

## 几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展

金鑫 陶蕾 张余洋 潘金波 杜世萱

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

Jin Xin Tao Lei Zhang Yu-Yang Pan Jin-Bo Du Shi-Xuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127305 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220349

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220349>

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

#### 低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

#### 钙钛矿 $\text{CsPbX}_3$ ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

#### 电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

#### W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

#### 二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

#### 二维范德瓦耳斯异质结构的制备与物性研究

The fabrication and physical properties of two-dimensional van der Waals heterostructures

物理学报. 2022, 71(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212033>

专题: 低维材料的新奇物性

## 几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展\*

金鑫<sup>1)2)</sup> 陶蕾<sup>2)</sup> 张余洋<sup>1)2)</sup> 潘金波<sup>1)3)†</sup> 杜世萱<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

4) (中国科学院大学, 中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190)

(2022年2月28日收到; 2022年3月24日收到修改稿)

铁电材料因具有电场可调的自发极化, 在各类功能器件中有着广泛的应用. 受器件小型化发展趋势的影响, 二维范德瓦耳斯铁电材料及其层状母体块材成为了铁电领域的重点研究对象之一. 近年来, 研究人员已经制备出了数种二维范德瓦耳斯铁电材料, 并通过理论计算与实验结合的方法发现这些材料及其母体块材具有许多优良的、新奇的物理性质. 本文主要介绍近年来几种范德瓦耳斯铁电材料的一些研究进展, 包括体相范德瓦耳斯材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的新奇物性的理论预测与实验证实, 以及两类二维范德瓦耳斯铁电材料  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  ( $\text{M} = \text{金属}, \text{X} = \text{Si, Ge, Sn}, \text{Y} = \text{S, Se, Te}$ ),  $\text{QL-M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ) 及相关功能器件的理论设计, 最后对范德瓦耳斯铁电材料蕴含的丰富物理内涵及其发展前景进行了简要探讨, 希望能够为该领域的相关研究提供一些思路和参考.

**关键词:** 范德瓦耳斯层状材料, 铁电材料, 第一性原理计算**PACS:** 73.22.-f, 63.20.dk, 64.60.Ej**DOI:** 10.7498/aps.71.20220349

## 1 引言

铁电材料是指具有自发极化, 且极化在外电场下可以翻转的一类功能材料. 铁电材料由于其特殊的物理性质, 在各类功能器件中有着广泛的应用. 例如, 铁电材料的两个自发极化状态可分别表示逻辑上的 0 和 1, 且可以通过外电场的方式对其进行操控, 因此可以用铁电材料构造非易失存储器件<sup>[1,2]</sup>. 除此之外, 铁电材料由于具有压电效应、自发极化可促进电子-空穴对分离等特性, 在机电器件<sup>[3]</sup>、光电器件<sup>[4]</sup>中都有应用. 近年来, 受电子器件小型化、高度集成化的发展趋势的影响, (二维) 范德瓦

耳斯铁电材料的制备及其相关物性的探索成为了铁电领域的研究热点<sup>[5-9]</sup>. 不同于传统的钙钛矿铁电材料, 范德瓦耳斯铁电材料为层状材料. 范德瓦耳斯间隙的存在使一些体相和多层范德瓦耳斯铁电材料展现出了一些与传统铁电材料截然不同的物理性质, 如滑移铁电性<sup>[10-15]</sup>、四势阱能量-极化曲线<sup>[16,17]</sup>等. 除此之外, 由于范德瓦耳斯铁电材料层间相互作用较弱, 因此通过机械剥离的方法, 可以从体相材料中剥离出二维范德瓦耳斯铁电材料, 如  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ <sup>[18]</sup>,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ <sup>[19-21]</sup>, distorted 1T (d1T)- $\text{MoTe}_2$ <sup>[22]</sup>等. 二维范德瓦耳斯铁电材料大多为半导体, 厚度为数纳米甚至几个原子层厚, 且具有干净的表面, 易与其他二维材料进行集成<sup>[8]</sup>. 基于这

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61888102)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202300, 2018YFA0305800) 和中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jbpan@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

些特性, 研究人员成功开发出了一些性能优良的铁电功能器件, 如具有高开关比的铁电隧道结<sup>[23]</sup>、铁电半导体场效应管<sup>[24,25]</sup>等. 范德瓦耳斯铁电材料为新型铁电功能器件的开发、铁电相关新物理的发现提供了一个良好的平台.

本文将简要介绍近几年范德瓦耳斯铁电材料新奇物性及相关功能器件设计方面的一些研究进展. 第 2 节将介绍体相范德瓦耳斯铁电材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的新奇物性的理论预测以及实验验证; 第 3 节将介绍一类新型二维范德瓦耳斯铁电材料  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  ( $\text{M} = \text{金属}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 的理论设计及其物性研究; 第 4 节将介绍二维铁电范德瓦耳斯材料  $\text{QL-M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$ ) 与石墨烯集成的设计与物性; 第 5 节将对全文进行总结, 并对范德瓦耳斯铁电材料这一研究领域进行展望.

## 2 体相范德瓦耳斯铁电材料 $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ 的新奇物性

目前, 实验上合成的体相或层状范德瓦耳斯铁电材料包括体相  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , 以及少层  $\text{SnTe}$ ,

$\text{d1T-MoTe}_2$  等. 其中体相  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  除了具有铁电性外, 还具有离子电导的特性: 即  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  中的  $\text{Cu}$  离子可以跨越范德瓦耳斯间隙进行层间迁移.  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  中这两种共存的物性使其具有许多特殊的性质, 如四势阱能量-极化曲线、反常铁电翻转、负电容等, 使得该种材料受到了研究者的广泛关注. 本节将对  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的这些新奇物性进行简要介绍.

### 2.1 四势阱能量-极化曲线

通常而言, 铁电材料存在着两个能量简并、极化大小相等方向相反的极化态, 其能量-极化曲线呈现出双势阱特征. 然而在体相范德瓦耳斯铁电材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  中, 范德瓦耳斯间隙的存在使得这种材料拥有 4 种不同的极化状态, 其能量-极化曲线呈现出独特的四势阱特征<sup>[16]</sup>. 图 1(a) 和图 1(b) 所示是利用第一性原理计算进行结构优化后所得的极化方向向上时体相  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  两种可能的极化状态的原子结构. 这两种结构的铁电性均由  $\text{Cu}$  原子位移引起, 但其  $\text{Cu}$  原子的位移量和极化

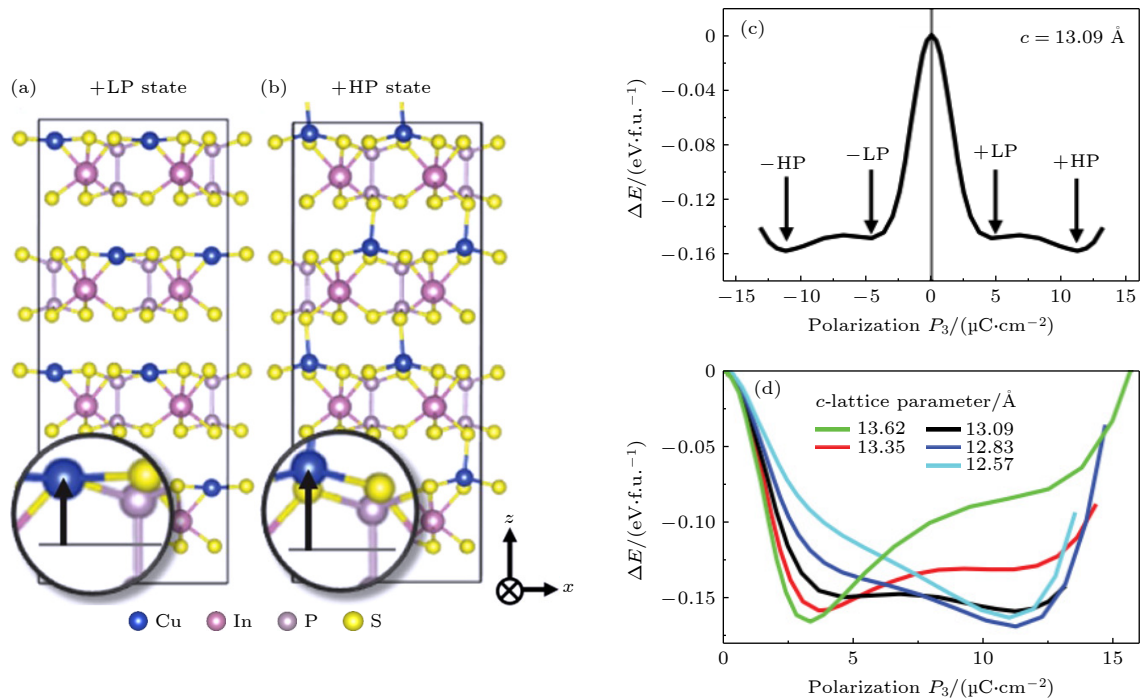


图 1 (a), (b) 弛豫后的体相  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的晶体结构,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  分别处于 +LP 和 +HP 态, 对应其能量-极化曲线右侧第 1 个和第 2 个局域能量极小值; (c), (d) 体相  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的能量随极化变化的曲线, (c)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  晶格常数  $c$  取其平衡晶格常数  $13.09 \text{ \AA}$ , (d)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  晶格常数  $c$  分别取  $13.62, 13.35, 12.83$  和  $12.57 \text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>

Fig. 1. (a), (b) Relaxed atomic configurations of bulk  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  in +LP and +HP states, respectively, corresponding to the first and second local energy minimum in energy-polarization curve; (c), (d) energy of bulk  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  as a function of its polarization, in which the lattice parameter  $c$  is equilibrium lattice constant  $13.09 \text{ \AA}$  (c) and  $13.62, 13.35, 12.83$  and  $12.57 \text{ \AA}$  (d), respectively<sup>[16]</sup>.

大小有所差异. 在图 1(a) 所示结构中, Cu 原子位移较小, 约为 1.62 Å (1 Å = 0.1 nm), 对应极化大小为 4.93  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 称为 +LP 态. 图 1(b) 所示结构中, Cu 原子位移较大, 约为 2.25 Å, 对应极化大小为 11.26  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 称为 +HP 态. 值得注意的是, 在 HP 态中 Cu 原子已进入范德瓦耳斯间隙并与近邻一层  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  中的 S 原子成键, 由此可见范德瓦耳斯间隙对四极化态的形成起到了重要的作用. 图 1(c) 所示是平衡状态下体相  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的能量-极化曲线, 从图 1(c) 可以明显看到 4 个局域能量极小值, 即“四势阱”. 进一步, 通过施加应力的方法, 可以将  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的四势阱曲线转变为双势阱曲线. 图 1(d) 所示是不同晶格常数  $c$  下  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的能量-极化曲线. 由此可知当沿  $c$  轴施加压应力 (即晶格常数  $c$  减小) 和拉应力时 (即晶格常数  $c$  增大) 时,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的稳态将分别转变为 HP 态和 LP 态.  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的 LP 态和 HP 态具有不同的压电特性, 四势阱的特征也使其具有许多新奇的物理性质, 如反常铁电翻转、负电容等. 下面两节将对这

些性质进行详细的描述.

## 2.2 负压电效应

如前所述, 应力对  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的四势阱能量-极化曲线具有明显的调制作用, 应进一步研究该材料的压电性质. 理论计算表明,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的 LP 态和 HP 态具有完全不同的压电性质. 图 2(a) 和图 2(b) 所示为在 +HP, +LP 两态各自的平衡晶格常数附近, 两个态的极化随纵向应力的变化情况<sup>[16]</sup>. 通过对计算数据点进行线性拟合, 可以得知 +HP 态具有较小的正压电系数 ( $2.5 \pm 0.7$ ) pm/V, 而 +LP 具有较大的负压电系数 ( $-15.6 \pm 0.6$ ) pm/V. +LP 态的负压电系数很好地解释了之前研究人员所观察到的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的负压电效应<sup>[26,27]</sup>, 同时 LP 态和 HP 态不同的压电系数, 也为实验上区分 LP 态和 HP 态提供了重要依据. 图 2(c) 所示是利用压电响应力显微镜 (PFM) 所测得的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  压电系数图<sup>[16]</sup>, 从图 2(c) 可以明显看到, 4 种不同的压电系数 (深蓝、浅蓝、黄色、红色区域). 进一步, 将图 2(c) 中测

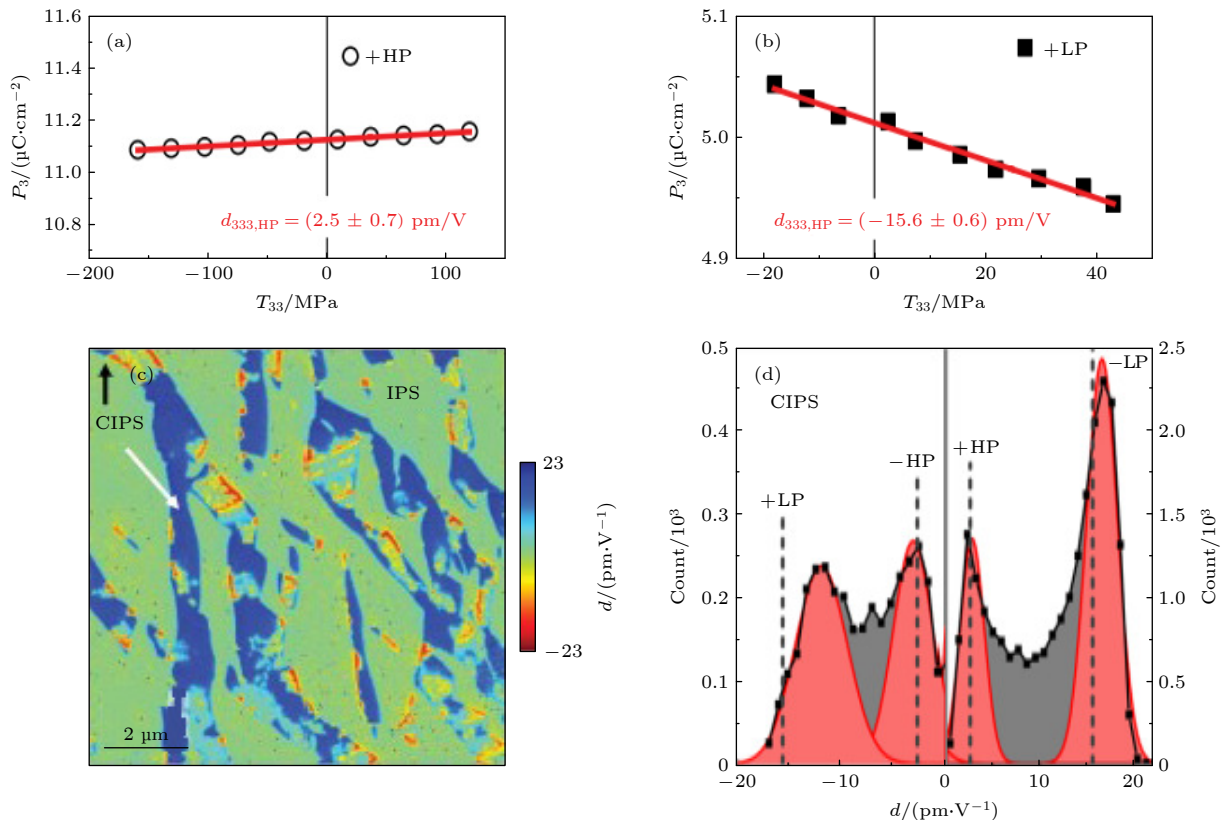


图 2 (a), (b)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  +HP 态、+LP 态极化随应力的变化曲线; (c)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的定量压电系数图; (d) 图 (c) 中  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  压电系数的直方图统计, 其中 4 个极大值通过高斯函数进行拟合, 图中虚线为理论计算所得的压电系数<sup>[16]</sup>.

Fig. 2. (a), (b) Polarization as a function of stress for +HP and +LP state of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , respectively. (c) Quantified piezoelectric constant map of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (d) histogram of piezoelectric constant extracted from (c), where the four distinct maxima are fitted by Gaussian function. The dashed lines denote the calculated piezoelectric constant of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ <sup>[16]</sup>.

得的压电系数提取出来并在极值处进行高斯拟合, 即可得到 4 个极化状态的压电系数, 如图 2(d) 所示. 实验测量所得的 4 个极化态的压电系数与理论计算值吻合的很好, 有利地证明了  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  存在 4 个极化状态及负压电效应.

### 2.3 反常铁电翻转

通常而言, 对铁电材料施加外电场后, 其极化会发生翻转, 使铁电极化方向与外电场方向保持一致. 然而  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  具有反常铁电翻转的特性: 即

外电场下  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的极化方向可以从与外电场相同的方向翻转为与外电场相反的方向, 最终其极化方向与外电场方向相反<sup>[17]</sup>. 实验上利用原子力显微镜针尖先后 10 次对  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  施加 0.1—1 s 的  $-6\text{ V}$  电脉冲 (对应电场方向竖直向上), 每次脉冲结束后对材料施加  $+6\text{ V}$  电脉冲 2 s (对应电场方向竖直向下) 以保证材料极化回到其初始状态. 该过程中  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的一条铁电翻转路径中极化随脉冲持续时间的变化曲线如图 3(a) 所示. 当对  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  施加时间较短 (0.1—0.7 s) 的脉冲时,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的

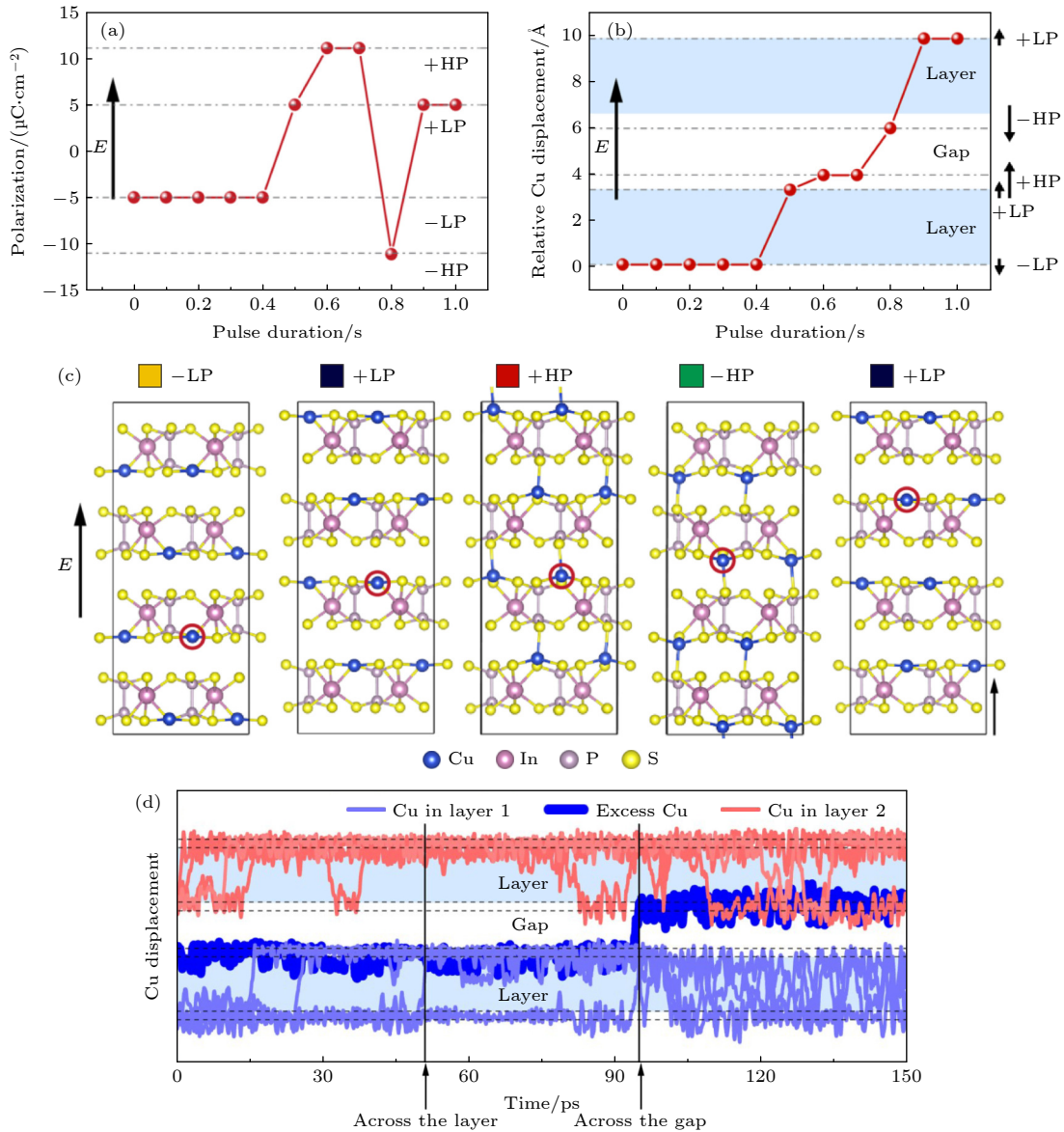


图 3 (a) 实验上观察到的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的一条铁电翻转路径中, 极化随脉冲持续时间的变化曲线; (b) 图 (a) 中所示的翻转路径中, Cu 原子相对位移随脉冲持续时间的变化曲线; (c) 图 (a) 所对应的翻转路径示意图; (d) 含有过量 Cu 原子的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  在外电场下, 其中两层的 Cu 原子的演化轨迹<sup>[17]</sup>

Fig. 3. (a) Polarization as a function of pulse duration time for one of the experimentally observed switching paths of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ; (b) Cu relative displacement of as a function of pulse duration time for the switching paths in (a); (c) schematics of the switching path in (a); (d) evolution trajectory of Cu atoms in two individual layers for  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  with excess Cu under external electric field<sup>[17]</sup>.

极化状态将从 $-LP$ 态逐步转变为 $+LP$ 态、 $+HP$ 态. 然而当对 $CuInP_2S_6$ 施加 $0.8\text{ s}$ 的脉冲时, $CuInP_2S_6$ 将从 $+HP$ 态转变为 $-HP$ 态,即在竖直向上的外电场下,材料的极化方向从竖直向上转变为竖直向下.这一反常的铁电翻转特性与 $Cu$ 原子的层间迁移行为有关.图3(b)给出了图3(a)所示的翻转路径中 $Cu$ 原子相对初始状态的位移,可知当对 $CuInP_2S_6$ 施加 $0.8\text{ s}$ 脉冲时,处于 $+HP$ 态的 $CuInP_2S_6$ 的 $Cu$ 原子将跨越范德瓦耳斯间隙,进入其近邻一层 $CuInP_2S_6$ ,最终使材料转变为 $-HP$ 态.该过程的示意如图3(c)所示.为验证该翻转路径机制的合理性,进一步利用第一性分子动力学模拟的方法研究了含有过量 $Cu$ 原子的 $CuInP_2S_6$ 在外电场下,材料中 $Cu$ 原子的演化轨迹.模拟结果如图3(d)所示,可以明显观察到 $Cu$ 原子的层内迁移(对应 $-LP \rightarrow +LP$ 的演化)以及 $Cu$ 原子的层间迁移(对应 $+HP \rightarrow -HP$ 的演化),验证了这种反常铁电翻转过程的机制. $CuInP_2S_6$ 的这种反常铁电翻转(即 $dP/dE < 0$ )使其具有负电容的特性,在铁电场效应管中具有重要的应用价值[28].

从上述分析可知, $CuInP_2S_6$ 中 $Cu$ 原子具有跨越范德瓦耳斯间隙层间迁移的特性,而 $CuInP_2S_6$ 的铁电极化同样来源于 $Cu$ 原子的位移.因此 $CuInP_2S_6$ 实现反常铁电翻转的关键在于其铁电极化与离子迁移两个特性之间的耦合.传统的钙钛矿铁电体中不存在范德瓦耳斯间隙和离子迁移的特点,因此不具有反常铁电翻转的性质;而传统的离子导体多为含缺陷材料或界面体系,不利于铁电序的形成.事

实上,除 $CuInP_2S_6$ 外,研究人员也发现了少量其他的铁电离子导体,如 $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$ [29], $CsH_2PO_4$ [30]等,但这些材料的铁电极化与离子电导的特征温度不同,两种性质之间并无耦合,因此也不具有反常铁电翻转的特性.目前除体相 $CuInP_2S_6$ 外,尚未发现其他具有反常铁电翻转特性的铁电材料.

### 3 二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ 的理论设计及其新奇物性

二维范德瓦耳斯铁电材料在高性能、新型铁电功能器件中具有重要的应用价值.然而目前已知的(包括实验合成的和理论计算的)二维范德瓦耳斯铁电材料数量仍然十分有限,具体包括如下几类:以 $In_2Se_3$ 为代表的 $III_2-VI_3$ 化合物[19–21]、以 $CuInP_2S_6$ 为代表的双金属硫(硒)代磷酸盐[18,31,32]、以 $d1T-MoTe_2$ 为代表的 $distorted\ 1T$ 相过渡金属二硫族化合物[22,33]、以 $Sc_2CO_2$ 为代表的功能化的 $MXene$ [34]、以 $SnTe$ 为代表的第IV主族单硫化物[35–37]、 $\gamma-SbX$ ( $X = As, P$ )[38]以及以 $CrN$ 为代表的翘曲六角蜂窝结构材料[37,39],具体如图4所示.而实验上合成的二维铁电材料数量则更为稀少,这促使研究人员通过理论计算的方法去设计更多新型二维范德瓦耳斯铁电材料,为实验合成提供更多备选.设计新型二维范德瓦耳斯铁电材料的方法之一是在已知的铁电原型结构基础上进行元素替换,然后利用高通量计算等方法发现新材料.例如,2020年Ma等[32]在单层 $CuInP_2S_6$ 结构原型

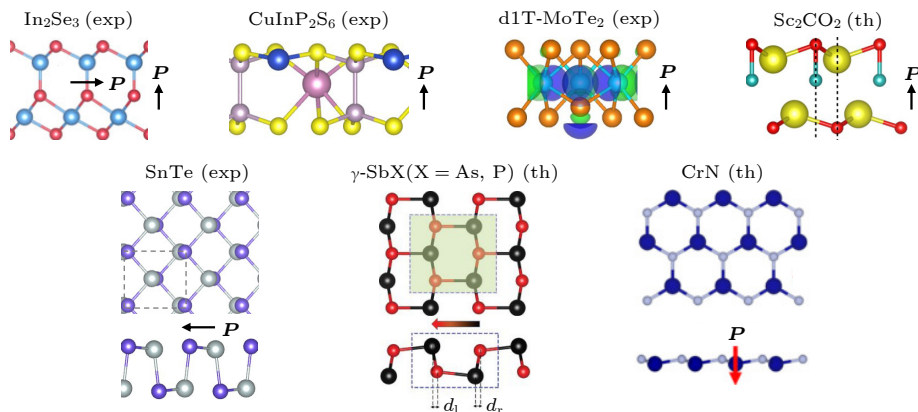


图4 目前已知的几类典型的二维铁电材料[18,19,22,34,36–38].“exp”代表该类材料已在实验上制备,“th”代表该类材料为理论预测结果.箭头表示铁电极化方向

Fig. 4. Several typical known two-dimensional ferroelectric materials[18,19,22,34,36–38].“exp” and “th” denote that the corresponding materials are experimentally fabricated and theoretically predicted, respectively. Arrows represent the directions of ferroelectric polarizations.

的基础上, 利用机器学习和高通量计算的方法, 预测了一类新型二维铁电材料  $M_I M_{II} P_2 X_6$  ( $M_I, M_{II}$  为两种不同金属元素,  $X = O, S, Se, Te$ ), 并发现其中十余种为二维铁电金属.

### 3.1 $M_2 X_2 Y_6$ 铁电结构原型的设计和高通量筛选

与从已知结构出发获得二维铁电材料不同, 另一种发现新型二维范德瓦耳斯铁电材料的方法是首先设计新型二维铁电结构原型, 在此基础上利用高通量计算等手段探索新型二维铁电材料. 这种方法不仅能突破稀少的二维铁电结构原型对发现新型二维铁电材料带来的限制, 而且新的结构原型也为新铁电物性的发现提供了可能. 基于这一思路, 最近研究人员利用高通量第一性原理计算, 理论设计了一种具有新结构的二维范德瓦耳斯铁电材料  $M_2 X_2 Y_6$  ( $M = \text{metal}; X = \text{Si, Ge, Sn}; Y = \text{S, Se, Te}$ )<sup>[40]</sup>. 具体设计思路如下: 受  $\text{Cr}_2 \text{Ge}_2 \text{Te}_6$  在结晶过程和高压下 Ge 原子层间迁移启发<sup>[41–43]</sup>, 以  $\text{Cr}_2 \text{Ge}_2 \text{Te}_6$  的结构原型  $M_2 X_2 Y_6$  为出发点, 将 X-dimer 沿竖直方向位移少许打破结构中心对称性, 随后利用高通量计算检查生成结构的动力学稳定以及能量稳定性, 最终筛选出稳定的二维铁电材

料. 高通量初步筛选结果如图 5(b)–(d) 所示, 共发现 16 种二维范德瓦耳斯铁电材料  $M_2 \text{Ge}_2 Y_6$  (其中 15 种为半导体), 以及 65 种可能的二维范德瓦耳斯铁电材料  $M_2 \text{Sn}_2 Y_6$ , 详情见文献 [30]. Hao 等<sup>[44]</sup> 同时期也对  $M_2 \text{Ge}_2 Y_6$  中 Ge-dimer 位移引入的铁电性进行了报道.

### 3.2 $M_2 X_2 Y_6$ 的铁电结构形成机制及两种中心对称相

高通量筛选的结果证明了设计方案的有效性. 为加深对该类材料物性的理解, 以及为新型二维范德瓦耳斯铁电材料设计提供参考, 研究人员以单层  $\text{Hf}_2 \text{Ge}_2 Y_6$  ( $Y = \text{S, Se, Te}$ ) 为代表进一步考察了  $M_2 X_2 Y_6$  中铁电结构的形成机制及其原子结构演化. 计算所得的  $\text{Hf}_2 \text{Ge}_2 Y_6$  的结构与性质均相似, 此处仅以  $\text{Hf}_2 \text{Ge}_2 \text{Te}_6$  为例进行说明. 图 6(a) 所示是中心对称相 (centrosymmetric-I 相) 单层  $\text{Hf}_2 \text{Ge}_2 \text{Te}_6$  的原子结构, 其对应的声子谱如图 6(d) 所示<sup>[40]</sup>. 该声子谱中存在明显虚频, 说明中心对称相单层  $\text{Hf}_2 \text{Ge}_2 \text{Te}_6$  结构不稳定. 虚频在  $\Gamma$  点处的振动模式如图 6(g) 所示, 为 Ge-dimer 沿  $z$  方向的竖直振动. 这一振动模式将导致 Ge-dimer 自发竖直向上移动, 进而打破结构的中心对称性, 形成图 6(b) 所示的

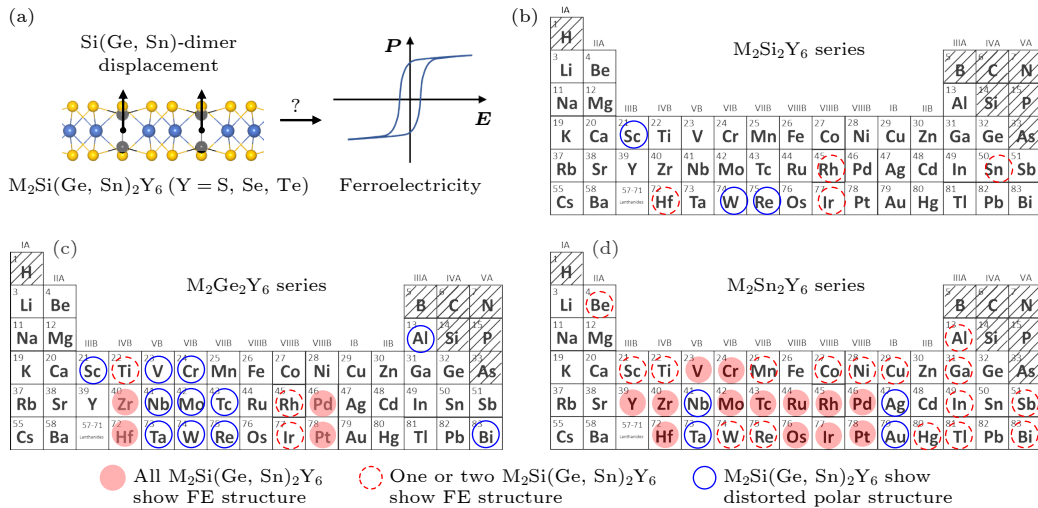


图 5 (a) 单层  $M_2 X_2 Y_6$  中通过 X-dimer 位移打破中心对称性的示意图; (b)–(d) 单层  $M_2 X_2 Y_6$  的高通量初筛结果. 对于被标识的金属原子 M, 红色圆点表示初筛后所有的  $M_2 X_2 Y_6$  均保持铁电结构, 红色圆圈表示初筛后部分  $M_2 X_2 Y_6$  (一种或两种) 保持铁电结构, 蓝色圆圈表示初筛后  $M_2 X_2 Y_6$  结构为扭曲极化结构<sup>[40]</sup>

Fig. 5. (a) Schematic for the centrosymmetry breaking in  $M_2 X_2 Y_6$  monolayer through X-dimer displacement; (b)–(d) primary high-throughput screening results for  $M_2 X_2 Y_6$  monolayers. For the marked metal atom M, red dot represents that the  $M_2 X_2 Y_6$  monolayers show ferroelectric structure after primary screening, red circle represents that one or two of the  $M_2 X_2 Y_6$  monolayers show ferroelectric structure after primary screening, blue circle represents that the  $M_2 X_2 Y_6$  monolayers show distorted polar structure after primary screening<sup>[40]</sup>.

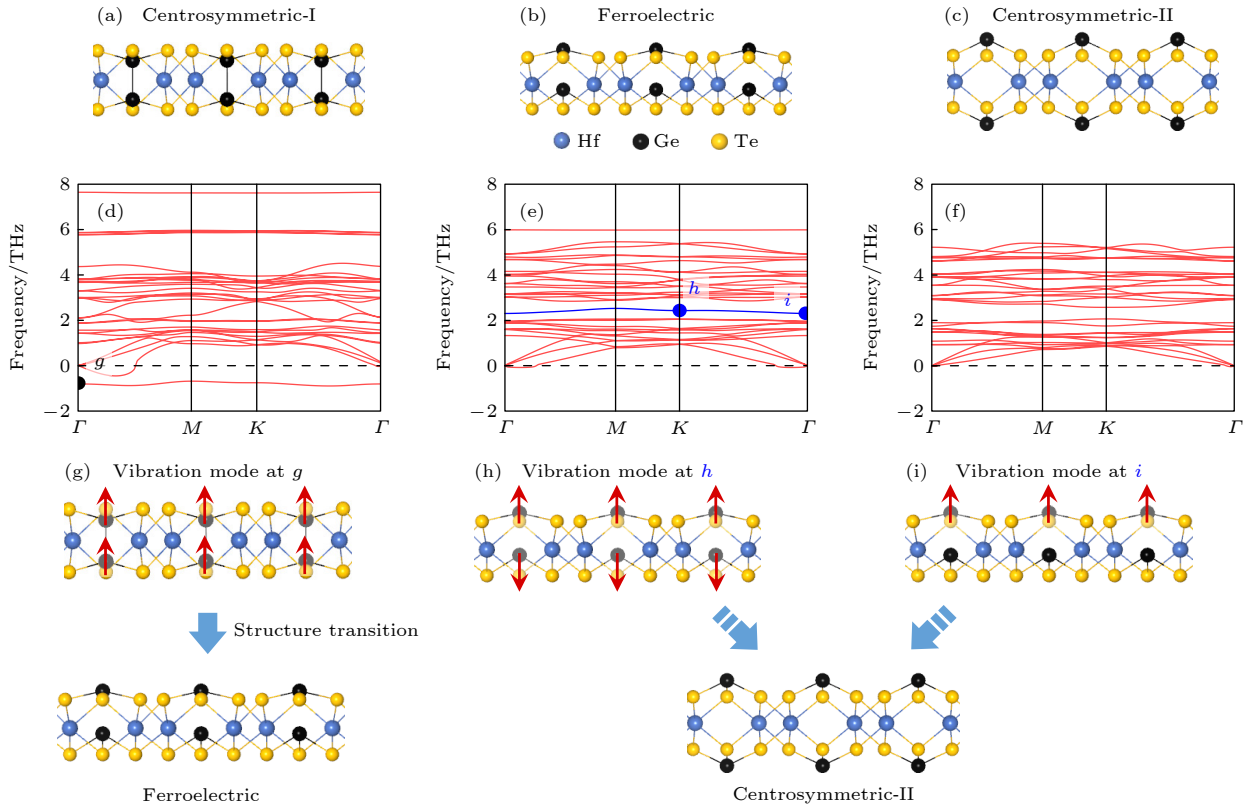


图 6 (a)–(c) 中心对称-I 相、铁电相、中心对称-II 相的单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  的原子结构侧视图; (d)–(f) 中心对称-I 相、铁电相、中心对称-II 相的  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  单层的声子谱; (g)–(i) 图 (d) 和 (e) 中标记点处的声子振动模式, 以及铁电相和中心对称-II 相结构形成示意图, 图中红色箭头所示为 Ge 原子的振动方向<sup>[40]</sup>

Fig. 6. (a)–(c) Side views of the atomic configurations of  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  monolayer in centrosymmetric-I, ferroelectric and centrosymmetric-II phases, respectively; (d)–(f) phonon dispersions of  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  monolayer in centrosymmetric-I, ferroelectric and centrosymmetric-II phases, respectively; (g)–(i) schematic of vibration modes at the marked points in panel (d) and (e), and the formation of the ferroelectric and centrosymmetric-II  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  monolayers, where the red arrows represent the vibration direction of Ge atoms<sup>[40]</sup>.

铁电结构. 铁电相单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  声子谱如图 6(e) 所示, 其中不存在虚频, 说明铁电相单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  是动力学稳定的. 进一步, 通过分析  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  中声子平带所对应的振动模式, 研究人员发现单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  还可能存在第 2 种中心对称相 (centrosymmetric-II 相), 其结构如图 6(c) 所示. 该结构的形成过程如图 6(h) 和图 6(i) 所示. 具体来说, 铁电相  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  声子谱平带 (图 6(e) 中蓝线) 在  $K$  点和  $\Gamma$  点处的振动模式倾向于使  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  中的两个 Ge 原子彼此分离, 通过激发这些局域的振动模式, 将可能导致图 6(c) 所示的 centrosymmetric-II 相结构的形成. 如图 6(f) 所示, centrosymmetric-II 相结构的  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  声子谱无虚频, 说明该结构是动力学稳定的. 但 centrosymmetric-II 相能量高于铁电相能量, 因此是单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  的亚稳态. 考虑到  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  原子结构的相似性, 上述铁电结构的形成机制, 以及 centrosymmetric-II 结构的存在对单层铁电  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  而言应当是普适的.

### 3.3 $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$ 的铁电翻转与无标度铁电性

由于单层  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  有两种可能的中心对称相, 因此单层  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  的铁电翻转路径也有两种可能. 此处仍以单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  为例进行说明. 图 7(b) 是单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  的第 1 种铁电翻转路径<sup>[40]</sup>. 在该翻转路径中, 两个 Ge 原子同时移动, 从极化向上态经由中心对称相转变为极化向下态, 其对应的翻转势垒如图 7(a) 所示<sup>[40]</sup>. 单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  的第 2 种铁电翻转路径如图 7(d) 所示. 在该翻转路径中,  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  的初始状态为极化向上态, 其上侧 Ge 原子向上位移少许 (约 0.3 Å) 而下侧 Ge 原子竖直向下移动 (如图 7(d) 中红色虚线圆圈标注所示), 使  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  由极化向上态转变为 centrosymmetric-II 态. 随即该过程的镜像过程发生, 即  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  由 centrosymmetric-II 态转变为极化向下态, 最终完成整个极化翻转过程. 该翻转路径的翻转势垒如图 7(c) 所示. 对比图 7(a) 与图 7(c), 可知单层  $\text{Hf}_2$



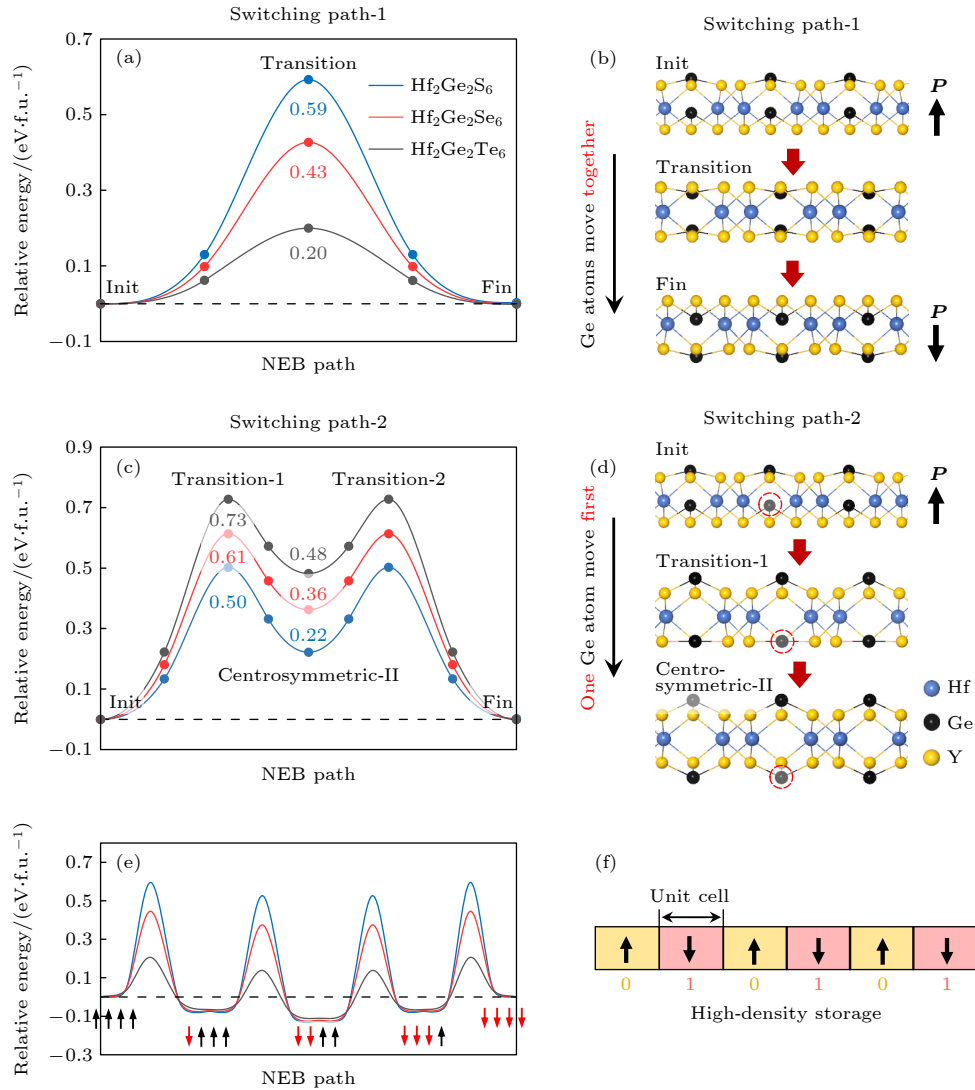


图 7 (a), (c) 单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 两种可能的铁电翻转路径的势垒; (b), (d) 两种可能的铁电翻转路径的示意图; (e) 单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  从均匀极化向上态  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  翻转为均匀极化向下态  $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$  过程的翻转势垒, 图中每个势垒对应一个原胞内的极化翻转, 红色和黑色箭头代表每个原胞内的极化方向; (f) 基于单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  的高密度存储器件示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 7. (a), (c) Ferroelectric switching barriers of the two possible switching paths of ferroelectric monolayers  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). (b), (d) Schematics of the two possible switching paths. (e) Ferroelectric switching barriers of  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  monolayers from a uniformed polarization up state  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  to a polarization down state  $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ , in which each barrier corresponds to polarization switching in one unit cell. The red and black arrows represent the polarization direction in each unit cell. (f) Schematic of the high-density storage device based on ferroelectric monolayer  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$ <sup>[40]</sup>.

$\text{Ge}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  更倾向于通过翻转路径 1 完成铁电翻转. 而对于单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$ , 两种铁电翻转路径的势垒彼此十分接近, 能量差仅为 90 meV, 这使得单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$  可能具有一些特殊的外电场响应特性: 一旦单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$  在电场的作用下通过翻转路径 2 进入 centrosymmetric-II 态, 由于 centrosymmetric-II 为中心对称结构,  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$  将无法对外电场做出响应进而无法完成后续铁电翻转过程, 导致部分“死层”的出现. 对于其他两种翻转路径能量接近的单层铁电  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$ , 该现象同

样可能出现.

2020 年, Lee 等<sup>[45]</sup> 报道了铁电  $\text{HfO}_2$  中存在一种新奇的“无标度铁电性”: 即材料每个原胞内的铁电极化可独立翻转. 根据该文中的理论解释,  $\text{HfO}_2$  的无标度铁电性由该材料的声子带所引入. 受该报道启发, 并基于单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  声子谱中同样具有声子带这一事实, 研究人员进一步探究单层  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  中无标度铁电性存在的可能性. 图 7(e) 所示为单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  由均匀极化向上态  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  翻转为均匀向下态  $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$  态的翻转

势垒. 具体的翻转过程由 4 个子过程构成, 每个子过程对应  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  中一个原胞内极化的翻转. 由图 7(e) 的结果可知, 每个子过程的势垒都几乎相同, 即  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  每个原胞内的铁电极化均可以独立翻转, 说明单层铁电  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  同样具有无标度铁电性. 这种特性使得  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  在高密度存储器件中有潜在应用价值, 其最小存储单元尺寸原则上可缩减为原胞大小, 如图 7(f) 所示. 考虑到  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  原子结构的相似性, 这种无标度铁电性对单层铁电  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  而言应当是普遍存在的. 此外, 研究还表明  $\text{Hf}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  在堆垛至多层时仍然具有铁电极化. 由于其结构中也存在类似  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的离子面外迁移特征, 这类材料是否也存在离子层间迁移、负电容等特性是后续工作中很值得探索的问题.

#### 4 二维范德瓦耳斯铁电材料与石墨烯的集成

将二维范德瓦耳斯铁电材料与其他二维材料(如石墨烯)集成起来, 是构造二维铁电功能器件的关键. 而在实验上如何实现二维范德瓦耳斯铁电材料, 尤其是单层范德瓦耳斯铁电材料与其他二维材料的集成, 仍是一个需要探索的问题. 最近实验上发展了一种称为“插层”的方法, 可以天然实现二维功能材料与石墨烯的集成. 其大致流程为: 首先在金属衬底上生长出大面积高质量的石墨烯, 随后在

石墨烯/金属衬底界面通过原子插层的方式生长二维功能材料. 这种方法避免了传统转移过程中所引入的污染, 能够保持干净的石墨烯/二维功能材料界面, 有利于高质量功能器件的构筑. 目前, 实验上已成功实现石墨烯/Ru 之间的硅烯和  $\text{SiO}_2$  插层<sup>[46-49]</sup>、石墨烯/ $\text{Ni}_3\text{Al}$  之间的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  插层<sup>[50]</sup>、双层石墨烯/ $\text{SiC}$  之间的  $\text{GaN}$  插层<sup>[51]</sup> 等, 并利用插层方法成功构造了整流器件和隧穿器件<sup>[47,48]</sup>.

#### 4.1 石墨烯/金属界面的二维范德瓦耳斯铁电 $\text{QL-M}_2\text{O}_3$ 插层

受上述实验事实启发, 研究人员探索了利用“石墨烯/Ru 之间单层铁电材料插层”这一方法构造铁电功能器件的可能性<sup>[23]</sup>. 首先研究了石墨烯/Ru 界面处的单层铁电材料  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$  插层(由于单层  $\text{In}_2\text{Se}_3$  含 5 个原子层, 故称  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$ ). 计算结果表明  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$  与 Ru 之间形成了很强的化学键(图 8(a)). 进一步, 面平均静电势的结果显示此时  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$  上下表面不存在电势差, 说明插层后  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$  失去了铁电性. 考虑到在石墨烯/Ru 之间插入  $\text{SiO}_2$  后,  $\text{SiO}_2$  与 Ru 之间呈弱相互作用这一实验事实, 利用与  $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$  同结构的金属氧化物  $\text{QL-M}_2\text{O}_3$  进行插层, 是解决插层铁电材料与 Ru 衬底强成键的一种可行方案. 研究人员首先通过理论计算证明了  $\text{QL-M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Y}$ ) 是稳定的二

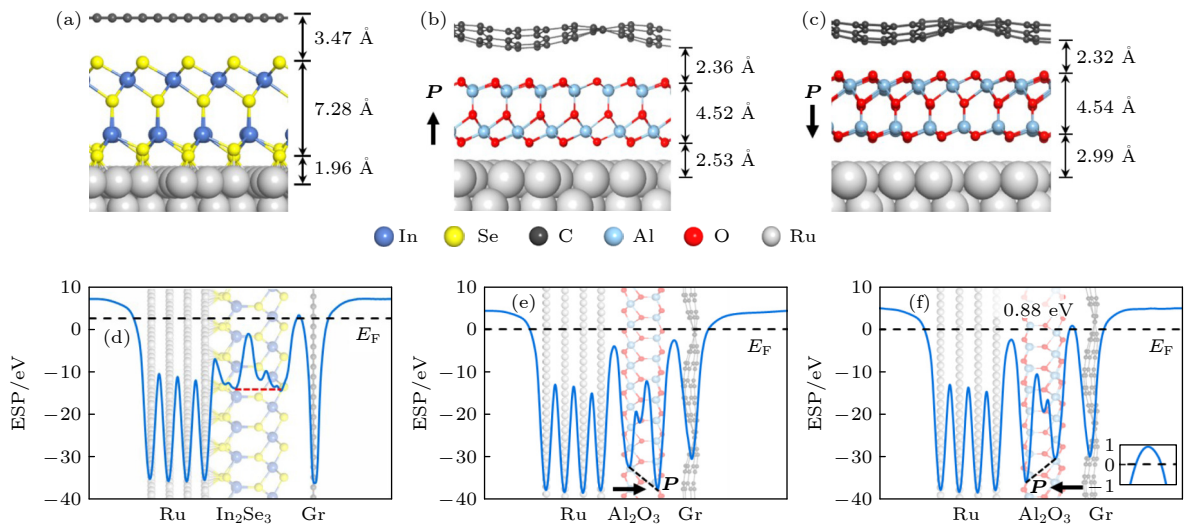


图 8 (a)–(c) 弛豫后的石墨烯/ $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$ /Ru、石墨烯/ $\text{QL-Al}_2\text{O}_3$ /Ru 异质结的原子构型, (b), (c) 中  $\text{QL-Al}_2\text{O}_3$  的极化方向分别指向和远离石墨烯; (d)–(f) 图 (a)–(c) 所示构型的面平均静电势<sup>[23]</sup>

Fig. 8. (a)–(c) Relaxed atomic configurations of graphene/ $\text{QL-In}_2\text{Se}_3$ /Ru and graphene/ $\text{QL-M}_2\text{O}_3$ /Ru heterostructure. The polarization of  $\text{QL-Al}_2\text{O}_3$  in (b) and (c) points to and away from graphene, respectively. (d)–(f) Plane-averaged electrostatic potential (ESP) of (a)–(c), respectively<sup>[23]</sup>.

维铁电材料, 随后将 QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 插入石墨烯/Ru 界面构造出石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结. 以 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 插层为例, 弛豫后的石墨烯/QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结的结构如图 8(b) 和图 8(c) 所示, 其对应的面平均静电势 (图 8(e) 和图 8(f)) 显示插层后 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 依旧保持铁电性, 且极化翻转前后异质结处于两种不同的状态, 为基于此异质结构造功能器件提供了可能性.

#### 4.2 石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结的电子性质及相关功能器件设计

进一步探究石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结的电子性质, 能够为相关功能器件的设计提供参考. 此处以 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为例进行说明. 图 9(a) 和图 9(b) 所示为 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 极化指向和远离石墨烯时, 石墨烯/

QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结的原子层分辨投影电子态密度 [23]. 当极化指向石墨烯时, 靠近石墨烯/QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导带底位于费米能级以下, 呈金属态; 反之当极化远离石墨烯时, 石墨烯与 Ru 之间形成了一定宽度的隧穿势垒, 具体如图 9(b) 中黄色区域所示. 石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结这种隧穿势垒宽度受极化方向调制的特性, 使得极化翻转前后, 该异质结将分别处于低电阻和高电阻状态, 因此石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结本身即为铁电隧道结的原型器件, 如图 9(c) 左半部分所示. 除此之外, 从图 9(a) 和图 9(b) 中石墨烯的投影电子态密度可以得知, 极化翻转前后石墨烯中的电子掺杂类型会发生变化. 因此将石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结中 QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 周期性极化后, 其上方石墨烯将形成石墨烯 p-n 结, 如图 9(c) 右半部分所示.

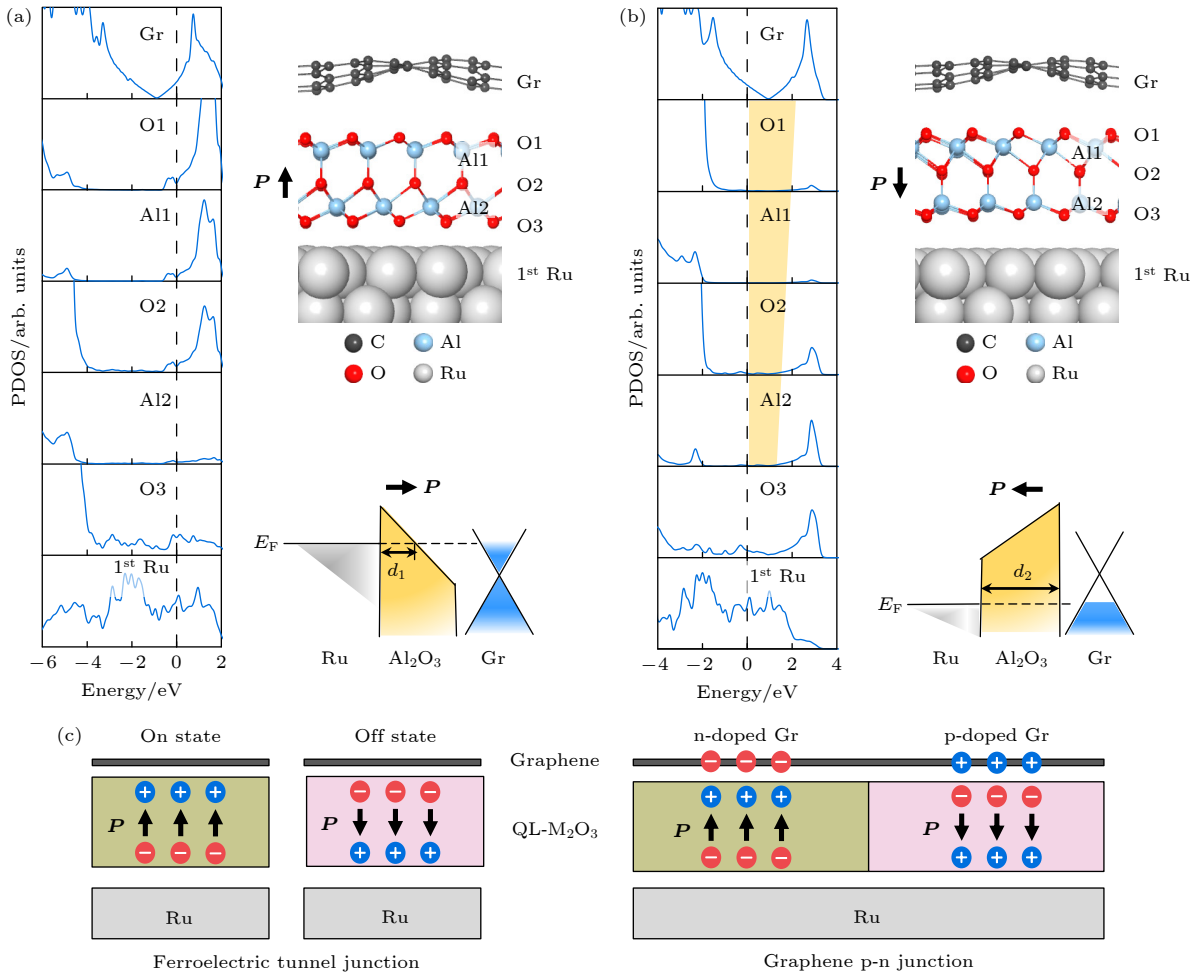


图 9 (a), (b) 石墨烯/QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru 异质结原子层分辨的投影电子态密度及对应的能带示意图, (a), (b) 异质结中 QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 极化分别指向和远离石墨烯; (c) 基于石墨烯/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Al, Y)/Ru 异质结的功能器件示意图 [23]

Fig. 9. (a), (b) Layer-resolved projected density of states and corresponding band diagram of graphene/QL-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru heterostructure when polarization points to (a) and away from (b) graphene; (c) schematics of functional devices based on graphene/QL-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Al, Y)/Ru heterostructure [23].

进一步,以石墨烯 p-n 结为基础,可构造出石墨烯光探测器等功能器件<sup>[52–54]</sup>.

## 5 总结与展望

本文回顾了近年来范德瓦耳斯铁电材料方面的一些研究进展,包括体相范德瓦耳斯材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的特殊物性,以及二维范德瓦耳斯铁电材料  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_6$  和  $\text{QL-M}_2\text{O}_3$  的理论预测与相关功能器件设计等.实际上,(二维)范德瓦耳斯铁电材料相关的新奇物性远不止此,例如铁电序与铁磁序<sup>[55–60]</sup>、谷自由度<sup>[61]</sup>、声子<sup>[62]</sup>、自旋轨道耦合效应<sup>[63,64]</sup>、拓扑态<sup>[65,66]</sup>等物理量之间的耦合,铁电材料在催化方面的应用<sup>[67–69]</sup>等都是近年兴起的(二维)范德瓦耳斯铁电领域的重要研究方向.这些丰富而奇异的物理性质的发现以及新材料的预测为新型铁电功能器件的设计开发、铁电相关新物理的发现提供了良好的科学基础和材料平台.然而,与三维铁电材料相比,(二维)范德瓦耳斯铁电材料存在的主要问题,例如极化值相对较小、实验制备出的材料种类较少、制备工艺相对复杂等,仍然是范德瓦耳斯铁电材料走向实际应用的关键问题.目前(二维)范德瓦耳斯铁电材料的相关研究尚处于初期,预测更多具有新奇物性的(二维)范德瓦耳斯铁电材料仍具有重要意义,另一方面,极限厚度的二维铁电材料的实验制备、新物性的实验发现,以及具有优良性能的铁电功能器件的实现也是未来的研究热点.

## 参考文献

- [1] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [2] Kim J Y, Choi M J, Jang H W 2021 *APL Mater.* **9** 021102
- [3] Martin L W, Rappe A M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16087
- [4] Paillard C, Bai X, Infante I C, Guennou M, Geneste G, Alexe M, Kreisel J, Dkhil B 2016 *Adv. Mater.* **28** 5153
- [5] Cui C, Xue F, Hu W J, Li L J 2018 *npj 2D Mater. Appl.* **2** 18
- [6] Guan Z, Hu H, Shen X, Xiang P, Zhong N, Chu J, Duan C 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900818
- [7] Qi L, Ruan S, Zeng Y J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005098
- [8] Wu M 2021 *ACS Nano* **15** 9229
- [9] Xue F, He J H, Zhang X 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 021316
- [10] Yasuda K, Wang X, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 *Science* **372** 1458
- [11] 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
- [12] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382
- [13] Yang Q, Wu M, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
- [14] Liang Y, Shen S, Huang B, Dai Y, Ma Y 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1683
- [15] Sharma P, Xiang F X, Shao D F, Zhang D, Tsybmal Evgeny Y, Hamilton Alex R, Seidel J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax5080
- [16] Brehm J A, Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Chyasnovich 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
- [17] Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Brehm J, Si M, Liao P Y, Feng T, Kalinin S V, Ye P D, Pantelides S T, Maksymovych P, Balke N 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 064063
- [18] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [19] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [20] Cui C, Hu W J, Yan X, Addiego C, Gao W, Wang Y, Wang Z, Li L, Cheng Y, Li P, Zhang X, Alshareef H N, Wu T, Zhu W, Pan X, Li L J 2018 *Nano Lett.* **18** 1253
- [21] Xiao J, Zhu H, Wang Y, Feng W, Hu Y, Dasgupta A, Han Y, Wang Y, Muller D A, Martin L W, Hu P, Zhang X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 227601
- [22] Yuan S, Luo X, Chan H L, Xiao C, Dai Y, Xie M, Hao J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1775
- [23] Wu J, Chen H Y, Yang N, Cao J, Yan X, Liu F, Sun Q, Ling X, Guo J, Wang H 2020 *Nat. Electron.* **3** 466
- [24] Si M, Saha A K, Gao S, Qiu G, Qin J, Duan Y, Jian J, Niu C, Wang H, Wu W, Gupta S K, Ye P D 2019 *Nat. Electron.* **2** 580
- [25] Wang S, Liu L, Gan L, Chen H, Hou X, Ding Y, Ma S, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Commun.* **12** 53
- [26] Neumayer S M, Eliseev E A, Susner M A, Tselev A, Rodriguez B J, Brehm J A, Pantelides S T, Panchapakesan G, Jesse S, Kalinin S V, McGuire M A, Morozovska A N, Maksymovych P, Balke N 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 024401
- [27] You L, Zhang Y, Zhou S, Chaturvedi A, Morris Samuel A, Liu F, Chang L, Ichinose D, Funakubo H, Hu W, Wu T, Liu Z, Dong S, Wang J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav3780
- [28] Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Susner M A, McGuire M A, Maksymovych P, Pantelides S T, Balke N 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2001726
- [29] Habbal F, Zvirgzds J A, Scott J F 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4984
- [30] Baranov A I, Khiznichenko V P, Shuvalov L A 1989 *Ferroelectrics* **100** 135
- [31] Xu B, Xiang H, Xia Y, Jiang K, Wan X, He J, Yin J, Liu Z 2017 *Nanoscale* **9** 8427
- [32] Ma X Y, Lyu H Y, Hao K R, Zhao Y M, Qian X, Yan Q B, Su G 2021 *Sci. Bull.* **66** 233
- [33] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [34] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
- [35] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [36] Fei R, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [37] Liu C, Wan W, Ma J, Guo W, Yao Y 2018 *Nanoscale* **10** 7984
- [38] Shen S, Liu C, Ma Y, Huang B, Dai Y 2019 *Nanoscale* **11** 11864
- [39] Luo W, Xu K, Xiang H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235415
- [40] Jin X, Tao L, Zhang Y Y, Pan J, Du S 2021 *Nano Res.*
- [41] Yu Z, Xia W, Xu K, Xu M, Wang H, Wang X, Yu N, Zou Z, Zhao J, Wang L, Miao X, Guo Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123**

13885

- [42] Ge W, Xu K, Xia W, Yu Z, Wang H, Liu X, Zhao J, Wang X, Yu N, Zou Z, Yan Z, Wang L, Xu M, Guo Y 2020 *J. Alloys Compd.* **819** 153368
- [43] Shuang Y, Hatayama S, Tanimura H, Ando D, Ichitsubo T, Sutou Y 2020 *Mater. Adv.* **1** 2426
- [44] Hao K R, Ma X Y, Lyu H Y, Zhu Z G, Yan Q B, Su G 2021 *Nano Res.* **14** 4732
- [45] Lee H J, Lee M, Lee K, Jo J, Yang H, Kim Y, Chae S C, Waghmare U, Lee J H 2020 *Science* **369** 1343
- [46] Lizzit S, Larciprete R, Lacovig P, Dalmiglio M, Orlando F, Baraldi A, Gammelgaard L, Barreto L, Bianchi M, Perkins E, Hofmann P 2012 *Nano Lett.* **12** 4503
- [47] Guo H, Wang X, Huang L, Jin X, Yang Z, Zhou Z, Hu H, Zhang Y Y, Lu H, Zhang Q, Shen C, Lin X, Gu L, Dai Q, Bao L, Du S, Hofer W, Pantelides S T, Gao H J 2020 *Nano Lett.* **20** 8584
- [48] Li G, Zhang L, Xu W, Pan J, Song S, Zhang Y, Zhou H, Wang Y, Bao L, Zhang Y Y, Du S, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804650
- [49] Mao J, Huang L, Pan Y, Gao M, He J, Zhou H, Guo H, Tian Y, Zou Q, Zhang L, Zhang H, Wang Y, Du S, Zhou X, Neto A H C, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093101
- [50] Omiciuolo L, Hernández E R, Miniussi E, Orlando F, Lacovig P, Lizzit S, Menteş T O, Locatelli A, Larciprete R, Bianchi M, Ulstrup S, Hofmann P, Alfè D, Baraldi A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5062
- [51] Al Balushi Z Y, Wang K, Ghosh R K, Vilá R A, Eichfeld S M, Caldwell J D, Qin X, Lin Y C, DeSario P A, Stone G, Subramanian S, Paul D F, Wallace R M, Datta S, Redwing Joan M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166
- [52] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, Ferrari A C, Vitiello M S, Polini M 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780
- [53] Lin L, Liao L, Yin J, Peng H, Liu Z 2015 *Nano Today* **10** 701
- [54] Wang G, Zhang M, Chen D, Guo Q, Feng X, Niu T, Liu X, Li A, Lai J, Sun D, Liao Z, Wang Y, Chu P K, Ding G, Xie X, Di Z, Wang X 2018 *Nat. Commun.* **9** 5168
- [55] Xu M, Huang C, Li Y, Liu S, Zhong X, Jena P, Kan E, Wang Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 067602
- [56] Xu C, Chen P, Tan H, Yang Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 037203
- [57] Zhang J J, Lin L, Zhang Y, Wu M, Yakobson B I, Dong S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9768
- [58] Gong C, Kim E M, Wang Y, Lee G, Zhang X 2019 *Nat. Commun.* **10** 2657
- [59] Li C K, Yao X P, Chen G 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L012026
- [60] Sun W, Wang W, Li H, Zhang G, Chen D, Wang J, Cheng Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 5930
- [61] Shen X W, Tong W Y, Gong S J, Duan C G 2017 *2D Mater.* **5** 011001
- [62] Li C W, Hong J, May A F, Bansal D, Chi S, Hong T, Ehlers G, Delaire O 2015 *Nat. Phys.* **11** 1063
- [63] Picozzi S 2014 *Front. Phys.* **2** 10
- [64] Chen J, Wu K, Hu W, Yang J 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 12256
- [65] Zhang J J, Zhu D, Yakobson B I 2021 *Nano Lett.* **21** 785
- [66] Liang Y, Mao N, Dai Y, Kou L, Huang B, Ma Y 2021 *npj Comput. Mater.* **7** 172
- [67] Tang X, Shang J, Gu Y, Du A, Kou L 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 7331
- [68] Kim H S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 11553
- [69] Ju L, Tan X, Mao X, Gu Y, Smith S, Du A, Chen Z, Chen C, Kou L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5128

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

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

Jin Xin<sup>1)2)</sup> Tao Lei<sup>2)</sup> Zhang Yu-Yang<sup>1)2)</sup>  
 Pan Jin-Bo<sup>1)3)†</sup> Du Shi-Xuan<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

4) (*CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 28 February 2022; revised manuscript received 24 March 2022)

## Abstract

Ferroelectric (FE) materials possess electrically switchable spontaneous polarizations, showing broad applications in various functional devices. For the miniaturization of electronic devices, two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) ferroelectric materials and the corresponding bulk counterparts have aroused more interest of researchers. Recently, several kinds of 2D vdW ferroelectrics have been fabricated in experiment. These 2D vdW FEs, as well as their bulk counterparts, exhibit novel properties as demonstrated in experiment or predicted in theory. This paper is to review the recent progress of novel properties of several vdW ferroelectrics. In Section II, we introduce the unusual ferroelectric property—a uniaxial quadruple potential well for Cu displacements—enabled by the van der Waals gap in copper indium thiophosphate ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ). The electric field drives the Cu atoms to unidirectionally cross the vdW gaps, which is distinctively different from dipole reorientation, resulting in an unusual phenomenon that the polarization of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  aligns against the direction of the applied electric field. The potential energy landscape for Cu displacements is strongly influenced by strain, accounting for the origin of the negative piezoelectric coefficient and making  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  a rare example of a uniaxial multi-well ferroelectric. In Section III, we introduce the distinct geometric evolution mechanism of the newly reported  $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  ( $\text{M} = \text{metal}$ ,  $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$ ,  $\text{Y} = \text{S, Sn, Te}$ ) monolayers and a high throughput screening of 2D ferroelectric candidates based on this mechanism. The ferroelectricity of  $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  originates from the vertical displacement of Ge-dimer in the same direction driven by a soft phonon mode of the centrosymmetric configuration. Another centrosymmetric configuration is also dynamically stable but higher in energy than the ferroelectric phase. The metastable centrosymmetric phase of  $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{Y}_6$  monolayers allows a new two-step ferroelectric switching path and may induce novel domain behaviors. In Section IV, a new concept about constructing 2D ferroelectric QL- $\text{M}_2\text{O}_3$ /graphene heterostructure to realize monolayer-based FE tunnel junctions or potentially graphene p-n junctions is reviewed. These findings provide new perspectives of the integration of graphene with monolayer FEs, as well as related functional devices. Finally, the challenge and prospect of vdW ferroelectrics are discussed, providing some perspective for the field of ferroelectrics.

**Keywords:** van der Waals layered materials, ferroelectrics, first-principles calculations

**PACS:** 73.22.-f, 63.20.dk, 64.60.Ej

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220349

\* Project supported by National Nature Science Foundation of China (Grant No. 61888102), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0202300, 2018YFA0305800), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000).

† Corresponding author. E-mail: [jbpan@iphy.ac.cn](mailto:jbpan@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [sxdu@iphy.ac.cn](mailto:sxdu@iphy.ac.cn)