_6 材料中 Cu/In 原子比例, Susner 等^[67]

在 20 nm 厚的 $\text{Cu}_{0.77}\text{In}_{1.12}\text{P}_2\text{S}_6$ 材料中观察到室温有序-无序型铁电性. 近年来, 层状材料 CuInP_2S_6 因其铜离子的空间分布不稳定性产生的多种新颖物理现象引发了人们的广泛关注, 具体表现包括异常的极化翻转行^[55]、显著的负向压电效应^[65]和铁电性与离子导电性的耦合^[65,68]等. Brehm 等^[59] 理论研究发现, 铜离子在自由能分布中形成了独特的四重势能阱结构, 这一微观机制为解释宏观物理特性提供了重要依据. Guo 等^[69] 通过像差校正扫描透射电子显微镜实现了对 (100)-CIPS 面在电子束辐照下 Cu 离子的动态行为的原子级直接成像的精确追踪, 发了 Cu 离子可在 CIPS 的 InS_6 八面体骨架间迁移至晶格位、空位、间隙位及层间位等多重占位现象, 为理解其铁电性能的调控原理提供了直接实验证据支撑. Liang 等^[54] 依据极化决定的铁电光伏行为探索了与 Cu 离子迁移行为有关的 CIPS 的极化切换动力学, 阐明了其存在的层内切换、层间切换和层内-层间耦合的 3 种极化切换模式. 近期, Jiang 等^[70] 揭示了在无需异质结约束的 CIPS 晶体中存在可通过力学调控方法实现的高密度极性气泡畴, 并且这些极化拓扑畴具有良好的可操控性, 展示出该材料在存储器领域的应用潜力. 随着人们对该材料四重势能阱结构及铁电拓扑结构等新颖特性的深入探索, CIPS 材料在二维铁电体研究领域展现出重要的应用前景, 相关研究成果正持续推动该领域的研究进展.

2.2.2 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料

In_2Se_3 是一种具有 α , β , γ , δ 和 κ 等多种同质异构体的材料, 这些热力学相在结构上的区别主要源于其结构单元里原子层堆砌顺序不同, 但这几种热力学相可通过外部环境条件变化而相互转变. 其中, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 被证实是室温下最稳定的热力学相. 如图 3(a) 所示, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 作为一种层状材料, 其结构单元层是由共价键相连的 Se 和 In 原子层交替排列的 Se-In-Se-In-Se 原子层构成, 层间作用仍为范德瓦耳斯力. 近些年来, 作为一种容易发生相变的半导体, 层状 In_2Se_3 的应用研究主要集中在相变存储器和光电子器件等方面. 其实, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 材料还是一种位移型的铁电材料, 这种材料在发生铁电相变时, 会有离子平衡位置偏移的现象发生. 尽管早在 1990 年 Abrahams^[71] 就通过结构分析提及了 In_2Se_3 这类材料的铁电性, 但直到近期人们

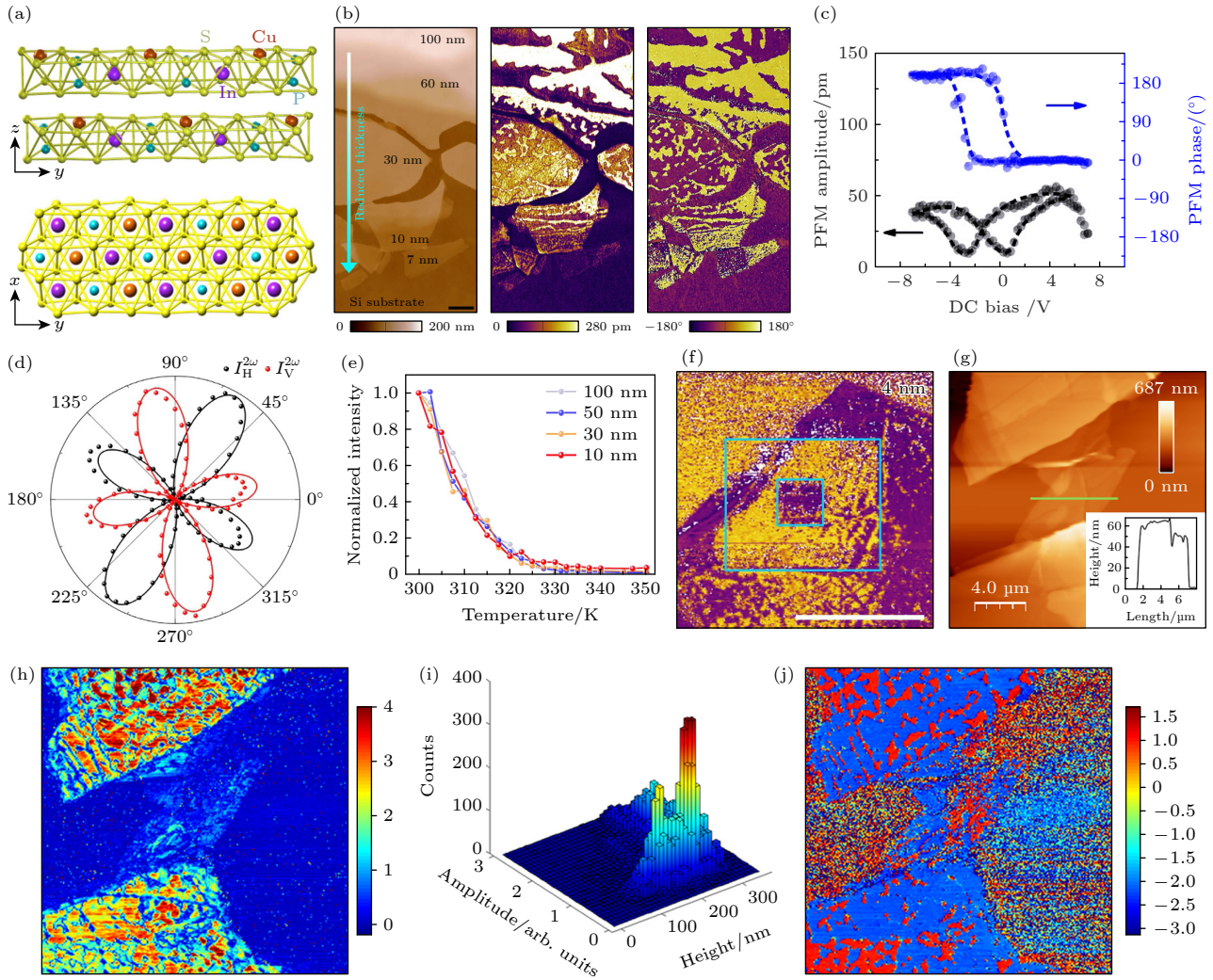


图 2 (a) CuInP_2S_6 的原子结构示意图; (b) CuInP_2S_6 表面形貌 (左)、PFM 面外振幅分布 (中) 和 PFM 面外相位分布 (右); (c) 4 nm 厚的 CuInP_2S_6 薄片在不同直流电场下的 PFM 压电响应振幅和相位; (d) 100 nm 厚的 CuInP_2S_6 薄片的二次谐波信号强度随激发光偏振方向的依赖关系; (e) 不同厚度的 CuInP_2S_6 薄片的二次谐波信号随温度的依赖关系; (f) 4 nm 厚的 CuInP_2S_6 薄片被写入回形畴后测试得到的 PFM 相位分布^[31]; (g) CuInP_2S_6 的表面形貌; (h) CuInP_2S_6 的薄片的 PFM 面外振幅分布; (i) 随 CuInP_2S_6 薄片厚度变化的面外振幅的直方图; (j) CuInP_2S_6 薄片的 PFM 面外振幅分布^[60]

Fig. 2. (a) Atomic structure diagram of CuInP_2S_6 ; (b) surface morphology (left), piezoelectric response amplitude (middle) and piezoelectric response phase (right) of CuInP_2S_6 tested by PFM; (c) amplitude and phase of PFM piezoelectric response of CuInP_2S_6 flake of 4 nm in thickness under different DC fields; (d) the dependence of the second harmonic signal intensity on the polarization direction of the excited light in the CuInP_2S_6 flake of 100 nm thickness; (e) the temperature dependence of the second harmonic signal of CuInP_2S_6 flake with different thickness; (f) the obtained PFM phase diagram after CuInP_2S_6 flake of 4 nm in thickness are written back into the domain^[31]; (g) surface morphology of CuInP_2S_6 ; (h) piezoelectric response amplitudes at different positions of CuInP_2S_6 flake; (i) histogram of piezoelectric response as a function of the thickness of CuInP_2S_6 flake; (j) piezoelectric response phase at different positions of CuInP_2S_6 flake^[60].

才从理论计算和实验上对其进行了较为深入的研究, 进而使该材料获得了极大的关注. 2017 年, Ding 等^[72] 理论计算并预测了二维 In_2Se_3 材料的铁电性, 很好地推动了对该材料铁电性的研究发展. 他们利用第一性原理计算系统分析了 In_2Se_3 可能存在的晶体结构, 如图 3(a) 所示, 发现该材料存在两种能量最低且简并的结构相, 即 Se-In-Se-

In-Se 五个原子按照 ABBCA 顺序堆叠的 FE-ZB' 畸变闪锌矿结构和按照 ABBAC 顺序堆叠的 FE-WZ' 畸变纤锌矿结构. 显然, 这种单元层里的原子排布结构打破了中心反演对称性, 为铁电极化的产生奠定了基础. 对于一种铁电材料来说, 极化能够随外电场翻转是一个必要条件. 上述两种不同结构的简并 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 具有不同的电极化状态, 若它们之

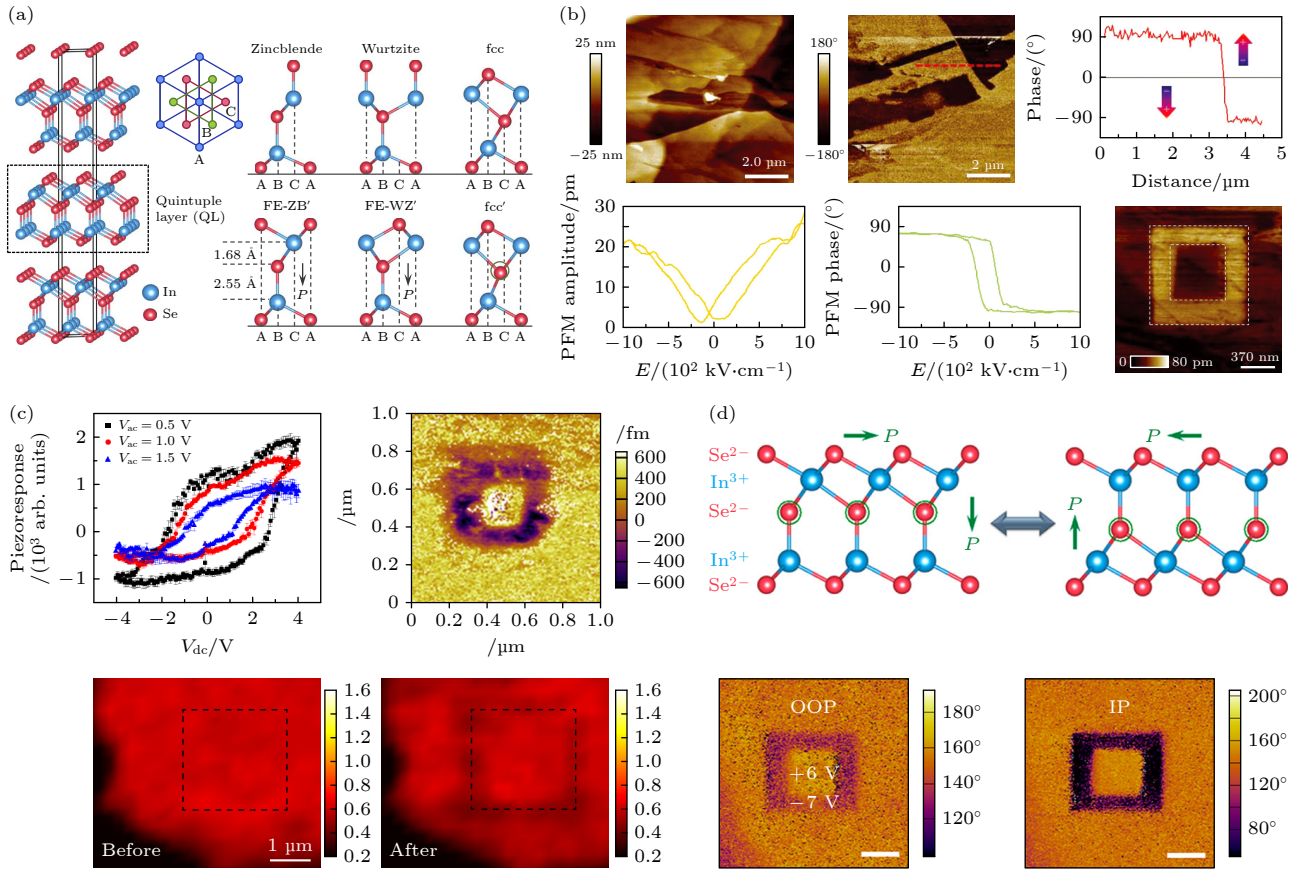


图 3 (a) In_2Se_3 的原子结构示意图^[72]; (b) In_2Se_3 的表面形貌 (左上)、PFM 面外相位分布 (中上)、中上图中沿红色线处不同畴的 PFM 相位 (右上)、PFM 振幅随电场的变化 (左下)、PFM 面外相位随电场的变化 (中下) 和畴工程的 PFM 振幅信号面扫图片 (右下)^[37]; (c) In_2Se_3 的 PFM 面外振幅和相位分布及写畴前后的 SHG 信号平面扫描结果^[73]; (d) In_2Se_3 的 PFM 面外和面内相位分布^[36]

Fig. 3. (a) The diagrams of atomic structure of In_2Se_3 ^[72]; (b) Surface morphology (upper left), PFM phase mapping image (upper middle), PFM phase of different domains along the red line in the upper middle image (upper right), PFM amplitude hysteresis loop (lower left), PFM phase hysteresis loop (lower middle) and PFM amplitude mapping image of domain engineering (lower right) of In_2Se_3 tested by PFM^[37]; (c) PFM piezoelectric response amplitude and phase of In_2Se_3 , and the mapping of SHG signal before and after domain writing^[73]; (d) the out-of-plane and in-plane piezoelectric response phase of In_2Se_3 ^[36].

间能够进行相互转换就将满足了这一基本条件. Ding 等^[72] 进一步提出了“三步联合极化翻转过程”, 即两种结构的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 可在外场下通过转换成能量更高的亚稳态 β 相结构作为过渡态而实现相互转换, 这一机制与单元层中的 Se 原子偏离体对称中心的位移密切相关. 他们理论计算的极化翻转势垒仅为 0.066 eV/unit cell, 接近传统钛酸铅的极化翻转势垒, 进一步证明了这一极化翻转机制是可能的. 此外, 他们还构造出以多层石墨烯为上下电极的三明治夹层结构, 进一步地研究分析超薄 In_2Se_3 的退极化效应. 理论计算结果表明, 在短路连接的三明治结构中 In_2Se_3 仍更倾向于处于铁电相, 暗示了该材料是一种可在单层极限尺度上存在铁电极化的现实体系. 值得注意的是, 由于

$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 层状晶体结构的本征自发极化的特点, 其极化分量面内和面外极化还具有耦合自锁定的特征. 在实验上关于 In_2Se_3 的铁电性的研究工作也层出不穷, 其特征尺寸从多层的 20 nm 到几乎单层的 ~ 1 nm 不等, 这些工作的材料制备手段包括使用机械剥离法、分子束外延 (MBE) 等制备方法^[35,36,38]. 如图 3(b) 所示, 利用压电力显微镜对 In_2Se_3 材料进行测试, 研究者们得到了对比度明显的 PFM 响应相位和振幅图, 证实这些极薄的材料存在着畴结构和压电响应. 如图 3(c) 所示, 结合对 PFM 局部构造的电畴的二次谐波信号 (SHG) 扫描测试, Xiao 等^[73] 证实了在 In_2Se_3 构建的局域电畴具有非中心对称结构特点, 并且该材料的铁电极化能被电场翻转. 如图 3(d) 所示, Wan 等^[37] 利用 PFM

对 In_2Se_3 施加垂直电场实现面外铁电畴的翻转, 然后他们发现与面外电畴对应的面内电畴也会随着外电场做出相应的翻转行为, 从而实验验证了 In_2Se_3 中面内和面外极化的锁定耦合机制. 他们进一步比较了 In_2Se_3 和 CuInP_2S_6 各自的矫顽场, 分别为 200 kV/cm 和 700 kV/cm, 暗示 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 在实现低压低功耗的铁电器件方面极具应用前景. 值得说明的是, Wan 等^[74] 测试得到 In_2Se_3 的极化电荷仅为 $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 其铁电性远不如 CuInP_2S_6 材料 ($\sim 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 但 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 具有更小的禁带宽度 $\sim 1.3 \text{ eV}$ 而显示更好的半导体性质. 近期, Gruverman 等^[75] 采用层析压电力显微镜从极性表面依次剥离薄层探索了 vdW 铁电体 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的三维极化构型, 他们发现在非极性表面也能观察到沿极化方向堆叠的反平行的电畴层, 这表明头对头 (H-H) 和尾对尾 (T-T) 畴界在 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 中普遍存在, 同时电场写畴实验表明电畴在沿垂直于极轴方向扩展速度远快于平行于极轴方向生长速度, 这与 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的半导体性质带来的有效场屏蔽有关. Wu 等^[56] 探索了 2H 和 3R 堆叠 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 中堆叠构型依赖的铁电畴壁行为, 他们发现高电场会诱导 In_2Se_3 发生铁电-顺电相变, 其中 3R 堆叠 In_2Se_3 通过层内原子滑移实现相变, 而 2H 堆叠 In_2Se_3 则需经历包含层内键断裂和层间键重构的复杂过程. 在基于 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的铁电半导体-金属结器件中, 3R 堆叠 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 中面外铁电畴壁的面内移动会产生较大的迟滞窗口, 而 2H 堆叠 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 器件更倾

向于面内畴壁和面外畴壁运动, 从而产生较小的迟滞窗口, 这些发现揭示了堆叠构型对二维铁电性的重要调控作用. 除了上述对 In_2Se_3 的畴结构及其动力学行为有了深入认识外, 有研究者还在 In_2Se_3 规模化制备方面也取得了进展. Jiang 等^[76] 在 SiO_2 衬底上通过脉冲激光沉积与化学气相沉积相结合的原位输运生长方法, 成功制备出厘米级纤锌矿型 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 该薄膜被证实是一种窄带隙铁电半导体, 其居里温度超过 620 K, 带隙可在 0.8—1.6 eV 范围内通过带电畴壁进行调控, 具备应用于神经形态计算铁电突触中的潜力.

2.2.3 SnTe, MoTe_2 , WTe_2 等其他材料

大量的理论计算工作和实验证据表明 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 和 CuInP_2S_6 是本征的具有室温面外铁电极化的二维范德瓦耳斯铁电材料, 这两种材料为研究二维原子层尺度下铁电性提供了良好材料平台, 因此受到了广泛的关注. 除了针对上述两种材料外, 人们也在其他二维材料中找到了铁电性存在的证据. 结合产生铁电极化的结构要求, 具有非对称中心特征的层状材料成为了人们研究的重点, 这些材料包括 GaSe, SnS, SnTe 和 Bi 等, 这些典型的二维铁电材料的矫顽场和剩余极化强度等铁电性质如表 1 所示. 图 4(a) 中 XTe ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 及磷烯等材料具有类铰链结构^[77–80], 该结构显然在面内打破了中心对称性, 因此具有面内极化存在的结构基础. Chang 等^[34] 利用超高真空扫描隧道显微镜在液氮温度对仅有一个晶胞厚 (0.63 nm) 的 SnTe 薄

表 1 典型的二维范德瓦耳斯铁电材料的铁、压电性能

Table 1. Typical ferroelectric and piezoelectric properties of two-dimensional van der Waals ferroelectric materials.

材料	居里温度 T_c/K	矫顽场 $E_c/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	剩余极化强度 $P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	压电常数/ $(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$	参考文献
CuInP_2S_6	~ 320	25—30	~ 4	$d_{33} = -95$	[31,32,60–63]
$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	473	1000—4000	0.4	$d_{33} = 1.17$	[74,81]
SnTe	270	—	—	—	[34]
MoTe_2	> 300	—	—	—	[82]
WTe_2	350	—	0.051	—	[83]
$\beta\text{-InSe}$	> 300	1500	0.375	—	[84,85]
GaSe	> 350	—	0.0619	$d_{11} = 2.3$	[86,87]
SnS	> 300	—	0.018—0.048	$d_{33} = 2.2$	[88,89]
3R- MoS_2	> 650	1000—1900	~ 0.02	$d_{33} = 2.09$	[90,91]
Twisted BN	620	3000	0.68	$d_{33} = 0.5$	[92]
Sc_2CO_2	300—600	2500	1.6	—	[93,94]
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	508	~ 8000	—	4.4	[95,96]
NbOI_2	~ 462.42	~ 8.5	1.43	0.6	[97]

膜进行测试发现其存在条纹状铁电畴结构, 如图 4(b) 所示, 验证了其面内极化的存在. 如此薄的材料的居里温度 T_c 可达 270 K, 并且远高于块体材料 T_c 温度 98 K. 同时, 2—4 个晶胞厚的 SnTe 也显示出了非常稳定的面内铁电极化. 尺寸急剧降低到一两个原子层厚时, 明显的量子限域效应导致自由载流

子浓度极大地降低, 减小对电偶极子的屏蔽作用, 从而使得铁电性增强. 值得一提的是, 像 SnTe 这样的 VI 族-Te 层状化合物, 无论是奇数层还是偶数层都是存在面内铁电极化的, 而 VI 族-S 化合物则只能在奇数层时才具有上述特征 [98–100]. 如图 4(c) 所示, 过渡金属硫族化合物中的扭曲 1T 结构和三

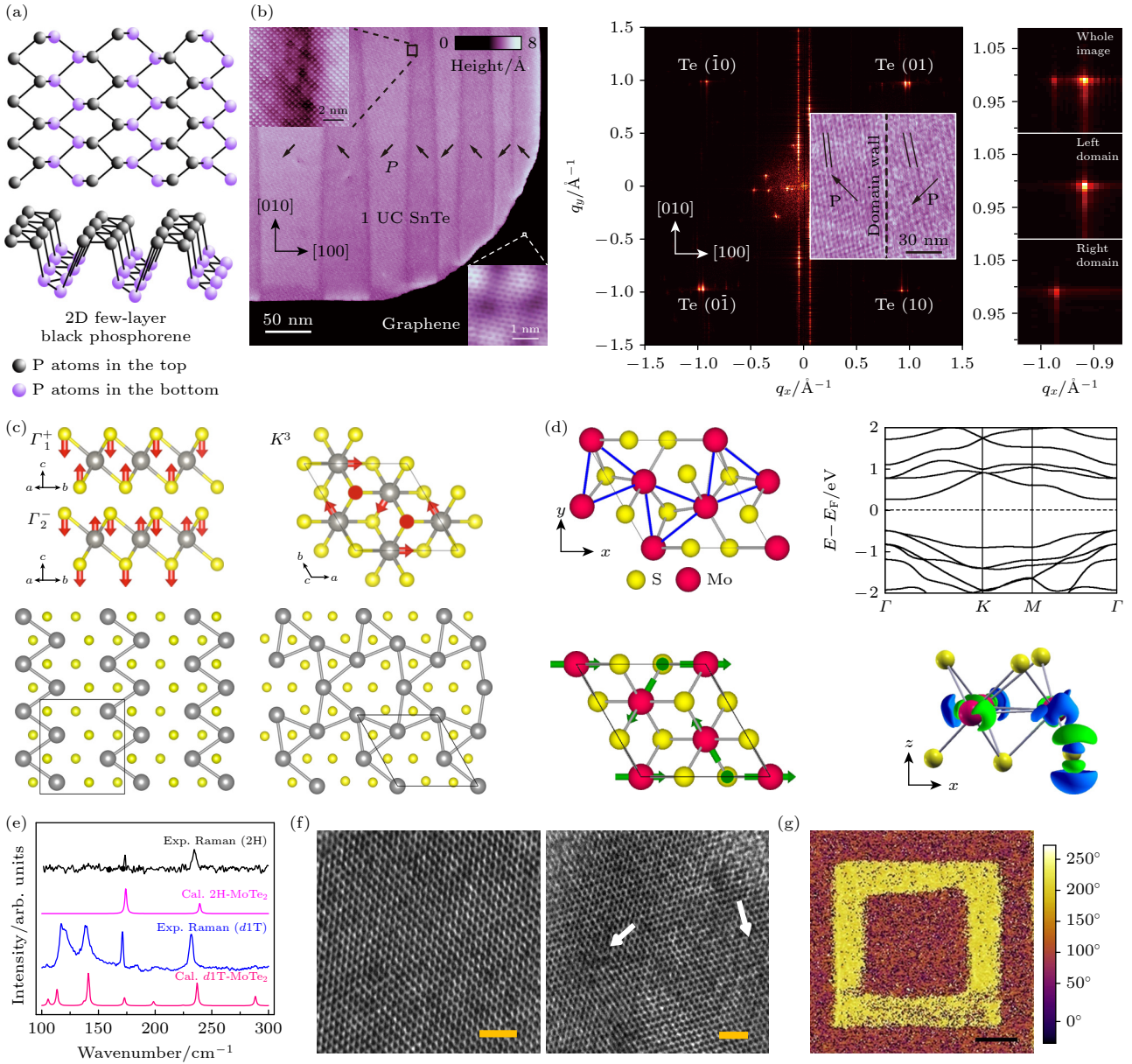


图 4 (a) 磷烯等材料具有类铰链状的原子结构示意图 [80]; (b) 一个晶胞厚度的 SnTe 的自发畴结构形貌的 STM 图及畴壁附近处的 Fourier 变换 [34]; (c) 过渡金属硫族化合物的扭曲 1T 结构示意图 [102]; (d) 过渡金属硫族化合物的三聚体结构示意图 [101]; (e) 2H-MoTe₂ 和 d1T-MoTe₂ 薄片的拉曼图谱; (f) 2H-MoTe₂ (左) 和 d1T-MoTe₂ (右) 的高分辨透射电子显微镜图; (g) 构建回字形畴的 d1T-MoTe₂ 薄片的 PFM 相位分布 [82]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of atomic structure of materials with hinge-like shape such as phosphorene [80]; (b) STM diagram of the spontaneous domain structure of SnTe with cell thickness and Fourier transform near the domain wall [34]; (c) schematic diagram of twisted 1T structure of transition metal chalcogenides [102]; (d) schematic diagram of trimerized structure of transition metal chalcogenides [101]; (e) Raman spectra of 2H-MoTe₂ and d1T-MoTe₂ flakes; (f) high-resolution TEM images of 2H-MoTe₂ (left) and d1T-MoTe₂ (right); (g) piezoelectric response phase of the domain with “loop” shape constructed on the d1T-MoTe₂ flake [82].

聚体结构同样打破了中心对称结构^[101,102], 为铁电极化的产生提供了可能. Yuan 等^[82] 利用 PFM、拉曼及高分辨电子显微镜 (HRTEM) 等多个材料表征手段对比研究了 $d1T\text{-MoTe}_2$ 和 $2H\text{-MoTe}_2$ 的结构及电学特性, 如图 4(d) 所示, 发现单层的 $d1T\text{-MoTe}_2$ 存在一些 Te 空位, 属于非中心对称的结构, 并且该材料具有稳定的电滞回线特性和可翻转的铁电极化. 近期, 层状铋氧硫化物 (如 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ^[95]) 和铋氧卤化物 (如 NbOI_2 ^[97]) 也被实验证实是具有铁电性的二维范德瓦耳斯材料, 它们存在细微的晶格畸变而打破反演对称性, 其中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 等材料因具有较窄的禁带宽度和高电子迁移率, 被许多研究者作为铁电半导体应用在器件研究上, 在光电探测和神经形态计算显示出良好的应用前景^[103–105].

传统铁电材料多为氧化物绝缘体, 金属铁电体 WTe_2 的发现为二维铁电提供了新的研究视角. Cobden 等^[33] 在二维外尔半金属材料 WTe_2 中发

现了铁电性的存在证据, 验证了菲利普·安德森于 1965 年提出的“铁电金属”理论^[106], 这一突破性发现颠覆了传统物理学中金属性与铁电性相互排斥的固有认知. 如图 5(a), Fei 等^[33] 构建了上下 h-BN 包裹的双层或三层的 WTe_2 器件, 该器件可展现出两种稳定的电导, 这种双稳态被认为与 WTe_2 铁电极化有关. 一系列随温度的电学性能测试表明, 该材料的铁电临界温度可能在 350 K. 该材料的铁电极化被认为来源于电子云对离子核的相对位移, 而不是晶格畸变的机制. 值得一提的是, 二维范德瓦耳斯材料的层状结构特点天然地可实现层间滑移行为, 人们首先在理论上证实这一滑移行为可用于二维材料中铁电性的实现. 例如, Liu 等^[82] 基于第一性原理研究发现了双层的 $1T'\text{-WTe}_2$ 的铁电性质, 其铁电极化源于未补偿的面外层间电荷转移, 并且面内的滑移可以实现该铁电极化的翻转. 不同于上述具有非对称中心的二维材料的铁电性探寻,

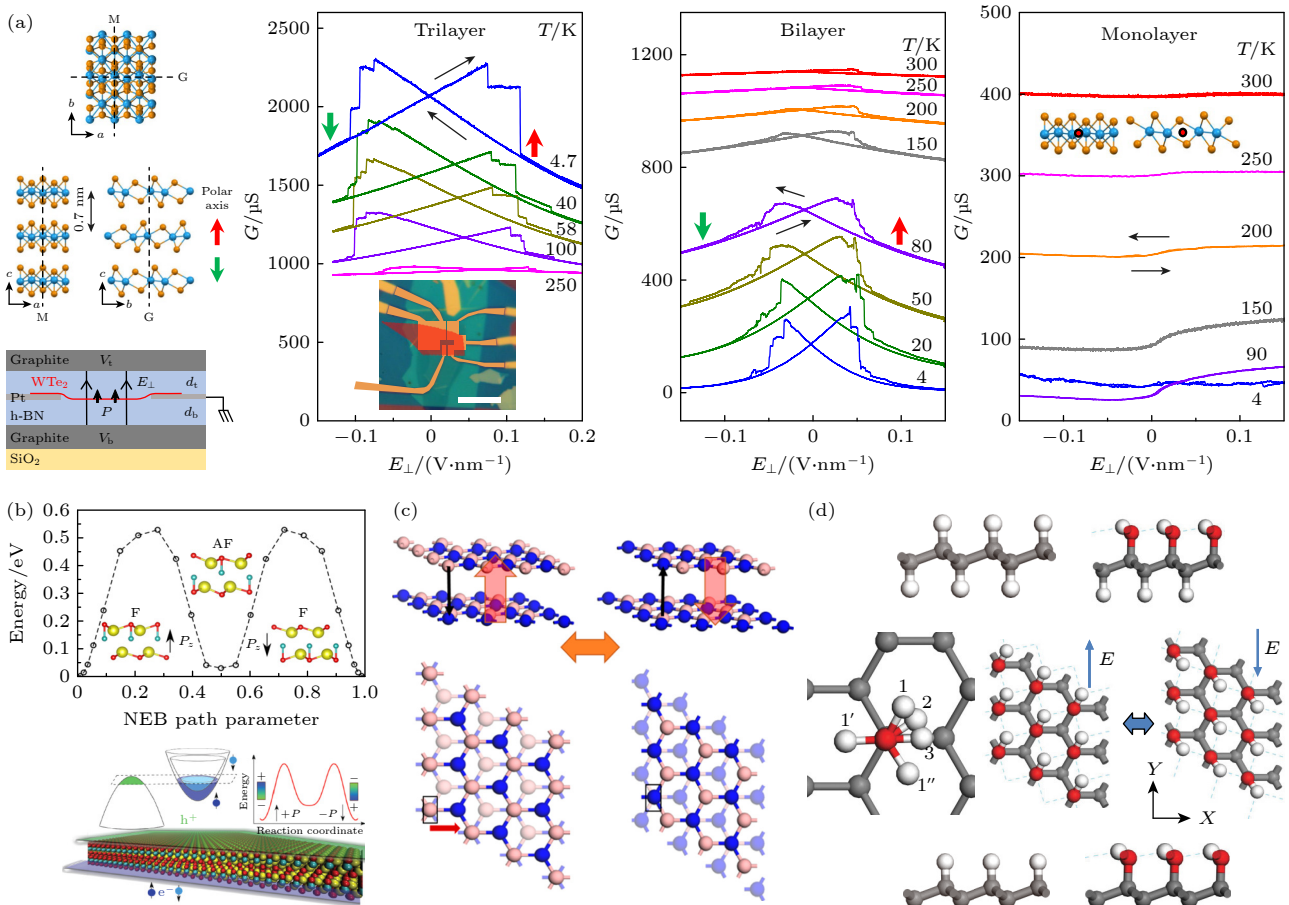


图 5 (a) WTe_2 的原子结构示意图及双层 WTe_2 器件的电输运特性^[33]; (b) 单层 MXenes 的结构示意图和极化翻转过程中的微动弹性带计算分析^[107]; (c) 双层二维材料的层间滑移示意图^[108]; (d) 羟基化的石墨烯结构示意图^[109,110]

Fig. 5. (a) Atomic structure diagram of WTe_2 and electric transport characteristics of two-layer WTe_2 devices^[33]; (b) schematic diagram of single-layer MXenes and computational analysis of fretting elastic bands in the polarization inversion process^[107]; (c) schematic diagram of interlayer slip of two-dimensional bilayer materials^[108]; (d) schematic diagram of hydroxylated graphene^[109,110].

一些研究团队也报道了实现非铁电的二维材料铁电化的作用机制. Chandrasekaran 等^[107]在2017年预测了单层的 MXenes (Sc_2CO_2) 具有面外铁电极化, 通过一个亚稳态的反铁电相过渡即可实现铁电极化状态的转换 (图 5(b)). Li 和 Wu 等^[108]从第一性原理上预测了 BN, GaSe 等范德瓦耳斯双层结构可由层间滑移产生铁电极化 (图 5(c)). Wu 等^[109,110]理论计算报道了石墨烯、锗烯等二维材料可通过表面修饰被铁电化, 其中羟基化的石墨烯的面内极化强度可达 $67.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 5(d)). 此外, 通过对二维材料晶体进行人工堆叠也可以实现鲁棒的面外铁电性^[111–113], 这一发现极大地扩展了二维铁电体家族, 并催生了“滑移电子学”这一新概念. 滑移铁电体材料通过层间横向滑移即可完成非易失性的极化反转, 其独特的界面无悬挂键结构、低极化翻转势垒以及优异的抗疲劳性能, 为下一代低功耗电子器件的研发开辟了全新路径. 关于滑移铁电体材料的最新研究进展, 将在后续章节进行系统阐述.

2.3 二维材料铁电性的调控

对于一个铁电材料来说, 其铁电极化越大, 对外展现的压电、热释电及铁电光伏的效应也会越明显. 一般而言, 铁电体的自发极化越大, 也就越可能具有更好的铁电稳定性, 同时其受外界电场进行极化反转时所需克服的能垒也越大. 单位晶胞畸变程度越大, 即晶体结构的非对称性越明显, 能够产生的自发极化也越大. 首先, 原子构型显然是影响对称性的最重要的因素. Zhang 等^[79]通过第一性原理计算表明 GeTe 和 SnTe 的铁电性正是源于其波纹状的原子构型, 而 Ge 和 Sn 原子与 Te 原子间相对位移的差异也进一步证实了较大的原子相对位移有利于形成较大的自发极化. 掺杂和元素替换是一种最常见改变原子构型的材料调控方式, 这同样适用于二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电性调节. 例如, Huang 等^[114]通过第一性原理计算发现将 Li 离子等引入到 GrBr_3 中时会引起反常的非对称 Jahn-Teller 畸变, 从而产生出面内铁电极化. Zhou 等^[35]理论计算预测将卤素原子插层到双层二维材料中即可得到面外的铁电极化. 元素掺杂与改变成分比例也是调控 CIPS 材料电性的重要实验手段^[67], 例如在 CIPS 材料中对 Cu 位进行 Ag 替代^[115]、对 S 位进行 Se 元素替代^[116], 对 In 位进行 Cr 取代^[117], 但这些元素掺杂的方式可引起 CIPS 材料向偶极

玻璃相转变, 使得材料的 T_c 降低和铁电极化减弱^[118]. 如图 6(a), 通过 Cu/In 比例调节, 可以在保持整体晶体形态的同时使极性 CuInP_2S_6 相和非极性 $\text{In}_4/3\text{P}_2\text{S}_6$ 相在范德瓦耳斯结构层内发生化学分离, 材料的 T_c 因这一独特的旋节分解现象而提高, 进而使得 20 nm 厚的 CuInP_2S_6 中实现了增强的铁电性^[67]. 近期, Layegh 和 Bennett 等^[119]采用第一性原理密度泛函理论 (DFT), 研究在 In 和 P 位点进行等元素替代引起的离子半径失配、电负性差异等作用对 CIPS 铁电性的影响. 研究表明, 在 CIPS 中进行 As 掺杂时, CIPS 极化可保持稳定, 带隙减小且无显著结构破坏. 而在 Sb 或 Bi 替代 In 时以及用 Sb 替代 P 时, CIPS 极化值会有下降, 这与早期研究工作者对 CIPS 进行元素掺杂的实验研究结果一致^[67,115–117]. 一些材料只能在奇数层甚至单层时才能打破空间反演对称性, 从而呈现铁电性, 如磷烯、四价硫族化合物等^[80–100]. 对二维材料施加应力也是一种打破中心反演对称性实现铁电极化的方法. 例如, Zhang 等^[79]利用第一性原理计算发现, 当对二维 PbTe 施加平面拉伸应力时, Pb 和 Te 原子可在平面内发生相对位移, 打破原来的中心对称反演结构从而产生自发极化. 如图 6(b) 所示, 随着平面拉伸应力越大, PbTe 的原子构型畸变程度越大, 相应的自发极化也越来越大. 另外, 由于二维材料原子级厚度的结构特点, 表面离子吸附修饰同样具有调控二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电极化的作用. Wu 等^[109,110]利用第一性原理计算研究报道了采用表面修饰可实现石墨烯、锗烯等二维材料的铁电化, 其中羟基化的石墨烯的面内极化强度可达 $67.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 此外, 通过光场、力场等外场也可实现铁电材料的性质调控, 例如, Yang 和 Meng^[120]近期研究发现在六方氮化硼 (*h*-BN) 双层结构中, 通过激光照射可在 0.5 ps 内实现垂直铁电极化的完全反转, 该铁电极化反转源于激光诱导的层间滑动, 该过程由多重声子的选择性激发所触发. Zhang 等^[121]发现激光脉冲能显著改变 CIPS 中 Cu 离子的跃迁势垒, 进而可在光掺杂效应的促进下对离子输运增强, 由此他们通过飞秒级超短激光脉冲在铁电材料 CuInP_2S_6 中实现数百飞秒量级的超快可逆极化翻转. Zhang 等^[122]报道了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 中局域极化受光诱导实现极性切换的现象, 如图 6(c) 所示, 这种由光照诱导的局域铁电极化在实现多级光电流态和可重构特

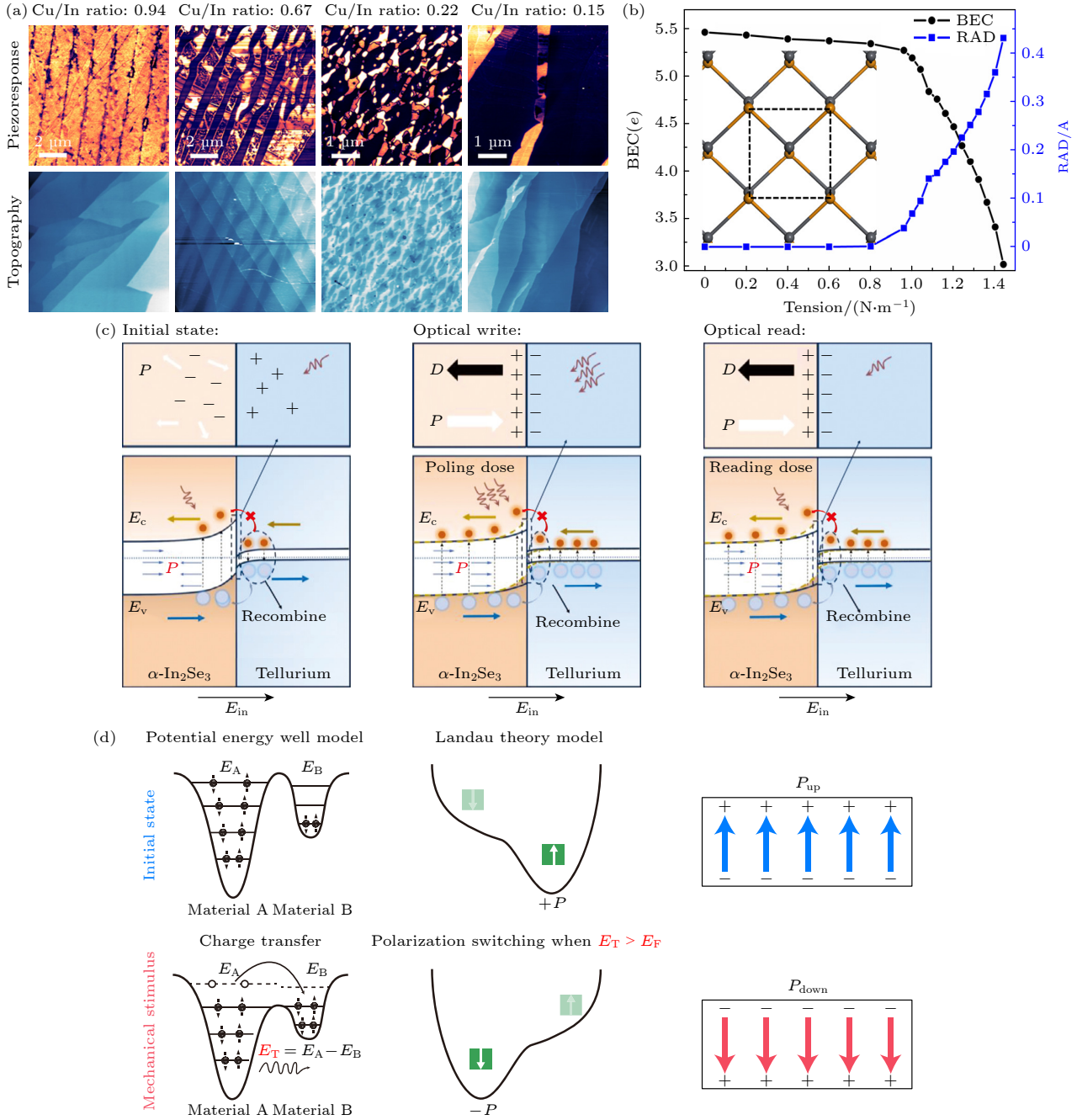


图 6 (a) $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1+x/3}\text{P}_2\text{S}_6$ 材料的压电响应 (上) 和形貌 (下) 周期性调制^[67]; (b) 沿 [010] 方向拉伸时 PbTe 的 Born 有效电荷 (BEC, 黑线) 和相对原子位移 (RAD, 蓝线) 变化曲线, 插图展示了 $P4/nmm$ 空间群中二维波纹状 PbTe 晶体结构^[79]; (c) 零偏压条件下“强光写入-弱光读取”机制: 能带排列及光生载流子传输过程 (右图为暗态, 中图为强光写入态, 左图为弱光读取态)^[122]; (d) 摩擦电势阱模型 (左图) 与铁电极化朗道双势阱模型 (中图), 当两种材料在机械运动下发生接触起电时, 电荷转移释放能量 E_T , 当 E_T 远高于朗道势垒 E_F 时, 铁电极化从 P_{up} 态切换至 P_{down} 态, 通过改变摩擦电单元连接方式, 可实现双向开关^[123].

Fig. 6. (a) Periodic modulation of piezoresponse (upper panels) and topography (lower panels) in $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1+x/3}\text{P}_2\text{S}_6$ compounds^[67]; (b) the Born effective charge (BEC, black line) and relative atomic displacement (RAD, blue line) of PbTe along the [010] direction as a function of tension, the inset figure indicates the rippled crystal structures 2D PbTe in the $P4/nmm$ space group^[79]; (c) mechanism of “strong-light write and low-light read” under zero bias voltage, band alignment and the photogenerated carrier transport process under dark condition (right panels) and in illumination condition under zero bias for strong light write operation (middle panels) and mild light read operation (left panels)^[122]; (d) potential energy well model for triboelectric effect (right panel) and Landau double-well energy landscape for ferroelectric polarization (middle panel), when two materials undergo contact electrification upon applying mechanical motion, charge transfer occurs, emitting energy E_T , with the energy E_T much higher than the Landau energy barrier E_F , ferroelectric polarization switches from P_{up} to P_{down} , note that by changing the connection of the triboelectric unit, bidirectional switching can be achieved^[123].

性的光电探测器上极具潜力. α - In_2Se_3 的铁电极化除了可被光场调制, 也可受力场调制. Wang 等^[123]利用创纪录的低机械摩擦力 (约 10 kPa) 甚至通过触觉触摸, 成功实现了 α - In_2Se_3 铁电极化的翻转 (图 6(d)).

在常见铁电体中, 长程库仑力倾向于使电偶极子有序排列, 形成铁电相, 而短程排斥力倾向于使电偶极子无序, 形成没有极化的立方相^[124]. 因此, 铁电性是基于长程库仑力和短程排斥力平衡产生的, 对于多组元的铁电材料, 半径和价态存在差异的离子无序占位容易产生局域的无规场, 其将妨碍铁电有序相的形成, 从而降低极化. 在多组元的二维范德瓦耳斯铁电材料制备过程中, 通过高温退火等方式进一步提升其离子排布的有序性, 改善离子排布有序区域和无序区域的分布及比例, 有望进一步增强其铁电极化强度. 其次, 铁电材料若处于在多晶型相变或者准同型相变时, 一般会对外界显示出较大的宏观极化, 这是由于多相结构中材料允许的自发极化方向增多, 从而使得铁电极化更容易沿某一方向累积, 从而形成强的宏观极化电场^[125]. 当前, 有部分研究者在传统铁电材料引入了纳米层次不均匀的结构构建了更容易的极化偏转的途径, 这让铁电极化翻转变得更加容易, 实现沿某一方向积累宏观极化场的增强^[126,127]. 然而上述调控方式还未在二维范德瓦耳斯铁电材料中被报道.

3 二维范德瓦耳斯材料中的滑移铁电

二维范德瓦耳斯铁电材料的研究最初聚焦于离子位移、有序-无序转变和极性分子体系, 其物理机制仍属于传统铁电理论框架. 2017 年, Li 和 Wu^[108]首次提出层间平移诱导的垂直铁电性可存在于 h-BN, MoS_2 等双层材料中. 次年, Fei 等^[33]实验证实 WTe_2 的垂直铁电性, Yang 等^[128]进一步揭示其滑移铁电本质. 2020 年, Yusuda 等^[111]在小角度扭转 h-BN 中观测到类似现象, 随后过渡金属硫化物 (TMDs) 异质结和 3R- MoS_2 等体系相继发现滑移铁电性. 由上述实验和理论工作总结可知, 滑移铁电性主要可由以下两种范德瓦耳斯堆叠机制诱导产生: 1) 生长出的范德瓦耳斯晶体层间存在非对称的极性电偶极子, 从而对外展现出净极化, 并且上下两层可通过层间相对滑动实现极化切换; 2) 人工堆叠范德瓦耳斯双层/多层结构中晶格

失配或小角度扭转诱导层间耦合极化. 该极化是由层间非对称堆叠导致的电荷转移导致, 而源于层内原子间的相对位移的极化贡献极小或可以忽略不计. 这种引起极化的电荷转移源于上下原子分布不对称引起的局部电子云转移变化, 而正是电子云的不对称分布打破了该体系的空间反演对称性. 与传统铁电体 (如 CuInP_2S_6 的离子迁移或 1T- MoS_2 的阳离子三聚化) 不同, 滑移铁电性不依赖晶格不稳定性, 为二维范德瓦耳斯材料及人工堆叠体系提供了新的铁电调控途径. 同时, 不仅绝缘体 (如 h-BN), 而且半导体 (如 MoS_2 , WS_2 , ReS_2 等), 甚至以及半金属 (如石墨烯) 都可以用于作为堆叠实现的铁电性的晶体材料, 此外还不用考虑材料单层是否打破晶格空间反演对称性, 这些相关发现显著扩充了二维范德瓦耳斯铁电材料的体系结构, 推动“滑移电子学”这一创新概念的诞生.

3.1 典型的二维范德瓦耳斯材料中的滑移铁电性

过渡金属二硫化物作为典型的二维范德瓦耳斯材料, 其 1T' 和 3R 构型被证实存在本征的滑移铁电特征. 3R 堆叠结构通过破坏单层材料的水平镜像对称性, 在双层体系中诱导出垂直铁电性, 其极化方向由堆叠顺序决定, 如图 7(a) 所示^[129]. 以 3R- MoS_2 为例, 其双层材料带隙为 1.6 eV, 块体材料带隙为 1.1 eV, 表现出典型的半导体特性. Deb 等^[130]利用开尔文探针力显微镜 (KPFM) 研究发现, 天然生长的 3R- MoS_2 晶体表面电势随堆叠厚度呈近似线性增长, 证实界面极化具有累积效应. 在薄层区域, 电势变化揭示了极化界面的多种排列方式, 包括对齐和反对齐构型. 如图 7(b) 所示, 畴壁分隔的不同堆叠区域会产生等间距的电势台阶, 其表面电势强度由局部堆叠结构决定的偶极累积所支配. 通过相邻层相对位移, 可实现表面电势的阶梯式调控. Yang 等^[131]基于 3R- MoS_2 滑移铁电性构建石墨烯/3R- MoS_2 /石墨烯光伏器件, 实现室温 16% 外量子效率. 通过创新泵浦-探测技术, 他们揭示皮秒级 (类似石墨烯电荷转移) 与慢速响应的双通道光电流机制, 器件带宽达数百 GHz. 近期, Bian 等^[91,132]提出了一种基于层数调控和层间偶极耦合的滑动铁电性控制策略. 他们通过制备不同厚度的 3R- MoS_2 双栅场效应晶体管, 在 3R- MoS_2 中观测到异常中间极化态, 该材料展现出超过 650 K

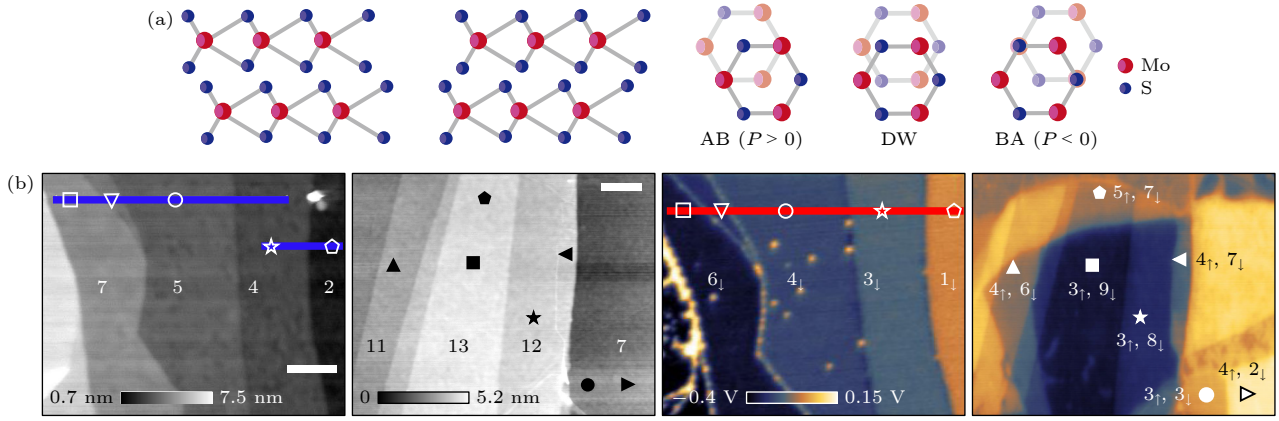


图 7 3R-MoS₂ 的晶体结构和极化起源 (a) AB 堆叠构型 (顶部为 Mo, 底部为 S) 与 BA 堆叠构型 (顶部为 S, 底部为 Mo) 的原子结构侧视图与俯视图^[129]; (b) 两种典型 3R-MoS₂ 薄片的形貌与表面电势图, 分别由 2—7 层和 7—13 层组成^[130]

Fig. 7. Crystal structure and origin of polarization in 3R-MoS₂: (a) Side and top views of the atomic structures for AB (Mo on top, S at bottom) and BA (S on top, Mo at bottom) stacking configurations^[129]; (b) morphology and surface potential maps of two typical 3R-MoS₂ flakes, composed of 2–7 layers and 7–13 layers, respectively^[130].

的高居里温度, 且其铁电性在载流子密度变化时仍能保持稳定. 在 1T' 构型的 TMD 材料的滑移铁电性方面, Wan 等^[133] 基于第一性原理和 PFM 测试揭示了 1T'-ReS₂ 双层及以上具有室温铁电性, 源于层间电荷转移和滑移翻转机制. 他们的 PFM 结果显示多层样品具有 180° 相位回滞和蝴蝶形振幅曲线, 矫顽电压随层数增加. 具体结构上的分析表明, 单层 1T'-ReS₂ 因对称性限制无铁电性, 其 Re 原子形成菱形链状结构. 而双层 ReS₂ 的 AA 堆叠结构在滑移能量面上存在两个简并基态 (状态 A 和 A'), 滑移距离分别为 (2.8 Å, 1.6 Å) 和 (3.8 Å, 5.2 Å), 两者通过高对称性鞍点 B(3.3 Å, 3.4 Å) 连接. 不同于上述 3R 堆叠结构的过渡金属硫族化合物和反向平行堆叠的双层 ReS₂, Xue 等^[134] 近期报道在天然平行堆叠的层数超过 3 层的 ReSe₂ 可通过任意中间原子层滑移打破空间反演对称性而实现滑移铁电性, 其 P - E 曲线展现出达 $\sim 0.67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的铁电极化值, 该滑移铁电性被成功用于实现可切换铁电二极管和可编程光伏效应, 这一发现为探索天然平行堆叠构型中的滑动铁电半导体提供了新的视角.

相较于上述具有半导体性质的过渡金属二硫族化合物, WTe₂ 的天然晶体是一种外尔半金属, 具有非中心对称的正交结构 (空间群 $Pmn21$), 极性轴沿面外方向指向. 近年来, 实验与理论研究^[33] 表明, 1T'-WTe₂ 的铁电极化源于层间电荷转移而非传统氧化物铁电体的晶格畸变. 其极化翻转通过层间相对滑移实现, 这种独特的滑移铁电机理打破了

铁电性与金属性互斥的传统认知, 使两者在 WTe₂ 中得以共存. de la Barrera 等^[135] 针对 1T'-WTe₂ 双层结构的金属态的自发极化现象开展了深入研究, 进行了关于自由载流子对导带和价带影响的量化, 结合与描述电子能带的低能模型的比较分析, 最终明确了同时导致输运和极化的层极化态. 进一步, Sharma 等^[83] 通过 PFM 研究发现, T_d-WTe₂ 在金属性基态下存在铁电性, 其层状正交结构中钨-碲八面体的扭曲排列形成自发极化. PFM 成像显示 20–50 nm 的反平行铁电畴, 外电场可诱导双稳态翻转 (蝴蝶状振幅曲线+180° 相位反转). 第一性原理计算证实极化源于晶格平面位移, 三重对称性导致 3 个等效扭曲矢量, 最小翻转势垒为 0.29 eV/f.u.. 2020 年, Xiao 等^[136] 通过原位栅控 SHG 和拉曼光谱研究, 揭示了 T_d-WTe₂ 极化翻转的微观机制: 在 I 型相变 (空穴掺杂驱动) 中, SHG 信号消失与层间剪切模 (9 cm⁻¹) 的减弱证实了 T_d 相通过沿晶体 b 轴的层间滑移转变为 1T' 中心对称相; II 型相变 (电场驱动) 中 SHG 蝴蝶曲线的堆叠对比度差异进一步表明, 1T' 相是层间滑动介导的铁电切换过渡态, 该研究明确层间滑移是 T_d-WTe₂ 铁电翻转的物理起源.

除了上面的 1T' 和 3R 的 TMDs 之外, Sui 等^[137] 报道 Y 元素掺杂的 γ -InSe 半导体也表现出了稳定的面外和面内铁电性, 他们利用 SHG 测试证实了 γ -InSe:Y 的非中心对称晶体结构, 同时 TEM 测试结果表明, Y 元素微量掺杂可有效抑制 γ -InSe 晶体的堆叠缺陷, 其作用机制表现为: 一方面通过层

内压缩应力调控晶格参数, 另一方面借助层间预滑移诱导界面重构, 最终导致菱面畸变结构的形成. 这种原子尺度的结构调控显著提升了材料的层间滑移铁电性能. 此外, Rogée 等^[90]报道了采用化学气相运输法合成的非扭转且共格外延的 MoS_2/WS_2 异质结也展现出优异的滑移铁电特性. 如图 8(a), (b) 所示, 在直流电压开关状态下, 该材料均呈现典型的振幅蝶形曲线和相位滞后现象, 证实了其非易失性铁电行为. 如图 8(c), (d) 中的畴结构特征, 可观察到具有明显相位反转的盒中盒畴分布特征. 该异质结的面外压电常数 d_{33} 达到 1.95—2.09 pm/V, 这一数值较传统位移型铁电体单层 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的面外压电性能提升了 6 倍. 基于此构建的铁电隧道结器件, 通过极化调控可实现电流 3 个数量级的调制, 展现出优异的器件应用潜力. 近期, Weng 等^[138]揭示了二维 MnPS_3 的面外铁电性及其室温铁性序, 通过观测层间位移和表面电势差, 证实其未预测的铁电极化源于滑移诱导的对称性破缺. 他们成功构建出以 MnPS_3 为介电层和 WSe_2 为沟道构建了范德瓦耳斯铁电场效应晶体管, 该器件在室温和低温环境下均展现出双极存储特性, 开关比达 10^4 ,

展现出 MnPS_3 用于制造多功能铁电器件的潜力. 此外, 相关研究表明 MXene 基材料在特定物理条件下可呈现出显著的滑移铁电行为^[108,139,140]. Miao 等^[141]在一种具有宽禁带特性且材料稳定的有机-无机杂化体系 15-冠醚-5-三-(氯化镉) 中, 首次观测到滑移铁电现象, 并通过电滞回线等实验手段获取了确凿证据. 该材料的单层结构由无机链状的 CdCl_2 将有机冠醚环串联而成, 晶体沿 b 方向呈现 AB 堆叠排列. 在近期理论研究方面, Wang 等^[142]对双层 α 相和 β 相 MX ($M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $X = \text{S, Se, Te}$) 结构的滑移铁电性进行了理论探索, 他们指出双层 $\alpha\text{-SiS}$ 表现出单层构型所不具备的显著面外极化, 同时双层 $\beta\text{-MX}$ 的极化随 X 原子变化呈现周期性变化, 其中电荷转移被证实起到关键作用. Wang 等^[143]对金属性的 3 层二维五边形材料 NiN_2 的滑移铁电性进行了理论研究, 他们发现一对具有强面外铁电极化 ($\pm 5.39 \times 10^{-13} \text{ C/m}$) 和低极化翻转势垒 (14.33 meV/atom) 的极化构型, 且存在非极化构型作为其铁电转变的中间态, 这一结果丰富了有潜力的金属性滑移铁电体的候选者.

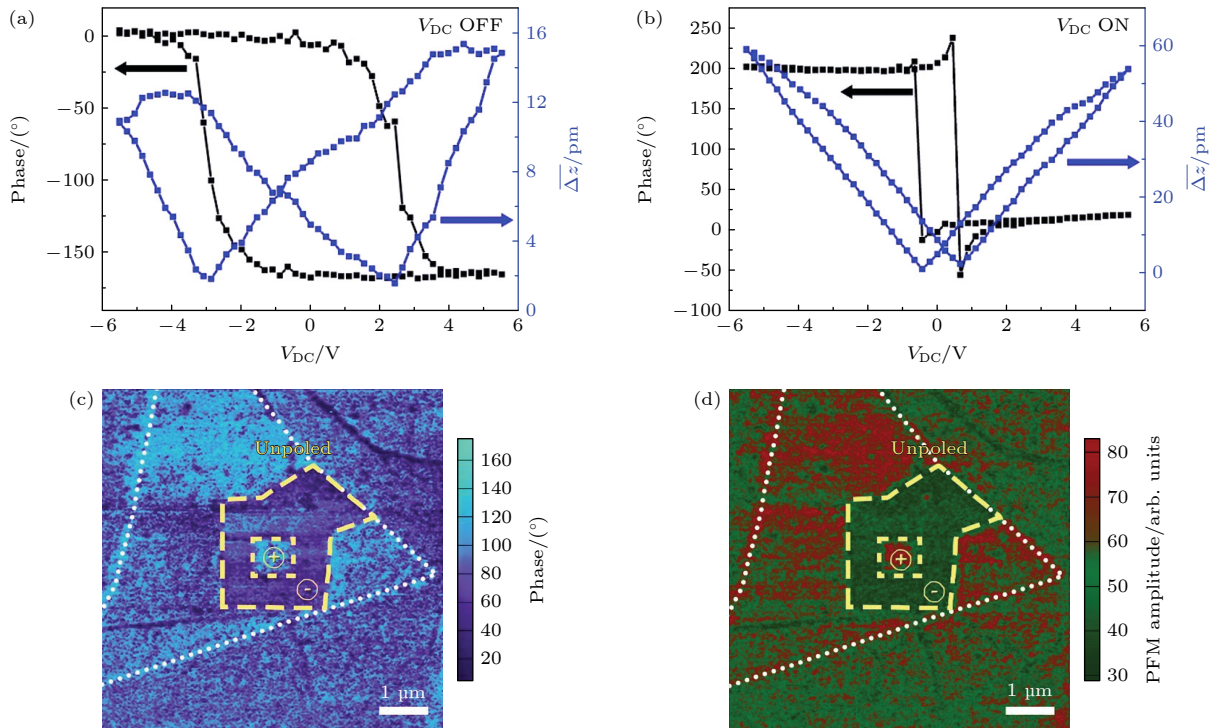


图 8 MoS_2/WS_2 双层异质结中的铁电性^[90]: (a) 在无直流电场时, 相位和振幅的回滞曲线; (b) 在直流场下, 相位和振幅的回滞曲线; (c) 直流偏压写入盒中盒图案后的 PFM 相位图; (d) 写入盒中盒图案后的振幅图

Fig. 8. Ferroelectricity in MoS_2/WS_2 bilayer heterostructures^[90]: (a) Hysteresis loops of phase and amplitude without a DC electric field; (b) hysteresis loops of phase and amplitude under a DC electric field; (c) PFM phase image after writing a “box-in-box” pattern with a DC bias; (d) amplitude image after writing the “box-in-box” pattern.

3.2 滑移范德瓦耳斯铁电体的人工堆叠

2011年以来, 双层石墨烯和 h-BN 等范德瓦耳斯材料的堆叠体系展现出丰富的物理现象. 初期研究聚焦于摩尔超晶格和电荷密度波等效应, 2017年 Wu 等^[128] 提出, 通过人工堆叠 h-BN, MoS₂ 和 AlN 等材料可实现垂直铁电性, 其极化翻转机制源于层间相对滑移. 以 h-BN 为例, 其 6 种高对称堆叠方式可分为平行 (AA) 和反平行 (AA') 两组, 如图 9(a) 所示. 天然 h-BN 多采用 AA' 堆叠, 此时上下层 N(B) 与 B(N) 原子完全重叠, 形成 3 对极化方向相反的驻极体, 宏观上不表现净极化. 而 AA 堆叠因空间排斥能垒难以稳定存在, 实际更易形成亚稳态的 AB/BA 堆叠——此时仅半数原子重叠, 另半数位于相邻六元环中心, 这种非对称排列打破了空间反演对称性, 导致未补偿的层间电荷转移, 从而产生垂直极化. 该机制揭示了二维材料中滑移铁电性的物理本质: 通过层间位移调控电子结构对称性, 实现铁电相的可逆转换. 需要注意的是, h-BN 的 AB 与 BA 堆叠具有镜像对称性, 其极化源于层间电荷转移不对称性: 上层 B-N 的电子转移

(黑色箭头) 与上层 N 位于六元环中心导致的净电荷转移 (红色箭头) 形成垂直极化 (2.08 pC/m). 如图 9(b) 所示, 极化翻转通过层间横向滑动实现, 面能垒仅 9 meV/晶胞^[144]. 如图 9(c) 所示, 小角度扭转双层中形成摩尔铁电畴: AA 区域无极化 (红圈), AB/BA 区域分别呈现向下 (黄圈) 和向上 (绿圈) 极化.

在人工堆叠滑移铁电绝缘体研究方面, Yasuda 等^[111] 采用双栅范德瓦耳斯异质结器件 (Au/Cr 顶栅/h-BN/石墨烯/P-BBN/h-BN/Pd/Au 底栅) 系统研究了 h-BN 的极化行为. 他们研究表明, 顶栅扫描时石墨烯呈现无滞后单峰响应, 而底栅扫描则出现双峰滞后现象 (0.10/0.12 V/nm) 及 0.20 V/nm 处的电阻跃变, 证实了电场诱导的极化翻转. 双栅扫描中电阻的线性平移与极化方向突变 (0.16 V/nm) 进一步验证了该过程. 微观分析表明, AB/BA 畴共存态揭示了 0.13 V/nm 钉扎与 0.16 V/nm 解钉扎的动态机制. 载流子密度测量测得 $2\Delta n_p = 3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 据此计算的二维极化强度 $P_{2D} = 2.25 \times 10^{-12} \text{ C/m}$ (三维 $0.68 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) 与理论值 ($2.08 \times 10^{-12} \text{ C/m}$) 高度吻合, 为二维范德瓦耳斯铁

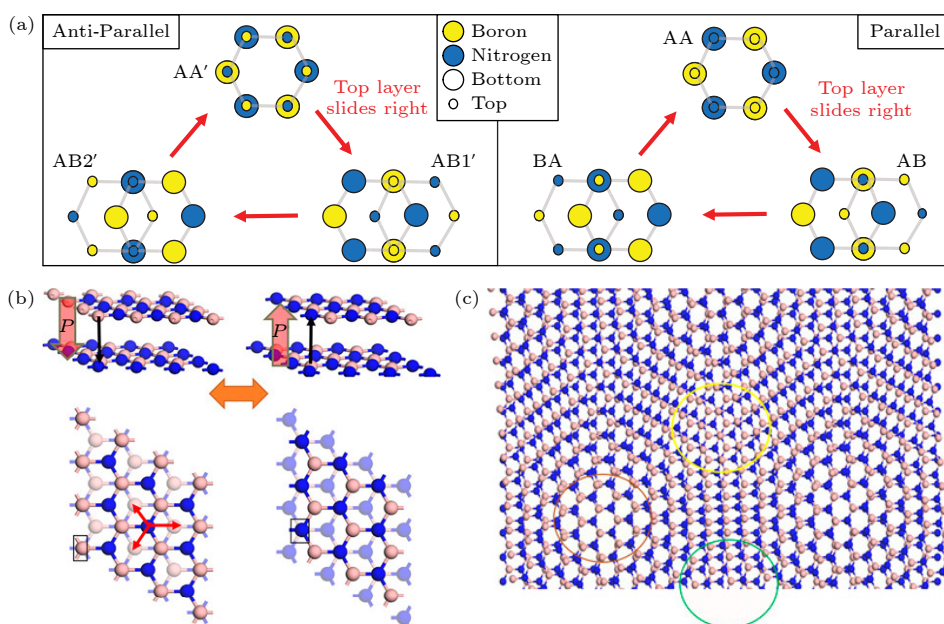


图 9 滑移铁电的物理机制 (a) BN 双层原子排列俯视图, 最上层的原子用较小的圆圈表示^[112]; (b) 上面板为 AB/BA 堆叠构型中极化产生机理其中黑色箭头指向带正电荷的 B 原子到最近的其他带负电荷层的 N 原子, 红色箭头表示极化方向, 下面板为层间滑动的铁电翻转路径^[144]; (c) 小角度扭转 BN 双分子层中摩尔超晶格铁电畴^[108]

Fig. 9. Physical mechanism of sliding ferroelectricity: (a) Top view of the atomic arrangement in bilayer BN, the topmost atoms are shown as smaller circles^[112]; (b) upper panel is polarization-generation mechanism in AB/BA stacking, where black arrows point from positively charged B atoms to the nearest N atoms in the other negatively charged layer, and red arrows indicate the polarization direction, lower panel is ferroelectric-switching path via interlayer sliding^[144]; (c) Moiré-superlattice ferroelectric domains in a slightly twisted BN bilayer^[108].

电材料研究提供了重要实验依据. 随后, Stern 等^[112]利用 KPFM 发现小扭转角 h-BN 中 AB/BA 畴呈现周期性电势分布 ($\Delta V \approx 100$ mV), 而 AA' 等中心对称构型区域电势均匀. 理论计算与实验观测的畴结构差异表明存在局部晶格扭曲. 此外, 他们成功实现了摩尔铁电畴的定向翻转, 当探针施加正偏压时, 畴极化方向与电场方向趋于一致. Woods 等^[145]深入探讨了 h-BN 堆叠中摩尔纹的形成机制与弛豫特性. 他们通过静电力显微镜 (EFM) 研究发现, 小角度扭转 ($<1^\circ$) h-BN 会形成界面摩尔超晶格, 其电势对比源于 AB/BA 和 AA' 堆叠的极化差异. 实验显示: 平行堆叠区域形成 AB/BA 组成的三角形畴, 反平行堆叠则形成 AA' 主导的六边形畴, 且单层台阶会阻断畴的连续性. 值得注意的是, 在 1—18 层顶部 h-BN 与 80 nm 底部 h-BN 组成的异质结中, 均能观测到稳定的电势对比度, 证实了堆叠厚度对极化畴的普适性影响.

在人工堆叠滑移铁电半导体的研究方面, 2018 年, Sung 等^[146]通过 h-BN 封装的 $\text{MoSe}_2/\text{MoSe}_2$ 双层器件, 在近零度扭转界面发现微米尺度的 AB/BA 畴. 光致发光光谱显示 1.6 eV (X_0) 和 1.4 eV ($X_1, 1$) 两个特征峰, 其中 $X_1, 1$ 层间激子展现 50 meV Stark 位移, 通过 $\Delta E = -e d E_z$ 计算得到电子-空穴间距 $d = 0.26$ nm. 有趣的是, 当电场 $E_z < 0.09$ V/nm 时, Stark 斜率符号反转, 表明偶极矩方向可翻转. 样品的极化分布图显示红/蓝分别对应偶极向上/向下, 而白色区域可能存在局部偶极反转, 受 500 nm 光斑限制. 该研究首次直接观测到扭转界面偶极矩的可控翻转. 随后, Wang 等^[147]通过压电力显微镜 (PFM) 和构建出的铁电场效应晶体管电学特性测试证实, R 型堆叠的过渡金属硫族化合物 (TMDs) 如 WSe_2 , MoSe_2 等具有滑移铁电性. 其中, 他们发现 H 型反平行堆叠保持反演对称性, 而 R 型平行堆叠因 MX/XM 垂直排列产生面外极化, PFM 图像显示三角形畴域, 相邻 MX/XM 域的对比度证实自发极化方向相反. 在他们构建的双栅器件测试中, 发现石墨烯电阻仅在底栅扫描时出现滞后和跃变, 揭示 MX/XM 堆叠转变诱导的铁电翻转. 该研究进一步验证了 R 型堆叠 MoSe_2 , WS_2 和 MoS_2 的普遍铁电性, 为二维材料极化调控提供了新思路.

Weston 等^[148]构建了 h-BN 封装的扭转双层 MoS_2 器件, 利用石墨烯双栅实现了铁电畴的电场

调控. 研究发现, 当施加 2.2 V/nm 向上电场时, 畴结构保持稳定; 而反向 -1.75 V/nm 电场则导致 MotSb 畴收缩、 StMob 畴扩展, 部分 MotSb 畴被压缩为线状但仍存续. 这些线状畴在电场反转时作为生长核心, 表明拓扑保护的缺陷存在于畴边界. 值得注意的是, 样品边缘等结构缺陷会导致特定畴区域呈现钉扎效应. 该研究通过背散射电子成像技术, 实现了对扭转双层 MoS_2 铁电畴形成、切换及动态演化的原位观测. 随后, Ko 等^[149]通过暗场透射电子显微镜揭示了扭曲双层 WSe_2 畴壁动力学的关键机制, 他们发现结构缺陷 (如粗糙边缘、有机物气泡) 会引发 Barkhausen 噪声, 导致极化回滞曲线呈现随机性特征. 其中, 畴壁的整体传播速度受钉扎位点强度与分布控制, 畴壁的运动速度最高可达 300 $\mu\text{m/s}$. 结合不同电脉冲刺激的使用, 作者系统观测了不同钉扎点处的畴壁动态行为, 证实通过优化结构缺陷可显著提升范德瓦耳斯铁电体的翻转效率, 为二维铁电特性的调控提供了新视角. 近期, Hou 等^[150]通过密度泛函理论等第一性原理计算, 研究指出由实验合成的五边形 PdSe_2 单层与晶格匹配的五边形 PtSe_2 单层垂直堆叠形成的范德瓦耳斯异质结双层结构存在可呈现面内滑动铁电性的四种稳定构型, 其具有极低翻转能垒 (1.91 meV/atom) 和高极化强度 ($\pm 17.11 \times 10^{-10}$ C/m), 且铁电相变会显著改变电学与光学特性.

在人工堆叠滑移铁电半金属的研究方面, Zheng 等^[151]设计并构建了 BN 封装双栅双层石墨烯器件, 且通过 h-BN 旋转对准 ($30^\circ/0^\circ$) 引入摩尔超晶格. 在当顶部和底部 h-BN 薄片的相对角度约为 30° 和 0° 时的器件中, 可观测到底部栅极电压 VBG 的扫描中方向相反的电阻滞回现象, 而普通的石墨烯器件并无该滞回现象. 四探针测量显示器件形成平行四边形电阻峰脊, 其输运行为呈现明显方向依赖性. 作者还利用非局部石墨烯传感器证实该非常规的铁电性源于层间电荷转移与摩尔平带效应. 随后, Zheng 等^[151]提出的跨层滑移铁电模型揭示了上述非常规铁电性的微观机制, 当双层石墨烯插入 h-BN 时, 平行 h-BN 层会破坏反演对称性, 导致界面堆叠不对称 (AA/AB 配置差异), 从而产生准简并极化态. 该模型通过第一性原理计算证实, 通过平移上层石墨烯/h-BN 层即可实现 AB $\rightarrow$ BA 堆叠转换, 为 Zheng 等^[151]观测到的电阻滞回现象

提供了可能的理论解释, 该机制还潜在适用于其他具有层间耦合不对称性的二维异质体系.

4 二维范德瓦耳斯铁电材料的器件应用

铁电材料具有较高的介电常数, 因此常作为铁电介质层应用于电子学器件中. 目前, 已发展出的基于铁电材料的器件主要包括铁电场效应晶体管、铁电负电容晶体管 (negative-capacitance field-effect transistor, NC-FET)、高密度电容器、铁电隧穿结 (ferroelectric tunneling junction, FTJs) 和铁电二极管等, 并且已有不少的工作报道了二维材料与铁电薄膜材料结合制备的新器件^[39,152-155]. 受制于临界尺寸效应, 铁电薄膜材料在尺寸不断减小时难以保持其铁电性, 将越来越难以适应电子器件微型化和柔韧化方向发展的趋势. 二维范德瓦耳斯铁电材料具有饱和界面特性、柔韧性、透明性和在原子尺度极限厚度下仍能保持完整的物理化学特性、带隙可调、衬底依赖性低等优点, 为相关铁电电子学器件的发展提供了新的可能. 目前, 人们寻找到综合性能优异的二维范德瓦耳斯铁电材料极为稀少, 因此至今基于二维范德瓦耳斯铁电材料的相关器件应用报道并不多, 以下对一些重要工作进行简明扼要的介绍.

4.1 极性可控的铁电二极管

许多二维材料在室温下具有可观的带隙和高载流子迁移率, 有望实现理想的高开关比晶体管器件, 在未来高频电子器件中具有极大的应用前景^[153,156]. 例如, 2007 年机械剥离的二维 MoS_2 被首次用来制备超薄背栅晶体管^[157]. 在栅压调控下, 晶体管表现出优异的单极性 N 型输运性能, 开关比达到 10^5 , 电子迁移率达到 $50 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 对于一个铁电体而言, 其内部铁电畴界面处的能带相对于真空能级位置与铁电畴的极化方向有关, 并会随着内建电场改变而发生改变. 若铁电材料达到原子级厚度尺寸, 其材料上下表面正好就是电畴的界面位置, 因此有望通过极化调控改变材料的能带结构. 二维范德瓦耳斯铁电材料正是这样一种能带受极化方向调控的材料. 通过构建范德瓦耳斯铁电异质结, 调控二维范德瓦耳斯铁电材料的自发极化方向, 实现对异质结能带结构的调控, 可能会在异质

结中呈现出一些有趣的物性转变. 例如, Ding 等^[72]利用第一性原理预测了单层 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 上下两个表面的真空电势差可高达 1.4 eV, 并预测了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{WSe}_2$ 和 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Graphene}$ 异质结的能带随极化方向的变化, 如图 10(a) 所示. 从计算结果中可以看出, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 铁电极化的翻转, 在 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{WSe}_2$ 异质结中会导致 WSe_2 从半导体相到金属相的转变, 而在 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Graphene}$ 出现了石墨烯与 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 之间肖特基势垒高度的改变. 随后, Wan 等^[37]进一步构建出了多层 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Graphene}$ 的范德瓦耳斯异质结, 利用 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的铁电翻转对肖特基势垒高度的调节作用, 实现了导通方向可控的铁电二极管器件, 其电流开关比可达 10^4 (图 10(b)). 在器件初始状态中, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的极化方向指向少层石墨烯 (FLG), 使得 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{FLG}$ 界面的肖特基势垒高度小于 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Graphene}$ 界面, 因此在垂直方向上电流只能依次沿石墨烯- $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ -少层石墨烯流通, 呈现出具有整流效果的二极管单向导通行为. 而将 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的极化翻转时, 界面间的肖特基势垒差会发生翻转, 从而使得二极管整流行为发生改变. 如图 10(c) 所示, Liu 等^[31]曾构建出 CIPS/Si 异质结铁电二极管, 利用 AFM 探针施加 -6—6 V 的直流高压研究器件的电流传输特性, 开关比达到了 100, 这与基于传统的铁电氧化物的隧穿结的开关比类似. 近期, Sarkar 等^[158]报道了基于 10 nm 厚 CIPS 与石墨烯的垂直异质结构的铁电二极管. 该器件展现出具有自整流特性的迟滞电流-电压曲线. 通过采用范德瓦耳斯铟-钴顶电极和石墨烯底电极, 实现了高达 10^6 的开关比 (开/关态电阻比)、2500 的整流比 (读写电压为 2 V/0.5 V 时) 以及 $100 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的最大输出电流密度. 他们结合压电力显微镜测量表明, CIPS 中的多个净极化态可实现室温下稳定的多比特数据存储. 由此可见, 基于 CIPS 的铁电二极管采用双端设计, 兼具多比特存储和低功耗特性, 在存算一体和类脑计算应用中具有潜在价值. Wang 等^[159]报道了一种基于半金属 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 与铁电 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 范德瓦耳斯异质结的可编程非易失性铁电肖特基二极管. 该二极管展现出超过 10^4 的整流比、低至 1 pA 的漏电流以及低至 1.38 的理想因子. 该器件中的肖特基势垒可通过切换铁电极化进行调制, 从而实现可逆、非易失性及多级整流状态. 此外, 该器件表现出极化依赖的光响应和瞬态累积-耗散动力学特性, 与生物突

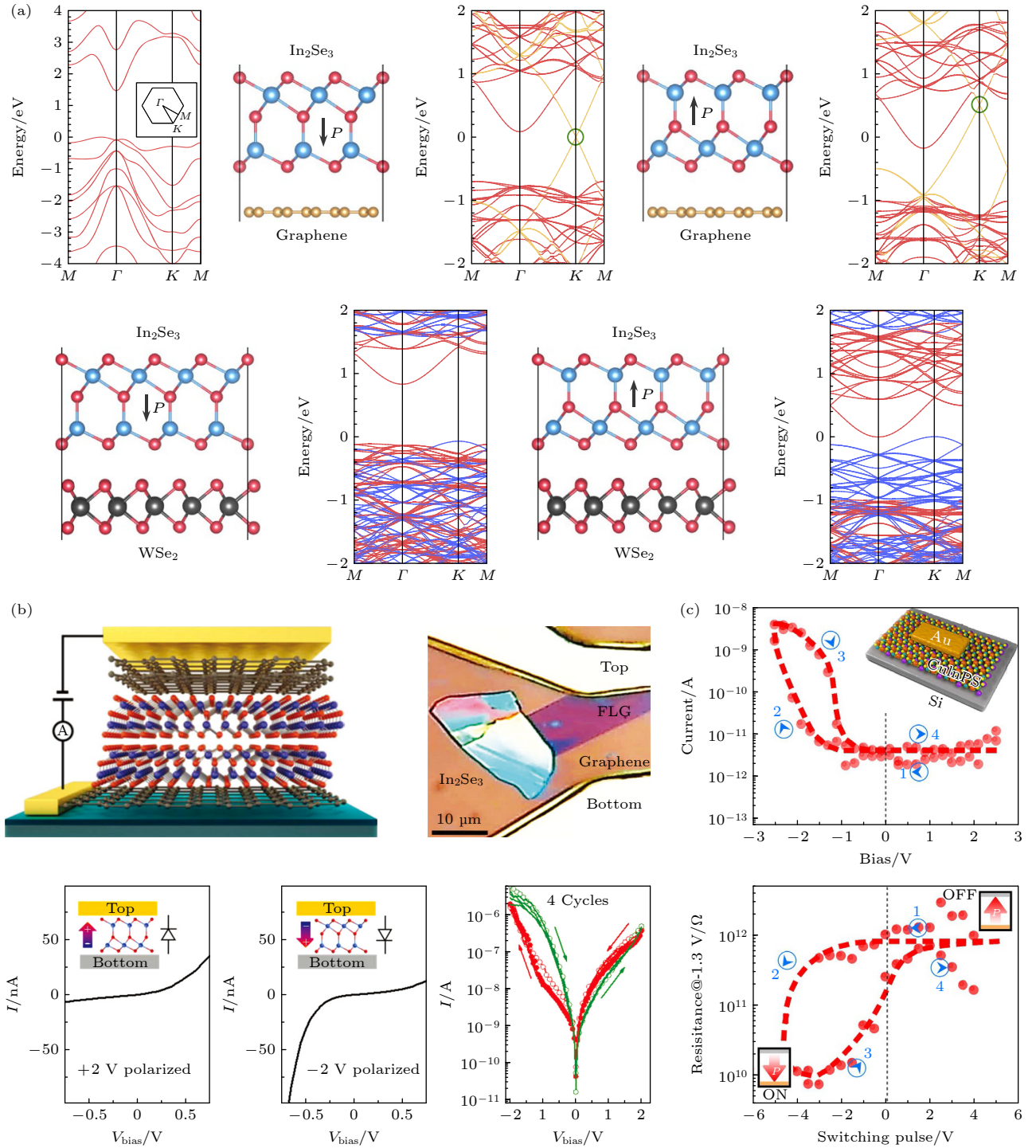


图 10 (a) α - In_2Se_3 /Graphene 和 α - In_2Se_3 /WSe₂ 范德瓦耳斯异质结随 α - In_2Se_3 极化翻转引起的能带变化的计算分析^[72]; (b) 基于 α - In_2Se_3 /Graphene 异质结的铁电二极管及其电学特性^[37]; (c) CIPS/Si 异质结铁电二极管及其电学特性^[31]

Fig. 10. (a) Energy band computation results of α - In_2Se_3 /Graphene and α - In_2Se_3 /WSe₂ van der Waals heterojunction with the different polarization of α - In_2Se_3 ^[72]; (b) ferroelectric diode based on α - In_2Se_3 /Graphene heterostructures and its electrical characteristic^[37]; (c) ferroelectric diode based on CIPS/Si heterojunction and its electrical characteristic^[31].

触神经元的行为高度相似, 并且基于此特性实现的脉冲神经网络在图像识别任务中达到了 98.4% 的准确率. 这项工作展示出可编程铁电肖特基二极管作为低功耗存储器、可重构逻辑器件及类脑视觉系

统的有力候选者. 近期, Liang 等^[54] 报道了在 Pt/CIPS/In 电容器中观察到的双二极管类似的整流行为, 他们发现在这一器件中可移动铜离子的非均匀分布与铁电性产生耦合, 导致 CIPS 材料中出现

了可切换的印记场, 同时, 由于铜离子分布不平衡产生的强内建电场, CIPS 表现出显著的光伏效应, 这一结果表明 CIPS 的光电特性和铁电性可由可控 Cu 离子的迁移调控, 在忆阻器、类脑计算和自供电光电探测器等领域具有广阔的应用前景。

4.2 铁电隧穿结器件

在铁电隧穿结中, 二维铁电超薄层则被用作夹在对电极中的势垒层, 以量子隧穿工作机制下因极化翻转产生的阻变效应为特征。铁电隧穿要求铁电层在减薄到出现明显量子隧穿时仍能保持铁电性,

这对于常规的铁电氧化物是非常大的挑战。二维范德瓦耳斯铁电材料因其原子级厚度以及界面无悬挂键的特点, 为发展低压、低功耗的铁电隧穿结和铁电场效应晶体管等非易失性存储器件提供了新的发展机遇。早期二维范德瓦耳斯铁电材料的隧穿结研究主要聚焦于其巨隧穿电致电阻 (TER) 理论预测。例如, Kang 等^[160]通过密度泛函计算发现, In_2Se_3 /石墨烯异质结可实现 10⁸% 的 TER, 该效应源于界面金属态-绝缘态转变, 其导电状态由接触面功函数差异决定。如图 11(a) 所示, Shen 等^[161]采用非平衡格林函数法理论计算了水平结构

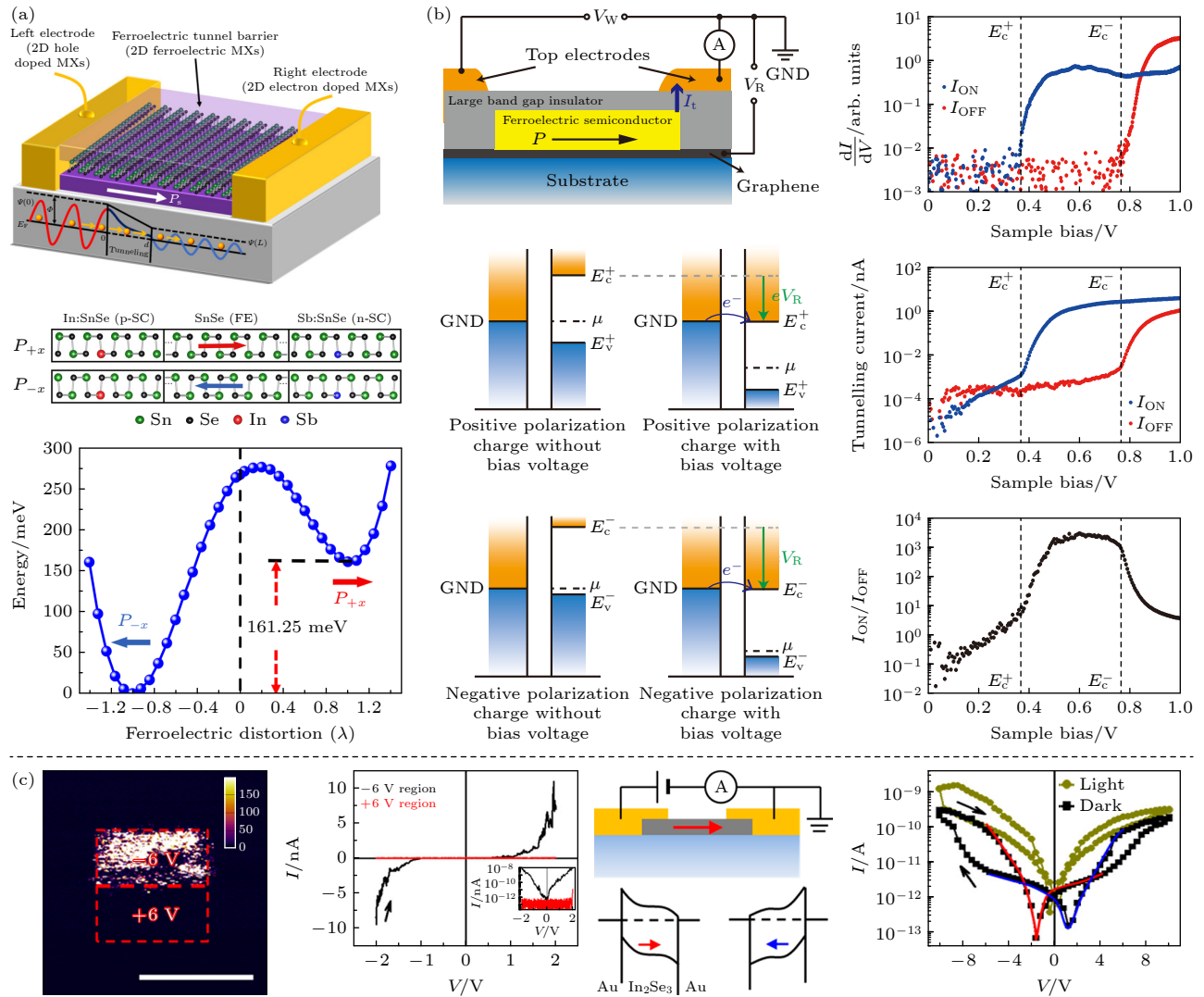


图 11 (a) p 型半导体 In:SnSe/铁电 SnSe/n 型半导体 Sb:SnSe 的二维铁电隧穿结器件^[161]; (b) 基于 SnTe 水平极化控制的铁电隧穿的非易失性铁电存储器及其电学输运特^[34]; (c) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 受电场调控的电学特性和基于 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的场效应晶体管的阻变记忆器件示意图^[36]

Fig. 11. (a) Two-dimensional ferroelectric tunneling junction device based on p-type semiconductor In:SnSe/ferroelectric SnSe/ n-type semiconductor Sb:SnSe^[161]; (b) non-volatile ferroelectric random access memory based on ferroelectric tunneling controlled by SnTe in-plane polarization and its electrical transportation characteristic^[34]; (c) the electrical characteristic of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ regulated by the electric field and schematic diagram of the memristor based on the $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ FET^[36].

的 p 型半导体 In:SnSe/铁电 SnSe/n 型半导体 Sb:SnSe 的二维铁电隧穿结器件, 计算结果表明铁电极化翻转可有效地调节界面处的势垒宽度和高度, 由此产生了可达 1460% 的隧穿电阻 (TER) 效应. 此外, Dai 等^[162] 则提出 β -In₂Se₃ 畴壁调控新策略, 结合密度泛函和非平衡格林函数法的理论分析指出, 巨大 TER 可由畴壁的阻塞效应引起, 并且多级电导态可由畴壁的数量调控来实现. 除了不断有理论工作在基于二维范德瓦耳斯铁电材料的隧穿结中预测巨大的 TER, 近些年来实验上的突破也陆续被报道. 例如, Wu 等^[163] 构建了以 CIPS 为隧穿势垒同时包含石墨烯和铬构成的不对称电极的三明治结构的 FTJ 器件, 这一器件展示出高达 10⁷ 以上的巨大隧穿电致电阻 (TER) 效应. 其中的巨大 TER 效应被认为受益于势垒平均高度的极大的可变范围, 这与石墨烯中受其临近的 CIPS 极化调控的甚至接近 1 eV 大小的费米能级偏移密切相关. 如图 11(b) 所示, Chang 等^[34] 基于具有面内铁电极化的 SnTe 成功构建出水平结构的铁电隧穿结器件. 该器件的读写具有非破坏性的特点, 并在工作电压仅为 0.5—0.7 V 的情况下实现了开关比可达 3000 的存储特性, 其隧穿电流大小与铁电极化引起的能带结构弯曲紧密相关. Gao 等^[164] 结合扫描探针显微畴域成像与隧穿输运测量, 系统研究了以扭转的双层 MoS₂ 为铁电体与 BN 为非极性绝缘体的复合结构作为阻挡层的铁电隧穿结中的切换行为. 他们指出底层畴结构对于极化的切换行为影响巨大, 在器件区域内存在至少一个部分位错是实现极化切换现象的必要前提, 这一发现展示出滑移铁电体用于多样用途的铁电隧穿器件的极大潜力. Luo 等^[165] 提出了一种二维半导体/ α -In₂Se₃/金属的 FTJ 结构, 其中二维半导体的引入提供了一种兼具增强势垒高度的调制能力和抑制热电子漏电流的有效途径, 该结构被认为具有鲁棒性、温度依赖程度低、高 TER 等优势. 在他们制备出的结构为 MoS₂/ α -In₂Se₃/Ti 的 FTJs 同时表现出室温负微分电阻 (NDR) 效应和超过 10⁴ 的高隧穿电阻效应. 值得注意的是, 包括 MoS₂, PdSe₂ 和 SnSe₂ 和石墨烯电极等在内的多种二维半导体和半金属可应用于该器件结构, 这有助于阐释隧穿与热电子输运机制. 近期, Li 等^[166] 则将铁电金属 WTe₂ 作为铁电隧道/半导体结的电极, 构建出 WTe₂/ α -In₂Se₃/Au 结构的隧穿结, 该隧道结展现出了包括

多阻态共存、低切换电压 (<2 V) 和高开关比 (>10⁵) 等新颖的器件特性, 彰显出铁电金属在开发低功耗、高密度铁电存储器方面的巨大潜力. 虽然二维铁电隧穿结的研究取得了显著进展, 其电致电阻效应已可媲美于传统铁电薄膜隧道结, 但其应用过程中的稳定性和重复性仍有待提升^[167].

4.3 铁电场效应晶体管

铁电材料具有可翻转的铁电极化, 被认为是构建低功率的记忆存储元件的理想材料. 人们已经发展出了铁电电容、铁电隧穿、铁电场效应晶体管等具有记忆存储功能的电子元器件. 在铁电场效应晶体管, 二维范德瓦耳斯铁电材料主要利用其高介电的特性和铁电极化的非易失性, 被用作为栅极介质层. 在这种三端器件结构中, 通过施加栅极信号实现信息的写入和擦除, 源漏极读取信息的存储状态. 这种通过栅极控制极化实现信息存储的过程具有非损伤性的特点, 并且对铁电层的厚度不再有特殊要求. Wan 等^[74] 构造了以 α -In₂Se₃ 为栅极介质层, Graphene 为导电沟道的铁电场效应晶体管, 并研究了其铁电非易失记忆效应, 发现该二维铁电场效应晶体管可以随机写入超过 10⁵ 次循环后仍可保持非易失的特性. 采用其他具有带隙的二维材料替换石墨烯, 有望进一步实现具有高开关比率的 FE-FET 非易失性存储器. 最近, Cui 等^[36] 利用导电原子力显微镜研究了薄层 In₂Se₃ 的导电行为, 如图 11(c) 所示, 在用 -6 V 和 +6 V 写入畴条纹的区域明显展示出了高电流和低电流区域. I - V 曲线表明, 当极化翻转时, -6 V 写入区域电流的变化可超过 4 个数量级, 与传统铁电氧化物中的阻变特征类似. 他们进一步构造了 Au/ α -In₂Se₃/Au 的水平结构的阻变记忆器件, 图 11(c) 表明其 I - V 曲线具有明显的回滞, 开关比约为 10. In₂Se₃ 与电极间的界面电荷被认为是 I - V 曲线产生非线性特性的原因, 而极化方向的翻转可改变与 In₂Se₃ 接触的两个电极间的肖特基势垒相对大小, 使得 I - V 曲线呈现非对称性. 此外, Si 等^[81] 构建了以 α -In₂Se₃ 为沟道材料而 HfO₂ 为栅极介质层的铁电半导体场效应晶体管, 其开关比可超过 10⁸, 并且展现了较大的记忆存储窗口. Wang 等^[168] 将二维范德瓦耳斯铁电材料 In₂Se₃ 作为栅极介质, 结合二维绝缘材料 h-BN 和二维沟道材料 MoS₂, 成功制备了全范德瓦耳斯 (vdW) 堆叠的铁电场效应晶体管 (FeFET).

通过一系列输运测试和脉冲刺激实验,他们不仅明确了 In_2Se_3 的铁电特性的稳健性,同时 In_2Se_3 的铁电极化也被证实在输运特性曲线中逆时针滞后行为中起主导作用,展示出基于二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电场效应晶体管在高密度存储的巨大潜力. 近期, Weng 等^[138]通过观测层间位移和表面电势差,揭示了二维 MnPS_3 的室温的面外铁电性,其铁电极化源于滑动诱导的对称性破缺. 他们进一步构建了基于二维 MnPS_3 作为介电层和 WSe_2 作为沟道的范德瓦耳斯铁电场效应晶体管,该器件在室温和低温条件下均表现出双极性存储特性,开关比达 10^4 ,展示出滑移铁电材料运用于多功能铁电子器件的巨大潜力. Huang 等^[169]报道了一种基于 $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ 范德瓦耳斯异质结的二维横向栅极铁电晶体管 (2D LG-FeFET),该器件具有大记忆窗口 (10 V)、低漏电流 (<0.01 nA) 和高开关比 10^5 ,并可模拟在电刺激下的包括长时程和短时程可塑性的突触可塑性. 依据其神经形态行为特性,该 FeFET 器件被用于手写数字识别神经网络的在线训练,最终实现了 97.4% 的高识别准确率,并被证明适用于图像分类的储备池计算,这一工作展示出基于二维范德瓦耳斯铁电材料的 FeFET 器件是适用于高密度数据处理器和神经形态计算领域的潜在技术路线.

金属氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET) 作为现代模拟电路与数字电路的基本电子元器件,其沟道的特征尺寸长度如今已发展到 5 nm 技术节点,逐渐逼近物理极限. 短沟道效应导致的漏电流增大和功耗增大现象极大地阻碍了器件性能的进一步提升. 实现低压低功耗电子学器件已然成为后摩尔时代发展电子学元件的主要方向. 然而,受限于载流子的玻尔兹曼热力学统计分布规律,传统场效应晶体管在室温下的亚阈值摆幅 (SS 因子) 几乎没有可能会降到 60 mV/dec 以下. 为实现在极低电压下工作的晶体管,人们利用新器件结构和技术开发出了隧穿晶体管^[170]、负电容晶体管^[171-173]和自旋晶体管^[174,175]等,这类新型晶体管也统称为“陡坡晶体管”^[176]. 其中,铁电负电容晶体管 (NC-FET) 被认为是可打破理论极限实现低压低功耗的器件结构之一. 原理在于铁电极化的瞬间翻转引起的负电容效应对栅极电压具有放大作用^[172,173]. 高质量铁电介质层是制备高性能负电容器件的关键,随着集成电路集成度的不断增加,对铁电材

料的尺寸也提出了更高的要求. 目前,铁电氧化物 HfO_2 和有机物 PVDF 是常见用作栅极铁电介质层的材料^[81,177-180].

二维材料能够被较简易地转移到各种各样的衬底上进行加工,并且由于不同二维材料之间是范德瓦耳斯界面而不存在晶格匹配问题,这有利于各种高性能范德瓦耳斯异质结器件的构建. 此外,原子级厚度的二维材料作为导电沟道可极大地抑制短沟道效应,而将二维范德瓦耳斯铁电材料作为铁电介质层则可有效地避免悬挂键和电荷不均导致的界面散射等问题. Si 等^[181]首先报道了以 CuInP_2S_6 和 MoS_2 异质结构成的铁电晶体管,但受其悬挂式的栅极结构影响,他们未展示出该器件在亚阈值摆幅特性的优势. 同一时期, Wang 等^[171]报道了以 CuInP_2S_6 作为并入顶栅的铁电层和以少层的 MoS_2 作为沟道的负电容晶体管 (NC-FET),该晶体管平均亚阈值摆幅低于 60 mV/dec,最低可降低到 28 mV/dec. 为了与 CIPS 作为顶栅的 NC-FET 相对比,他们还测试了器件受背栅调控时的转移特性曲线 (图 12). 背栅调控时对应的 MOSFET 器件展示了开关比高达 10^7 的 N 型沟道转移特性,最小的 SS 为 1.698 V/dec,其顺时针滞回行为主要源于 SiO_2 介质层与 MoS_2 之间的电荷俘获效应. 负电容效应与界面的电畴翻转紧密相关,而干净的范德瓦耳斯界面可极大地消除电荷俘获等相关的不利因素. 显然, CIPS 和 MoS_2 极为洁净的原子级接触的高质量界面非常有利于制作优异性能的 NC-FET. 此外,该 NC-FET 还展示出了常规的 MOSFET 不存在的漏致势垒上升效应和负微分电阻特征,这些现象也进一步确认了该器件确实具有负电容特性. 他们还通过引入 BN 作为额外栅极介质和降低 CIPS 的厚度的方法来减小器件转移特性曲线的滞回窗口. 此外,还在聚酯衬底上成功构建出了柔性负电容晶体管器件. 测试结果表明,当弯曲半径大于 3.8 mm 时,器件可以一直保持低于 60 mV/dec 的 SS,同时弯曲对器件的滞回现象具有一定的缓解作用. 进一步地,他们还成功构建了基于该范德瓦耳斯负电容晶体管的高增益逻辑反相器. 目前,这种范德瓦耳斯异质结产生负电容的机制与铁电氧化物是否值得进一步研究,这有利于深入探讨该负电容器件的工作机理,从而优化和提升器件在低亚阈值摆幅工作区的开态电流,促进二维铁电负电容晶体管的电路应用.

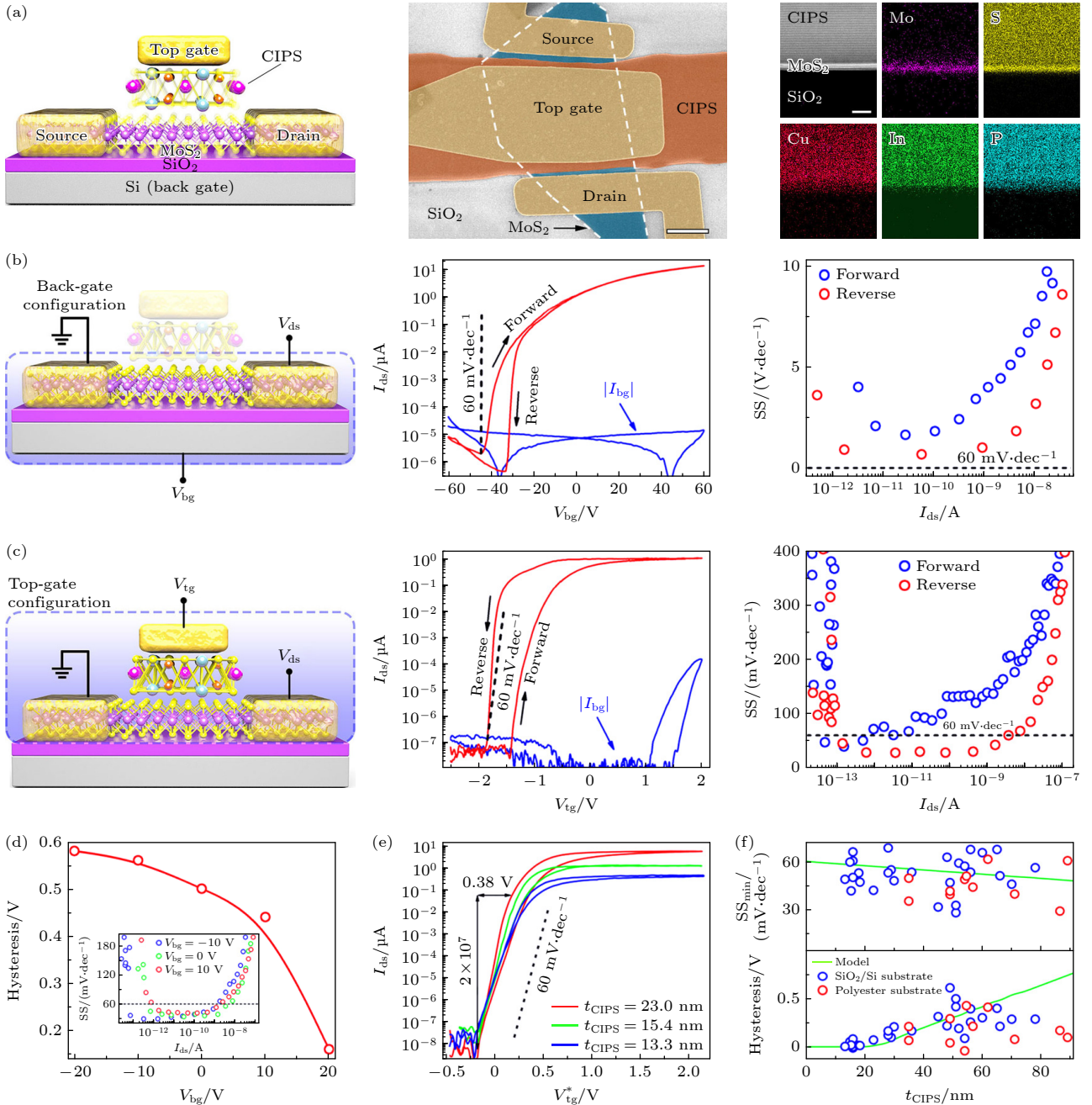


图 12 (a) 基于 CIPS/MoS₂ 异质结的负电容场效应晶体管示意图; (b), (c) 背栅和顶栅调控下器件的转移特性曲线 I_{ds} - V_{bg} (红色), 栅极漏电流 (蓝色) 以及相应的亚阈值摆幅 SS; (d) 不同背栅电压扫描范围内器件的电回滞窗口电压与亚阈值摆幅; (e) 不同 CIPS 铁电介质层厚度器件的转移特性曲线; (f) 亚阈值摆幅 (顶部) 和电回滞窗口电压 (底部) 与 CIPS 厚度的依赖关系 [171]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of negative capacitance FET based on CIPS/MoS₂ heterojunctions; (b), (c) the transfer characteristic I_{ds} - V_{bg} (red curve), leakage current (blue curve) and the corresponding subthreshold swing controlled by back-gate and top-gate, respectively; (d) the hysteresis voltage and subthreshold swing at different back-gate voltage scanning ranges; (e) the transfer characteristic curves of devices with different CIPS ferroelectric thickness; (f) the CIPS flake thickness dependence of subthreshold swing (top) and hysteresis voltage (bottom) [171].

在场效应晶体管中, 二维范德瓦耳斯铁电材料不仅可以作为铁电介质层来构建 Fe-FET, 有的低带隙具备半导体性的二维范德瓦耳斯铁电材料还可以作为沟道材料, 这种 FET 也被称为铁电半导体场效应晶体管 (FeS-FET). 与 Fe-FET 的工作机

制不同, FeS-FET 的沟道电导取决于半导体材料上下表面受极化束缚的电荷的聚集与转移情况, 而非由铁电绝缘体的极化束缚电荷决定的静电势. 早在 2019 年, Si 等 [81] 首先通过将铁电半导体 α -In₂Se₃ 作为沟道材料, 与 SiO₂, HfO₂ 和 Al₂O₃ 等不同的

金属氧化物栅介质相结合, 制造了一个原型 FeS-FET. 该器件在低驱动电压下观察到了超过 10^8 的超高开关比, 并展现出了高达 $862 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ 的开启电流和较大的记忆窗口. 除了如 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 等本征的二维范德瓦耳斯铁电材料, 具有良好半导体性质的滑移铁电体也逐渐被应用到 FeS-FET 的研究中, 例如 Li 等^[182] 将滑移铁电半导体 $\gamma\text{-InSe}$ 作为沟道材料来构建场效应晶体管, 基于 $\gamma\text{-InSe}$ 与石墨烯接触之间的肖特基势垒的调控机制, 器件实现了高达 10^6 的开关比和约 4.5 V 宽的记忆窗口. 其中滑移铁电半导体中极化切换引起的移动载流子重新分布, 是滑移铁电沟道晶体管记忆行为的根源. 近期, Liu 等^[183] 采用化学气相沉积方法在单层 MoS_2 上外延生长出两英寸晶圆级高纯度 3R- MoS_2 滑移铁电薄膜, 并进一步利用该 3R- MoS_2 滑移铁电薄膜作为铁电半导体沟道构建底栅场效应晶体管阵列 (48 个), 这些器件具有逆时针的迟滞回线和超过 10^6 的开关比, 展现出非易失存储特征, 并且器件表现出良好的重复性, 其存储窗口分布较窄 ($(2.34 \pm 0.46) \text{ V}$). 值得一提的是, 沟道和栅极介质层同时使用铁电材料则可以构建出铁电半导体沟道的铁电场效应晶体管, 这类器件也表现出了极具前景的器件性能. 例如, Baek 等^[184] 构建了一种 CuInP_2S_6 作为栅极介质层和 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 作为沟道材料的铁电场效应晶体管 (Fe-FET), 该器件通过利用 CIPS 与 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的偶极子耦合产生的增强极化效应实现了达 14.5 V 的大记忆窗口 (栅极电压 $V_{\text{GS}} = \pm 10 \text{ V}$), 同时表现出高开关电流比 ($>10^6$)、长保持时间 ($>10^4 \text{ s}$) 和稳定的循环耐久性 ($>10^4$ 次), 依据这些器件参数经训练与推理的模拟验证, 该器件在人工突触和硬件神经网络具有优异的适用性.

4.4 二维范德瓦耳斯铁电材料在感存算方面的器件应用

传统铁电体材料多为宽带隙绝缘体, 被用作栅极介质来调控半导体沟道中的载流子密度, 但这种方法常受制于去极化场、电荷俘获、界面缺陷和栅极漏电等问题, 限制了器件性能和可靠性, 同时还存在与硅基电路存在晶格失配的问题. 与传统铁电体相比, 二维铁电体展现出显著优势, 首先其具有无悬挂键的洁净表面, 界面兼容性更优, 其次二维范德瓦耳斯铁电材料中不仅存在绝缘体的种类, 而且还有可将铁电性与半导体特性集于一体的二维

铁电半导体, 可直接作为沟道材料使用, 其极化翻转发生在沟道内部而非栅介质中, 这一调谐极化场为实现能带调控、载流子动力学优化及光-物质相互作用调制提供了简便有效的途径. 这些二维范德瓦耳斯铁电材料的特性带来了许多创新的器件应用, 使二维铁电半导体在实现高能效、高集成度的传感、存储、计算应用及其一体化系统中展现出巨大潜力.

在传感应用方面, 二维范德瓦耳斯铁电材料的带隙可通过层数、应变或电场调控, 覆盖可见至红外波段 (如 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 带隙 1.3—1.5 eV), 同时具有强光-极化耦合效应 (如 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 退极化场驱动载流子分离效率提升) 及本征多功能集成特性 (单器件同时实现光吸收、极化调控与导电功能), 在光电探测器件性能和集成度上展现出显著优势. 例如, Li 等^[185] 采用石墨烯电极夹持 CIPS 光铁电层, 观察到其光电流相比体铁电材料提升了两个数量级. 相较于 CIPS, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 展现出更低的禁带宽度和卓越的光电性能, 其光响应度高达 $2.86 \times 10^6 \text{ A/W}$, 检测灵敏度可低至约 20 个光子, 这得益于其铁电效应与光伏效应的协同作用^[186]. 该材料还表现出优异的数据保持能力 (>10 年)、高开关比 ($\approx 2.9 \times 10^5$) 以及超过 10^6 次的循环耐久性. 与 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 类似, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 和 $\epsilon\text{-InSe}$ 等具有半导体性的二维范德瓦耳斯铁电材料同样具有独特的能带结构 (间接带隙约 0.8 eV) 和优异的载流子迁移特性, 使其在宽谱光电器件领域展现出重要应用价值. Huang 等^[95] 成功研制了一种基于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Si}$ 异质结的光电探测器, 该器件展现出暗电流密度低至 $22.3 \text{ nA}/\text{cm}^2$, 开关比高达 8×10^6 , 响应度达到 23 A/W 等优异指标. 2024 年, Wang 等^[187] 在 $\epsilon\text{-InSe}$ 材料中创新性地实现了滑移铁电效应. 该团队构建的垂直石墨烯/ $\epsilon\text{-InSe}$ /石墨烯异质结构在近红外光激发下, 展现出皮秒级的超快体光伏响应特性, 这一重要发现为铁电极化效应在提升光电探测器性能方面的应用价值提供了有力佐证.

在存储应用方面, 得益于二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电极化的非易失的双稳态特性, 基于铁电材料的存储器在断电后仍能保持数据, 从而实现非易失性存储. 例如, Si 等^[81] 开发了一种基于 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的 FeS-FET, 其开态电流为 $862 \mu\text{A}/(\mu\text{m}\cdot\text{m})$, 开关比超过 10^8 , 具有低工作电压和宽记忆窗口. Liu 等^[188] 构建了 $\text{Ag}/\text{CIPS}/\text{Au}$ 的忆阻器, 该器件表现

出了优异的非易失性存储特性, 其开关比达到 10^3 , 数据保持时间超过 10^4 s. Wang 等^[96]开发了一种 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 场效应晶体管 (FET), 其开关比达到 10^4 , 并实现了 47% 的记忆窗口, 展现了其在低功耗非易失性存储器领域的应用潜力. 结合铁电极化的静电场效应对二维半导体的载流子浓度的调控等作用, 还可实现多态存储. Li 等^[182]在基于 $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ 异质结的二维铁电存储器实现了栅极电压可调的多级阻态存储, 有望在未来人工突触等神经形态计算系统中发挥重要作用. Li 等^[166]采用铁电金属 WTe_2 作为关键电极材料, 成功构筑了 $\text{WTe}_2/\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ 异质结器件. 该研究通过巧妙利用范德瓦耳斯电极与隧道结中铁电特性的协同效应, 实现了器件性能的显著提升, 具体表现为多阻态可调、超低工作电压 (低于 2 V) 以及高达 10^5 量级的优异开关比, 这一进展为开发新型低功耗、高密度存储器件提供了极具前景的技术路线. 此外, 值得一提的是, 二维滑移铁电材料极化切换基于层间滑移机制, 具有低功耗、高速读写和卓越的抗疲劳性能. 例如, 基于二维 3R-MoS_2 的滑移铁电系统展现出超过 10^{12} 次的擦写寿命, 远超传统铁电材料^[91].

在计算应用方面, 将二维范德瓦耳斯铁电材料融入神经形态架构中, 可以利用其多级状态的切换特性和非易失极化状态, 为类脑计算提供新的可能性. 例如, 通过施加多个相同的电压脉冲到二维范德瓦耳斯铁电材料上, 二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电极化可被这些脉冲会诱导的渐进式翻转, 进而实现相关神经形态行为模拟. Liu 等^[189]利用这一机制开发了一种基于二维范德瓦耳斯铁电材料 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的光子突触器件, 实现了电-光双调制突触可塑性, 包括长时程增强 (LTP) 和长时程抑制 (LTD), 随着光强从 0 增至 $1.29 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 在 Set 和 Reset 过程中电流水平显著提升, 这归因于光生载流子的注入. 此外, 在不同光强下由电脉冲触发的抑制性突触后电流 (PSC) 会随光强增大而逐渐减弱, 这是由于弛豫时间缩短和累积效应减弱所致. Guo 等^[190]研发了一种基于铁电 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{GaSe}$ 范德瓦耳斯异质结的新型突触器件, 该器件成功实现了对生物视觉系统感知、存储与计算功能的集成化模拟. 研究显示, 通过调控铁电畴的极化方向来改变器件电导特性, 可有效模拟生物突触的关键功能特性, 包括成对脉冲易化、长时程增强和长时程抑制等典型神经可塑性行为. 值得一提的是, 出色

的铁电极化稳定性与可扩展性使二维范德瓦耳斯铁电材料在类脑神经形态器件领域展现出巨大潜力. Wang 等^[191]运用脉冲激光沉积工艺成功制备了厚度约 28 nm 的 SnSe 铁电薄膜, 并基于此构建了具备类突触结构的 $\text{Au}/\text{SnSe}/\text{NSTO}$ 忆阻器, 该器件展现出显著的双极阻变现象, 并通过脉冲调控有效模拟了突触功能. 近期, Wan 等^[192]成功研制了一种平面结构的基于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 材料的忆阻器, 该器件除了展现出超过 28000 次的开关循环次数和快至 $400 \mu\text{s}$ 的切换速度, 同时还具有近乎线性的长时程增强 (LTP) 和长时程抑制 (LTD) 特性, 这些优异的性能指标使其在能效计算和存储应用领域展现出巨大的潜力.

5 总结和展望

二维材料具有在原子层尺度仍保持良好的物理化学特性、衬底依赖性低、易于制备异质结等优点, 为有关的电子学器件的发展提供了新的可能. 寻找具有稳定铁电性的二维极限厚度的材料一直是铁电器件研究领域的热点. 以 CuInP_2S_6 和 In_2Se_3 为典型代表的二维范德瓦耳斯铁电材料正在涌现, 为在纳米极限尺度研究铁电极化对半导体特性调控提供了一个新的研究平台, 并有望构建实现铁电隧穿结、铁电场效应晶体管等非易失性记忆存储器. 二维范德瓦耳斯铁电材料的研究也有助于促进多铁、谷电子、自旋电子等相关领域的发展. 目前, 人们发展出的二维范德瓦耳斯铁电材料种类依然稀少, 新型二维范德瓦耳斯铁电材料亟待出现. 该领域大部分研究工作主要集中在对一些二维材料的铁电性理论预测, 对于二维铁电性的实验观测及相关的基础性和应用性研究仍然缺乏. 具体而言, 具有室温面外铁电极化的单层二维铁电的材料制备是一个极具创新和挑战的课题, 阐明二维范德瓦耳斯铁电材料在极限厚度下存在铁电性的机制具有非凡意义.

当前的二维铁电体的极化值较低, CIPS 是当前发现的具有最大剩余极化强度的材料体系, 但其 P 仅约为 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 依然比氧化物基铁电体至少低一个数量级. 而具有优异疲劳特性的滑移铁电体的极化强度更低, 比块体铁电材料低 2—3 个数量级. 具有高居里温度和高极化强度的二维材料对于增强包括铁电光伏等与极化有关的效应和实现

高性能的铁电器件有极大的推动作用,除了寻找更为优异的二维范德瓦耳斯铁电材料外,将传统铁电材料中的元素掺杂替代、相界工程、应力工程等对铁电性调控方式移植到二维铁电性从而获得高极化强度的二维范德瓦耳斯铁电材料是一个值得探索的方向。

作为近期逐渐成为热点的二维范德瓦耳斯铁电材料,滑移铁电材料的极化切换是通过低摩擦的范德瓦耳斯层间运动实现,其极化翻转过程仅需克服极小的势垒,并可实现超快的翻转速度,表现出卓越的抗疲劳特性。同时,基于原子层间相对运动实现极化翻转的独特机制,为滑移铁电材料与铁磁等性质的耦合提供了新的可能性,从而为探索丰富的多铁特性开辟了新途径,是一个值得探索的方向。但值得注意的是,滑移铁电材料除了存在前文所述的极化强度低的问题,其对于表面状态更为敏感,表面的缺陷和污染可能造成材料丧失铁电极化特征。其次,堆垛顺序、堆垛角度以及内在畴结构等特征都将影响滑移铁电的极化特性,同时外部的应力和温度的变化也可能带来滑移铁电材料的结构发生重构变化,理清这些内生和外生因素对滑移铁电材料极化的影响规律,同时掌握其中的精确控制方法是滑移铁电材料走向实际应用的必由之路。

此外,二维范德瓦耳斯铁电材料的研究主要基于机械剥离、化学气相沉积等方法制备,样品尺寸相对较小。虽然当前人们通过化学气相沉积方法制备 $3R\text{-MoS}_2$ 方面取得了进展^[183],但仍然缺乏有效实现高质量的大面积二维范德瓦耳斯铁电材料的方法。二维范德瓦耳斯铁电材料可控的规模化生长对于其应用至关重要,因此需要开发可靠的大规模外延生长方法以制备高质量的二维范德瓦耳斯铁电材料。

基于二维范德瓦耳斯铁电材料的器件方面,首先,二维铁电器件的微型化和集成化存在困难,有待开拓性的研究出现,实现器件性能优化、阵列化、封装及可靠性,是从基础研究走向实际应用、实现器件应用的关键因素。虽然有理论工作表明,利用 GeS_2 和 CuInP_2S_6 构建的异质结的莫尔超晶格可形成的高密度铁电阵列^[193],但还未有相关实验工作实现。目前已有工作成功利用铁电材料 P(VDF-TrFE) 的铁电畴与二维材料结合构建出了可重构的光电二极管阵列^[194]以及小规模 (5×10 pixel) 的基于 CuInP_2S_6 的光电探测阵列实现了

存内感知和计算^[195],但仍然缺乏直接利用二维范德瓦耳斯铁电材料实现大规模集成应用方面的报道,有待开拓性的工作出现。此外,可以预见的是,将实现二维范德瓦耳斯铁电材料与现有硅基工艺的兼容性,是其从单器件验证迈向芯片级集成应用的重要前提。这不仅需要突破前文所述需开发可扩展的制备工艺的瓶颈,以实现大面积、高质量薄膜的稳定生产,确保材料性能均匀且缺陷率处于极低水平,还需开发将二维材料转移或直接合成到相关衬底的工艺,以无缝整合到现有制造流程中。此外,还需解决与金属电极和二维范德瓦耳斯铁电材料层之间的界面问题,实现低电阻、高稳定性的接触,这要求界面工程的设计,避免界面缺陷对材料性能的干扰,同时确保长期稳定性。其次,在超薄极限下,二维范德瓦耳斯铁电材料的铁电极化仍然会受到热波动、退极化场和缺陷等的影响,可导致器件受极化控制的开关可靠性随时间退化。尽管有研究表明,通过构建全范德瓦耳斯材料的铁电晶体管存储单元可实现优异的电荷存储稳定性^[171],但确保器件中的二维范德瓦耳斯铁电材料在工作环境中具有稳健、可切换的极化,同时使器件相关功能具有长期的稳定保持性和抗疲劳耐久性,仍极具挑战。通过在材料设计、缺陷钝化和界面工程方面采取创新策略,以抑制退极化并稳定原子级厚度下的铁电有序仍然是二维范德瓦耳斯铁电材料在器件应用方面需要一直探索的研究领域。

如何将二维范德瓦耳斯铁电材料整合到其他类型器件中实现器件的新功能和多功能化更是一个富有挑战但极具潜力的研究方向。例如,通过设计和构建融入铁电、半导体和磁性等功能的人工范德瓦耳斯异质结构,可望实现能同时执行传感、存储和计算的多功能器件。二维范德瓦耳斯铁电材料在神经形态计算器件上同样具有优势,通过精确调控其的铁电畴的分布状态,可实现极化强度的连续可调,从而模拟突触可塑性行为,为发展仿生智能系统开辟了新的技术路径。

总结而言,二维范德瓦耳斯铁电材料为高密度、低功耗的非易失性存储、神经网络计算和柔性电子等提供了极具优势的路径,但也存在极化数值较低和有待实现的可控的规模化生产、与现有硅基半导体工艺的集成兼容性与器件间一致性问题。作为一个最近兴起的极具前景研究领域,需要研究者们未来潜心地研究和攻克其存在的各类问题。

参考文献

- [1] Rabe K M, Ahn C H, Triscone J M 2007 *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Heidelberg: Springer Berlin) p11
- [2] Wang A, Chen R, Yun Y, Xu J, Zhang J 2025 *Advanced Functional Materials* **35** 2412332
- [3] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [4] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [5] Cross L E 1994 *Ferroelectrics* **151** 305
- [6] Valasek J 1921 *Phys. Rev.* **17** 475
- [7] Fong D D, Stephenson G B, Streiffer S K, Eastman J A, Auciello O, Fuoss P H, Thompson C 2004 *Science* **304** 1650
- [8] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [9] Gao P, Zhang Z Y, Li M Q, Ishikawa R, Feng B, Liu H J, Huang Y L, Shibata N, Ma X M, Chen S L, Zhang J M, Liu K H, Wang E G, Yu D P, Liao L, Chu Y H, Ikuhara Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 15549
- [10] Mehta R, Silverman B, Jacobs J 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3379
- [11] Gruverman A, Wu D, Lu H, Wang Y, Jang H, Folkman C, Zhuravlev M Y, Felker D, Rzechowski M, Eom C B 2009 *Nano Lett.* **9** 3539
- [12] Sang X, Grimley E D, Schenk T, Schroeder U, LeBeau J M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 162905
- [13] Tybell T, Ahn C, Triscone J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 856
- [14] Ghosez P, Rabe K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2767
- [15] Chen I W, Wang X H 2000 *Nature* **404** 168
- [16] Cui C J, Xue F, Hu W J, Li L J 2018 *npj 2D Mater. Appl.* **2** 18
- [17] Bune A V, Fridkin V M, Ducharme S, Blinov L M, Palto S P, Sorokin A V, Yudin S, Zlatkin A 1998 *Nature* **391** 874
- [18] Fridkin V, Ducharme S, Bune A, Palto S, Yudin S, Blinov L 2000 *Ferroelectrics* **236** 1
- [19] Muller J, Boscke T S, Schroder U, Mueller S, Brauhaus D, Bottger U, Frey L, Mikolajick T 2012 *Nano Lett.* **12** 4318
- [20] Mittmann T, Materano M, Lomenzo P D, Park M H, Stolichnov I, Cavalieri M, Zhou C, Chung C C, Jones J L, Szyjka T 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1900042
- [21] Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov K S, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens F H L, Palermo V, Pugno N, Garrido J A, Sordan R, Bianco A, Ballerini L, Prato M, Lidorikis E, Kivioja J, Marinelli C, Ryhänen T, Morpurgo A, Coleman J N, Nicolosi V, Colombo L, Fert A, Garcia-Hernandez M, Bachtold A, Schneider G F, Guinea F, Dekker C, Barbone M, Sun Z, Galiotis C, Grigorenko A N, Konstantatos G, Kis A, Katsnelson M, Vandersypen L, Loiseau A, Morandi V, Neumaier D, Treossi E, Pellegrini V, Polini M, Tredicucci A, Williams G M, Hee Hong B, Ahn J H, Min Kim J, Zirath H, van Wees B J, van der Zant H, Occhipinti L, Di Matteo A, Kinloch I A, Seyller T, Quesnel E, Feng X, Teo K, Rupasinghe N, Hakonen P, Neil S R T, Tannock Q, Löfwander T, Kinaret J 2015 *Nanoscale* **7** 4598
- [22] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [23] Zeng G Y, Fang Z Y, He W B, Wang Z X, Li Y J, Xiao L T, Jia S T, Qin C B, Zhang R Y 2022 *Chin. Opt. Lett.* **22** 091601
- [24] Wang J Q, Xu Y Q, Mao Z J, Wu G X, Guo R X, Li X, Du Y, Geng Y F, Li X J, Tsang H K, Cheng Z Z 2024 *Chin. Opt. Lett.* **22** 091301
- [25] Wen Y, Han S T, Zhou Y 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 178502 (in Chinese) [闻雨, 韩素婷, 周晔 2025 物理学报 **74** 178502]
- [26] Wu M, Jena P 2018 *Wires Comput. Mol. Sci.* **8** e1365
- [27] Bandurin D A, Tyurnina A V, Geliang L Y, Mishchenko A, Zólyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [28] Sucharitakul S, Goble N J, Kumar U R, Sankar R, Bogorad Z A, Chou F C, Chen Y T, Gao X P 2015 *Nano Lett.* **15** 3815
- [29] Yang S L, Liu C S, Yu S H, Jiang P, Hao H, Zhang L, Liu Y S, Zheng X H 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 090705
- [30] Feder J 1976 *Ferroelectrics* **12** 71
- [31] Liu F C, You L, Seyler K L, Li X B, Yu P, Lin J H, Wang X W, Zhou J D, Wang H, He H Y, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X D, Ajayan P M, Wang J L, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [32] Simon A, Ravez J, Maisonneuve V, Payen C, Cajipe V 1994 *Chem. Mater.* **6** 1575
- [33] Fei Z Y, Zhao W J, Palomaki T A, Sun B S, Miller M K, Zhao Z Y, Yan J Q, Xu X D, Cobden D H 2018 *Nature* **560** 336
- [34] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W 2016 *Science* **353** 274
- [35] 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
- [36] Cui C, Hu W J, Yan X, Addiego C, Gao W, Wang Y, Wang Z, Li L, Cheng Y, Li P 2018 *Nano Lett.* **18** 1253
- [37] Wan S Y, Li Y, Li W, Mao X Y, Zhu W G, Zeng H L 2018 *Nanoscale* **10** 14885
- [38] Xue F, Hu W J, Lee K C, Lu L S, Zhang J W, Tang H L, Han A L, Hsu W T, Tu S B, Chang W H, Lien C H, He J H, Zhang Z D, Li L J, Zhang X X 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803738
- [39] Wang C Y, Zhang Y X, Zhang D C, Sun Y, Zhang T, Li J 2025 *Small* **21** 2408375
- [40] Zhao H Y, Yun J N, Li Z, Liu Y, Zheng L, Kang P 2024 *Mater. Sci. Eng. R* **161** 100873
- [41] Wang H, Tang Y S, Han X, Yang J L, Zhang X, Yan X B 2024 *Appl. Phys. Rev.* **11** 021330
- [42] Fan Z W, Qu J Y, Wang T, Wen Y, An Z W, Jiang Q T, Xue W H, Zhou P, Xu X H 2023 *Chin. Phys. B* **32** 128508
- [43] Jin X, Tao L, Zhang Y Y, Pan J B, Du S X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127305 (in Chinese) [金鑫, 陶蕾, 张余洋, 潘金波, 杜世萱 2022 物理学报 **71** 127305]
- [44] Zhang F X, Wang L K 2001 *Modern Piezoelectricity* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p170 (in Chinese) 张福学, 王丽坤 2001 现代压电学 (上册)(北京: 科学出版社) 第 170 页
- [45] Zhong W L 1996 *Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p50 (in Chinese) 钟维烈 1996 铁电物理学 (北京: 科学出版社) 第 50 页
- [46] Li J F, Wang K, Zhu F Y, Cheng L Q, Yao F Z 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3677
- [47] Neumayer S M, Si M, Li J, Liao P Y, Tao L, O'Hara A, Pantelides S T, Ye P D, Maksymovych P, Balke N 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 3018
- [48] Zhang Y, Taniguchi R, Masubuchi S, Moriya R, Watanabe K, Taniguchi T, Sasagawa T, Machida T 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 013103
- [49] Kwon O, Seol D, Qiao H, Kim Y 2020 *Adv. Sci.* **7** 1901391
- [50] Checa M, Neumayer S, Susner M A, McGuire M A, Maksymovych P, Collins L 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 252905
- [51] Su S Q, Zhao J, Ly T H 2024 *Small Methods* **8** 2400211
- [52] Guo Y, Kakimoto K I, Ohsato H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85**

- 4121
- [53] Onsager L 1944 *Phys. Rev.* **65** 117
- [54] Liang L, Pan E, Cao G M, Chen J G, Wang R X, Dong B, Liu Q, Chen X, Luo X, Kong Y F, Liu F C 2025 *Nat. Commun.* **16** 4462
- [55] Zhou S, You L, Chaturvedi A, Morris S A, Herrin J S, Zhang N, Abdelsamie A, Hu Y Z, Chen J Q, Zhou Y, Dong S, Wang J L 2020 *Mater. Horiz.* **7** 263
- [56] Wu Y Y, Zhang T J, Guo D P, Li B C, Pei K, You W B, Du Y Q, Xing W C, Lai Y X, Ji W, Zhao Y D, Che R C 2024 *Nat. Commun.* **15** 10481
- [57] Sui F R, Li H Y, Qi R J, Jin M, Lv Z W, Wu M H, Liu X C, Zheng Y F, Liu B T, Ge R, Wu Y N, Huang R, Yue F Y, Chu J H, Duan C G 2024 *Nat. Commun.* **15** 3799
- [58] Yang Z, Wu M 2025 *Appl. Phys. Rev.* **12** 021417
- [59] Brehm J A, Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Chyashavichus M, Susner M A, McGuire M A, Kalinin S V, Jesse S, Ganesh P, Pantelides S T, Maksymovych P, Balke N 2020 *Nat. Mater.* **19** 43
- [60] Belianinov A, He Q, Dziazgys A, Maksymovych P, Eliseev E, Borisevich A, Morozovska A, Banys J, Vysochanskii Y, Kalinin S V 2015 *Nano Lett.* **15** 3808
- [61] Si M W, Saha A K, Liao P Y, Gao S J, Neumayer S M, Jian J, Qin J K, Balke Wisinger N, Wang H Y, Maksymovych P, Wu W Z, Gupta S K, Ye P D 2019 *ACS Nano* **13** 8760
- [62] Qi J S, Wang H, Chen X F, Qian X F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 043102
- [63] Studeniyak I, Mitrovcij V, Kovacs G S, Gurzan M, Mykajlo O, Vysochanskii Y M, Cajipe V 2003 *Phys. Status Solidi (b)* **236** 678
- [64] Hu Y Q, Zhang J J, Zhou Z, Wang S, Li Q K, Hou Y F, Ying T H, Yang L L, Zhang J Y, Yin S Z, Weng Y Y, Dong S, Yao J L, Fang L, You L 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 120805
- [65] You L, Zhang Y, Zhou S, Chaturvedi A, Morris S A, Liu F C, Chang L, Ichinose D, Funakubo H, Hu W J, Wu T, Liu Z, Dong S, Wang J L 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav3780
- [66] Maisonneuve V, Evain M, Payen C, Cajipe V, Molinie P 1995 *J. Alloys Compd.* **218** 157
- [67] Susner M A, Belianinov A, Borisevich A, He Q, Chyashavichyus M, Demir H, Sholl D S, Ganesh P, Abernathy D L, McGuire M A 2015 *ACS Nano* **9** 12365
- [68] Zhang D W, Luo Z D, Yao Y, Schoenherr P, Sha C H, Pan Y, Sharma P, Alexe M, Seidel J 2021 *Nano Lett.* **21** 995
- [69] Guo C J, Zhu J J, Liang X L, Wen C F, Xie J Y, Gu C D, Hu W B 2024 *Nat. Commun.* **15** 10152
- [70] Jiang X G, Wang T J, Zhang Y X, Deng Z Y, Zhang X P, Zhu R X, Kang J Q, Yang X D, Chen X, Wang X L, Gao P, Huang H B, Duan X D, Cheong S W, Wang X Y, Yang W Y, Hong J W 2025 *Nat. Mater.* **24** 1942
- [71] Abrahams S 1990 *Ferroelectrics* **104** 37
- [72] 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
- [73] Xiao J, Zhu H Y, Wang Y, Feng W, Hu Y X, Dasgupta A, Han Y M, Wang Y, Muller D A, Martin L W, Hu P A, Zhang X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 227601
- [74] Wan S Y, Li Y, Li W, Mao X Y, Wang C, Chen C, Dong J Y, Nie A M, Xiang J Y, Liu Z Y, Zhu W G, Zeng H L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808606
- [75] Lu H, Masood S B, Loes M, Acharya K, Hossain M S, Khurana R K, Bagheri S, Paudel T R, Lipatov A, Tsymbal E Y 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2403537
- [76] 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
- [77] Yin H B, Liu C, Zheng G P, Wang Y X, Ren F Z 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 192903
- [78] Wan W Z, Liu C, Xiao W, Yao Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 132904
- [79] Zhang X L, Yang Z X, Chen Y 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 064101
- [80] You H L, Jia Y M, Wu Z, Wang F F, Huang H T, Wang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 2889
- [81] 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
- [82] Yuan S G, Luo X, Chan H L, Xiao C C, Dai Y W, Xie M H, Hao J H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1775
- [83] Sharma P, Xiang F X, Shao D F, Zhang D, Tsymbal E Y, Hamilton A R, Seidel J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax5080
- [84] Hu H W, Sun Y L, Chai M S, Xie D, Ma J, Zhu H W 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 252903
- [85] Zhang Q, Fan A Q, Wang Y S, Wu F, Li L, Meng H, Geng D H 2025 *npj 2D Mater. Appl.* **9** 76
- [86] Errandonea D, Segura A, Munoz V, Chevy A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15866
- [87] Li W B, Li J 2015 *Nano Res.* **8** 3796
- [88] Fei R X, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Letters* **117** 097601
- [89] Higashitarumizu N, Kawamoto H, Lee C J, Lin B H, Chu F H, Yonemori I, Nishimura T, Wakabayashi K, Chang W H, Nagashio K 2020 *Nat. Commun.* **11** 2428
- [90] Rogée L, Wang L, Zhang Y, Cai S, Wang P, Chhowalla M, Ji W, Lau S P 2022 *Science* **376** 973
- [91] Bian R J, He R, Pan E, Li Z F, Cao G M, Meng P, Chen J G, Liu Q, Zhong Z C, Li W W, Liu F C 2024 *Science* **385** 57
- [92] Pan E, Yang F, Liu Q, Wang R X, Luo X, Dong B, Li Z F, Liang L, Chen J G, Liu F C 2025 *Mater. Sci. Eng. R* **166** 101065
- [93] Ding W T, Lu J, Tang X, Kou L Z, Liu L 2023 *ACS Omega* **8** 6164
- [94] Lu Y, Fei R X, Lu X B, Zhu L H, Wang L, Yang L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 6243
- [95] Ghosh T, Samanta M, Vasdev A, Dolui K, Ghatak J, Das T, Sheet G, Biswas K 2019 *Nano Lett.* **19** 5703
- [96] Wang W J, Meng Y, Zhang Y X, Zhang Z M, Wang W, Lai Z X, Xie P S, Li D J, Chen D, Quan Q, Yin D, Liu C T, Yang Z B, Yip S, Ho J C 2023 *Adv. Mater.* **35** e2210854
- [97] Wu Y Z, Abdelwahab I, Kwon K C, Verzhbitskiy I, Wang L, Liew W H, Yao K, Eda G, Loh K P, Shen L, Quek S Y 2022 *Nat. Commun.* **13** 1884
- [98] Zhu H Y, Wang Y, Xiao J, Liu M, Xiong S M, Wong Z J, Ye Z L, Ye Y, Yin X B, Zhang X 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 151
- [99] Hu T, Wu H P, Zeng H B, Deng M K, Kan E J 2016 *Nano Lett.* **16** 8015
- [100] Okugawa R, Tanaka J, Koretsune T, Saito S, Murakami S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 156601
- [101] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [102] Bruyer E, Di Sante D, Barone P, Stroppa A, Whangbo M H, Picozzi S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195402
- [103] Yang T, Li X, Wang L M, Liu Y M, Chen K J, Yang X, Liao L, Dong L, Shan C X 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 14742
- [104] Hung T P, Chen W H, Chen Y J, Tu Y H, Huang Z H, Chueh Y L, Yeh C H, Chen C W, Jhang Y Y, Chu Y H

- 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 26931
- [105] Khan U, Xu R Z, Nairan A, Han M J, Wang X S, Kong L G, Gao J K, Tang L 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2315522
- [106] Bhowal S, Spaldin N A 2023 *Annu. Rev. Mater. Res.* **53** 53
- [107] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
- [108] Li L, Wu M H 2017 *ACS Nano* **11** 6382
- [109] Wu M, Burton J D, Tsymlal E Y, Zeng X C, Jena P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 081406
- [110] Wu M, Dong S, Yao K, Liu J, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [111] Yasuda K, Wang X, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 *Science* **372** 1458
- [112] Vizner Stern M, Waschitz Y, Cao W, Nevo I, Watanabe K, Taniguchi T, Sela E, Urbakh M, Hod O, Ben Shalom M 2021 *Science* **372** 1462
- [113] Liu Y L, Liu G, Xi X X 2025 *Chin. Phys. B* **34** 017701
- [114] Huang C X, Du Y P, Wu H P, Xiang H J, Deng K M, Kan E J 2018 *Phys. Rev. Letters* **120** 147601
- [115] Dziaugys A, Banys J, Macutkevicius J, Sobiestianskas R, Vysochanskii Y 2010 *Phys. Status Solidi (b)* **207** 1960
- [116] Vysochanskii Y M, Beley L, Perechinskii S, Gurzan M, Molnar O, Mykajlo O, Tovt V, Stephanovich V 2004 *Ferroelectrics* **298** 361
- [117] Dziaugys A, Shvartsman V, Macutkevicius J, Banys J, Vysochanskii Y, Kleemann W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 134105
- [118] Samulionis V, Banys J, Vysochanskii Y 2010 *Mater. Sci Forum* **636** 398
- [119] Layegh M, Bennett J W 2025 *Dalton Transactions* **54** 14384
- [120] Yang Q, Meng S 2024 *Phys. Rev. Letters* **133** 136902
- [121] Zhang J, Yang K, Yu J X, Wan H H, Zhang J, Fu H X, Ding Z J, Shi X H, Meng S 2025 *Phys. Rev. B* **111** 104111
- [122] Zhang K, Li H Z, Mu H R, Li Y, Wang P, Wang Y, Chen T S, Yuan J, Chen W Q, Yu W Z, Zhang G Y, Bao Q L, Lin S H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2405233
- [123] Wang B Y, He X, Luo J J, Chen Y T, Zhang Z X, Wang D, Lan S G, Wang P J, Han X, Zhao Y D, Li Z, Hu H, Xu Y, Luo Z D, Hu W J, Zhu B W, Sun J, Liu Y, Han G Q, Zhang X X, Yu B, Chang K, Xue F 2025 *Sci. Adv.* **11** eadr5337
- [124] Cowley R A, Gvasaliya S N, Lushnikov S G, Roesli B, Rotaru G M 2011 *Adv. Phys.* **60** 229
- [125] Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, Ganesh P, Dera P, Mao H K, Hemley R J, Ren Y, Liermann P, Wu Z 2008 *Nature* **451** 545
- [126] Li F, Zhang S J, Damjanovic D, Chen L Q, Shrout T R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801504
- [127] Li F, Zhang S J, Xu Z, Chen L Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700310
- [128] Yang Q, Wu M H, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
- [129] Yang D Y, Liang J, Wu J D, Xiao Y H, Dadap J I, Watanabe K, Taniguchi T, Ye Z L 2024 *Nat. Commun.* **15** 1389
- [130] Deb S, Cao W, Raab N, Watanabe K, Taniguchi T, Goldstein M, Kronik L, Urbakh M, Hod O, Ben Shalom M 2022 *Nature* **612** 465
- [131] Yang D Y, Wu J D, Zhou B T, Liang J, Ideue T, Siu T, Awan K M, Watanabe K, Taniguchi T, Iwasa Y, Franz M, Ye Z L 2022 *Nat. Photonics* **16** 469
- [132] Meng P, Wu Y, Bian R, Pan E, Dong B, Zhao X, Chen J, Wu L, Sun Y, Fu Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 7696
- [133] Wan Y, Hu T, Mao X Y, Fu J, Yuan K, Song Y, Gan X T, Xu X L, Xue M Z, Cheng X, Huang C X, Yang J B, Dai L, Zeng H L, Kan E J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 067601
- [134] Xue W H, Wang P, Ci W J, Guo Y, Qu J Y, Zeng Z T, Liu T Q, He R, Cheng S B, Xu X H 2025 *Nat. Commun.* **16** 6313
- [135] de la Barrera S C, Cao Q, Gao Y, Gao Y, Bheemarasetty V S, Yan J, Mandrus D G, Zhu W, Xiao D, Hunt B M 2021 *Nat. Commun.* **12** 5298
- [136] Xiao J, Wang Y, Wang H, Pemmaraju C D, Wang S Q, Muscher P, Sie E J, Nyby C M, Devereaux T P, Qian X F, Zhang X, Lindenberg A M 2020 *Nat. Phys.* **16** 1028
- [137] Sui F R, Jin M, Zhang Y Y, Qi R J, Wu Y N, Huang R, Yue F Y, Chu J H 2023 *Nat. Commun.* **14** 36
- [138] Weng X C, Gui J B, Chen W J, Tan J Y, Li S N, Tang L, Zhang R J, Wei Q, Xu J C, Teng C J, Zhao S L, Liu B L 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** e03780
- [139] Zhang L, Tang C, Zhang C M, Du A J 2020 *Nanoscale* **12** 21291
- [140] Cordero F, Pazniak H, Ouisse T, Gonzalez-Julian J, Di Carlo A, Soprunyuk V, Schranz W 2024 *Phys. Rev. B* **109** 024105
- [141] Miao L P, Ding N, Wang N, Shi C, Ye H Y, Li L, Yao Y F, Dong S, Zhang Y 2022 *Nat. Mater.* **21** 1158
- [142] Wang D D, Gao X Y, Guo Y D, Guo Y T, Huan Z P, Lin L Y, Jiang Y, Gu Z Y, Zeng H L, Yan X H 2025 *Nanoscale* **17** 13489
- [143] Hou C S, Shen Y H, Wang Q 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2421311
- [144] Wu M H, Li J 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118** e2115703118
- [145] Woods C R, Ares P, Nevison-Andrews H, Holwill M J, Fabregas R, Guinea F, Geim A K, Novoselov K S, Walet N R, Fumagalli L 2021 *Nat. Commun.* **12** 347
- [146] Sung J, Zhou Y, Scuri G, Zolyomi V, Andersen T I, Yoo H, Wild D S, Joe A Y, Gelly R J, Heo H, Magorrian S J, Berube D, Valdivia A M M, Taniguchi T, Watanabe K, Lukin M D, Kim P, Fal'ko V I, Park H 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 750
- [147] Wang X R, Yasuda K, Zhang Y, Liu S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Fu L, Jarillo-Herrero P 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 367
- [148] Weston A, Castanon E G, Enaldiev V, Ferreira F, Bhattacharjee S, Xu S, Corte-Leon H, Wu Z, Clark N, Summerfield A, Hashimoto T, Gao Y, Wang W, Hamer M, Read H, Fumagalli L, Kretinin A V, Haigh S J, Kazakova O, Geim A K, Fal'ko V I, Gorbachev R 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 390
- [149] Ko K, Yuk A, Engelke R, Carr S, Kim J, Park D, Heo H, Kim H M, Kim S G, Kim H, Taniguchi T, Watanabe K, Park H, Kaxiras E, Yang S M, Kim P, Yoo H 2023 *Nat. Mater.* **22** 992
- [150] Hou C S, Shen Y H, Wang Q, Yoshikawa A, Kawazoe Y, Jena P 2024 *ACS Nano* **18** 16923
- [151] Zheng Z R, Ma Q, Bi Z, de la Barrera S, Liu M H, Mao N N, Zhang Y, Kiper N, Watanabe K, Taniguchi T, Kong J, Tisdale W A, Ashoori R, Gedik N, Fu L, Xu S Y, Jarillo-Herrero P 2020 *Nature* **588** 71
- [152] Zhou C J, Chai Y 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600400
- [153] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *ACS Nano* **8** 1102
- [154] Wan T Q, Shao B J, Ma S J, Zhou Y, Li Q, Chai Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2203830
- [155] Li W, Liu H, Zeng H L 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 057501
- [156] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [157] Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, Fuhrer M S 2007 *J.*

- Appl. Phys.* **101** 014507
- [158] Sarkar S, Han Z R, Ghani M A, Strkalj N, Kim J H, Wang Y, Jariwala D, Chhowalla M **2024** *Nano Lett.* **24** 13232
- [159] Wang B Y, Chen W Y, Zou L R, Wang T, Li Z W, Wang Z Y, Xu H R, Xu L J, Lan S G, Feng P, Ma Y D, Zheng D X, He X, Xu Y, Luo Z D, Wu Z H, Liu Y, Han G Q, Zhang X X, Yu B, Xue F **2025** *Nano Lett.* **25** 10699
- [160] Kang L L, Jiang P, Hao H, Zhou Y H, Zheng X H, Zhang L, Zeng Z **2020** *Phys. Rev. B* **101** 014105
- [161] Shen X W, Fang Y W, Tian B B, Duan C G **2019** *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1133
- [162] Dai M Z, Tang Z Y, Luo X, Zheng Y **2023** *Nanoscale* **15** 9171
- [163] 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
- [164] Gao Y Z, Weston A, Enaldiev V, Li X, Wang W, Numm J E, Soltero I, Castanon E G, Carl A, De Latour H, Summerfield A, Hamer M, Howarth J, Clark N, Wilson N R, Kretinin A V, Fal'ko V I, Gorbachev R **2024** *Nat. Commun.* **15** 4449
- [165] Luo Y J, Chen J W, Abbas A, Li W B, Sun Y Y, Sun Y H, Yi J X, Lin X K, Qiu G T, Wen R L, Chai Y, Liang Q J, Zhou C J **2024** *Adv. Funct. Mater.* **34** 2407253
- [166] Li Y, Yang Y L, Zhao H Z, Duan H X, Yang C, Min T, Li T **2025** *Nano Lett.* **25** 1680
- [167] Luo K F, Ma Z, Sando D, Zhang Q, Valanoor N **2025** *ACS Nano* **19** 6622
- [168] Wang X J, Feng Z Y, Cai J W, Tong H, Miao X S **2023** *Sci. China Inform. Sci.* **66** 182401
- [169] Huang Y N, Wang L K, Zhang F Y, Ming W J, Liu Y X, Zhu S L, Li Y, Wang W, Li C J **2025** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 40623
- [170] Garcia V, Bibes M **2014** *Nat. Commun.* **5** 4289
- [171] Wang X W, Yu P, Lei Z D, Zhu C, Cao X, Liu F C, You L, Zeng Q S, Deng Y, Zhou J D, Fu Q D, Wang J L, Huang Y Z, Liu Z **2019** *Nat. Commun.* **10** 3037
- [172] Salahuddin S, Datta S **2008** *Nano Lett.* **8** 405
- [173] McGuire F A, Cheng Z, Price K, Franklin A D **2016** *Appl. Phys. Lett.* **109** 093101
- [174] Appelbaum I, Huang B, Monsma D J **2007** *Nature* **447** 295
- [175] Wunderlich J, Park B G, Irvine A C, Zárbo L P, Rozkotová E, Nemec P, Novák V, Sinova J, Jungwirth T **2010** *Science* **330** 1801
- [176] Kobayashi M **2018** *Appl. Phys. Express* **11** 110101
- [177] Mulaosmanovic H, Ocker J, Müller S, Schroeder U, Müller J, Polakowski P, Flachowsky S, van Bentum R, Mikolajick T, Slesazek S **2017** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 3792
- [178] Yap W C, Jiang H, Liu J L, Xia Q F, Zhu W J **2017** *Appl. Phys. Lett.* **111** 013103
- [179] Laudari A, Pickett A, Shahedipour-Sandvik F, Hogan K, Anthony J E, He X, Guha S **2019** *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1801787
- [180] Lin J J, Tao J H, Wu Y L **2019** *Crystals* **9** 673
- [181] Si M W, Liao P Y, Qiu G, Duan Y Q, Ye P D **2018** *ACS Nano* **12** 6700
- [182] Li W Y, Guo Y M, Luo Z P, Wu S H, Han B, Hu W J, You L, Watanabe K, Taniguchi T, Alava T, Chen J Z, Gao P, Li X Y, Wei Z M, Wang L W, Liu Y Y, Zhao X X, Zhan X P, Han Z V, Wang H W **2023** *Adv. Mater.* **35** 2208266
- [183] Liu L, Li T T, Gong X S, Wen H D, Zhou L Q, Feng M W, Zhang H T, Zou N N, Wu S Q, Li Y H, Zhu S T, Zhuo F L, Zou X L, Hu Z H, Ding Z Y, Fang S S, Xu W G, Hou X G, Zhang K, Long G, Tang L, Jiang Y C, Yu Z H, Ma L, Wang J L, Wang X R **2025** *Nat. Mater.* **24** 1195
- [184] Baek S, Yoo H H, Ju J H, Sriboriboon P, Singh P, Niu J, Park J H, Shin C, Kim Y, Lee S **2022** *Adv. Sci.* **9** 2200566
- [185] Li Y, Fu J, Mao X Y, Chen C, Liu H, Gong M, Zeng H L **2021** *Nat. Commun.* **12** 5896
- [186] Yang J, Wang F, Guo J F, Wang Y R, Jiang C X, Li S H, Cai Y C, Zhan X Y, Liu X F, Cheng Z H, He J, Wang Z X **2022** *Adv. Funct. Mater.* **32** 2205468
- [187] Wang Y F, Zeng Z X S, Tian Z Q, Li C, Braun K, Huang L Y, Li Y, Luo X Y, Yi J L, Wu G C, Liu G X, Li D, Zhou Y, Chen M X, Wang X, Pan A L **2024** *Adv. Mater.* **36** 2410696
- [188] Liu J, Wang Q Q, Feng H, Wu Y Y, Li Y, Hou F Y, Min T, Li T **2025** *Nanoscale* **17** 17294
- [189] Liu K Q, Zhang T, Dang B J, Bao L, Xu L Y, Cheng C D, Yang Z, Huang R, Yang Y C **2022** *Nat. Electron.* **5** 761
- [190] 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
- [191] Wang H, Lu W H, Hou S H, Yu B X, Zhou Z Y, Xue Y L, Guo R, Wang S F, Zeng K Y, Yan X B **2020** *Nanoscale* **12** 21913
- [192] Wan X, Wang X, Yu Y D, Liu T A, Zhang M K, Chen E Z, Chen K, Wang S T, Shao F, Gu X F, Xu J B **2025** *ACS Appl. Nano Mater.* **8** 2260
- [193] Sun W, Wang W X, Hu R M, Yang C H, Huang S F, Li X N, Cheng Z X **2023** *Nano Lett.* **23** 11280
- [194] Wu G J, Zhang X M, Feng G D, Wang J L, Zhou K J, Zeng J H, Dong D N, Zhu F D, Yang C K, Zhao X M, Gong D N, Zhang M R, Tian B B, Duan C G, Liu Q, Wang J L, Chu J H, Liu M **2023** *Nat. Mater.* **22** 1499
- [195] Zhong Z P, Zhuang Y Z, Cheng X, Zheng J T, Yang Q Y, Li X, Chen Y, Shen H, Lin T, Shi W, Meng X J, Chu J H, Huang H, Wang J L **2025** *Nat. Commun.* **16** 7096

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Recent progress of two-dimensional van der Waals ferroelectric materials^{*}

LIU Bin ¹⁾²⁾ LIU Qing ^{1)†} PAN Er ¹⁾ BIAN Renji ¹⁾
 LUO Xiao ¹⁾ LI Junpei ²⁾ LIU Fucui ^{1)‡}

1) (*School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China*)

2) (*Zhejiang Caihua Technology Co., Ltd., Shaoxing 312030, China*)

(Received 9 October 2025; revised manuscript received 23 November 2025)

Abstract

Ferroelectric thin films and their device applications have drawn wide attentions since the 1990s. However, due to the critical size effect, ferroelectric thin films cannot maintain their ferroelectric properties as their thickness decreases to the nanometer size or one atomic layer, posing a significant challenge to the development of related nano-electronic devices. With a naturally stable layered structure, two-dimensional materials possess many advantages such as high-quality and smooth interface without dangling bonds, no interlayer interface defects, and the ability to maintain complete physical and chemical properties even at limited atomic thickness. Thus, it is gradually realized that two-dimensional materials are a good hotbed for the two-dimensional ferroelectricity. CuInP_2S_6 , $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, WTe_2 , and other intrinsic ferroelectric 2D materials have been reported successively while artificially stacked sliding ferroelectrics such as t-BN have also emerged, which expands the types of 2D ferroelectric materials and opens a new avenue for the further miniaturization and flexibility of ferroelectric electronic devices. This article reviews the recent research progress of two-dimensional ferroelectric materials, discusses their compositional characteristics, structural features and property modulation, and also prospects their application potential and future research hotspots.

Keywords: two-dimensional materials, ferroelectrics, room temperature two-dimensional ferroelectricity, ferroelectric devices

DOI: [10.7498/aps.75.20251367](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251367)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251367](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251367)

^{*} Project supported by the National Key Research & Development Program of China (Grant No. 2020YFA0309200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92477115, 62274024), and the Science and Technology Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2025ZYD0182).

[†] Corresponding author. E-mail: liuqing19@uestc.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: fucailiu@uestc.edu.cn

二维范德瓦耳斯铁电材料的研究进展

刘斌 刘庆 潘二 卞仁吉 罗消 李军配 刘富才

Recent progress of two-dimensional van der Waals ferroelectric materials

LIU Bin LIU Qing PAN Er BIAN Renji LUO Xiao LI Junpei LIU Fucui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010809 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251367

CSTR: 32037.14.aps.75.20251367

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251367>

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

几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展

Research progress of novel properties in several van der Waals ferroelectric materials

物理学报. 2022, 71(12): 127305 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220349>

基于拓扑/二维量子材料的自旋电子器件

Spintronic devices based on topological and two-dimensional materials

物理学报. 2024, 73(1): 017505 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231166>

基于二维材料光电器件的传感器内计算与应用进展

Progress in in-sensor computing and applications based on photodetectors of two-dimensional materials

物理学报. 2025, 74(22): 228501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251093>

二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

二维材料体光伏效应研究进展

Research progress of bulk photovoltaic effect in two-dimensional materials

物理学报. 2023, 72(23): 237201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231786>

二维材料宽谱光电探测器研究进展

Research progress of broadband photodetectors based on two-dimensional materials

物理学报. 2025, 74(22): 228503 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251115>