专题: 二维材料与未来信息器件

二维材料与未来信息器件专题编者按

DOI: 10.7498/aps.74.220101 **CSTR**: 32037.14.aps.74.220101

随着智能时代的到来, 部署在边端的设备正呈现出指数式增加趋势, 产生的数据量越来越多, 迫切需要对这些数据进行实时、低功耗处理. 但传统硅基技术已逼近物理极限, 无法提供能够满足智能时代信息实时处理所需要的算力, 导致出现巨大算力缺口. 为了解决算力缺口挑战, 迫切需要探索超越硅基的新材料与新原理器件.

二维材料因其独特的原子级结构与可定制化物理性质, 为解决上述挑战提供了革命性机遇. 其核心优势包括: 1) 结构与物性精准调控: 通过层数、堆叠序构与异质界面设计, 可编程化调控能带结构、载流子输运及光电响应; 2) 多物理场动态操控能力: 支持电场、光场、应变、磁场等多维度调控, 赋予器件功能动态重构与自适应能力; 3) 异质集成兼容性: 与硅基技术深度融合, 为后摩尔时代器件开发提供可扩展的技术路径.

近年来, 二维材料在信息技术领域已取得系列突破: 晶体管的接触电阻逐渐接近量子极限; 光电探测器实现从紫外至红外的宽谱感知; 可重构类视视觉器件为神经形态计算提供硬件基础; 量子点与拓扑异质结构则为量子信息处理开辟新方向. 这些进展标志着二维材料正从原理概念走向应用的关键阶段.

为反映该领域的前沿成果, 推动材料-器件-芯片-系统的跨尺度创新, 特组织“二维材料与未来信息器件”专题, 内容包括: 材料设计与理论建模; 材料可控制备; 新原理信息器件; 电路与芯片集成; 系统与新兴应用等方面. 邀请国内外学者分享原创研究、综述与前瞻观点, 共同探索二维材料驱动信息技术变革的路径, 为下一代高性能、智能化、低功耗信息器件奠定基础.

(客座编辑: 梁世军, 缪峰 南京大学)

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Preface to the special topic: 2D materials and future information devices

DOI: 10.7498/aps.74.220101 **CSTR**: 32037.14.aps.74.220101

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

专题: 二维材料与未来信息器件

二维材料与人工视觉系统的多维融合: 前沿突破与范式革新*

闻雨[1)] 韩素婷[2)] 周晔[1)†]

1) (深圳大学高等研究院, 深圳 518060)

2) (香港理工大学应用生物及化学科技学系, 香港 999077)

(2025 年 5 月 30 日收到; 2025 年 6 月 28 日收到修改稿)

人工视觉系统因在医疗诊断、机器视觉等领域具备广泛应用前景而备受关注, 但其发展长期受限于传统材料的物理瓶颈. 近年来, 二维半导体材料由于其出色的光电性能和原子级厚度, 被认为是构建人工视觉系统的革命性平台. 最新研究表明二维材料的可调谐带隙与高效光电转换特性已被成功应用于单目三维视差重建, 其动态成像速率可达传统器件的 3 倍以上. 尽管如此, 该领域仍面临显著挑战, 如二维材料大面积制备工艺复杂性, 宽光谱响应, 高帧率感知与低功耗平衡难题等问题. 这些问题的解决将推动人工传感系统向更智能、更精密的方向突破, 实现从仿生视网膜到类脑智能体的跃迁.

关键词: 二维材料, 人工视觉系统, 三维信息感知, 仿生感知

PACS: 85.30.–z, 87.19.lt, 85.35.–p, 77.55.df **DOI:** 10.7498/aps.74.20250703

CSTR: 32037.14.aps.74.20250703

1 引 言

最近, 中国科学院半导体研究所的团队[1]利用三维视差原理构建了基于 WSe_2 的四端光电晶体管新架构, 成功实现了单目图像传感器三维信息感知与重构, 再一次引起了众多学者对于采用二维材料构建人工视觉系统 (artificial visual systems, AVS) 的广泛讨论.

AVS 的理论基础源于对人眼视网膜和大脑皮层的结构与功能的仿生模拟[2–4]. 近年来, 随着类脑计算和神经形态工程的兴起, 期望通过电子器件实现仿生视觉功能[5–7]. 然而, 当前的研究多数集中于基于传统硅基材料的图像采集与处理系统[8,9], 这些系统往往存在集成度低、能耗高、动态范围窄等问题[10]. 此外, 视觉信息的多维感知、低延迟处理及长期记忆功能尚未被系统性实现[11]. 尽管多种新型器件架构被提出, 如光敏晶体管和忆阻器, 但关键问题包括器件的响应速度、可塑性控制精度及系统整体的鲁棒性仍待解决[12]. 在此背景下, 二维材料, 如 MoS_2[13,14], WSe_2[11,15,16] 和黑磷[17–19] 等, 因具备高迁移率、带隙可调、优异的光敏性能, 被广泛用于构建新型视觉器件. 众多研究表明, 引入二维材料, 视觉器件的光响应范围和灵敏度可显著提升[20], 同时实现更高集成度和更低能耗[21], 不仅拓展了传统仿生视觉的边界, 也为智能传感和自主系统的构建提供了新路径.

2 基于二维材料的人工视觉系统功能化集成

基于二维材料的 AVS 可追溯到 Mennel 等[22]

* 国家自然科学基金 (批准号: 62304137)、广东省自然科学基金 (批准号: 2023A1515012479, 2024B1515040002) 和广东省研究生教育创新计划 (批准号: 2025JGXM_151) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yezhou@szu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

通过二维材料神经网络图像传感器实现了机器视觉的高效处理. Wang 等[23] 通过调节每个像素的栅极电压, 模拟了视网膜中的双极细胞和光感受器的功能, 实现图像感知和处理同步的可重构视觉传感器. Zhang 等[24] 则开发了一种基于二维材料的类视网膜硬件设备, 用于运动检测和识别. Peng 等[25] 构建多功能的视觉系统结构, 模拟人类视觉网络实现了色盲处理、低功耗图像识别、自驱动的运动追踪等多种功能. 在这些研究中, 二维材料 (如 MoS_2 和 MXene) 被广泛应用于提高传感器的响应速度和适应性, 提高传感器的适用范围.

随着技术的进步, 多模态感知和动态适应性成为重要的研究方向. Tan 等[10] 提出了一种人工视觉-呼吸神经突触系统, 通过单层氧化 MXene 实现了跨光和气体的双模态内聚应力. 与此类似, Li 等[26] 开发了一种基于生物激发的二维晶体管, 能够在微秒级进行快速的视觉适应, 显著优于人类视网膜的适应速度. 这些研究不仅展示了在复杂环境下多模态感知的可能性, 也为实现人类级别的感知设备提供了可能.

AVS 的组成可以总结为以下三个关键模块: 图像传感单元、光学存储单元, 以及神经形态计算单元. 图像传感单元将光学信息转化为电信号并输出到系统中的存储单元, 由存储单元将视觉信息进行定时储存与调用. 神经形态计算单元通过动态调节神经网络连接权重, 模拟生物神经机制来实现学习和预测功能.

然而, 传统 AVS 长期受限于分立式模块设计 (传感器、处理器、存储器分离), 导致数据迁移能耗高、响应延迟显著, 且缺乏自主学习能力, 难以适应复杂动态场景. 基于二维材料的神经形态器件通过模拟大脑中的神经适应行为, 可以减少系统结构, 避免信息冗余, 从而实现人工视觉系统感-存-算一体功能.

3 基于 WSe_2 的单眼三维视差可重构晶体管阵列

三维感知技术广泛应用于机器视觉等领域, 但现有系统依赖主动光源或多目相机导致高成本、集成复杂, 单目传感器难以实现深度重建, 制约成像系统微型化发展. 最近, 中国科学院半导体研究所团队在 *Nature Electronics* 上介绍了一种用于单眼三维视差重建的可重构异质结构晶体管阵列 (图 1(a) 和图 1(b)). 该研究利用物体在不同距离的平面映射变化来重建空间深度信息 (图 1(c)), 创新性开发了一种基于铟镓锌氧化物 (IGZO) 和二硒

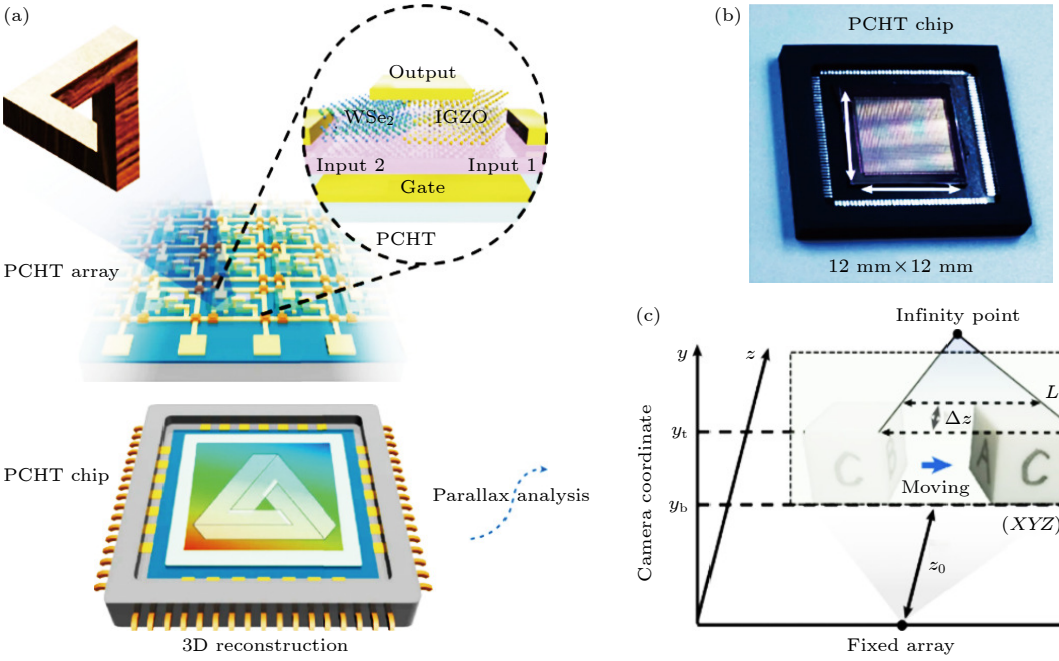


图 1 可重构 PCHT 架构[1] (a) PCHT 结构示意图; (b) PCHT 阵列的光学图像; (c) 三维视差可重构原理. 引用图片已获相关授权

Fig. 1. Reconfigurable PCHT architecture[1]: (a) Schematic diagram of reconfigurable PCHT, array and chip; (b) optical image of our monolithic integrated reconfigurable PCHT array; (c) 3D parallax reconstruction principle. Reproduced with permission from Springer Nature.

化钨 (WSe_2) 异质结构的像素化光晶体管 (PCHT) 阵列. 在此阵列中, 可重构的四端异质结和门控晶体管构成该光电晶体管集成阵列的基本像素单元.

此研究的特别之处在于, PCHTs 采用 CMOS (互补金属氧化物半导体) 架构兼容的体系结构, 突破性地实现了在静态成像的实时感知模式和动态成像的可存储的平面和时空间编排模式灵活切换 (如图 2 所示). PCHT 器件的三种可切换工作模式 (图 2(a)—(c)), 分别对应不同的感知功能. 在动态模式下, 器件施加正栅压激活 WSe_2 层, 光照引发的载流子在界面缺陷态中产生滞后释放效应, 实现类突触的时间依赖型电流增强, 可用于视觉信息的短时存储. 在静态模式下, 负栅压激活 IGZO 层, n 型载流子主导迁移过程, 器件输出稳定、响应快速, 适合实时图像感知场景. 双极模式则同时激活两种半导体通道, 器件表现出明显的协同响应特性, 输出电流为双通道叠加, 增强了整体感知灵敏度与信噪比. 图 2(d) 展示了 PCHT 的等效功能电路. 该团队还对用于动态成像 (图 2(e)—(f)) 和静态成像 (图 2(g)—(j)) 光电特性的测试, 实验证实该系统能够通过静电掺杂与电诱导, 使得 PCHT 可在动态、静态、双极模式间切换, 并且动态模式峰值功耗仅 142 pW, 适合低功耗三维成像系统. 更重要的是该系统具有时空信息存储与实时感知的兼容性, 为单目三维重建提供硬件基础.

该研究实现三维视差重建过程及结果如图 3 所示, 系统采用逐行扫描寻址架构, 并行读取 40 列数据, 可以达到 33 frames/s 高帧率数据采集

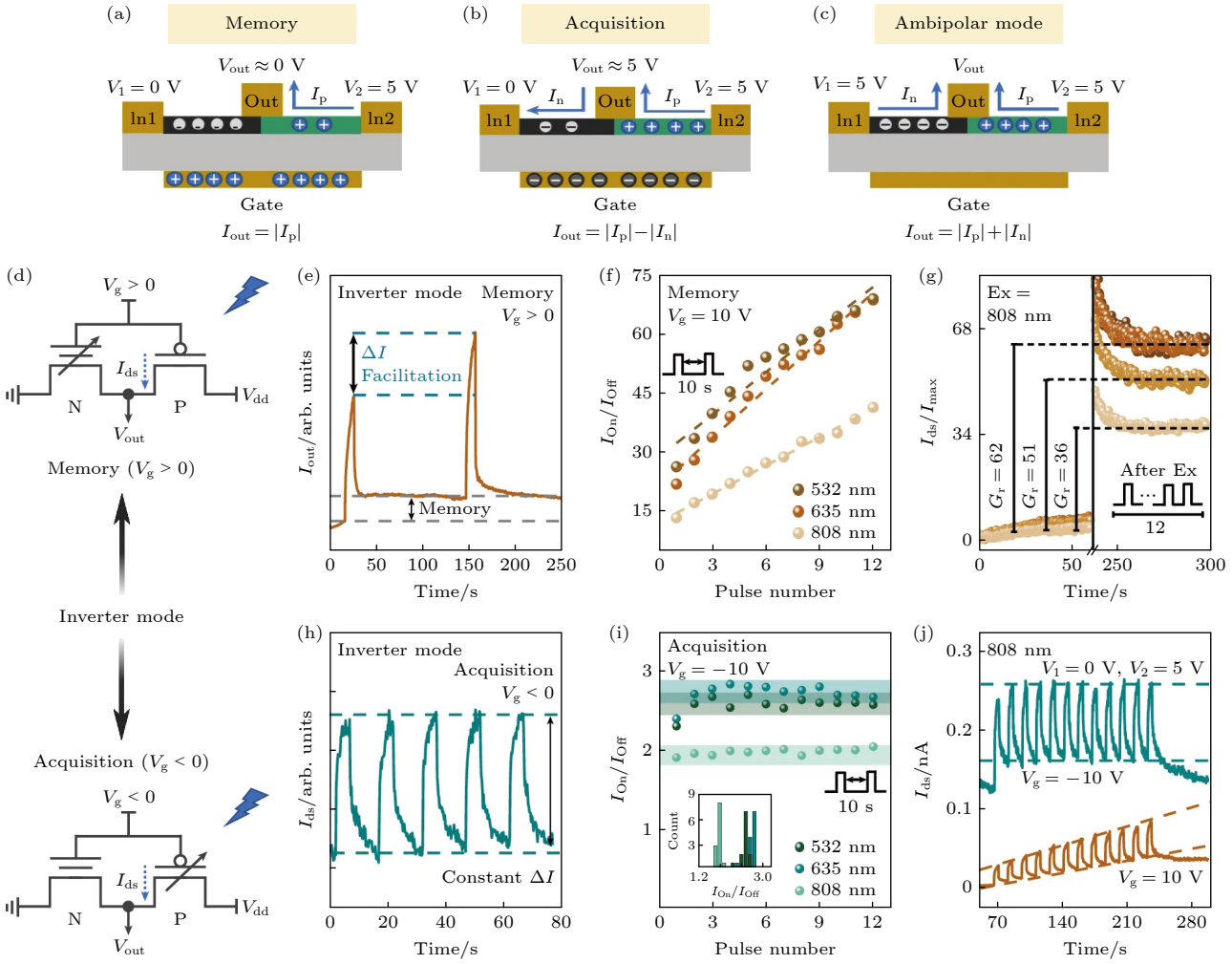


图 2 PCHT 模型光电特性[1] (a) 动态成像模式工作机制模型; (b) 静态成像模式工作机制模型; (c) 双极型模式工作机制模型; (d) PCHT 等效电路图; (e)—(g) 动态模式响应; (h)—(j) 静态模式响应. 引用图片已获相关授权

Fig. 2. PCHT mode-dependent optoelectronic performance[1]: (a) Model of the operation mechanism of the dynamic imaging mode with temporal-dependent storage; (b) model of the operating mechanism of the constant perception mode for static imaging; (c) model of the operation mechanism of the ambipolar mode; (d) equivalent functional circuit of the reconfigurable PCHT; (e)–(g) dynamic mode response; (h)–(j) static mode response. Reproduced with permission from Springer Nature.

(图 3(a)). 该系统三维视差重建流程如图 3(b) 所示, 首先, PCHT 阵列捕捉物体在不同位置的运动特征, 然后通过光学流梯度 (OFG) 提取特征并与环境进行关联. 接着, 通过向量拟合匹配关键特征点, 最后通过视差分析和空间插值实现三维重建. 该光电晶体管集成阵列能够实现物体的多视角

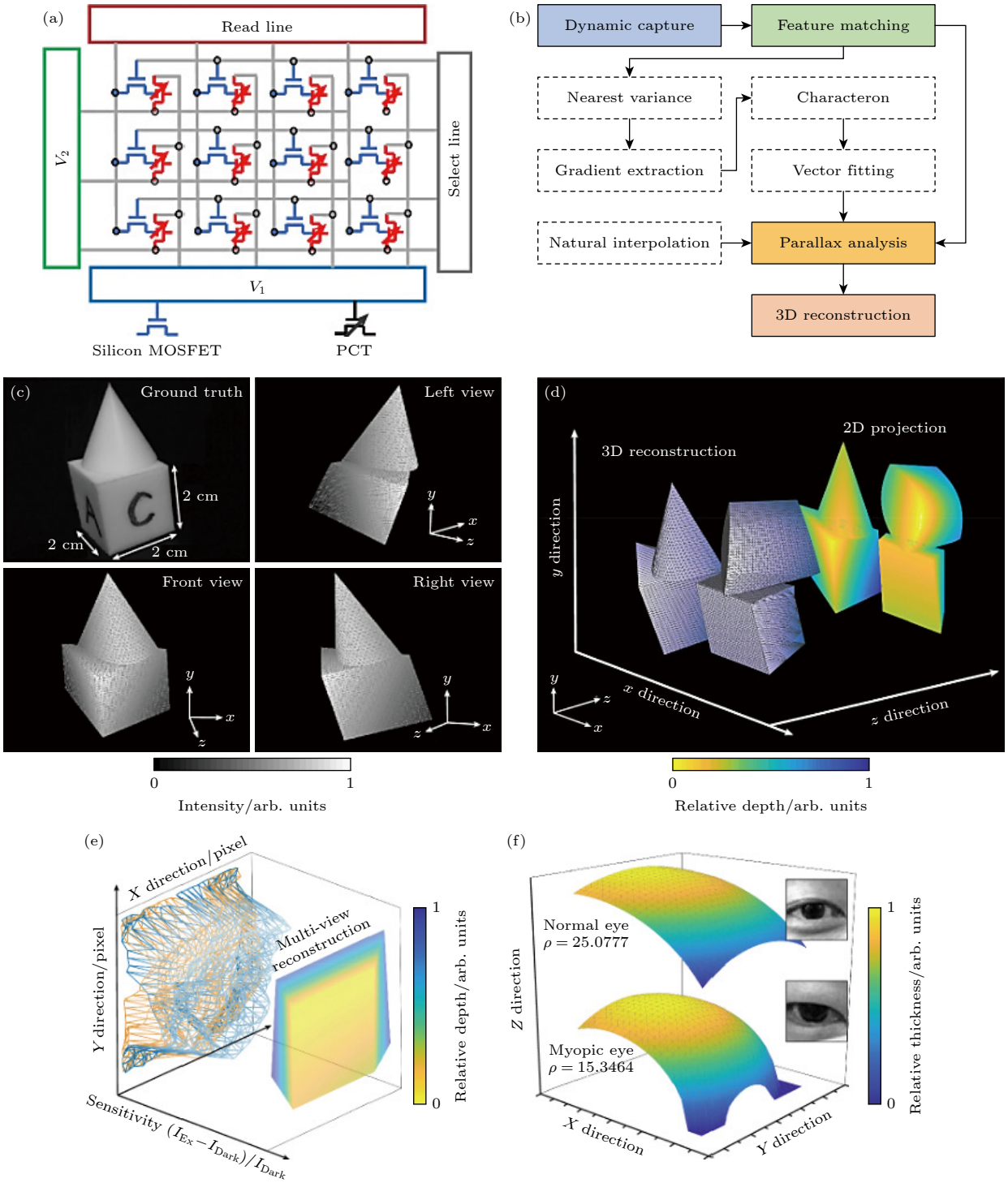


图 3 三维视差重建演示[1] (a) 可重构 PCHT 阵列硬件架构示意图; (b) 可重构 PCHT 阵列算法示意图; (c) 三维形态重构; (d) 二维深度场重构; (e) 多角度耦合重构; (f) 眼球形态的感知与重构. 引用图片已获相关授权

Fig. 3. 3-dimensional (3D) parallax reconstruction demonstration[1]: (a) Schematic of the reconfigurable PCHT array hardware architecture; (b) algorithmic methodology of the 3D parallax reconstruction; (c) stereo morphology reconstruction of a complex object assembly. Scale bars, 10, 5 and 5 pixels in x, y, z, respectively; (d) 2D depth field mapping of two spatial configurations; (e) demonstration of multi-viewing coupling; (f) surface reconstruction of the bulbus oculi of a normal (top) and myopic eye (bottom). Reproduced with permission from Springer Nature.

三维形态重构 (图 3(c))、二维深度场映射 (图 3(d)), 以及多视角耦合重构 (图 3(e)—(f)) 等功能. 此外, 作者利用该光电异质结集成芯片实现对眼球形态的感知与重构 (图 3(f)), 验证了该芯片的三维重构功能在眼球角膜病变检测的应用可行性.

通过对比讨论其他二维 AVS 系统结构与性能 (如表 1), 结果表明 PCHT 器件结构更简单 (如图 4), 并且系统在功耗 (单像素约 0.14 nW)、光谱响应范围方面表现出明显优势, 但在响应时间比其他人工视觉系统略逊一筹 (<10 ms), 后续可考虑在响应时间的提升上进行系统结构的优化.

表 1 三种 AVS 关键参数对比表

Table 1. Comparison of key parameters of three AVS devices.

器件结构	帧率	功耗/nW	响应时间/ms	光谱响应范围	参考文献
Gr/h-BN/$MoTe_2$/MoS_2	无	无	1.5	集中在635 nm	[8]
WSe_2/BN	无	10	<8	可见光全范围	[23]
IGZO/WSe_2	>3 frames/s	0.14	<10	450—880 nm	[1]

4 总结与展望

以上研究基于二维 TMDs 材料的光电可调性, 创新性地提出了一种可重构异质结构晶体管阵列, 用于单目三维视差重建. 该技术解决了传统 CMOS 架构中集成高级光场检测复杂且成本高的问题, 并通过单一摄像头实现了复杂的三维信息重建. 然而, 此体系的深入研究还需解决一系列的重要科学问题.

1) 器件制备中的关键技术难题亟待突破. 首先, 二维材料的大面积高质量合成难以统一控制厚度和缺陷密度, 导致器件性能不一致. 未来, 可通过化学气相沉积 (CVD) 过程的温控精度与前驱体比例调控, 实现均匀晶体生长. 其次, 二维材料在工艺流程中的 CMOS 工艺兼容性较差, 近年来发展迅速的光刻辅助自组装技术 (如模板诱导组装、纳米压印辅助图案化等) 为高分辨率、大面积二维材料阵列构建提供了新思路[27]. 此外, 本文中采用的 40 × 40 阵列像素尺寸为 300 μm×300 μm (图 1(b)), 显著大于现有商用 CMOS 图像传感器中微米级像素尺寸, 难以直接满足高密度集成的工业需求.

2) 宽光谱吸收、高响应度及精准光谱选择性的新型材料有待进一步开发. 现有器件在不同波长下 (如 532, 635, 808 nm) 的响应存在明显差异 (图 2(i) 和图 2(j)), 且在颜色还原与多通道融合方面表现有限. 尽管提出了 RGB 通道调控的构想, 但器件在实现高保真度色彩成像与感知方面仍存在不足. 尤其在短波紫外与近红外波段, 二维材料的响应效率偏低, 这一局限将显著地影响图像的色彩还原能力和目标识别精度. 现有研究表明可考虑采用异质结调控带隙结构、掺杂增强近红外响应[16]等来扩大光谱响应范围. 同时, 可着力发展可调谐带隙的二维材料体系, 以复现生物视觉的色彩分辨与动态编解码功能, 构建类人宽光谱视觉系统.

3) 复杂动态场景下的高帧率响应与能耗平衡问题. 尽管文中提出的 PCHT 器件可实现 30—33 frames/s 的成像速度, 但在处理快速移动目标或高动态范围场景时, 器件仍存在响应延迟、读出瓶颈及整体能耗偏高的问题. 为实现 AVS 的实时感知, 系统应具备≥60 frames/s 的帧率, 且单位像素能耗应控制在纳瓦级别. 为此, 可以采用高速响

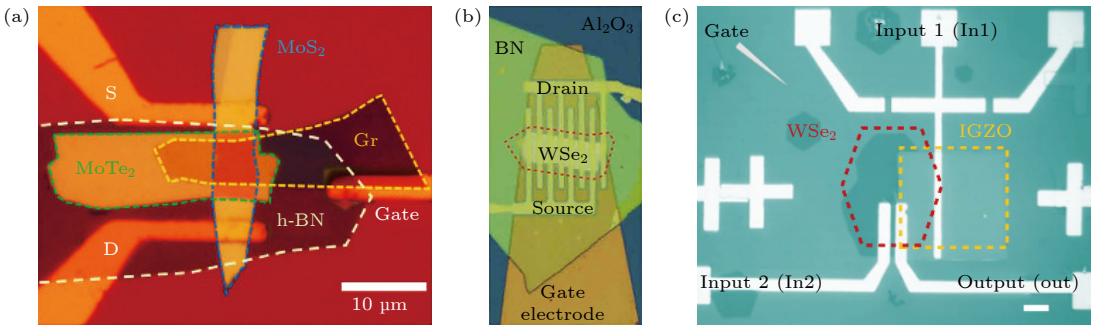


图 4 三种不同 AVS 器件结构图对比 (a) Gr/h-BN/$MoTe_2$/MoS_2 结构[8]; (b) WSe_2/BN 结构[23]; (c) IGZO/WSe_2 结构[1]

Fig. 4. Comparison of three different AVS device structures: (a) Gr/h-BN/$MoTe_2$/MoS_2 structure[8]; (b) WSe_2/BN structure[23]; (c) IGZO/WSe_2 structure[1].

应材料、构建短寿命载流子通道, 同时引入亚阈值驱动技术和低电压互连结构, 在保证感知灵敏度的同时降低功耗. 此外, 片上并行读取机制和列选优先策略也有助于缓解大规模阵列下的读写延迟.

4) 神经形态器件仍需进一步开发. 神经形态器件在 AVS 中具备低功耗、并行处理与类脑学习能力等优势, 能显著提升感-存-算一体化水平. 然而, 目前响应精度低、器件稳定性差等瓶颈限制了其大规模的集成与应用拓展. 并且, 二维材料构建的神经形态器件虽已具备一定突触可塑性, 但类神经突触功能仍不完善, 主要表现为短时记忆占主导, 难以实现稳定的长时记忆与动态权重调节.

总体而言, 二维半导体光电器件在人工视觉领域展现出巨大潜力, 其创新发展将推动人工传感系统向更智能、更精密的方向突破, 实现从仿生视网膜到类脑智能体的跃迁.

参考文献

[1] Li Z X, Xu H, Zheng Y Q, Liu L C, Li L L, Lou Z, Wang L L 2025 *Nat. Electron.* **8** 46

[2] Liao F Y, Zhou Z, Kim B J, Chen J W, Wang J L, Wan T Q, Zhou Y, Hoang A T, Wang C, Kang J F, Ahn J H, Chai Y 2022 *Nat. Electron.* **5** 84

[3] Wu P S, He T, Zhu H, Wang Y, Li Q, Wang Z, Fu X, Wang F, Wang P, Shan C X, Fan Z Y, Liao L, Zhou P, Hu W D 2022 *Infomat* **4** e12275

[4] Zhou F C, Zhou Z, Chen J W, Choy T H, Wang J L, Zhang N, Lin Z Y, Yu S M, Kang J F, Wong H S P, Chai Y 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 776

[5] Shen L F, Hu L X, Kang F W, Ye Y M, Zhu G F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 148505 (in Chinese) [沈柳枫, 胡令祥, 康逢文, 叶羽敏, 诸葛飞 2022 物理学报 **71** 148505]

[6] Dodda A, Jayachandran D, Radhakrishnan S S, Pannone A, Zhang Y K, Trainor N, Redwing J M, Das S 2022 *ACS Nano* **16** 20010

[7] Liao F Y, Cai Y, 2021 *PHYSICS* **50** 378 (in Chinese) [廖付友, 柴扬 2021 物理 **50** 378]

[8] Zhao T, Yue W B, Deng Q R, Chen W J, Luo C M, Zhou Y, Sun M, Li X M, Yang Y J, Huo N J 2025 *Adv. Mater.* **37** 2419208

[9] Long Z H, Zhou Y, Ding Y C, Qiu X, Poddar S, Fan Z Y 2024 *Nat. Rev. Mater.* **10** 128

[10] Tan D C, Zhang Z R, Shi H H, Sun N, Li Q K, Bi S, Huang J J, Liu Y H, Guo Q L, Jiang C M 2024 *Adv. Mater.* **36** 2407751

[11] Han Z, Zhang Y C, Mi Q, You J, Zhang N N, Zhong Z Y, Jiang Z M, Guo H, Hu H Y, Wang L M, Zhu Z M 2024 *ACS Nano* **18** 29968

[12] Deng W, Wang L S, Liu J N, Yu X L, Chen, F X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 217302 (in Chinese) [邓文, 汪礼胜, 刘嘉宁, 余雪玲, 陈凤翔 2021 物理学报 **70** 217302]

[13] Huang X Y, Tong L, Xu L L, Shi W H, Peng Z R, Li Z, Yu X X, Li W, Wang Y L, Zhang X L, Gong X, Xu J B, Qiu X M, Wen H Y, Wang J, Hu X B, Xiong C H, Ye Y, Miao X S, Ye L 2025 *Nat. Commun.* **16** 101

[14] Li L, Zhang Y K, Shi D X, Zhang G Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 108102 (in Chinese) [李璐, 张养坤, 时东霞, 张广宇 2022 物理学报 **71** 108102]

[15] Su Z J, Yan Y, Sun M R, Xuan Z H, Cheng H X, Luo D Y, Gao Z X, Yu H B, Zhang H C, Zuo C J, Sun H D 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2316802

[16] Yu R, Sheng Z, Hu W N, Wang Y, Dong J G, Sun H R, Cheng Z G, Zhang Z X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 18505

[17] Zhang P Y, Sun Y H, Sun J C, Wang S T, Wang R M, Zhang J Y 2025 *Adv. Funct. Mater.* **2025** 2502072

[18] Wang Z Q, Wang H D, Wang C, Bao Y S, Zheng W Y, Weng X L, Zhu Y H, Liu Y, Zhang Y L, Tian X L, Sun S, Cao R, Shi Z, Chen X, Qiu M, Wang H, Liu J, Chen S Q, Zeng Y J, Liao W G, Huang Z C, Li H O, Gao L F, Li J Q, Fan D Y, Zhang H 2025 *Nanophotonics* **14** 503

[19] Kumar D, Li H R, Das U K, Syed A M, El - Atab N 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300446

[20] Cheng Y K, Li Z Z, Lin Y, Wang Z Q, Shan X Y, Tao Y, Zhao X N, Xu H Y, Liu Y C 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2414404

[21] Yang Q, Kang Y, Zhang C, Chen H H, Zhang T J, Bian Z, Su X W, Xu W, Sun J B, Wang P, Xu Y, Yu B, Zhao Y D 2024 *Adv. Sci.* **11** 2403043

[22] Mennel L, Symonowicz J, Wachter S, Polyushkin D K, Molina-Mendoza A J, Mueller T 2020 *Nature* **579** 62

[23] Wang C Y, Liang S J, Wang S, Wang P F, Li Z A, Wang Z R, Gao A Y, Pan C, Liu C, Liu J, Yang H F, Liu X W, Song W H, Wang C, Cheng B, Wang X M, Chen K J, Wang Z L, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J J, Miao F 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba6173

[24] Zhang Z H, Wang S Y, Liu C S, Xie R Z, Hu W D, Zhou P 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 27

[25] Peng Z R, Tong L, Shi W H, Xu L L, Huang X Y, Li Z, Yu X X, Meng X H, He X, Lv S J, Yang G C, Hao H, Jiang T, Miao X S, Ye L 2024 *Nat. Commun.* **15** 8650

[26] Li L, Li S S, Wang W H, Zhang J L, Sun Y M, Deng Q R, Zheng T, Lu J T, Gao W, Yang M M, Wang H Y, Pan Y, Liu X T, Yang Y N, Li J B, Huo N J 2024 *Nat. Commun.* **15** 6261

[27] Li H, Zhang J Y, Wen W, Zhao Y Y, Gao H F, Ji B Q, Wang Y J, Jiang L, Wu Y C 2025 *Nat. Commun.* **16** 4257

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Multidimensional heterogeneous integration of two-dimensional materials and artificial visual systems: Frontier innovations and paradigm-shifting advancements*

WEN Yu[1)] HAN Suting[2)] ZHOU Ye[1)†]

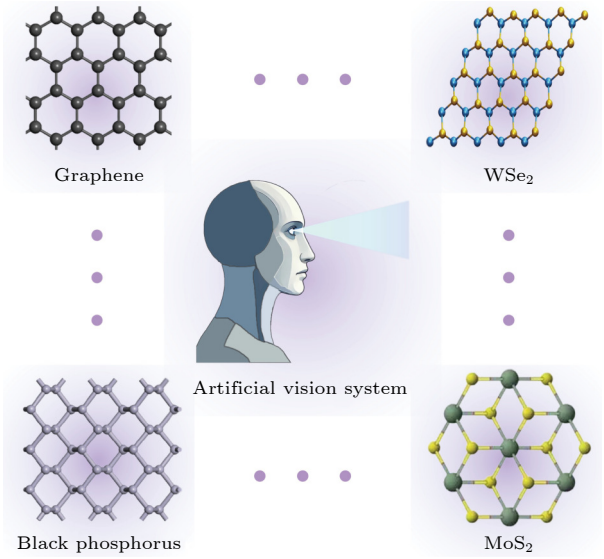
1) (*Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen* 518060, *China*)

2) (*Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong* 999077, *China*)

(Received 30 May 2025; revised manuscript received 28 June 2025)

Abstract

Artificial visual system (AVS) has received increasing attention for their transformative potential in fields such as medical diagnostics, intelligent robotics, and machine vision. Traditional silicon-based imaging technologies, however, face significant limitations, including high energy consumption, limited dynamic range, and integration challenges. Two-dimensional (2D) semiconductor materials, such as MoS_2, WSe_2, and black phosphorus have emerged as promising alternatives due to their atomically thin structure, tunable bandgaps, high carrier mobility, and superior optoelectronic properties. In this work, recent breakthroughs in the integration of 2D materials with AVS are investigated. Highlighted is the development of a reconfigurable four-terminal phototransistor array based on WSe_2 and IGZO heterostructures, which enables monocular 3D disparity reconstruction without the need for multiple cameras or active light sources. The system demonstrates a dynamic imaging rate exceeding 33 frames per second and supports real-time sensing, memory storage, and ambipolar mode switching with ultralow power consumption (as low as 142 pW). Key innovations include multifunctional device architectures that simulate the retinal photoreceptors, bipolar cells, and even neural synapses, achieving functions such as image sensing, real-time adaptation, color recognition, motion tracking, and multimodal perception. Furthermore, by simulating the human neurovisual pathways, these 2D material-based devices can potentially realize in-sensor computing and neuromorphic processing, which substantially reduce data transfer bottlenecks and energy overhead. Nonetheless, the field is still in its formative stage. Here, several critical bottlenecks are emphasized: the lack of scalable, defect-controlled synthesis of 2D heterostructures; the limited spectral bandwidth and color fidelity of current photonic components; the immature state of neuromorphic elements, which often lacks stability, long-term



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62304137), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2023A1515012479, 2024B1515040002), and the Graduate Education Innovation Plan Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2025JGXM_151).

† Corresponding author. E-mail: yezhou@szu.edu.cn

memory, and bio-realistic plasticity. Moreover, the practical integration with real-world applications requires compatibility with high-density manufacturing and dynamic, multi-modal environments. In the future, artificial vision platforms, empowered by engineered 2D materials and heterostructures, will develop into highly compact, intelligent, and context-aware agents capable of autonomous perception and interaction in complex real-world settings.

Keywords: two-dimensional materials, artificial visual systems, 3-dimensional visual information acquisition, bio-inspired sensory perception

PACS: 85.30.–z, 87.19.lt, 85.35.–p, 77.55.df **DOI:** 10.7498/aps.74.20250703

CSTR: 32037.14.aps.74.20250703

专题: 二维材料与未来信息器件·封面文章

一步退火工艺构建 WSe_2 互补晶体管*

崔馨雨[1)] 单俊杰[2)†] 孙肖瑜[1)] 潘晨[3)‡] 孙佳萌[3)]
于文韬[3)] 梁世军[1)††] 缪峰[1)]

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京师范大学物理科学与技术学院, 物态调控与先进材料省高校重点实验室, 南京 210023)

3) (南京理工大学物理学院, 物质科学交叉研究中心, 南京 210094)

(2025 年 5 月 18 日收到; 2025 年 6 月 5 日收到修改稿)

二维半导体材料凭借其独特的物理特性与优异的电学性能, 在后摩尔时代集成电路发展中展现出巨大潜力. 开发与二维材料兼容的极性调控方法, 已成为基于二维半导体构建互补逻辑电路、实现低功耗且高稳定性信息处理功能的关键, 有望为持续提升集成电路性能提供新路径. 本研究报道了一种基于一步退火工艺的二维半导体极性调控策略, Pd 电极接触的 WSe_2 晶体管的导电特性经退火由 n 型主导转变为 p 型主导; 而 Cr 电极接触的器件则始终保持 n 型主导的导电特性. 在此基础上, 通过在同一 WSe_2 上选择性制备不同金属材料的源漏电极并结合一步退火工艺, 实现了互补晶体管的单片集成, 进而通过器件互联实现了反相器功能. 在 2.5 V 的电源电压 (V_{dd}) 下, 反相器增益达 23, 总噪声容限达 2.3 V(0.92 V_{dd}). 该研究为二维半导体的极性调控提供了全新的技术路径.

关键词: 二硒化钨, 极性调控, 互补晶体管

PACS: 85.30.Tv, 72.80.Ga, 85.30.Pq, 85.30.De **DOI:** 10.7498/aps.74.20250648

CSTR: 32037.14.aps.74.20250648

1 引 言

二维半导体材料凭借其本征原子级平整的表面结构与可调节的电子能带结构等独特优势, 为构建高性能场效应晶体管 (field-effect transistor, FET) 提供了理想平台[1–4], 在后摩尔时代高密度集成电路领域展现出巨大应用潜力[5–12]. 现代集成电路中低功耗与高稳定性的双重特性, 本质上由 p 型 FET(p-FET) 与 n 型 FET(n-FET) 构成的互补型电路架构所决定. 传统硅基技术中广泛采用离子注入[13] 与离子扩散[14] 等技术来实现沟道载流子的极性调控, 然而此类基于高能轰击的掺杂手段并不适用于二维材料体系. 二维材料的原子级薄层结构对晶格完整性极度敏感, 高能离子辐照诱导的缺陷态不仅显著劣化载流子输运性能, 同时增加材料中的缺陷密度, 进而诱导二维材料和源漏电极接触界面的费米钉扎效应, 限制载流子注入类型和效率的有效调控. 为突破此限制, 领域内相继发展了一系列极性调控策略, 包括: 通过表面吸附诱导的电荷转移掺杂技术[15–20], 利用范德瓦耳斯接触实现金属功函数匹配的半导体载流子注入类型调控

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1402500, 2023YFF1203600)、国家自然科学基金 (批准号: 62122036, 62034004, 61921005, 62204112) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20220774) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: junjieshan@njnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenpan@njust.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: sjliang@nju.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

技术[21,22], 栅极电场对沟道载流子浓度与类型的静电调控技术[23–25], 以及利用界面电荷转移诱导的半导体极性重构技术[26]等. 当前发展的极性调控方法为二维半导体器件性能优化提供了可行方案, 但其在制造工艺的简易性和可控性方面仍与成熟的硅基技术存在明显差距, 这已成为二维互补逻辑电路规模化应用的主要制约因素.

本研究发展了一种基于一步热退火工艺的简便有效的二维半导体极性调控新策略. 具有不同金属电极接触的 WSe_2 FETs 退火前后的电学特性表征结果表明, Pd 电极接触的 WSe_2 FETs 经退火后的导电特性由 n 型主导转变为 p 型主导; 而 Cr 电极接触的器件则始终保持 n 型主导的导电特性. 基于该极性调控策略, 我们通过在同一 WSe_2 上选择性制备不同金属材料的源漏电极, 结合一步退火工艺实现了互补晶体管 (p-FET/n-FET) 的单片集成, 并构建互补逻辑反相器电路. 反相器在 2.5 V 电源电压下展现出优异性能, 其电压增益达 23, 总噪声容限达 2.3 V(0.92 V_{dd}). 本研究不仅为二维半导体的极性调控提供了新方法, 同时为二维互补逻辑电路的设计与集成提供了新思路.

2 WSe_2 晶体管的极性调控

WSe_2 作为本征双极性半导体, 其场效应特性可通过外场调控实现电子与空穴导电态的动态切换, 为基于单一材料平台的互补逻辑器件的构建提供了物理基础[19,20,23,25,27–29]. 本研究首先探究了 WSe_2 FETs 器件中由热退火诱导的接触界面重构伴随的场效应极性调控行为. 采用机械剥离的 WSe_2 作为沟道材料, 利用电子束曝光和电子束蒸镀等微纳加工技术分别制备了以 Pd 和 Cr 作为接触电极的 FETs 器件. 图 1(a) 展示了器件在热退火处理 (200 ℃, Ar 气氛下 30 min) 前后的光学照片, 将 Pd-WSe_2 (Pd 金属作为源漏接触电极) 和 Cr-WSe_2 (Cr 金属作为源漏接触电极) 器件在退火前后的电极近邻沟道区域分别标记为区域 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 和 Ⅳ. Pd-WSe_2 器件中区域 Ⅱ (退火后) 相较于区域 Ⅰ (退火前) 发生了明显的光学衬度变化, 表明退火后 Pd 电极与 WSe_2 沟道间形成了新的界面接触层, 即退火诱导了器件中 Pd 电极与 WSe_2 沟道界面的重构. 图 1(b) 所示的拉曼光谱表征结果进一步验证了这一变化: 区域 Ⅰ 处的拉曼光谱中观察到位于 249 cm^{-1}, 257 cm^{-1}, 309 cm^{-1} 的特征峰, 分别对应于 WSe_2 的 E^1_{2g}/A_{1g}, 2LA(M), B^1_{2g} 振动模式, 这与已有文献报道结果一致[30–32], 而区域 Ⅱ 处消失的 WSe_2 特征峰证实了该区域结构的改变. 这一现象与本研究团队先前报道的结果相符[33], 即通过精确控制热退火条件, 可引发由活性金属 Pd 原子扩散诱导的金属-半导体接触界面重构. 与之相比, 在相同的退火条件下, Cr-WSe_2 器件中的区域 Ⅳ (退火后) 和区域 Ⅲ (退火前) 在光学衬度与拉曼光谱的对比中均未观察到明显变化, 即退火过程中 Cr 电极和 WSe_2 沟道的界面结构保持不变.

随后, 我们探究了具有不同金属材料作为源漏电极的 WSe_2 FETs 器件 (以 h-BN 为栅介质) 在退火前后的电学特性变化. Pd-WSe_2 FET 退火前后的转移特性曲线如图 1(c) 所示, 测试中所施加的源漏电压 (V_{ds}) 为 3 V. 退火前, 电子导通电流高于空穴导通电流, 器件表现为 n 型主导的导电特性; 而退火后, 器件转变为 p 型主导的导电特性, 其中空穴电流相比退火前提升 10 倍, 而电子电流则降低 2 个数量级. 此外, 我们通过场效应迁移率 (μ_{FE}) 的改变对载流子输运效率的变化进行了定量分析. 迁移率计算表达式为 $\mu_{FE}=\dfrac{L_{ch}}{W\times C_g\times V_{ds}}\times\dfrac{dI_{ds}}{dV_g}$, 其中 C_g 为介电层的单位电容, W 和 L_{ch} 分别为 FET 的沟道宽度和长度, I_{ds} 为源漏电流, V_g 为栅极电压. 经退火, 器件的空穴迁移率从 5.3 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ (退火前) 提升至 13.4 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ (退火后); 而电子迁移率则从 8.9 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ (退火前) 降低至 0.45 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ (退火后). 退火前后, 器件中电子的输运能力被抑制, 而空穴的输运能力则得到大幅提升, 显著的极性转变归因于热退火诱导的界面重构[33]. 不同于 Pd-WSe_2 FET 中观察到的极性转变行为, 图 1(d) 所示的 Cr-WSe_2 FET 经相同条件的退火处理后的转移特性曲线与退火前几乎重叠, 电子导通电流始终高于空穴导通电流, 即退火前后 Cr-WSe_2 FET 器件可保持稳定的 n 型主导的导电特性. 上述结果表明, 通过在器件源漏区域选择性制备不同金属材料作为接触电极并结合热退火工艺处理, 可实现对 WSe_2 FETs 极性的选择性调控.

3 WSe_2 互补晶体管的单片集成

基于上述 FETs 极性调控策略, 本研究在单一 WSe_2 材料上实现了互补 FETs 的单片集成. 所构筑的器件中采用机械剥离的 WSe_2 作为沟道材

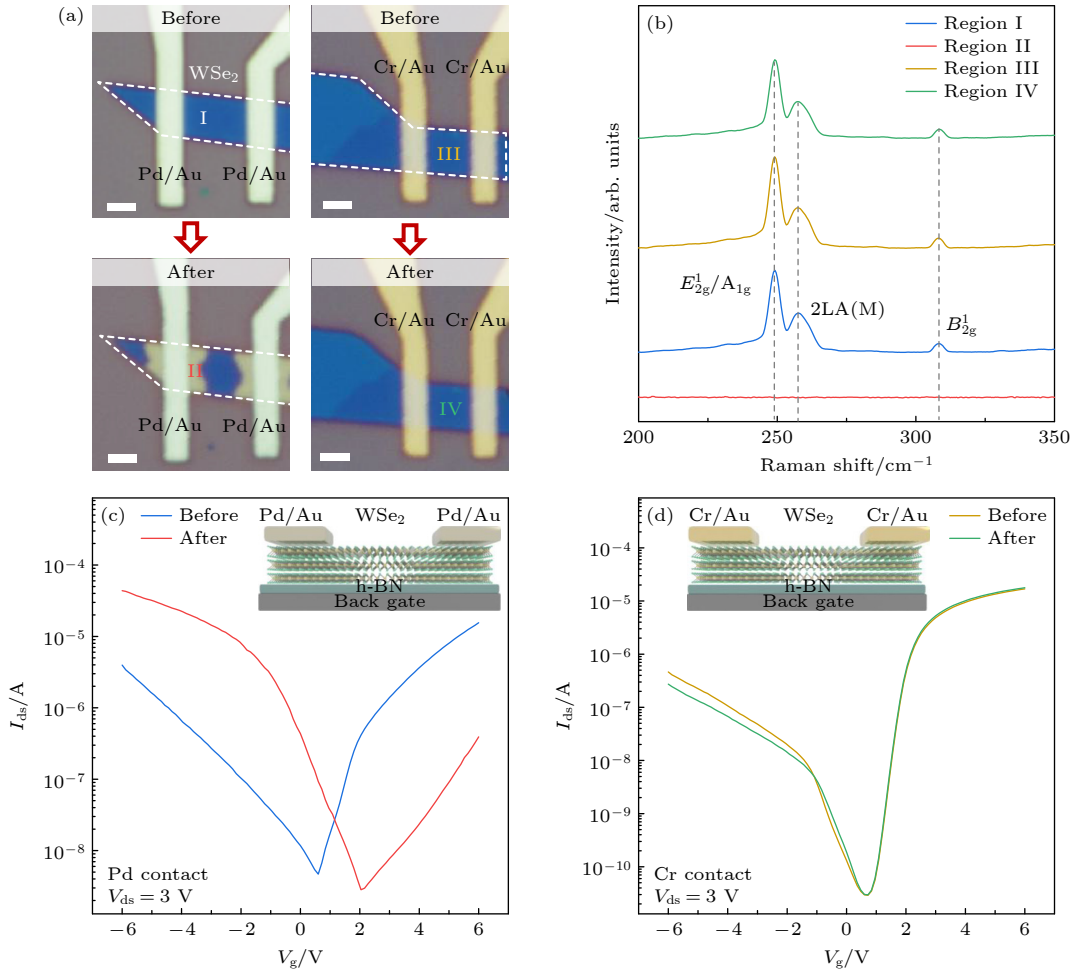


图 1 WSe_2 FETs 的极性调控 (a) 以 Pd 和 Cr 作为源漏接触电极的 WSe_2 器件在退火前后的光学照片对比, 其中将退火前后 Pd-WSe_2 与 Cr-WSe_2 器件电极近邻沟道区域分别标记为区域 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 和 Ⅳ, 比例尺为 1 μm; (b) 图 (a) 中对应区域“Ⅰ—Ⅳ”的拉曼光谱表征结果; 以 Pd(c) 和 Cr(d) 为源漏接触电极的背栅结构 WSe_2 FETs 退火前后的转移特性曲线, 施加 V_{ds} 为 3 V, 器件结构示意图如插图所示

Fig. 1. Polarity modulation of WSe_2 FETs: (a) Comparative optical micrographs of Pd-contact and Cr-contact WSe_2 devices before and after annealing. The electrode-proximal channel zones in Pd-WSe_2 and Cr-WSe_2 devices are labeled as regions Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ and Ⅳ before and after annealing states, respectively, the scale bar is 1 μm. (b) Raman spectrum characterization results of the corresponding regions “Ⅰ–Ⅳ” marked in Figure (a). Transfer characteristic curves of back-gated WSe_2 FETs with Pd contact (c) and Cr contact (d) before and after annealing, measured at V_{ds} of 3 V, and the insets illustrate the schematics of device structures.

料, h-BN 作为栅介质, 并在同一 WSe_2 沟道上制备 Pd, Cr 两种不同的金属作为源漏电极, 器件结构如图 2(a) 所示. 经一步退火处理, 形成了具有互补特性的 p-FET(Pd-WSe_2 FET) 和 n-FET(Cr-WSe_2 FET). 为了验证互补 FETs 在逻辑电路中的工作性能, 在统一的电压范围内对 p-FET 与 n-FET 转移特性和输出特性进行了表征. 器件的转移特性曲线如图 2(b) 所示, 在 0—5 V 的 V_g 范围内, Cr-WSe_2 FET 在源极接地、漏极施加 1 V 电压 (V_{ds} = 1 V) 的条件下表现出 n 型场效应特性 (蓝色曲线); 而 Pd-WSe_2 FET 在源极施加 5 V电压、漏极施加 4 V 电压 (V_{ds} = –1 V) 的条件下表现出 p 型场效应特性 (红色曲线). p-FET 和 n-FET 的电流开关比分别超过 10^3 和 10^5, 关态电流均小于 10^{-10} A, 开态电流均大于 10^{-7} A, 能够确保互补逻辑电路实现稳定的逻辑状态分离. p-FET 和 n-FET 的输出特性曲线分别如图 2(c) 与图 2(d) 所示, 在相同的 V_g (0—2.5 V) 与 V_d (0—3 V) 范围内, 在 p-FET 源极施加 3 V 偏置电压, 在 n-FET源极接地的电学操作下, 两器件均展现出典型的输出电流饱和特性, 这一特性是互补 FETs 实现高增益反相器电路性能的关键[23]. 综上所述, 基于一步退火法构筑的 WSe_2 互补 FETs 所展现的优异电学特性为后续研究中逻辑反相器的构建奠定了重要基础.

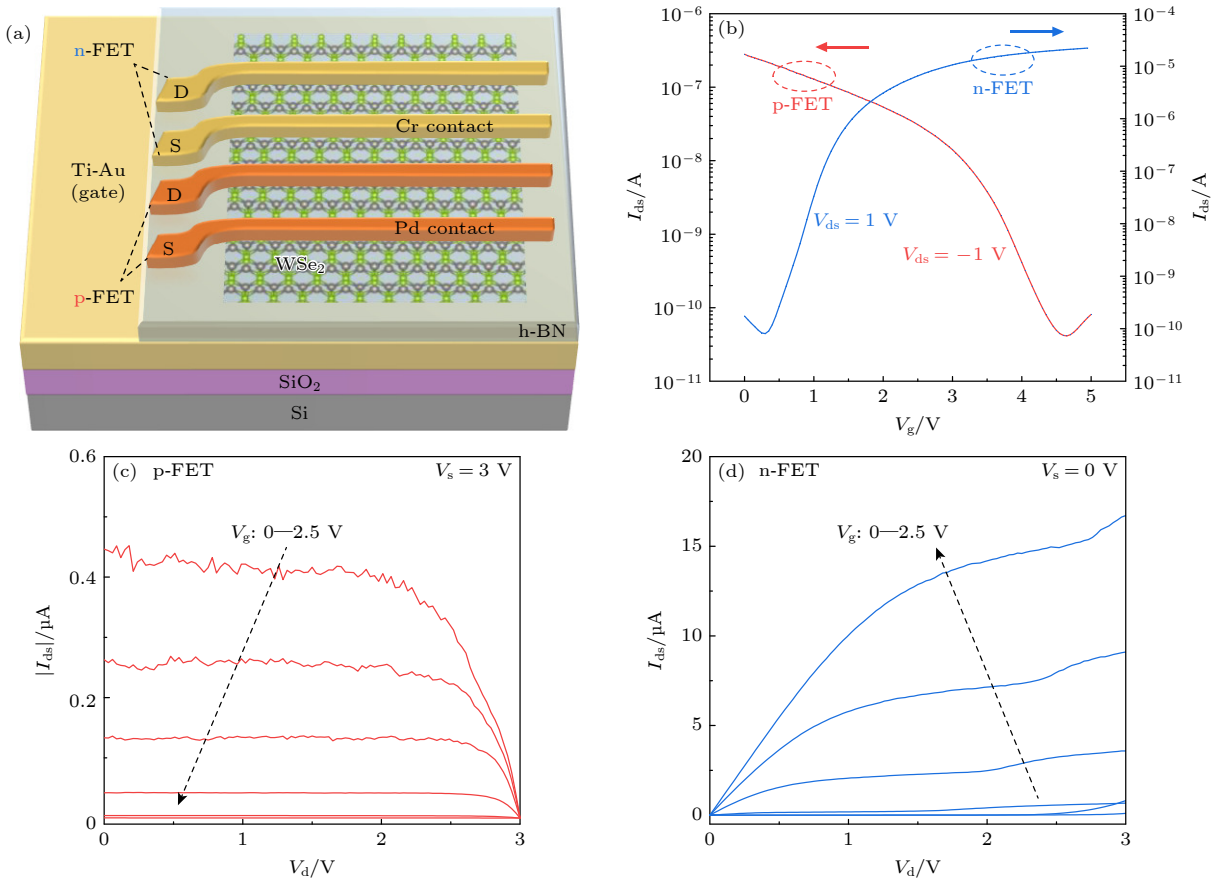


图 2 基于 WSe_2 的互补 FETs 的单片集成与电学特性 (a) 在单一 WSe_2 材料上集成互补 FETs 的器件结构示意图, 经退火操作后, Pd-WSe_2 FET 表现为 p-FET, Cr-WSe_2 FET 表现为 n-FET; (b) p-FET 和 n-FET 的转移特性曲线, 其中红色曲线代表 p-FET, 蓝色曲线代表 n-FET, 施加的 V_{ds} 分别为–1 V 和 1 V; p-FET(c) 和 n-FET(d) 的输出特性曲线, V_g 变化范围为 0—2.5 V, 变化步长为 0.5 V, 施加的 V_s 分别为 3 和 0 V

Fig. 2. Monolithic integration and electrical characteristics of WSe_2-based complementary FETs: (a) Schematic of the integrated complementary FETs on a single WSe_2 flake, the annealed Pd-WSe_2 FET serves as p-FET and the Cr-WSe_2 FET functions as n-FET; (b) transfer characteristic curves of the p-FET (red curve) and n-FET (blue curve), the applied V_{ds} are –1 V and 1 V, respectively; output characteristic curves of the p-FET (c) and n-FET (d), the V_g swept from 0 to 2.5 V with step increments of 0.5 V, and the applied V_s are 3 and 0 V, respectively.

4 基于 WSe_2 的互补逻辑反相器

在实现 WSe_2 互补 FETs 单片集成的基础上, 本研究构建了由 p-FET 和 n-FET 串联组成的互补逻辑反相器, 并对其电学性能进行了表征分析. 反相器的电路结构如图 3(a) 所示, n-FET 源极接地 (GND), p-FET 源极接电源电压 (V_{dd}), 栅极互联形成输入节点 (V_{in}), 漏极互连构成输出节点 (V_{out}). 不同 V_{dd} 条件 (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 V) 下反相器的电压传输特性曲线如图 3(b) 所示, 输出电压摆幅 (定义为 V_{out} 的最大差值) 接近所施加的 V_{dd}, 且输出电压在低输入电压时输出高电平, 在高输入电压时输出低电平, 能够实现稳定的逻辑反转功能. 随后, 基于电压传输特性曲线, 我们进一步量化分析了反相器的两个关键性能指标, 电压增益和噪声容限 (noise margin, NM)[27,34], 其中 NM 包括高噪声容限 (NM_H) 和低噪声容限 (NM_L). 反相器的电压增益如图 3(c) 所示, 随着 V_{dd} 增大, 反相器的增益逐渐增大, 当 V_{dd} = 2.5 V 时, 峰值增益达 23. 此时, 反相器的 NM_H 与 NM_L 分别达到 1.2 V(0.48 V_{dd}) 与 1.1 V(0.44 V_{dd}), 总噪声容限 (NM_{total} = NM_H + NM_L) 达 2.3 V(0.92 V_{dd}), 如图 3(d) 所示. 上述测试结果表明, 本研究所构建的互补逻辑反相器具备良好的信号传输能力和抗干扰能力, 其增益和噪声容限水平与领域内部分代表性研究报道的二维反相器性能相当[15,19,35], 能够有效地避免因噪声或电压波动引起的逻辑错误, 展现出优异的电路级联潜力. 后续研究中, 可通过

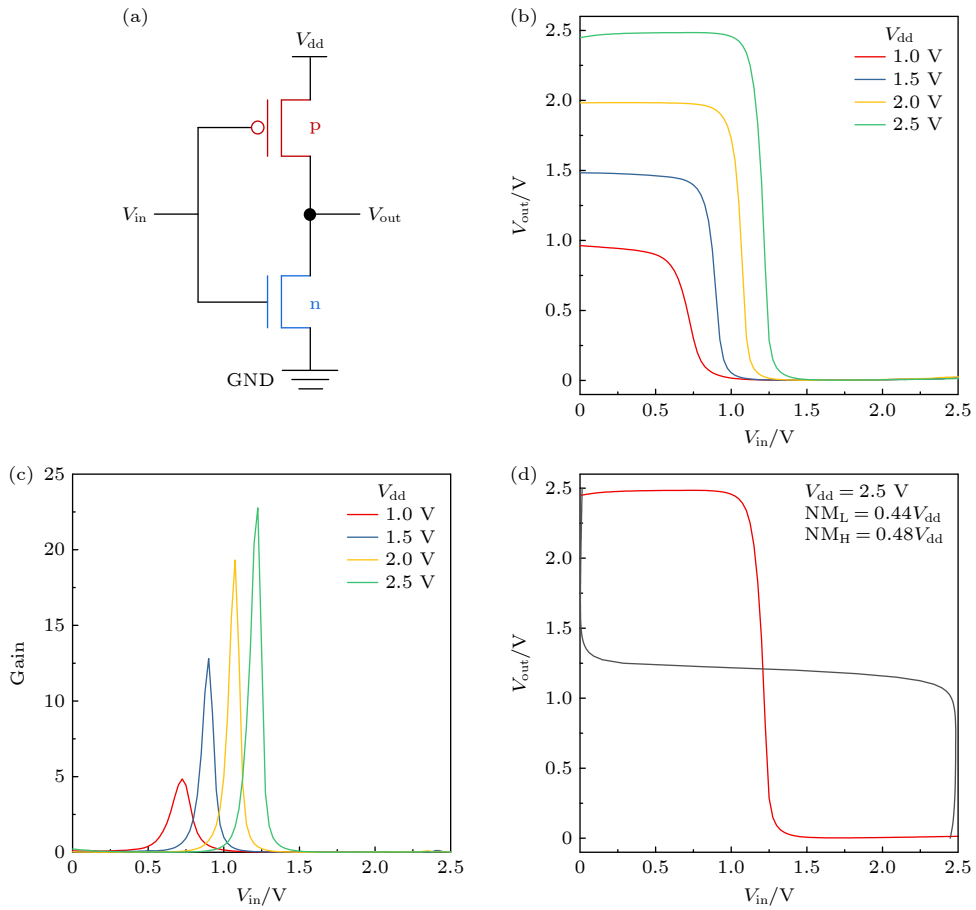


图 3 基于 WSe_2 FETs 构建的互补逻辑反相器及其电学性能 (a) p-FET 和 n-FET 串联组成的互补逻辑反相器的电路图; (b) 反相器的电压传输特性曲线, 所施 V_{dd} 范围为 1—2.5 V, 变化步长为 0.5 V; (c) 基于反相器电压传输特性曲线提取的电压增益; (d) 当 V_{dd} 为 2.5 V 时, WSe_2 反相器的蝶形电压传输特性曲线

Fig. 3. Construction and electrical characteristics of complementary logic inverter based on WSe_2 FETs: (a) Circuit diagram of the complementary logic inverter composed of p-FET and n-FET connected in series; (b) voltage transfer characteristic curves of inverter, the applied V_{dd} range from 1 to 2.5 V with step increments of 0.5 V; (c) voltage gain extracted from the voltage transfer characteristic curves of the inverter; (d) butterfly voltage transfer characteristic curves of WSe_2 inverter at applied V_{dd} of 2.5 V.

优化设计 p-FET 与 n-FET 的器件尺寸比例、推进器件尺寸微缩、制备高介电常数栅介质层等技术途径, 进一步提升电路性能.

5 结 论

本研究报道了一种基于一步热退火工艺的二维半导体极性调控的新策略. 经热退火, Pd-WSe_2 FETs 的极性发生转变, 其导电特性由 n 型主导转变为 p 型主导; 而 Cr-WSe_2 FETs 在相同退火条件下则始终保持 n 型主导的导电特性. 基于此, 通过在同一 WSe_2 上选择性制备不同金属作为源漏电极, 结合一步退火工艺实现了互补晶体管 (p-FET/n-FET) 的单片集成, 并通过器件互联构建了互补逻辑反相器. 所构建的反相器展现出优异性能, 其电压增益达 23, 总噪声容限达 2.3 V(0.92 V_{dd}). 本研究为二维半导体的极性调控提供了新的技术方案, 并为推进二维材料在后摩尔时代集成电路中的应用提供了助力.

参考文献

[1] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q X, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C M, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99

[2] Liu Y, Duan X D, Huang Y, Duan X F 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6388

[3] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147

[4] Wu F, Tian H, Shen Y, Hou Z, Ren J, Gou G Y, Sun Y B, Yang Y, Ren T L 2022 *Nature* **603** 259

[5] Akinwande D, Huyghebaert C, Wang C H, Serna M I, Goossens S, Li L J, Wong H S P, Koppens F H L 2019 *Nature* **573** 507

[6] Das S, Sebastian A, Pop E, McClellan C J, Franklin A D, Grasser T, Knobloch T, Illarionov Y, Penumatcha A V, Appenzeller J, Chen Z H, Zhu W J, Asselberghs I, Li L J, Avci U E, Bhat N, Anthopoulos T D, Singh R 2021 *Nat. Electron.* **4** 786

[7] Jayachandran D, Pendurthi R, Sadaf M U K, Sakib N U, Pannone A, Chen C, Han Y, Trainor N, Kumari S, Mc Knight T V, Redwing J M, Yang Y, Das S 2024 *Nature* **625** 276

[8] Sun X, Zhu C, Yi J, Xiang L, Ma C, Liu H, Zheng B, Liu Y, You W, Zhang W, Liang D, Shuai Q, Zhu X, Duan H, Liao L, Liu Y, Li D, Pan A 2022 *Nat. Electron.* **5** 752

[9] Xie M S, Jia Y Y, Nie C, Liu Z H, Tang A, Fan S Q, Liang X Y, Jiang L, He Z Z, Yang R 2023 *Nat. Commun.* **14** 5952

[10] Yu J, Wang H, Zhuge F, Chen Z, Hu M, Xu X, He Y, Ma Y, Miao X, Zhai T 2023 *Nat. Commun.* **14** 5662

[11] Zhang Q, Wang X F, Shen S H, Lu Q, Liu X, Li H, Zheng J, Yu C P, Zhong X, Gu L, Ren T L, Jiao L 2019 *Nat. Electron.* **2** 164

[12] Zhu K, Wen C, Aljarb A A, Xue F, Xu X, Tung V, Zhang X, Alshareef H N, Lanza M 2021 *Nat. Electron.* **4** 775

[13] Haynes T E, Eaglesham D J, Stolk P A, Gossmann H J, Jacobson D C, Poate J M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1376

[14] Pandey K C, Erbil A, Cargill I G, Boehme R F, Vanderbilt D 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1282

[15] Cai J, Sun Z, Wu P, Tripathi R, Lan H Y, Kong J, Chen Z H, Appenzeller J 2023 *Nano Lett.* **23** 10939

[16] Kim J K, Cho K, Jang J, Baek K Y, Kim J, Seo J, Song M, Shin J, Kim J, Parkin S S P, Lee J H, Kang K, Lee T 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101598

[17] Luo W, Zhu M J, Peng G, Zheng X M, Miao F, Bai S X, Zhang X A, Qin S Q 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704539

[18] Qi D Y, Han C, Rong X M, Zhang X W, Chhowalla M, Wee A T S, Zhang W J 2019 *ACS Nano* **13** 9464

[19] Tosun M, Chuang S, Fang H, Sachid A B, Hettick M, Lin Y J, Zeng Y P, Javey A 2014 *ACS Nano* **8** 4948

[20] Yu L L, Zubair A, Santos E J G, Zhang X, Lin Y X, Zhang Y H, Palacios T 2015 *Nano Lett.* **15** 4928

[21] Liu Y, Guo J, Zhu E, Liao L, Lee S J, Ding M, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X 2018 *Nature* **557** 696

[22] Wang Y, Kim J C, Li Y, Ma K Y, Hong S, Kim M, Shin H S, Jeong H Y, Chhowalla M 2022 *Nature* **610** 61

[23] Pan C, Wang C-Y, Liang S-J, Wang Y, Cao T, Wang P, Wang C, Wang S, Cheng B, Gao A, Liu E, Watanabe K, Taniguchi T, Miao F 2020 *Nat. Electron.* **3** 383

[24] Pang C S, Thakuria N, Gupta S K, Chen Z 2018 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, December 1–5, 2018 pp22.2.1–22.2.4

[25] Resta G V, Balaji Y, Lin D, Radu I P, Catthoor F, Gaillardon P E, De Micheli G 2018 *ACS Nano* **12** 7039

[26] Guo Y, Li J, Zhan X, Wang C, Li M, Zhang B, Wang Z, Liu Y, Yang K, Wang H, Li W, Gu P, Luo Z, Liu Y, Liu P, Chen B, Watanabe K, Taniguchi T, Chen X-Q, Qin C, Chen J, Sun D, Zhang J, Wang R, Liu J, Ye Y, Li X, Hou Y, Zhou W, Wang H, Han Z 2024 *Nature* **630** 346

[27] Kong L G, Zhang X D, Tao Q Y, Zhang M L, Dang W Q, Li Z W, Feng L P, Liao L, Duan X F, Liu Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 1866

[28] Li R, Lu F, Deng J, Fu X, Wang W, Tian H 2024 *J. Semicond.* **45** 012701

[29] Jobayr M R, Salman E M T 2023 *J. Semicond.* **44** 032001

[30] Chou S A, Chang C, Wu B H, Chuu C P, Kuo P C, Pan L H, Huang K C, Lai M H, Chen Y F, Lee C L, Chen H Y, Shiue J, Chang Y M, Li M Y, Chiu Y P, Chen C W, Ho P H 2025 *Nat. Commun.* **16** 2777

[31] Herrmann P, Klimmer S, Lettau T, Weickhardt T, Papavasileiou A, Mosina K, Sofer Z, Paradisanos I, Kartashov D, Wilhelm J, Soavi G 2025 *Nat. Photonics* **19** 300

[32] Oberoi A, Han Y, Stepanoff S P, Pannone A, Sun Y, Lin Y C, Chen C, Shallenberger J R, Zhou D, Terrones M, Redwing J M, Robinson J A, Wolfe D E, Yang Y, Das S 2023 *ACS Nano* **17** 19709

[33] Liu X, Shan J, Cao T, Zhu L, Ma J, Wang G, Shi Z, Yang Q, Ma M, Liu Z, Yan S, Wang L, Dai Y, Xiong J, Chen F, Wang B, Pan C, Wang Z, Cheng B, He Y, Luo X, Lin J, Liang S J, Miao F 2024 *Nat. Mater.* **23** 1363

[34] Rabaey J M (translated by Zhou R D) 2004 *Digital Integrated Circuits A Design Perspective* (Beijing: Publishing House of Electrnics Industry) pp136–140 (in Chinese) [拉贝艾简 M 著 (周润德译) 2004 数字集成电路—电路、系统与设计 (北京: 电子工业出版社) 第 136—140 页 {译著}]

[35] Park Y J, Katiyar A K, Anh Tuan H, Ahn J H 2019 *Small* **15** 1901772

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices·COVER ARTICLE

One-step-annealing-process constructed WSe_2 complementary transistors*

CUI Xinyu [1)] SHAN Junjie [2)†] SUN Xiaoyu [1)] PAN Chen [3)‡]

SUN Jiameng [3)] YU Wentao [3)] LIANG Shijun [1)††] MIAO Feng [1)]

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

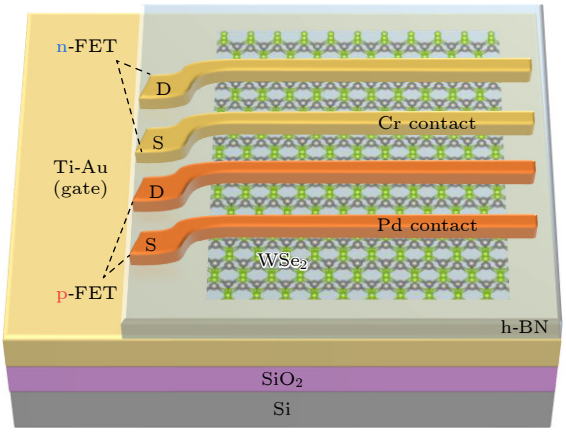
2) (*Key Laboratory of State Manipulation and Advanced Materials in Provincial Universities, School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *China*)

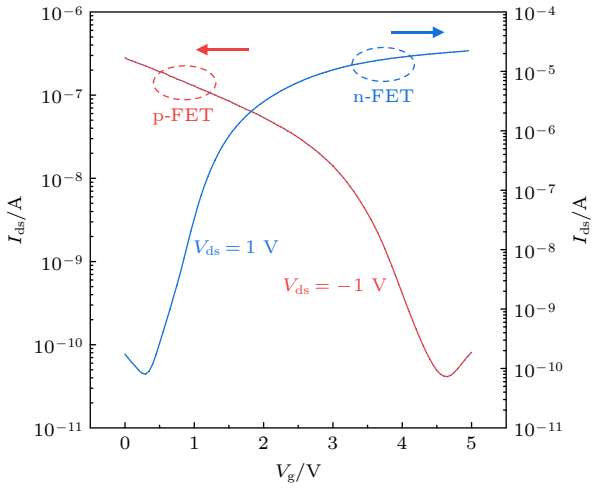
3) (*Institute of Interdisciplinary Physical Sciences, School of Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*)

(Received 18 May 2025; revised manuscript received 5 June 2025)

Abstract

Two-dimensional (2D) semiconductor materials exhibit tremendous potential for post-Moore integrated circuits due to their unique physical properties and superior electrical characteristics. However, critical challenges in polarity modulation and complementary integration have significantly hindered the practical applications of 2D materials. The development of compatible polarity-modulation techniques has emerged as a critical step in achieving device functional integration for constructing 2D materials-based complementary circuits. This study innovatively proposes a one-step-annealing-driven polarity-modulation strategy for 2D semiconductors. It is demonstrated in this study that the conduction behavior of Pd-contacted WSe_2 transistors transitions from n-type to p-type dominance after annealing, while Cr-contacted devices maintain n-type dominance. Based on this polarity-modulation strategy, by selectively fabricating source and drain electrodes





* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2022YFA1402500, 2023YFF1203600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62122036, 62034004, 61921005, 62204112), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20220774).

† Corresponding author. E-mail: junjieshan@njnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chenpan@njust.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: sjliang@nju.edu.cn

with different metal materials (Pd and Cr) on the same WSe_2, combined with a one-step annealing process, the monolithic integration of complementary transistors is achieved, thereby realizing inverter function through device interconnection. The fabricated inverters exhibit a high voltage gain of 23 and a total noise margin of 2.3 V(0.92 V_{dd}) at an applied V_{dd} of 2.5 V. This work not only establishes a novel technical pathway for polarity modulation in 2D materials but also provides crucial technological support for developing 2D semiconductor-based complementary logic circuits.

Keywords: tungsten diselenide, polarity modulation, complementary transistors

PACS: 85.30.Tv, 72.80.Ga, 85.30.Pq, 85.30.De **DOI:** 10.7498/aps.74.20250648

CSTR: 32037.14.aps.74.20250648

专题: 二维材料与未来信息器件

过渡金属二硫族化合物异质结构中层间激子的形成判定与调控机制*

王烁# 殷垚#† 王琳‡

(南京工业大学柔性电子 (未来技术) 学院, 先进材料研究院, 南京 211816)

(2025 年 7 月 8 日收到; 2025 年 8 月 21 日收到修改稿)

层间激子是由范德瓦耳斯异质结构中相邻材料层内的电子与空穴通过库仑作用束缚形成的激子, 通常表现出空间间接性, 因而具有较大结合能、长寿命及主要沿垂直方向分布的电偶极矩, 在低维激子物理与新型光电器件研究中具有重要意义. 过渡金属二硫族化合物异质结构因其天然的能带对齐特性成为理想研究平台. 本文综述了层间激子的形成机制与判定方法, 总结了在典型能带结构下激子的能量分布、空间归属与态属性, 并归纳了光致发光光谱分析、瞬态吸收和电调制吸收等表征手段的识别特征. 在此基础上, 系统梳理了电场、磁场、光场、应力、扭转角等外部条件对激子能级、复合行为与光谱特征的调控规律, 并介绍了温度变化、多激子作用和多层堆叠结构等辅助策略, 揭示了层间激子的行为受能带结构、界面耦合影响及局域势场共同作用的复杂性, 对构建可控激子态与激子功能器件具有重要意义, 有望推动其在低功耗逻辑、量子光源与集成光电子芯片等领域的实际应用.

关键词: 层间激子, 范德瓦耳斯异质结构, 激子调控, 光谱表征

PACS: 71.35.–y, 73.22.–f, 78.67.Wj **DOI:** 10.7498/aps.74.20250890

CSTR: 32037.14.aps.74.20250890

1 引 言

激子是由电子与空穴在库仑相互作用下束缚形成的准粒子态, 是研究低维材料光–物质相互作用的关键. 相较传统三维体材料, 二维材料中显著增强的库仑作用和减弱的介电屏蔽使激子在室温下依然稳定, 并展现出多体效应强、能量结构清晰、寿命长等独特特性, 极大拓展了激子物理的研究空间. 随着范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 异质结构的发展[1–4], 过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 构成的异质双层因其能带结构可调、界面无悬挂键等特性, 成为构建新型激子态的重要平台[5–7].

在 TMD 异质结构中, Ⅱ型能带对齐使光生电子与空穴趋于跨层分离, 从而形成具有空间间隔结构的层间激子 (interlayer excitons, IXs)[8,9]. 此类激子结合能通常超过 200 meV[10–14], 寿命可达纳秒或更长时间[15–18], 具备远超层内激子的稳定性与操控性. 同时, 层间激子因电子与空穴分布于相邻单层而在多数情况下呈现主要沿垂直方向的电偶极矩[19], 结合其谷选择性发射特性, 使其对外部电场、应力、磁场及局域周期势等高度敏感, 是实现激子态调控与器件功能化的核心物理单元[19–23].

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2020YFA0308900) 和国家自然科学基金 (批准号: 92477123, 52373290, 62288102) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: iamyyin@njtech.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: iamlwang@njtech.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

值得注意的是, 近期研究也发现, 在特定堆叠构型或扭转角条件下, 该偶极结构中亦可能包含一定的面内分量[24,25].

层间激子不仅在能带结构、复合动力学与寿命尺度上表现出与常规激子截然不同的特性, 还展现出一系列独特的物理行为. 例如, 在 WS_2/WSe_2 莫尔超晶格中, 通过垂直电场调控可使电子与空穴分别位于不同的 WSe_2 层, 形成因强库仑相互作用而稳定存在的层间激子; 电场可进一步调节两层能带的相对对齐, 实现电子-空穴的共存与束缚状态调控, 对其能级及存在状态产生显著影响[26]; 其谷自旋结构结合层间跃迁规则, 实现了谷选择性发射和偏振调控[27]; 在强 moiré势调制下, 层间激子可呈现出局域化、自旋分裂、多体态耦合等新奇行为[28,29]. 这些特性不断丰富低维激子物理的研究边界, 为研究多体激子、非平衡态激发和量子激子态提供了良好平台.

基于上述物理特性, 层间激子在光电器件领域展现出广阔的应用前景[21,30]. 其长寿命与可控扩散特性使其适用于激子输运器件与激子晶体管[31,32]; 可调谐能级结构与偶极响应使其在发光二极管和激子激光器中具有独特优势[33]; 谷选择性发射行为为发展基于激子的偏振光源与谷电子学元件提供了可能路径[34]. 此外, 借助周期势诱导的局域激子态, 还可实现能量选择性输出、强耦合发光与激子凝聚等新型器件功能[35,36]. 这些探索不仅推动了激子物理的功能转化, 也为构建新一代二维光电平台奠定了技术基础.

作为低维激子物理的重要分支, 层间激子因其独特的能带结构与相互作用特性而受到广泛关注. 如图 1 所示, 为梳理该领域的最新进展与核心问题, 本文系统总结了 TMD 异质结构中层间激子的物理特性与调控机制. 首先介绍其形成条件与判定方法, 包括能带对齐特征、光谱识别手段及动力学行为. 随后重点讨论多种外部环境下的能级调控与发光调制规律, 涵盖电场、磁场、应力与扭转角等因素, 并简要评述温度调节、多激子相互作用及堆叠结构设计等拓展策略. 最后结合当前发展趋势, 对实现稳定激子态、提升调控精度及推动器件集成等方面的关键挑战与潜在方向进行分析与讨论. 相关研究的持续深入, 不仅有助于揭示激子态的本征物理机制, 也将为新一代低维光电与量子器件的构建奠定坚实基础.

2 层间激子的形成和判定

2.1 层间激子的形成

层间激子的形成依赖于 TMD 异质结构界面处的能带排列与载流子动力学过程. 在典型的Ⅱ型对齐条件下, 光激发首先在各单层中产生内层激子, 随后电子与空穴通过超快层间电荷转移分别注入能量较低的导带底与价带顶, 形成空间分离的层间激子. 此外, 近年来的研究还发现, 层间激子亦可通过直接的层间吸收过程生成, 而无需先经历层内激子的中间态[37,38]. 尽管电子和空穴在空间上分离, 但由于 TMD 材料的库仑屏蔽效应较弱, 二者之间仍能形成强束缚态, 从而稳定地存在于相邻层间[39,40]. 该过程通常伴随着界面电荷的重分布与有效带隙的收窄, 使得激子发射能量显著低于单层材料的本征激子峰.

此外, 层间激子的形成还受到结构构型的显著影响. 在人工堆叠的 TMD 异质结构中, 由于难以实现理想晶格匹配与原子对齐, 层间耦合常受到晶格常数差异与扭转角偏移的影响, 从而在能带结构中引入非零动量失配, 显著影响激子的形成路径、辐射选择规则, 与寿命稳定性[41–44]. 值得注意的是, 近期基于化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法生长的 0°堆叠 TMD 异质结构在大面积均匀性与界面质量方面取得了重要进展, 并在层间激子行为上展现出与人工堆叠体系一致的动量失配特征与耦合调控规律, 进一步印证了这一机制[45]. 因此, 深入理解层间激子需从能带结构、界面态、偶极分布与动量空间耦合等多个维度综合考察.

2015 年, Rivera 等[19] 首次在 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中观测到层间激子的发光, 被视为 TMD 异质结构中层间激子研究的关键起点之一. 如图 2(a) 所示, 低温 (20 K) 下, 异质结区域出现了一个位于 1.35 eV 的新发射峰 (X_1), 能量显著低于上层 WSe_2 (1.65 eV) 和下层 $MoSe_2$(1.57 eV) 的层内激子峰. 这个新的发射峰被归因于电子和空穴分别局域于不同单层后形成的激子态, 表现出空间间接性, 表明异质结构中存在稳定的层间激子. 此后, 这类现象在多种 TMD 组合体系中被陆续验证[46–49]. 例如 Mouri 等[46] 通过温度依赖光致发光光谱 (photoluminescence, PL) 测试, 确定 $MoS_2/MoSe_2$ 中激子结合能约为 93 meV, 显示出室温下的稳定性潜力.

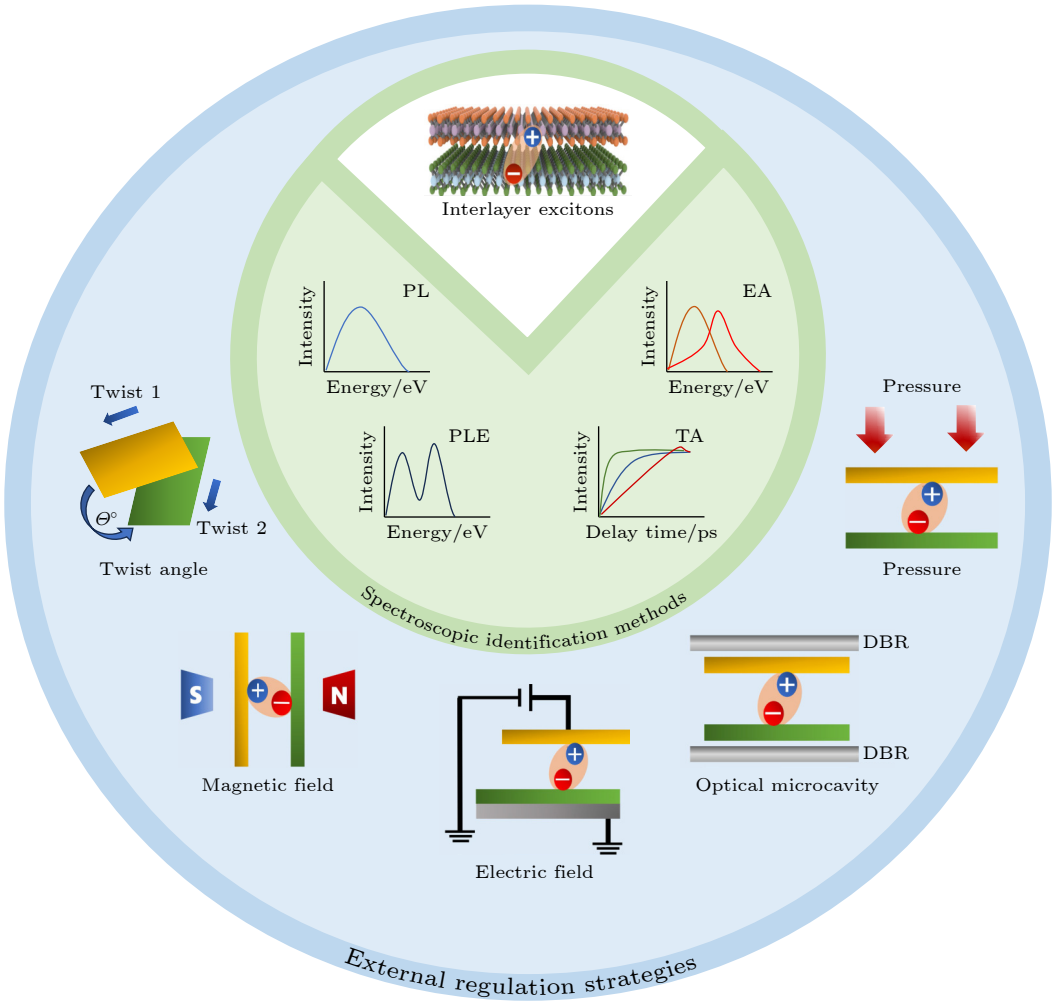


图 1 TMD 异质结构中层间激子的形成判定与多样化调控机制. 图中心展示典型异质结构中层间激子的空间构型及常用光谱学表征手段 (PL, PLE, EA, TA), 外围示意常见调控方式, 包括电场、磁场、应力、光学微腔与扭转角等

Fig. 1. Schematic of interlayer exciton identification and regulation. The center illustrates the spatial configuration of interlayer excitons and representative spectroscopic techniques (PL, PLE, EA, TA), surrounded by common external tuning approaches such as electric field, magnetic field, pressure, optical microcavity, and twist angle.

为进一步阐明形成机制, 可结合异质结构的能带结构图进行理解. 如图 2(b) 所示, $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构呈现典型的 Ⅱ 型能带排列[19]. 光激发后, 电子隧穿转移至 $MoSe_2$ 层中, 而空穴局域于 WSe_2 中. 这对载流子在较弱的层间屏蔽下被库仑作用束缚, 形成稳定的层间激子. 图 2(c) 显示, 界面区域在 1.36 eV 处出现的新发射峰, 相较单层明显红移, 并排除了单层激子峰的干扰, 进一步支持其发射源来自界面层间耦合态. 此外, 该峰与理论界面带隙之差, 可用于估算结合能, 为激子动力学建模提供依据.

近年来的研究也逐步开始关注层间激子的内能级结构, 以揭示其类氢模型下的能级分布与光学跃迁行为. Merkl 等[12] 通过中红外激发-探测技术, 在 WSe_2/WS_2 异质结构中首次探测到层间激子的 1s-2p 跃迁. 如图 2(d) 所示, 泵浦-探测延迟时间为 5.1 ps 时, 光学电导率变化的实部谱中出现了 (67±6) meV 的吸收峰, 与理论预期的 1s-2p 跃迁能量 (69±6) meV 高度吻合, 显著低于层内激子的 1s-2p 跃迁能量 (约 144 meV), 可以明确归因于层间激子. 该工作还通过中红外脉冲与光谱分析提取复介电函数, 结合二维 Wannier 方程计算, 确定其结合能为 (126±7) meV, 表明激子具有强束缚特性.

这些结果不仅证实了 TMD 异质结构中层间激子的有效形成, 也揭示了其结合能、能级结构与波函数空间分布等微观特征. 随着对激子形成过程的深入解析, 进一步的调控手段与激子态操控策略

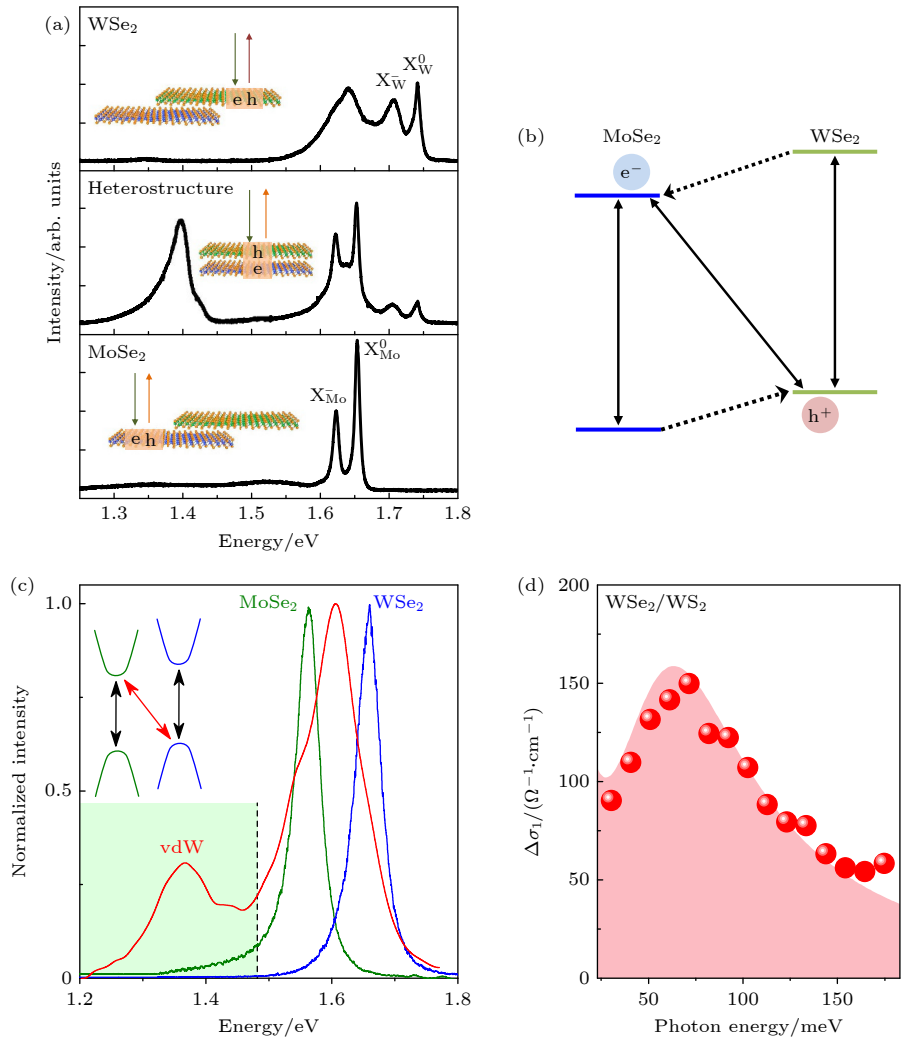


图 2 层间激子的形成 (a) 单层 WSe_2、单层 $MoSe_2$ 和异质结构的光致发光光谱, 出自文献 [19], 已获得授权; (b) 2D $MoSe_2/WSe_2$ 异质结的 Ⅱ 型半导体能带排列图, 出自文献 [19], 已获得授权; (c) $WSe_2/MoSe_2$ 异质结及其单层组分的光致发光谱对比, 1.36 eV 处的发光峰来源于层间激子复合, 出自文献 [13], 已获得授权; (d) WSe_2/WS_2 异质结构中层间激子的 1s-2p 跃迁 (67 meV) 中红外吸收谱, 出自文献 [12], 已获得授权

Fig. 2. Formation of interlayer excitons: (a) PL spectra of monolayer WSe_2, monolayer $MoSe_2$, and their heterostructure, reproduced with permission from Ref. [19]; (b) type-Ⅱ semiconductor band alignment diagram for the 2D $MoSe_2/WSe_2$ heterojunction, reproduced with permission from Ref. [19]; (c) comparison of PL spectra between the $WSe_2/MoSe_2$ heterojunction and its monolayer components, where the emission peak at 1.36 eV arises from interlayer exciton recombination, reproduced with permission from Ref. [13]; (d) mid-infrared absorption spectrum of the 1s-2p transition (67 meV) of interlayer excitons in the WSe_2/WS_2 heterostructure, reproduced with permission from Ref. [12].

得以建立, 并为后续识别机制、多体行为探索及器件设计奠定了物理基础.

2.2 层间激子的判断规则

层间激子 (IXs) 是指电子与空穴分别局域于相邻单层材料中所形成的激子态, 典型情况下具有空间间接性, 与电子-空穴共存于同一层的层内激子 (intralayer excitons, ILXs) 相区别. 由于 TMD 异质结构中库仑屏蔽较弱, IXs 仍可形成强束缚态, 具有面外偶极矩、长寿命及特殊的动量与自旋结构. 按照动量复合路径, IXs 可细分为动量直接型 (如 K-K) 和动量间接型 (如 Q-K、Σ-K) 等; 若进一步考虑自旋构型, 还可区分为单态 (singlet) 和三重态 (triplet). 由于其复合路径、激发机制与空间构型与 ILXs 存在本质差异, IXs 的判定通常需结合多种光谱学手段对其能量结构、动力学过程及辐射特性进行综合分析.

IXs 判定常以稳态 PL 谱为主要依据. 在 TMD 异质结构中, IXs 通常表现为 PL 谱中能量显著低于单层激子峰的发射特征, 且发射仅限于异质结区

域, 强度对激发位置高度敏感. 如图 3(a) 所示, 与单层 WS_2 和 MoS_2 的本征 PL 峰相比, 异质结构中两者的激子信号强度明显减弱, 同时在低能侧出现一个新的发射峰, 表明载流子已非辐射转移至界面形成 IX 态[10]. 这一“强度猝灭+新峰形成”的特征组合, 构成了层间激子的最初级光谱证据.

除发光能量外, 激发–复合位置的解耦性也是层间激子的关键特征, 常通过激发光谱 (photoluminescence excitation spectroscopy, PLE)加以验证. 如图 3(b) 所示, 在异质结构中, IXs 发射随激发能量在 WSe_2 与 $MoSe_2$ 单层本征峰附近出现共振增强, 表明激发发生于单层而复合来自界面 IX 态. 这种“激发位置与发射路径错位”的行为是空间间接性的间接证据[50].

需要指出的是, 传统 PL 手段无法直接区分空间间接性与动量间接性, 尤其难以排除 Σ-K 型跃迁等其他低能态的干扰. 因此, 为进一步明确 IX 形成路径, 超快瞬态吸收 (transient absorption, TA) 与电调制吸收 (electro-modulation absorption, EA) 等手段被广泛用于解析其动力学演化与本征吸收特征. Policht 等[51] 通过 TA 研究发现, 在 $MoSe_2$/WSe_2 异质结构中, IXs 信号上升时间约为 0.8 ps, 显著慢于 100 fs 量级的层间空穴转移 (interlayer hole transfer, IHT), 揭示出 IXs形成涉及声子辅助的级联过程与激子热弛豫机制 (图 3(c)). 这一结果首次在时间域内直接分离出 IXs 形成行为, 证实了其需经界面散射与声子协同的复合路径.

Barré等[37] 则基于 EA 技术直接解析了 IXs 的跃迁路径. 他们在 1.359 eV 与 1.377 eV 位置观察到两个 IXs 的直接吸收峰, 能量高于 PL 主峰 L1,

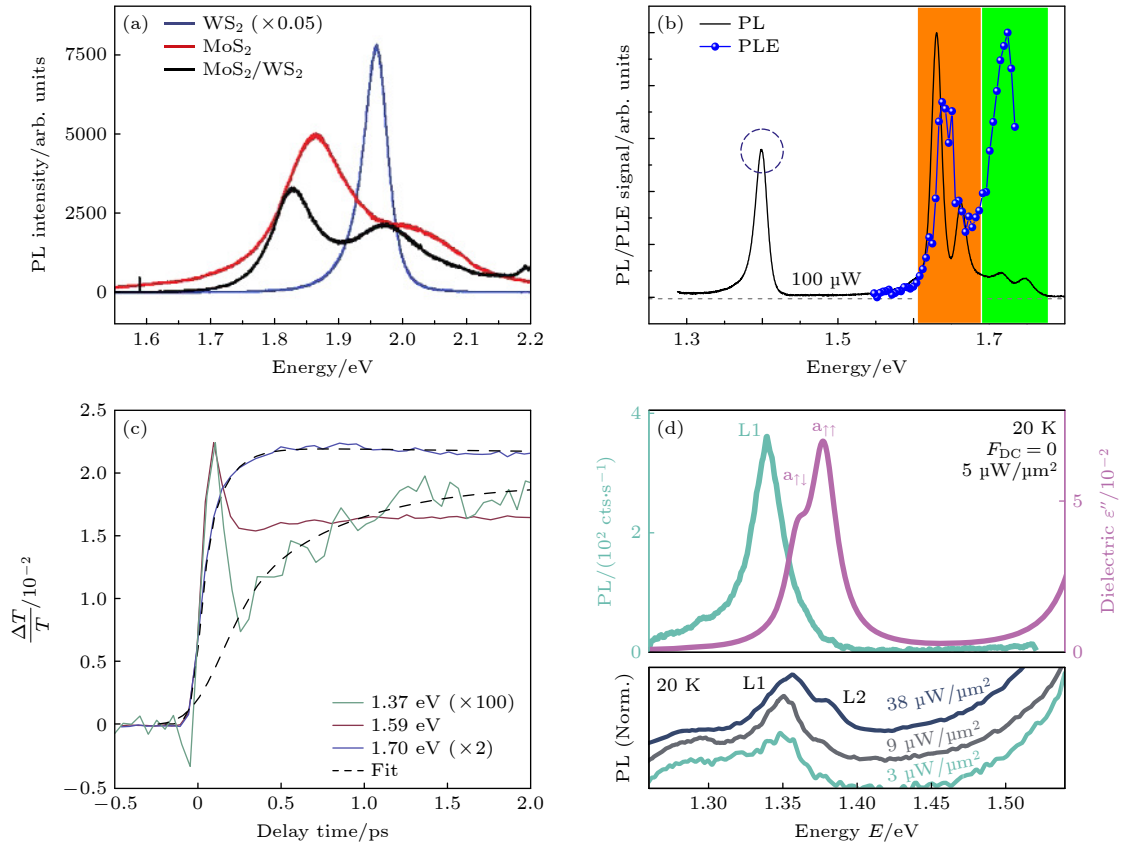


图 3 层间激子的判断 (a) 单层 WS_2, MoS_2 以及 WS_2/MoS_2 异质结构的 PL 谱, 出自文献 [10], 已获得授权; (b) $MoSe_2$/WSe_2 异质结构的 PLE 谱, 出自文献 [50], 已获得授权; (c) 超快瞬态吸收 (TA) 谱中 IXs 形成的延迟 (0.8 ps) 与层间空穴转移 (IHT) 过程 (0.2 ps), 出自文献 [51], 已获得授权; (d) 电调制吸收 (EA) 谱中 IX 的本征吸收峰 (1.359 eV, 1.377 eV) 与 PL 间接跃迁峰 (L1), 出自文献 [37], 已获得授权

Fig. 3. Identification of interlayer excitons: (a) PL spectra of monolayer WS_2, MoS_2, and the WS_2/MoS_2 heterostructure, reproduced with permission from Ref. [10]; (b) PLE spectrum of the $MoSe_2$/WSe_2 heterostructure, reproduced with permission from Ref. [50]; (c) formation dynamics of IXs (0.8 ps delay) and IHT (0.2 ps) observed in ultrafast TA spectroscopy, reproduced with permission from Ref. [51]; (d) intrinsic absorption peaks of IXs (1.359 eV, 1.377 eV) and indirect transition PL peak (L1) in EA spectroscopy, reproduced with permission from Ref. [37].

反映其来源于 K-K 跃迁; 相应 L1 峰则源自动量间接 (如 K-Λ) 跃迁, 在吸收谱中不可见 (图 3(d)). 这一“发光可见、吸收不可见”的反差被认为是 IXs 动量间接性的重要判据, 有效弥补了传统 PL 仅限次级辐射过程的局限性, 首次实现了对层间激子本征态的原位检测.

此外, IXs 在偏振响应与谷态行为上的独特性亦可辅助判定. Hanbicki 等 [52,53] 分别在圆偏振 PL[52] 以及磁场 Zeeman 响应 [53] 中发现 IXs 较 ILXs 偏振保持度显著下降, 谷分裂斜率增大, 表明其具有非对称层间耦合与减弱的谷选择性. 在存在 Moiré超晶格调制的异质结构中, Jin 等 [54] 进一步观察到 IXs 的局域化行为和能级分裂现象. 偏振与谷响应、局域发射行为与能带调制相结合, 为系统判断 IXs 提供了更多维度的支撑.

3 层间激子的调控手段

3.1 电场调控

电场调控是实现层间激子浓度调节与定向输运的重要手段之一. 得益于其垂直取向的永久电偶极特性, 外加垂直电场能够引发显著的斯塔克位移 (Stark shift), 从而调变激子的能级结构与偶极势垒. 具体而言, 施加电场在上下单层之间产生势能差, 导致激子能级出现方向依赖的红移或蓝移, 并相应改变其结合能和空间分布. 当电场强度足够大时, 偶极势垒可被显著降低, 进而诱导偶极矩反转、激子解离甚至自由载流子的形成, 对激子的辐射效率与寿命产生深远影响 [55–59]. 通过电场精确调控激子流动性、密度分布及稳定性, 不仅拓展了对激子态的操控自由度, 也为激子晶体管、激子二极管等新型电控器件的构筑奠定了物理基础.

Unuchek 等 [31] 在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中构建了如图 4(a) 所示的激子晶体管, 采用双栅极结构在室温下实现了激子流的纳秒级开关控制. 该器件通过上下栅极形成可调垂直电场, 调节激子的能量分布, 进而构建可重构的势垒或势阱. 图 4(b) 显示, 当施加正栅压 (V_{g1}) 时, 激子扩散被抑制, 输出区域的发光强度显著降低 (OFF 状态); 而零栅压下, 激子自由扩散, 发光强度增强 (ON 状态). 图 4(c) 进一步量化了器件性能. 可以看到, 器件开关比随电压提升而迅速增大, 当栅压达到约 8 V 时, 此时势垒高度约为 k_BT, 激子流被完全阻断, 开关比超过 100. 这一工作首次在实验上证明了垂直电场通过 Stark 效应实现激子流调控的可行性.

在此基础上, Joe 等 [60] 进一步提出了基于静电陷阱的局域激子调控方案. 如图 4(d) 所示, 他们在 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中设计了多栅极静电阱, 通过外部门控电压 (E_{og}) 调节陷阱深度和激子密度分布. 图 4(e) 显示, 当 $E_{og} = 0.114$ V/nm 时, 激子被局域在陷阱中心, 扩散宽度从 4.5 μm 压缩至 3 μm; 如图 4(f) 所示, 通过加深陷阱势阱, 激子密度提升至 2.4×10^{12} cm^{-2}, 接近 Mott 转变阈值. 此外, 陷阱中激子寿命延长了 20%, 表明电场不仅能调控激子流, 还可提升其稳定性.

除了调节激子密度, 电场也可以通过设计纳米尺度电势通道, 实现对激子输运路径的精确控制. Sun 等 [61] 系统研究了 $WSe_2/hBN/MoS_2$ 三明治异质结构中的激子输运行为, 揭示了其受电场与激子-激子偶极排斥协同调控的动力学特征. 如图 5(a) 所示, 激子扩散受电场势能 (δE_{el}) 和激子-激子排斥势 (δE_{xx}) 共同调控. 在高密度激发条件下 ($P_{ave} =$ 200 μW), δE_{xx} 占主导, 激子云快速扩散; 当密度降低, δE_{el} 逐渐占据主导, 激子被局域在电场定义的势阱中. 图 5(b) 展示了通过调节 $\delta E_{el}/\delta E_{xx}$ 比值, 可实现激子从自由扩散 ($\delta E_{el}/\delta E_{xx} \approx 0$) 到完全局域化 ($\delta E_{el}/\delta E_{xx} > 1$) 的连续调控. 此外, Tagarelli 等 [55] 通过精细调控电场强度和材料组成, 观察到混合态激子与纯层间激子之间的相互转换行为, 揭示了多体输运中状态竞争与偶极响应的复杂机制.

Shanks 等 [62] 则通过纳米图案化设计了 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构 (图 5(c)所示), 并构建了如图 5(d) 展示的三角形电势“滑道”, 通过局域调控垂直电场梯度, 实现了激子的定向高速输运. 如图 5(e) 所示, 当电场关闭时激子扩散呈现各向同性; 开启电场后, 激子仅沿三角形宽端方向扩散 (黄色箭头), 表现出强烈的方向选择性, 并且漂移速度高达 2×10^6 cm/s, 比传统二维体系中的激子扩散速度高 1 个数量级. 此外, 该器件还引入第 2 束激光脉冲控制通道内的激子密度, 实现了光控激子晶体管功能, 具有 8:1 的开关比和 14 GHz 的响应速率, 为低损耗激子逻辑器件设计提供了可行的架构.

此外, Policht 等 [51] 利用飞秒瞬态吸收光谱揭示了层间激子的形成延迟过程, 指出激子-声子耦合与电场共同决定其形成速率, 为理解调控下的激子动力学提供了关键实验证据. Wu 等 [63] 则通过

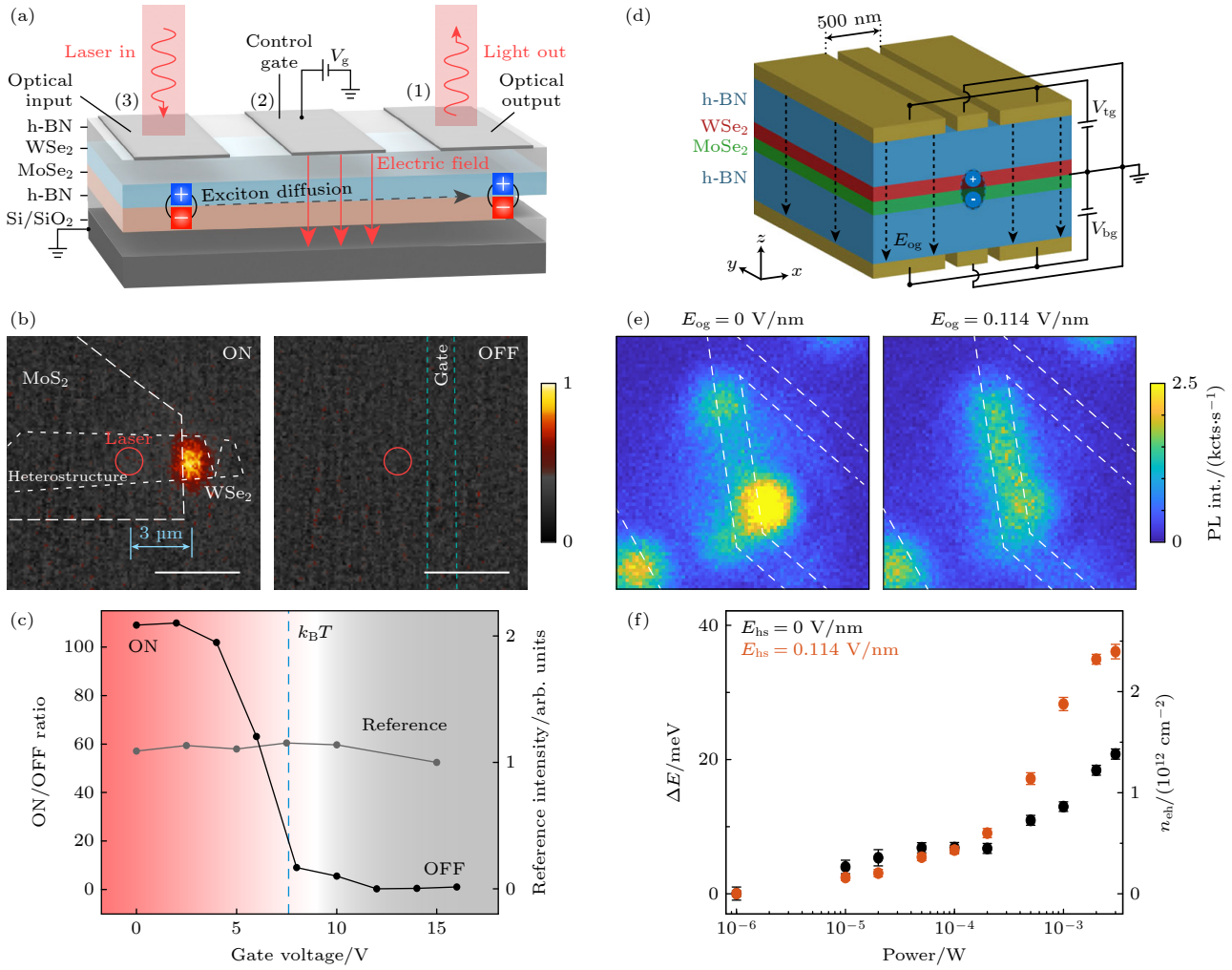


图 4 电场调节层间激子密度 (a) $WSe_2/MoSe_2$ 激子晶体管结构示意图, 出自文献 [31], 已获得授权; (b) 栅压调控激子流开关 (ON/OFF 状态) 的 PL 强度对比, 出自文献 [31], 已获得授权; (c) $WSe_2/MoSe_2$ 激子晶体管开关比随栅压的变化, 出自文献 [31], 已获得授权; (d) 双栅极结构的 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结激子晶体管示意图, 出自文献 [60], 已获得授权; (e) 无陷阱势与陷阱势下的层间激子光致发光空间分布图, 出自文献 [60], 已获得授权; (f) 不同外栅电场下, 层间激子蓝移能量 ΔE 及对应的电子-空穴对密度随激发功率的变化关系, 出自文献 [60], 已获得授权

Fig. 4. Interlayer exciton density under electric field conditions: (a) Schematic of a $WSe_2/MoSe_2$ excitonic transistor structure, reproduced with permission from Ref. [31]; (b) comparison of PL intensities demonstrating exciton current switching (ON/OFF states) under gate voltage modulation, reproduced with permission from Ref. [31]; (c) gate voltage dependence of the ON/OFF ratio in $WSe_2/MoSe_2$ excitonic transistors, reproduced with permission from Ref. [31]; (d) schematic of a dual-gated $WSe_2/MoSe_2$ heterostructure excitonic transistor, reproduced with permission from Ref. [60]; (e) spatial distribution of interlayer exciton PL with and without trapping potentials, reproduced with permission from Ref. [60]; (f) electric-field-induced blue shift energy (ΔE) of interlayer excitons and corresponding electron-hole pair density as functions of excitation power under different external gate biases, reproduced with permission from Ref. [60].

电场调控激子共振强度, 展示了在异质结构中激子增强二次谐波响应的可能性, 扩展了电场调控激子的非线性光学应用场景.

综上, 电场通过调控激子偶极势垒、构建静电陷阱与纳米势能通道, 已实现对层间激子密度、寿命及输运行为的多维控制. 这些策略不仅推动了室温激子晶体管与输运器件的发展, 也为后续激子集成、非线性光子学及多体准粒子操控提供了实验基础.

3.2 应变调控

应力调控作为非侵入式、连续可调的外场手段, 在二维材料异质结构中展现出对激子能带结构、束缚能、辐射行为等方面的显著影响[64–68]. 得益于 TMD 单层材料的高机械柔性和范德瓦耳斯连接形成的异质界面结构, 局域或全域施加的应力不仅能实现层间激子能量的精准可逆调谐, 也可用于调控激子结合强度、态间跃迁路径及发光效率等

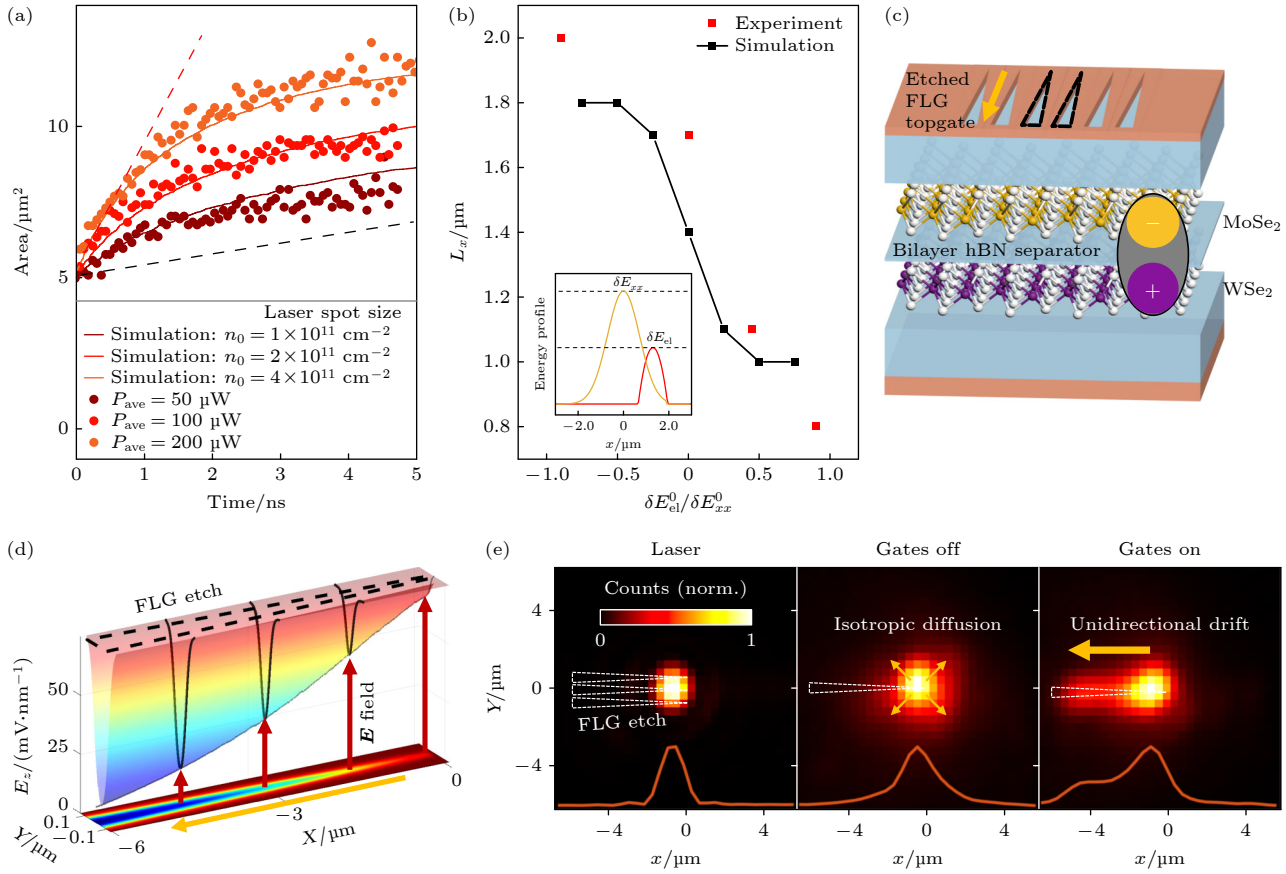


图 5 电场调控激子输运 (a) WSe_2/hBN/MoS_2 三明治结构中激子扩散受电场势能 (δE_{el}) 与激子-激子排斥 (δE_{xx}) 协同调控的示意图, 出自文献 [61], 已获得授权; (b) 激子传播距离 L_x 随静电势能与激子-激子排斥能比值 $\delta E_{el}/\delta E_{xx}$ 的变化关系, 插图为模拟中的势能分布示意图, 出自文献 [61], 已获得授权; (c) 纳米图案化 $MoSe_2$/WSe_2 异质结的器件示意图, 出自文献 [62], 已获得授权; (d) $MoSe_2$/WSe_2 异质结的三角形电势“滑道”设计示意图, 出自文献 [62], 已获得授权; (e) 激发激光强度分布的 CCD 图像, 出自文献 [62], 已获得授权

Fig. 5. Electric-field-controlled exciton transport: (a) Schematic of exciton diffusion regulation in a WSe_2/hBN/MoS_2 sandwich structure through the synergistic effects of electric potential energy (δE_{el}) and exciton-exciton repulsion (δE_{xx}), reproduced with permission from Ref. [61]; (b) exciton propagation distance (L_x) as a function of the ratio between electrostatic potential energy and exciton-exciton repulsion energy ($\delta E_{el}/\delta E_{xx}$), with the inset showing the simulated potential energy distribution reproduced with permission from Ref. [61]; (c) device schematic of a nanopatterned $MoSe_2$/WSe_2 heterostructure reproduced with permission from Ref. [62]; (d) design schematic of triangular potential “channels” in a $MoSe_2$/WSe_2 heterostructure; (e) CCD image of the excitation laser intensity distribution reproduced with permission from Ref. [62].

物理特性, 为激子器件设计提供了丰富的调控自由度.

在 MoS_2/WSe_2 异质双层中, 通过构建周期性褶皱结构 (图 6(a)), 可在波峰与波谷处分别引入拉伸与压缩应变, 从而实现对动量空间间接层间激子 (Γ-K) 的高效调控 [69]. 这种显著的应变灵敏性源于 Γ 点价带和 K 点导带对局域应变的轨道响应增强. 此外, 层间激子的光致发光 (PL) 强度随应变呈现非单调演化, 反映出面内应变与面外层间耦合间的复杂竞争效应, 表明激子态行为受多重结构因子的耦合调控.

应变对激子束缚特性的影响也可通过理论模拟得到定量评估. 图 6(c) 展示了 $MoSe_2$/WSe_2 垂直堆叠异质结构中, 双轴应变下层间和层内激子结合能的 GW+BSE 计算结果. 可以看出, 层间激子的结合能随应变增大呈现线性下降的趋势, 灵敏度为–4.2 meV/%. 相比之下, 层内激子结合能对应变更为敏感. 这种差异源于层间激子中电子与空穴的空间分离特性, 使其库仑束缚作用对应力场的响应相对较弱 [70].

在实验层面, Zhang 等 [71] 通过 PVA 封装技术对 WSe_2/WS_2 异质结构施加可控拉伸应变, 在室温下实现了层间激子 PL 的增强 (图 6(d), (e)). 可以看出, 3 种不同层数配置的异质结构 (1L WSe_2/1L

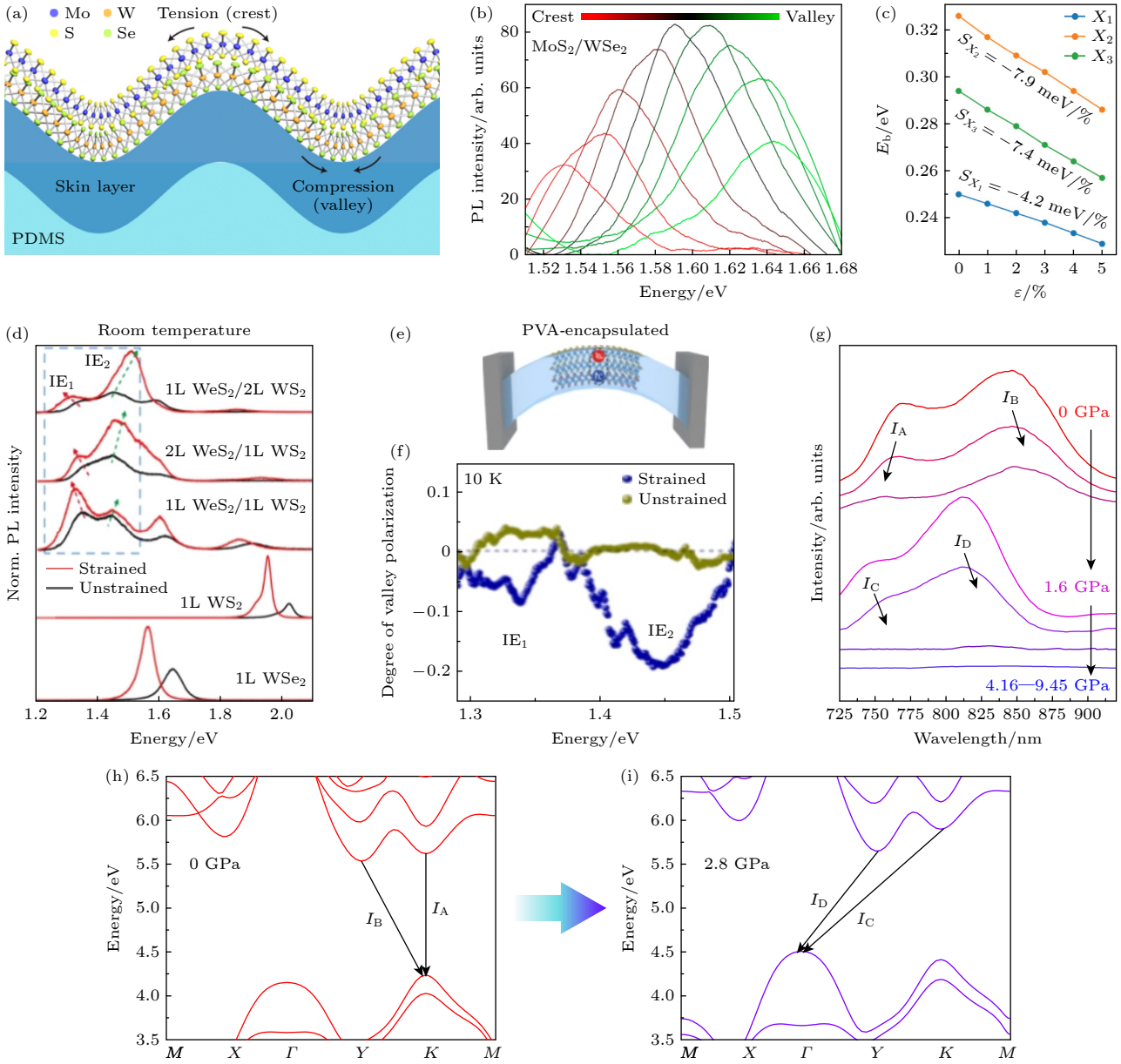


图 6 应变调控层间激子 (a) MoS_2/WSe_2 异质双层中周期性褶皱结构的示意图, 波峰与波谷分别引入拉伸与压缩应变, 出自文献 [69], 已获得授权; (b) 激子发射峰值能量随褶皱轮廓的连续移动, 总调节范围达 107 meV, 出自文献 [69], 已获得授权; (c) $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中双轴应变下层间和层内激子结合能的 GW+BSE 计算结果, 出自文献 [70], 已获得授权; (d), (e) WSe_2/WS_2 异质结构在拉伸应变下 PL 增强及谷极化效应 (10 K 下极化度达 20%), 出自文献 [71], 已获得授权; (f) 应变诱导的谷间不等势示意图, 出自文献 [71], 已获得授权; (g) $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构在静水压力下激子态演化过程及能带重排示意图, 出自文献 [65], 已获得授权; (h), (i) 静水压力诱导的能带重排示意图 (低压与高压下的能带对齐变化), 出自文献 [65], 已获得授权

Fig. 6. Strain-engineered interlayer excitons: (a) Schematic of periodic wrinkle structures in MoS_2/WSe_2 heterobilayers, where peak and valley regions introduce tensile and compressive strains, respectively, reproduced with permission from Ref. [69]; (b) continuous tuning of exciton emission peak energy along the wrinkle profile, showing a total modulation range of 107 meV, reproduced with permission from Ref. [69]; (c) GW+BSE calculated binding energies of interlayer and intralayer excitons under biaxial strain in $MoSe_2/WSe_2$ heterostructures, reproduced with permission from Ref. [70]; (d), (e) PL enhancement and valley polarization effects (20% polarization degree at 10 K) in WSe_2/WS_2 heterostructures under tensile strain, reproduced with permission from Ref. [71]; (f) schematic of strain-induced valley potential inequality, reproduced with permission from Ref. [71]; (g) evolution of excitonic states and band rearrangement in $WSe_2/MoSe_2$ heterostructures under hydrostatic pressure, reproduced with permission from Ref. [65]; (h), (i) schematic of pressure-induced band rearrangement (low-pressure *vs.* high-pressure band alignment), reproduced with permission from Ref. [65].

WS_2, 2L WSe_2/1L WS_2 和 1L WSe_2/2L WS_2) 中均存在两种层间激子态, 分别对应于动量直接跃迁 (IE_1) 和动量间接跃迁 (IE_2). 这两种激子态在应变作用下表现出能量漂移方向相反的行为, 并伴随 PL 强度的显著增强. 此外, 应变通过打破三重旋转对称性引发了谷间不等势, 增强了谷极化效应. 如图 6(f) 所示, 在 10 K 下谷极化度可达 20%, 展现了应变在谷电子学调控中的潜力.

在高应力场中, 激子态的跃迁与重构现象亦被明确观测. Xia 等 [65] 在 WSe_2/$MoSe_2$ 异质结构中通过金刚石对顶砧 (DAC) 施加 0—3 GPa 静水压力, 系统研究了压力作用下层间激子态的演化过程 (图 6(g)). 低压下 (<1.2 GPa), 体系表现出典型的双激子态发射行为 (I_A/I_B); 随着压力升高, 两种激子态的发射能量呈现与前文一致的反交叉特征, 同时强度逐步减弱; 由于体系在压力作用下发生了能带重排 (图 6(h), (i)), I_A 和 I_B 在临界压力 (~1.2 GPa) 附近迅速衰减, 过渡为两种全新的间接跃迁型层间激子态 (I_C/I_D), 表明外场调控引发了激子跃迁通道的根本性转变. 这一工作直观揭示了激子态在外场诱导的能带重构过程中的跃迁行为, 确立了静水压力作为调控强耦合异质结构中激子构型与发光特性的高精度手段, 为实现可编程激子功能器件提供了物理依据与工程路径.

值得指出的是, 除全局应力调控外, 局部纳米尺度应力对层间激子的调控能力也越来越受关注. 一方面, 通过电子束刻蚀在衬底或封装层中引入预设计图案, 可在二维异质结构中形成高度可控的局域应力场, 实现对激子发射能量与空间分布的精细调控 [72]. 另一方面, 铁电纳米结构和局域极化调控手段的引入, 使得激子态的空间可编程控制成为可能, 不仅在发射强度和偏振方向上展现出高度调谐性, 也为实现可重构激子光子器件奠定了基础 [73,74]. 这些工作突破了传统应变调控对整体形变的依赖, 展示出应变工程在亚波长尺度下调控激子行为的新范式.

3.3 磁场调控

磁场调控在二维 TMD 异质结构中为层间激子的能级结构、谷极化行为与自旋耦合态提供了独特的自由度 [16,18,27,34,75–79]. 相比电场和应力主要调控能带结构与态密度, 磁场主要作用于激子的自旋与能谷自由度, 在激子型自旋电子器件的实现中扮演了关键角色.

在 WSe_2/$MoSe_2$ 异质结构中, Wang 等 [27] 通过磁场依赖的 PL, 首次揭示了层间激子的自旋单重态 (IX_S) 与三重态 (IX_T) 的精细结构及其谷 Zeeman 劈裂行为. 如图 7(a) 所示, 在垂直磁场作用下, 两种激子态均表现出显著的能谷劈裂, 在 17 T 的磁场中劈裂能隙分别达到 11.2 meV 和 16.0 meV, 对应的 g 因子分别高达~10.7 和~15.2(图 7(b)), 远高于单层 TMDs 中亮激子的 g 因子 (约 4). 这种增强效应源于层间激子的空间分离, 导致轨道磁矩增大, 同时 60°扭转角异质结中还产生了激子构型的自旋再分布. 理论分析表明, IX_T 和 IX_S 分别对应于平行与反平行自旋构型, 它们的 g 因子与理论预期高度一致. 此外, 这两种激子态在圆偏振激发下呈现相反的手性发射特性, 为构建可控手性激子源与自旋-能谷逻辑器件提供了实验基础.

在 $MoSe_2$/WSe_2 异质结构中, Smirnov 等 [80] 进一步观测到了层间激子的谷-磁声子共振效应. 图 7(c), (d) 显示, 尽管 H 型 (60°扭转) 和 R 型 (0°扭转) 堆叠的异质结具有显著不同的 g 因子 (–14.8 *vs.* +4.7), 但两者均在 24.2 T 的外磁场中出现圆偏振发射的极化度 (degree of polarization, DOP) 共振增强, 其中 H 型对应 DOP > 90%, R型~37%). 这一现象源于激子中空穴的谷间自旋翻转过程与 $MoSe_2$ 中手性 TA 声子的能量共振, 导致激子优先占据低能谷态, 进而显著增强了谷极化响应. 该共振效应可通过长程电子-空穴交换作用调控激子的谷霍尔输运路径, 在莫尔势场中实现类反常霍尔效应的定向偏折, 为探索拓扑激子输运行为提供了潜在途径, 也为设计基于激子谷自由度的低功耗逻辑器件提供了新思路. 未来结合磁性界面工程 (如 CrI_3 衬底)[81], 有望实现无外磁场的谷极化操控, 推动二维异质结在自旋谷电子学的应用.

界面磁性调控也是近年来磁场激子调控的重要方向之一. Zhang 等 [82] 构建了 WSe_2/YIG (钇铁石榴石) 异质结构, 利用 YIG 衬底的磁交换效应实现了显著增强的层间激子谷极化. 图 7(e) 显示, 在 –7 T 的外加磁场作用下, 异质结构中中性激子 (X_0) 和带电激子 (T) 的谷极化度分别提升至 63% 和 42%, 远高于使用非磁性衬底的对照样品 (11%). 这种增强源于界面磁交换场通过自旋-谷锁定机制抑制了谷间散射, 同时磁场方向调控进一步放大了谷劈裂效应. 此外, 即便在磁场为 0 T 的情况下,

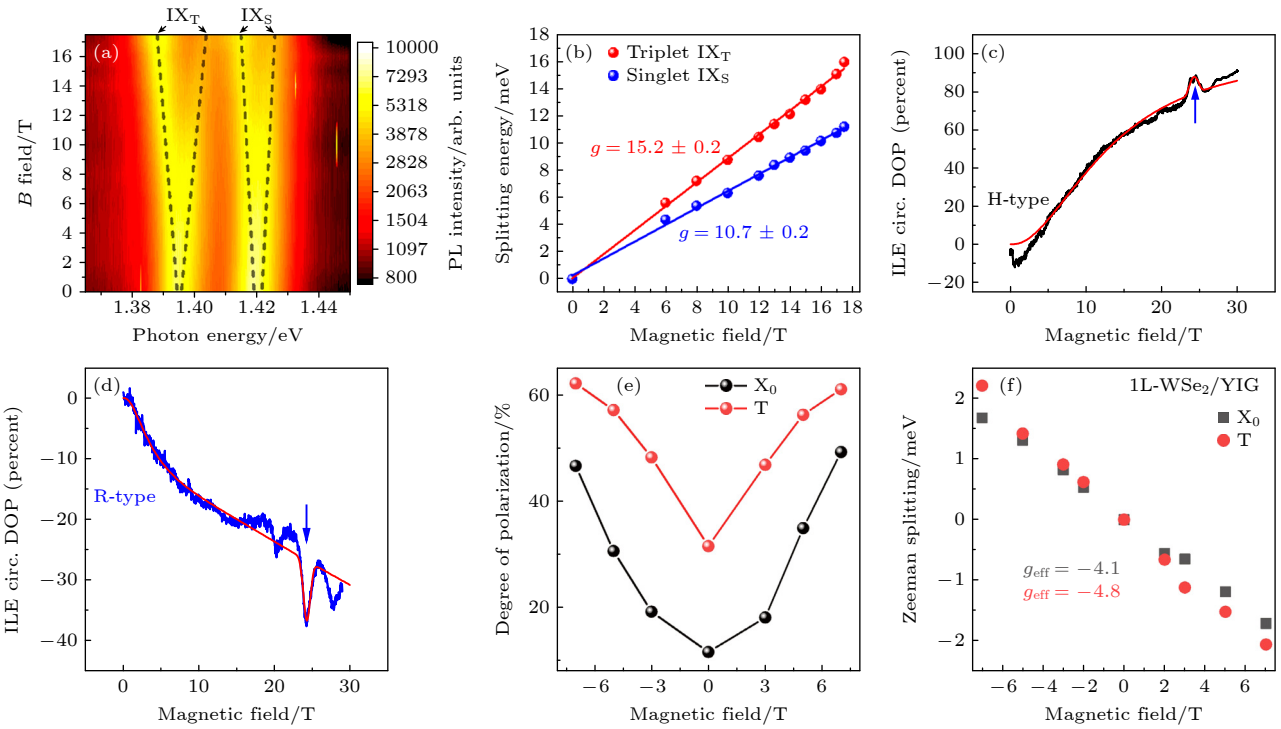


图 7 磁场调控层间激子 (a) $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中自旋单重态 (IX_S) 与三重态 (IX_T) 的 PL 谱随磁场的变化, 出自文献 [27], 已获得授权; (b) IX_S 和 IX_T 的谷 Zeeman 劈裂能隙及 g 因子 (高达 ~15.2) 的磁场依赖关系, 出自文献 [27], 已获得授权; (c), (d) H 型和 R 型堆叠异质结在 24.2 T 磁场下的谷极化度共振增强现象, 出自文献 [80], 已获得授权; (e) WSe_2/YIG 异质结构中中性激子 (X_0) 和带电激子 (T) 的谷极化度随磁场的变化, 出自文献 [82], 已获得授权; (f) 谷塞曼劈裂随外磁场的线性变化特征, 出自文献 [82], 已获得授权

Fig. 7. Magnetic-field-controlled interlayer excitons: (a) Magnetic-field-dependent PL spectra of spin-singlet (IX_S) and triplet (IX_T) states in $WSe_2/MoSe_2$ heterostructures, reproduced with permission from Ref. [27]; (b) valley Zeeman splitting energy gaps and magnetic-field dependence of g-factors (up to ~15.2) for IX_S and IX_T states, reproduced with permission from Ref. [27]; (c), (d) resonance-enhanced valley degree of polarization (DOP) in H-type and R-type stacked heterostructures under 24.2 T magnetic field, Reproduced with permission from Ref. [80]; (e) magnetic-field evolution of valley polarization for neutral excitons (X_0) and charged excitons (T) in WSe_2/YIG heterostructures, reproduced with permission from Ref. [82]; (f) linear dependence of valley Zeeman splitting on external magnetic field, reproduced with permission from Ref. [82].

该异质结构依然能够维持较高的极化水平, 表明界面磁性作用对激子能谷自由度具有非易失性的调控能力. 图 7(f) 的线性拟合进一步证实 WSe_2/YIG 异质结构中带电激子 (T) 和中性激子 (X_0) 的谷塞曼劈裂随外加磁场呈线性变化特征, 支持其作为谷电子器件中的核心调控手段.

Lou 等 [83] 近期在结构中也观察到激子能级对垂直磁场的非线性响应与 g 因子的演化, 进一步揭示了磁场-激子-莫尔势场三者间的深度耦合机制. 这一结果表明, 在同异质结构中, 磁场可作为普适有效的激子自由度调控手段, 为未来低功耗自旋-谷电子器件的构建提供了坚实的物理基础.

3.4 扭转角调控

在二维范德瓦耳斯异质结构中, 扭转角作为一种独特且可控的自由度, 不仅决定了布里渊区的对准关系, 还通过形成莫尔超晶格引发激子行为的深刻重构. 当两层 TMD 材料以微小角度错位堆叠时, 晶格常数的不匹配与相对旋转会产生周期性调制势场, 从而影响激子的局域性、结合能以及发光能量 [84,85]. Yuan 等 [5] 在 60°堆叠的 WS_2/WSe_2 异质结构中, 通过 ADF-STEM 成像首次明确观测到约 7.6 nm 的 moiré周期, 该周期源自约 4% 的晶格失配 (图 8(a)). 随后 Jin 等 [54] 在接近 0°的 WSe_2/WS_2 异质结中观察到了约 8 nm 周期的 moiré调控发光现象. 此外, Tran 等 [84] 还在 WSe_2/MoS_2 体系中报道了类似的 moiré激子态, 这些研究奠定了以扭转角为驱动参量构建激子调控平台的物理基础.

除了增强激子的实空间局域性外, moiré势场还可调控其波函数对称性与态密度分布. Choi 等 [86] 在双层 WSe_2 中系统研究了扭转角对激子光学行为的影响, 发现激子在不同角度下呈现出显著差异

的空间分布形态与对称性特征, 进而影响其光学选择规则与辐射效率. 这一研究为后续开展激子跃迁路径调控与极化行为调控提供了关键的物理前提.

基于以上结构调控, Chen 等[87] 在 WSe_2/WS_2 异质结构中, 通过调控堆叠角度首次实现了层间激子在动量空间 K-K 直接跃迁与 Q-K 间接跃迁之间的可控切换. 如图 8(b) 所示, 他们在低温 PL 测量中发现, 激子发射强度在接近 0°与 60°堆叠角时显著增强, 而在约 30°时几乎完全消失, 表明激子形成效率高度依赖扭转角所引起的层间耦合变化. 如图 8(c) 所示, 通过能量位置与极化成分分析, 他们将 PL 光谱中两个激子峰 (ILE1 与 ILE2) 分别归属于 K-K 直接跃迁与 Q-K 间接跃迁.

不过, 跃迁通道的识别并非总是直观可辨. Wu 等[25] 在 WS_2/WSe_2 异质结中结合 PL 动力学与理论计算发现, 即便激子发光能量接近 K-K 直接跃迁预期位置, 其实际复合路径可能为 Σ-K 间接跃迁. 他们指出, 受限于带结构、隧穿耦合与极化行

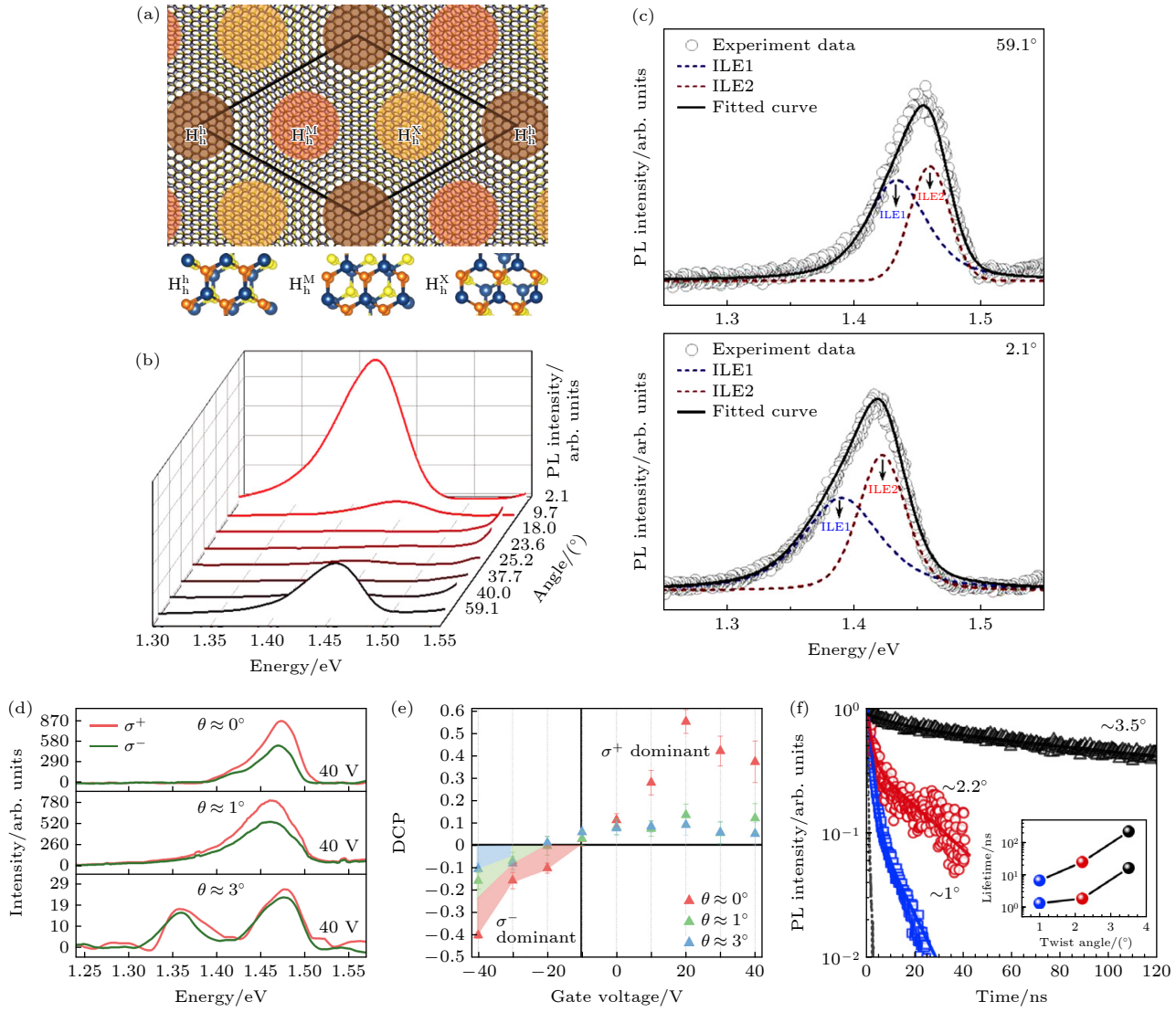


图 8 扭转角调控层间激子 (a) WS_2/WSe_2 异质结构中 ADF-STEM 成像显示的~7.6 nm 莫尔周期, 出自文献 [5], 已获得授权; (b), (c) WSe_2/WS_2 异质结构中激子 PL 强度及跃迁路径 (K-K 直接跃迁与 Q-K 间接跃迁) 随扭转角的变化, 出自文献 [87], 已获得授权; (d), (e) 不同扭转角下层间激子圆偏振发射方向反转及极化度周期性波动行为, 出自文献 [88], 已获得授权; (f) $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中层间激子寿命随扭转角的变化趋势 (1°—3.5°), 出自文献 [90], 已获得授权

Fig. 8. Twist-angle-engineered interlayer excitons: (a) ADF-STEM image of a WS_2/WSe_2 heterostructure showing moiré superlattices with ~7.6 nm periodicity, Reproduced with permission from Ref. [5]; (b), (c) twist-angle dependence of excitonic PL intensity and transition pathways (direct K-K transition vs. indirect Q-K transition) in WSe_2/WS_2 heterostructures, reproduced with permission from Ref. [87]; (d), (e) circularly polarized emission reversal and periodic oscillations of polarization degree under different twist angles, reproduced with permission from Ref. [88]; (f) interlayer exciton lifetime evolution with twist angle (1° to 3.5°) in $MoSe_2/WSe_2$ heterostructures, reproduced with permission from Ref. [90].

为的复杂交织, 单靠能量位置判断跃迁路径可能存在误判, 需结合发射偏振、激子寿命与 moiré势场建模等手段综合判断.

在激子的谷极化行为方面, Dai 等[88] 通过构建电控的 WSe_2/WS_2 异质结构, 系统揭示了扭转角对层间激子谷极化行为的显著影响. 如图 8(d), (e) 所示, 他们在不同扭转角下对器件进行偏振分辨 PL 测试, 发现层间激子的圆偏振发射方向 (σ^+/σ^-) 随角度变化发生反转, 且极化度呈周期性波动. 这一现象归因于扭转角引起的莫尔周期变化, 导致激子波函数对称性与光学选择规则发生重构, 进而影响谷态间的耦合与偏振转换. 进一步的调控实验还表明, 极化翻转的临界电场 E 与扭转角 θ 呈线性关系. 这为构建具备谷地址编码功能的电控激子器件奠定了基础. 值得注意的是, Fang 等[89] 也曾指出, 在小扭转角的 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中, moiré 势阱与缺陷势阱可同时作用于激子行为. 不同深度与形貌的局域势场可能导致发射的极化特性存在差异, 为解释激子发射的能量漂移与极化选择性提供了新的视角.

动力学层面, Choi 等[90] 开展了一系列 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构的时间分辨 PL 测量, 揭示了扭转角对层间激子寿命的调控机制. 如图 8(f) 所示, 随着扭转角从 1°增至 3.5°, 层间激子的寿命可缩短 1 个数量级. 这一变化主要源于两个核心因素: 一是布里渊区不对准导致激子从动量直接态向间接态转变, 降低了辐射的复合速率; 二是扭转角增大时, moiré势阱趋于收缩并加深, 使激子波函数更加局域化, 从而增强了非辐射过程.

在另一项基于 $WS_2/MoSe_2$ 异质结构的研究中, Zhang 等[91] 系统探讨了扭转角对 moiré激子态的调控作用, 与 Choi 等[90] 形成互补, 共同描绘了从布里渊区调制到光谱行为变化的物理过程. 他们发现, 即便在较大的扭转角范围内, moiré激子态依然保持稳定, 并通过构建解析模型拟合激子能级与 moiré倒格矢之间的非线性依赖关系, 从而提取出激子的有效质量与层间隧穿强度. 这一研究结果为后续探索激子的跃迁路径调控与极化行为调控提供了重要物理前提.

3.5 光场共振调控

在二维 TMD 异质结构中, 层间激子因其垂直取向的电偶极矩而表现出较低的发光效率与较长的辐射寿命, 限制了其在光电器件中的实用性. 为了提升层间激子的辐射概率并实现对其动力学行为的有效调控, 研究者近年来引入了多种具有谐振特性的光学结构, 包括电介质腔体、金属等离激元阵列与莫尔调制微腔等, 构建出“光腔–激子”共振系统. 这类结构不仅能增强局域电磁场强度以提升发射效率, 还可与激子形成混合态 (极化子), 进而调控其寿命、能量与非线性响应特性.

早期研究多聚焦于微腔结构中 Purcell 效应对激子辐射的增强机制. 在 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中, Förg 等[92] 将其嵌入可调谐 Fabry-Pérot 腔体中, 实现了激子与腔模频率的精确匹配 (图 9(a)). 当共振条件满足时, 层间激子的辐射寿命明显缩短, 发射强度提高近 1 个数量级, 呈现典型的 Purcell 增强特征. 这一增强来源于腔内局域光态密度的提升, 使得激子辐射概率得以显著放大, 从而在保持能级结构不变的情况下提高了发光效率.

在此基础上, Lopriore 等[93] 进一步引入电调谐机制, 在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中构建了双栅控的单片腔体结构 (图 9(b)), 通过垂直施加电场调节层间激子的发射能量, 并使其与腔模共振点动态对齐 (图 9(c)). 该体系在共振条件下实现了激子发射强度与寿命的同步增强, 并通过理论模拟证实了电场调节可有效改变激子-腔体耦合条件, 从而控制其辐射行为与能量分布.

除了介质腔体, 金属结构支持的等离激元共振也被证明能够有效增强层间激子的发射行为. Zhu 等[94] 构建了一种由金纳米盘阵列与金属镜面组成的等离激元晶格–镜面结构 (plasmonic lattice on mirror, PLoM), 将 $WS_2/InSe$ 异质结构嵌入其中, 利用晶格共振模式与垂直偶极激子耦合, 实现了超过 20 倍面积平均增强的发光提升 (图 9(d)), 并通过寿命缩短验证了典型的 Purcell 增强机制. 该结构具备高匹配性与均匀增强能力, 在集成化方面较传统腔体更具优势. 在此基础上, Zhu 等[95] 设计了一种双旋向超表面, 利用手性 Purcell 效应显著提升了 WSe_2/WS_2 异质结构中层间激子的谷极化. 在 77 K 下, 左旋和右旋超表面分别使激子的圆二色性 (circular dichroism, CD) 达到–16% 和+25%, 通过优化激发波长, CD 值进一步提升至 38% (620 nm 激发), 创下了无外场调控的最高纪录. 该研究还实现了基于谷极化的光信息传输功能, 为谷电子学在光通信中的应用提供了新方案.

当光-激子耦合强度达到强耦合条件时, 激子与腔模可形成新型的混合准粒子——激子极化子. Zhao 等[96] 在多层堆叠的 WS_2 超晶格结构中实现了多单层激子与腔模之间的强耦合, 真空 Rabi 劈裂可由 36 meV 调节至 72 meV (图 9(e)), 并在室温下展现出由相空间填充效应主导的非线性响应. 这一现象表明, 多层激子系统不仅具备增强耦合能力, 还可在高温条件下稳定形成极化子态, 展现出明显的非线性调控潜力.

基于这一方向, Song 等[97] 发展了具备自洽非线性计算的理论模型, 揭示了在 TMD 双层体系中, 激子的非线性行为不仅受到扭转角诱导的moiré调制影响, 还可通过外加电场实现从吸引型至排斥型非线性的可逆转换. 该模型指出, 在微腔环境中, 激子的 umklapp 散射对增强非线性起关键作用, 并可调控极化子间的有效相互作用强度,

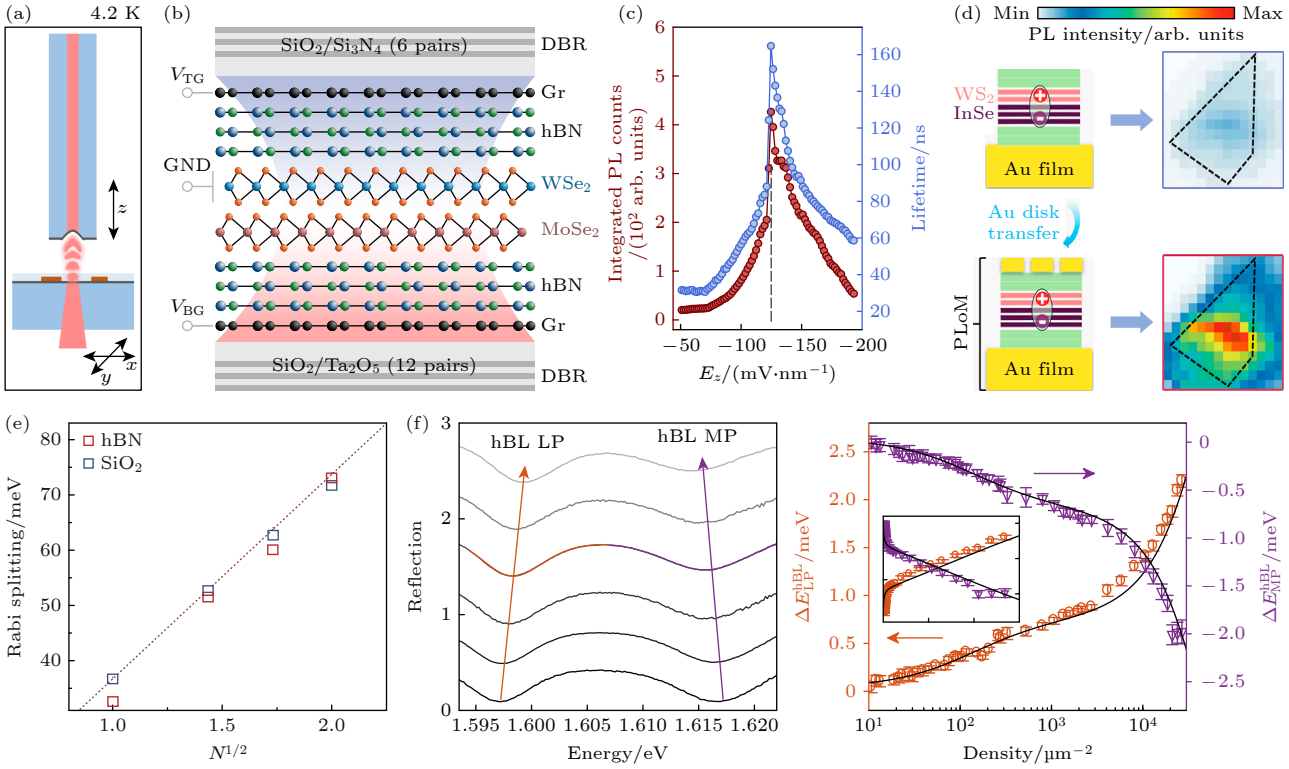


图 9 光场共振调控 (a) 4.2 K 下的腔装置, 基于光纤的微镜与顶部带有化学气相沉积 (CVD) 生长的 $MoSe_2$-WSe_2 异质结构的平面宏观镜共同构成腔体, 出自文献 [92], 已获得授权; (b) 器件结构示意图, 包含一个被 hBN 包裹的 $MoSe_2$/WSe_2 异质双层, 上下层均有石墨烯 (Gr) 层. 底部栅极电压 (V_{BG}) 和顶部栅极电压 (V_{TG}) 分别施加在石墨烯层上, 而 TMD 薄片接地 (GND), 该腔体由底部和顶部的 SiO_2 层以及范德瓦耳斯异质堆叠组成, 出自文献 [93], 已获得授权; (c) 层间激子 (IX) 的总积分光致发光 (PL) 强度 (红色) 和寿命 (蓝色) 随电场 E_z 的变化关系, 出自文献 [93], 已获得授权; (d) 右列为无 PLoM 结构 (上) 和有 PLoM 结构 (下) 的异质结示意图, 左列为无 PLoM 结构 (上) 与有 PLoM 结构 (下) 层间激子光致发光的映射图像, 出自文献 [94], 已获得授权; (e) 不同绝缘层 (hBN, 红色; SiO_2, 蓝色) 情况下, 拉比分裂随层数平方根的变化关系. 可以发现耦合强度存在明显的 $N^{1/2}$(层数的平方根) 增强效应, 出自文献 [96], 已获得授权; (f) 上图为不同泵浦密度下零失谐时莫尔下极化激元 (LPs) 和中极化激元 (MPs) 的反射光谱, 下图为莫尔异质双层极化激元能量位移与载流子密度的关系, 出自文献 [98], 已获得授权

Fig. 9. Optical field resonance control: (a) Cavity setup at 4.2 K, the fiber-based micro-mirror forms the cavity together with a planar macro-mirror with CVD-grown $MoSe_2$-WSe_2 heterostructure on top, reproduced with permission from Ref. [92]; (b) schematic of the device structure, comprising a $MoSe_2$ /WSe_2 heterobilayer encapsulated with hBN, with bottom and top graphene (Gr) layers, bottom (V_{BG}) and top (V_{TG}) gate voltages are applied to the graphene layers, respectively, while the TMD flakes are grounded (GND), the cavity consists of the bottom and top SiO_2 layers and the van der Waals heterostack, reproduced with permission from Ref. [93]; (c) total integrated IX PL intensity (red) and lifetime (blue) as a function of E_z, reproduced with permission from Ref. [93]; (d) the right column shows the schematic diagrams of the heterojunction without PLoM structure (top) and with PLoM structure (bottom), while the left column presents the photoluminescence mapping images of interlayer excitons without PLoM structure (top) and with PLoM structure (bottom), reproduced with permission from Ref. [94]; (e) Rabi splitting as a function of the square root of the number of layers for different insulators, hBN (red) and SiO_2 (blue), a clear $N^{1/2}$ enhancement of the coupling strength is found, reproduced with permission from Ref. [96]; (f) the upper figure shows the reflection spectra of moiré lower polaritons (LPs) and middle polaritons (MPs) at zero detuning under different pumping densities, the lower figure shows the relationship between the energy shift of moiré heterobilayer polaritons and carrier density, reproduced with permission from Ref. [98].

为构建具有可编程非线性响应的激子系统提供了理论支撑.

Zhang 等[98] 则在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中构建了 moiré调制微腔系统, 实现了激子-光子-晶格三重耦合. 在该体系中, 两个具有强振子强度的moiré激子与腔模分别形成极化子态 (图 9(f)), 并在激发功率变化下展现出蓝移特征, 表明极化子态间存在明显的互斥行为. 这一系统为操控激子极化子之间的相互作用提供了新的手段, 并具备构建室温激子激光器的潜力.

3.6 其他调控

除了电场、磁场、应力与扭转角外, 近年来研究者们还提出了多种"非常规"调控策略, 为多功能激子器件开发提供了新路径.

温度调控是最常见且基本的参数之一, 在激子物理中扮演着关键角色. Liu 等[99] 在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质双层中系统研究了温度对层间激子态的影响, 发现其发光特性表现出显著的温度依赖性. 通过图 10(a), (b) 的温度依赖 PL 光谱分析发现: 在低温 (~5 K) 条件下, 体系的光致发光主要来源于能量位于 1.389 eV 的自旋三重态层间激子 ($IX_{triplet}$); 随着温度升高, 位于高能端 ($\Delta E \approx 25$ meV) 的自旋单态激子 ($IX_{singlet}$) 的发光强度呈现显著增强的趋势. 这一现象可以从激子能级的热分布和自旋特性两个方面进行解释, 一方面, 温度升高提供的热能促使激子从低能的三重态向高能的单态跃迁; 另一方面, 不同自旋态的激子具有差异化的辐射复合效率. Alexeev 等[32] 则在 $MoS_2/MoSe_2$ 异质结构中研究了 moiré层间激子的寿命变化, 发现随着温度从 5 K 升高至 80 K, 激子寿命由近百纳秒大幅缩短至约十纳秒, 呈现出非指数的快速衰减特征. 这一行为被归因于高温下激子从 moiré局域态向延展态的跃迁概率提升, 导致辐射通道和非辐射过程同时增强. 这些研究为温度调控层间激子发光路径等提供了清晰的实验依据.

激子浓度本身也构成一种内在调控自由度. Joe 等[60] 在 $MoSe_2/WSe_2$ 异质结构中观察到, 当激子密度超过 2×10^{12} cm^{-2} 时, PL 光谱出现明显展宽, 并伴随蓝移, 表明激子之间的库伦屏蔽效应正削弱其束缚态稳定性, 推动激子向自由载流子过渡. 这种激子离化现象表现出温度增强特征, 提示其与 Mott 转变密切相关.

多激子交互作用也能引发有效的自发调控机制. Li 等[100] 报道, 在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中, 即使在低激发功率下, 多激子之间的相互作用也可形成 valley Zeeman 分裂的等效行为, 诱导约 6 T 的内建"有效磁场", 调控激子发射的能级与偏振

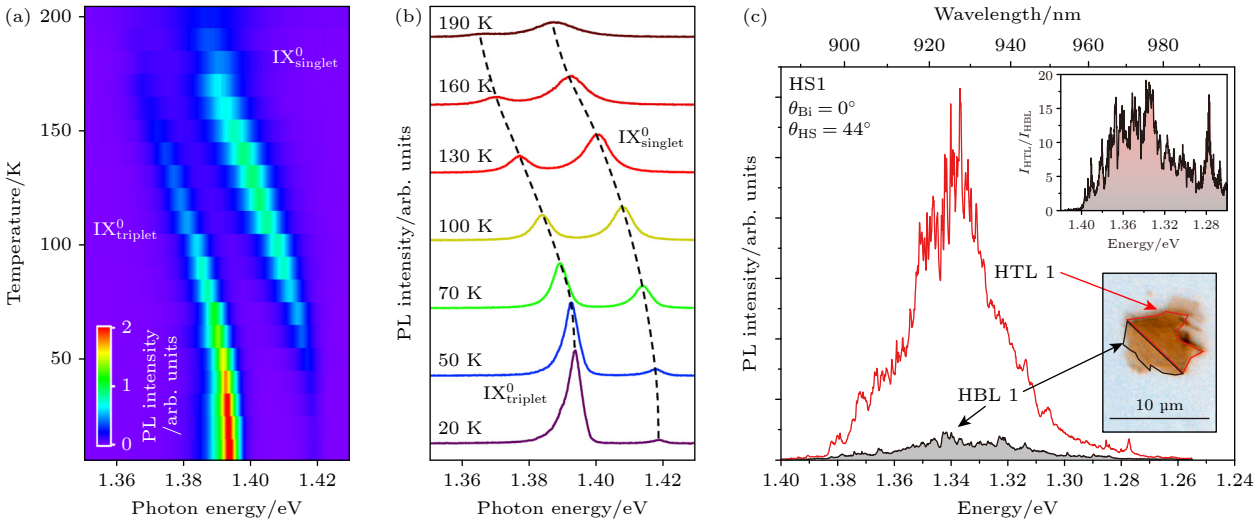


图 10 其他调控手段 (a), (b) $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中自旋单态 ($IX_{singlet}$) 与三重态 ($IX_{triplet}$) 的 PL 强度随温度的变化, 出自文献 [99], 已获得授权; (c) 三层 $WSe_2/WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中双 WSe_2 夹层构型对激子发光强度的增强效应 (近 20 倍), 出自文献 [102], 已获得授权

Fig. 10. Additional modulation approaches: (a), (b) Temperature-dependent PL intensity evolution of spin-singlet ($IX_{singlet}$) and triplet ($IX_{triplet}$) states in $WSe_2/MoSe_2$ heterostructures, reproduced with permission from Ref. [99]; (c) dual-WSe_2 sandwich configuration in $WSe_2/WSe_2/MoSe_2$ trilayer heterostructures showing near 20× exciton emission enhancement, reproduced with permission from Ref. [102].

分布. 该效应独立于外加磁场, 是 valley 非对称激发下激子交换作用的直接体现, 为非外场调控提供了新路径.

摩擦调控作为一种新兴的无接触调控手段, 也展现出调节层间激子行为的潜力. Sun 等 [101] 在 $WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中利用原子力显微镜施加周期性摩擦应力, 实现在不依赖外场或静态应力的情况下, 对激子复合过程进行可逆调控. 实验表明, 摩擦作用会引发界面局域势能的微扰, 进而调节激子束缚态的能级分布与波函数重叠程度, 导致层间激子发射强度显著衰减. 该效应在去除摩擦后可完全恢复, 表现出良好的可逆性与空间选择性. 该策略不依赖材料的具体电子结构, 也无需复杂器件结构, 适用于多种异质体系的灵活调控, 为柔性激子器件与面内激子信息写入等新兴方向提供了技术支撑.

材料结构构型的设计也被证实对层间激子的发射行为具有直接调控作用. Lou 等 [83] 通过构建多种堆叠顺序的 $WSe_2/MoSe_2$ 异质双层, 系统研究了堆叠形态对层间激子发射强度、能量位置及偏振特性的影响, 发现界面对称性破缺与电荷分布变化是导致激子行为差异的关键因素. 与之类似, Palekar 等 [102] 在三层 $WSe_2/WSe_2/MoSe_2$ 异质结构中引入双 WSe_2 夹层构型, 如图 10(c) 所示, 通过引导上下 WSe_2 层形成 R 型堆垛 (0°扭转角), 实现了动量匹配通道的构建和激子发光强度的显著增强 (近 20 倍), 进一步拓展了堆叠工程在激子调控中的空间.

此外, 衬底环境、杂质掺杂与界面极化效应等材料环境因素也会对层间激子的形成与发射特性产生不可忽略的影响. 例如, 不同介电常数的衬底可调节激子的束缚能和辐射寿命, 而缺陷势场可能引入新的发射通道, 或干扰已有激子态的稳定性 [103]. 进一步的实验发现, 衬底所引入的局域静电势可有效调控激子的库仑相互作用与复合路径, 进而在层间激子向带电激子或双激子的转化过程中发挥重要作用 [104].

总体而言, 这些手段尽管这些调控机制不如外场手段直观易控, 但其在特定体系中的突出效应与结构可编程性为激子调控提供了新的自由度. 未来, 结合多物理机制设计异质结构器件, 将有望实现对层间激子的高维调控与多功能应用.

3.7 小结与策略对比

在当前研究中, 电场、应变、磁场、扭转角与光场等外部手段已被广泛用于调控层间激子的能带结构、结合能、发光行为与态间跃迁等关键物理性质 (表 1). 不同调控方式在作用机制、响应维度、调控效率与可编程性方面展现出各自优势与局限. 电场调控可实现线性、快速与可逆的激子能级调节, 尤其适用于偶极矩方向显著的层间激子; 应变手段则兼具高空间分辨率与能带重构能力, 适合用于构建势阱与引导态重排, 但其动态响应性相对受限. 磁场调控主要用于调节谷极化、态简并与自旋–轨道耦合行为, 适用于研究激子自旋与拓扑特性; 扭转角则通过构建 moire 超晶格引入周期性调制势, 可产生新型激子态与极化子模式, 具备构型可编程优势但实验控制难度较高; 光场调控可通过局域光态密度变化或光–物质强耦合过程增强激子辐射, 但对体系结构匹配要求较高. 其他如温度、摩擦或探针调控等方式虽灵活但稳定性与重复性仍待提升. 综合对比可为后续实现多场协同调控与可编程激子器件提供设计基础 (表 1).

表 1 层间激子的主要调控手段对比

Table 1. Comparison of main regulation methods for interlayer excitons.

调控手段	主要调控对象	调控维度	调控效率/范围	动态响应性	空间分辨率	实验难度	典型应用
电场	能级漂移[31,56,60,62,64,105] 偶极矩调制[55,57]	能量强度	可达数十[56,58,60,64]—百[62] meV	高	中	中	能带调控[55,62,64]发光增强[106]
应变	能带结构[64,66–69,72,73] 结合能[65]谷分裂[74]	能量极化度	可达百 meV[65,69], 结合能下降[65]	中-低	高	中	态重构[68,69,72–74]波导设计[67]
磁场	自旋/谷态分裂态 简并破缺[27,80–83]	能级极化度	~meV 级[18,27,34,75,77,80]	高	低	高	谷电子学[16,18,27,75,76,80] 拓扑探索[34,77]
扭转角	态耦合[25,85,87]moire 调制[5,54,84,86,88,89]	能带极化态	可诱导新态生成[25,54,84–86,89,90]	固定	中	高	极化子[25,87,88]束缚态 调控[5,54,84–86,89]
光场	辐射效率[92–94,96] 发射模式[95,97,98]	发光强度 寿命	可增强数十倍[93,94,96]	高	高	中-高	强耦合[92,96–98]PL增强[93–95]
其他	双激子转化局域 势场扰动等	能量、态密度	不等(视手段)	高-低	高	中	探针调控[101]热场诱导[83,104]

4 总结与展望

近年来, 层间激子作为范德瓦耳斯异质结构中独特的准粒子态, 因其空间间接性、强束缚特性与丰富的可调响应行为, 逐渐成为二维光电物理研究的前沿热点. 本文围绕层间激子的形成、判定与调控三大核心议题, 系统梳理了其物理机制与实验进展, 旨在为相关研究提供清晰的脉络归纳与方法指引.

在形成与判定方面, 层间激子的产生依赖于异质结构中Ⅱ型能带对齐条件与载流子动力学过程, 涉及能带排列、界面偶极与动量选择规则等多个维度. 激子的能量位置、结合能与内能级结构可通过多种光谱技术进行解析, 而其空间分布与复合路径的间接性也为激子态的识别提供了丰富信息支持. 在调控行为上, 电场、应力、扭转角等外部参量可有效调节激子的能级结构、偶极响应与辐射行为, 进而实现激子密度、稳定性与局域化特征的精细控制. 此外, 周期势诱导、堆叠序调控与动态调节手段的引入不断拓展了激子态调控的参数空间, 为构建多功能激子器件奠定了物理基础.

尽管近年来层间激子的基础研究和器件探索取得了重要进展, 其发展仍面临一系列亟待解决的挑战. 首先, 激子态的判定缺乏统一的光谱学标准. 目前主要依赖 PL, PLE, TA 和 EA 等间接手段, 难以准确区分不同空间构型与动量通道所贡献的发射信号, 尤其在 Σ-K 或 Q-K 等动量间接态与缺陷辅助态之间, 常出现谱线重叠与物理解释的歧义. 此外, 不同研究中对激子结合能、极化响应和寿命参数的提取存在显著实验条件差异, 导致结果之间缺乏可比性, 制约了研究的一致性与规范化发展. 其次, 激子调控机制尚不充分明确. 包括电场、应力、Moiré调制等外部手段所产生的调控效应, 往往耦合多个因素, 例如能带偏移、偶极反转与局域势场分布等, 但当前尚缺乏系统性的理论解析框架加以支撑; 同时, 部分关键物理量难以直接观测, 也限制了实验表征与理论建模之间的深度衔接.

未来研究可从以下几个方向进一步拓展与深化. 一方面, 应构建多手段协同验证的激子判定体系, 融合高分辨吸收光谱、泵浦-探测动力学、EA 调制与偏振响应等技术, 形成涵盖能量、时间、动量与谷自由度的多维识别规则. 理论方面, 需发展适用于异质结构环境的激子态建模策略, 结合多尺度第一性原理计算 [107,108] 与低能哈密顿模型理论策略 [109], 精确引入界面偶极、电荷转移与声子耦合等影响因素, 以揭示二维异质界面中激子行为的复杂响应过程. 另一方面, 应推进调控手段与材料设计的协同优化. 通过构建高质量异质结构与可编程 Moiré超晶格, 有望实现激子态的稳定局域、可调耦合与多功能转换; 通过集成栅极或动态堆叠构型等方式开发可重构激子器件 [110], 将成为提升器件功能可拓展性的关键路径.

在结构体系层面, 双层范德瓦耳斯异质结正逐步演化为三层 [110]、多层及莫尔超晶格 [111–113], 并不断引入光学微腔 [114]、磁性衬底或三维界面环境, 以实现更丰富的激子态调控机制与光子耦合行为, 从而催生新的激子极化子、凝聚态激子甚至拓扑激子模式的研究. 二维材料与传统三维半导体及光子器件的集成, 也为激子态物理向实用化转化提供了重要平台.

在应用探索方面, 层间激子独特的物理属性亦展现出良好的器件潜力. 其长寿命和电偶极结构为开发高密度激子存储器、低功耗晶体管与逻辑器件提供了新路径 [31,115]; 能量可调性和光致发光特性则使其适用于宽谱发光器件、激子激光器和调制器等新型光电功能元件 [116,117]. 同时, 借助莫尔调控与强光-物质耦合机制, 有望构建具有多态调控与非线性响应能力的可编程光子-激子系统 [97]. 尽管目前相关器件仍处于实验验证阶段, 但随着材料质量提升、界面控制技术进步及多物理场集成平台的建立, 层间激子正逐步从基础物理平台向功能器件单元过渡, 预示着其在集成光电子、量子模拟与片上信息处理等领域的广阔前景.

随着材料生长、异质结构构建与调控技术的不断成熟, 层间激子有望在片上集成光电子系统、可编程量子器件以及谷自由度信息处理等前沿领域发挥日益重要的作用. 其研究重点将逐步从激子本征行为的探索, 转向功能调控与器件实现的深入发展. 持续推动激子态的机制理解、判定体系的规范构建与多维调控手段的协同优化, 将为下一代低维激子器件奠定坚实基础, 并为未来在光子学、量子信息与低功耗集成电子技术中的广泛应用提供强有力的支撑.

参考文献

[1] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
[2] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A

H 2016 *Science* **353** aac9439
[3] Sun Y, Zhou Z H, Huang Z, Wu J B, Zhou L J, Cheng Y, Liu J Q, Zhu C, Yu M T, Yu P, Zhu W, Liu Y, Zhou J, Liu B W, Xie H G, Cao Y, Li H, Wang X R, Liu K H, Wang X Y, Wang J P, Wang L, Huang W 2019 *Adv. Mater.* **31** e1806562
[4] Liu C, Pan J, Yuan Q H, Zhu C, Liu J Q, Ge F X, Zhu J J, Xie H T, Zhou D W, Zhang Z C, Zhao P Y, Tian B B, Huang W, Wang L 2024 *Adv. Mater.* **36** e2305580
[5] Yuan L, Zheng B Y, Kunstmann J, Brumme T, Kuc A B, Ma C, Deng S B, Blach D, Pan A L, Huang L B 2020 *Nat. Mater.* **19** 617
[6] Wu R X, Zhang H M, Ma H F, Zhao B, Li W, Chen Y, Liu J T, Liang J Y, Qin Q Y, Qi W X, Chen L, Li J, Li B, Duan X D 2024 *Chem. Rev.* **124** 10112
[7] Sun Y, Yin Y, Pols M, Zhong J X, Huang Z, Liu B W, Liu J Q, Wang W, Xie H G, Zhan G X, Zhou Z X, Zhang W, Wang P C, Zha C Y, Jiang X H, Ruan Y J, Zhu C, Brocks G, Wang X Y, Wang L, Wang J P, Tao S X, Huang W 2020 *Adv. Mater.* **32** e2002392
[8] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J, Steele G A 2014 *2D Mater.* **1** 011002
[9] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
[10] Chen H L, Wen X W, Zhang J, Wu T M, Gong Y J, Zhang X, Yuan J T, Yi C Y, Lou J, Ajayan P M, Zhuang W, Zhang G Y, Zheng J R 2016 *Nat. Commun.* **7** 12512
[11] Heo H, Sung J H, Cha S, Jang B G, Kim J Y, Jin G, Lee D, Ahn J H, Lee M J, Shim J H, Choi H, Jo M H 2015 *Nat. Commun.* **6** 7372
[12] Merkl P, Mooshammer F, Steinleitner P, Girnghuber A, Lin K Q, Nagler P, Holler J, Schuller C, Lupton J M, Korn T, Ovesen S, Brem S, Malic E, Huber R 2019 *Nat. Mater.* **18** 691
[13] Ponomarev E, Ubrig N, Gutierrez-Lezama I, Berger H, Morpurgo A F, 2018 *Nano Lett.* **18** 5146
[14] Wilson N R, Nguyen P V, Seyler K, Rivera P, Marsden A J, Laker Z P, Constantinescu G C, Kandyba V, Barinov A, Hine N D, Xu X, Cobden D H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1601832
[15] Baranowski M, Surrente A, Klopotowski L, Urban J M, Zhang N, Maude D K, Wiwatowski K, Mackowski S, Kung Y C, Dumcenco D, Kis A, Plochocka P 2017 *Nano Lett.* **17** 6360
[16] Jiang C Y, Xu W G, Rasmita A, Huang Z M, Li K, Xiong Q H, Gao W B 2018 *Nat. Commun.* **9** 753
[17] Miller B, Steinhoff A, Pano B, Klein J, Jahnke F, Holleitner A, Wurstbauer U 2017 *Nano Lett.* **17** 5229
[18] Nagler P, Ballottin M V, Mitioglu A A, Mooshammer F, Paradiso N, Strunk C, Huber R, Chernikov A, Christianen P C M, Schuller C, Korn T 2017 *Nat. Commun.* **8** 1551
[19] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6242
[20] Hong X P, Kim J, Shi S F, Zhang Y, Jin C H, Sun Y H, Tongay S, Wu J Q, Zhang Y F, Wang F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 682X
[21] Liu Y D, Elbanna A, Gao W B, Pan J S, Shen Z X, Teng J H 2022 *Adv. Mater.* **34** e2107138
[22] Rivera P, Seyler K L, Yu H, Schaibley J R, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2016 *Science* **351** 688
[23] Sigl L, Sigger F, Kronowetter F, Kiemle J, Klein J, Watanabe K, Taniguchi T, Finley J J, Wurstbauer U, Holleitner A W 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 042044
[24] Sigl L, Troue M, Katzer M, Selig M, Sigger F, Kiemle J, Brotons-Gisbert M, Watanabe K, Taniguchi T, Gerardot B D, Knorr A, Wurstbauer U, Holleitner A W 2022 *Phys. Rev. B* **105** 035417
[25] Wu K, Zhong H X, Guo Q B, Tang J B, Zhang J, Qian L H, Shi Z F, Zhang C D, Yuan S J, Zhang S P, Xu H X 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** nwab135
[26] Chen D X, Lian Z, Huang X, Su Y, Rashetnia M, Ma L, Yan L, Blei M, Xiang L, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Smirnov D, Wang Z H, Zhang C W, Cui Y T, Shi S F 2022 *Nat. Phys.* **18** 1171
[27] Wang T M, Miao S N, Li Z P, Meng Y Z, Lu Z G, Lian Z, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Smirnov D, Shi S F 2020 *Nano Lett.* **20** 694
[28] Li S W, Wei K, Liu Q R, Tang Y X, Jiang T 2024 *Front. Phys.* **19** 42501
[29] Liu Y D, Fang H L, Rasmita A, Zhou Y, Li J T, Yu T, Xiong Q H, Zheludev N, Liu J, Gao W B 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav4506
[30] Kim T J, Lee S-h, Kwon D, Joo J 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 404
[31] Unuchek D, Ciarrocchi A, Avsar A, Watanabe K, Taniguchi T, Kis A 2018 *Nature* **560** 340
[32] Alexeev E M, Purser C M, Gilardoni C M, Kerfoot J, Chen H, Cadore A R, Rosa B L T, Feuer M S G, Javary E, Hays P, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S A, Kara D M, Atature M, Ferrari A C 2024 *Nano Lett.* **24** 11232
[33] Sakamoto M, Kawawaki T, Kimura M, Yoshinaga T, Vequizo J J M, Matsunaga H, Ranasinghe C S K, Yamakata A, Matsuzaki H, Furube A, Teranishi T 2019 *Nat. Commun.* **10** 406
[34] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
[35] Qian C, Troue M, Figueiredo J, Soubelet P, Villafane V, Beierlein J, Klembt S, Stier A V, Hofling S, Holleitner A W, Finley J J 2024 *Sci. Adv.* **10** eadk6359
[36] Lin Q, Fang H, Kalaboukhov A, Liu Y, Zhang Y, Fischer M, Li J, Hagel J, Brem S, Malic E, Stenger N, Sun Z, Wubs M, Xiao S 2024 *Nat. Commun.* **15** 8762
[37] Barré E, Karni O, Liu E, O'Beirne A L, Chen X, Ribeiro H B, Yu L, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Barmak K, Lui C H, Refaely-Abramson S, da Jornada F H, Heinz T F 2022 *Science* **376** 406
[38] Zhang C, Wu K, Gan L, Liu X Y, Zhang C, Wu S L, Yuan X M, Zhang L L, Xi J Y, Yang J, Li X F 2024 *ACS Nano* **18** 33520
[39] Rivera P, Yu H, Seyler K L, Wilson N P, Yao W, Xu X 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 1004
[40] Yu H Y, Cui X D, Xu X D, Yao W 2015 *Nat. Sci. Rev.* **2** 57
[41] Liu F, Li Q Y, Zhu X Y 2020 *Phy. Rev. B* **101** 201405
[42] Wang Y, Wang Z, Yao W, Liu G B, Yu H Y 2017 *Phy. Rev. B* **95** 115429
[43] Zhu H M, Wang J, Gong Z Z, Kim Y D, Hone J, Zhu X Y 2017 *Nano Lett.* **17** 3591
[44] Liu Z Y, Pan J B, Zhang Y Y, Du S X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027301 (in Chinese) [刘子媛, 潘金波, 张余洋, 杜世宣 2021 物理学报 **70** 027301]
[45] Ju Q K, Cai Q, Jian C Y, Hong W T, Sun F P, Wang B C, Liu W 2024 *Adv. Mater.* **36** 2404371
[46] Mouri S, Zhang W, Kozawa D, Miyauchi Y, Eda G,

Matsuda K 2017 *Nanoscale* **9** 6674
[47] Li L H, Zheng W H, Ma C, Zhao H P, Jiang F, Ouyang Y, Zheng B Y, Fu X W, Fan P, Zheng M, Li Y, Xiao Y, Cao W P, Jiang Y, Zhu X L, Zhuang X J, Pan A L 2020 *Nano Lett.* **20** 3361
[48] Wang K, Huang B, Tian M K, Ceballos F, Lin M W, Mahjouri-Samani M, Boulesbaa A, Puretzky A A, Rouleau C M, Yoon M, Zhao H, Xiao K, Duscher G, Geohegan D B 2016 *ACS Nano* **10** 6612
[49] Luong D H, Lee H S, Neupane G P, Roy S, Ghimire G, Lee J H, Vu Q A, Lee Y H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701512
[50] Nagler P, Plechinger G, Ballottin M V, Mitioglu A, Meier S, Paradiso N, Strunk C, Chernikov A, Christianen P C M, Schüller C, Korn T 2017 *2D Mater.* **4** 025112
[51] Policht V R, Mittenzwey H, Dogadov O, Katzer M, Villa A, Li Q, Kaiser B, Ross A M, Scotognella F, Zhu X, Knorr A, Selig M, Cerullo G, Dal Conte S 2023 *Nat. Commun.* **14** 7273
[52] Hanbicki A T, Chuang H J, Rosenberger M R, Hellberg C S, Sivaram S V, McCreary K M, Mazin, II, Jonker B T 2018 *ACS Nano* **12** 4719
[53] Wang G, Robert C, Glazov M M, Cadiz F, Courtade E, Amand T, Lagarde D, Taniguchi T, Watanabe K, Urbaszek B, Marie X 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 047401
[54] Jin C H, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti Utama M, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
[55] Tagarelli F, Lopriore E, Erkensten D, Perea-Causin R, Brem S, Hagel J, Sun Z, Pasquale G, Watanabe K, Taniguchi T, Malic E, Kis A 2023 *Nat. Photonics* **17** 615
[56] Jauregui L A, Joe A Y, Pistunova K, Wild D S, High A A, Zhou Y, Scuri G, De Greve K, Sushko A, Yu C H, Taniguchi T, Watanabe K, Needleman D J, Lukin M D, Park H, Kim P 2019 *Science* **366** 870
[57] Erkensten D, Brem S, Perea-Causin R, Hagel J, Tagarelli F, Lopriore E, Kis A, Malic E 2023 *Nanoscale* **15** 11064
[58] Ciarrocchi A, Unuchek D, Avsar A, Watanabe K, Taniguchi T, Kis A 2019 *Nat. Photonics* **13** 131
[59] Shi B B, Tao G Y, Dai Y C, He X, Lin F, Zhang H, Fang Z Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 177301 (in Chinese) [石蓓蓓, 陶广益, 戴宇琛, 何霄, 林峰, 张酣, 方哲宇 2022 物理学报 **71** 177301]
[60] Joe A Y, Mier Valdivia A M, Jauregui L A, Pistunova K, Ding D, Zhou Y, Scuri G, De Greve K, Sushko A, Kim B, Taniguchi T, Watanabe K, Hone J C, Lukin M D, Park H, Kim P 2024 *Nat. Commun.* **15** 6743
[61] Sun Z, Ciarrocchi A, Tagarelli F, Marin J F G, Watanabe K, Taniguchi T, Kis A 2022 *Nat. Photonics* **16** 79
[62] Shanks D N, Mahdikhanysarvejahany F, Stanfill T G, Koehler M R, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, LeRoy B J. Schaibley J R 2022 *Nano Lett.* **22** 6599
[63] Wu H J, Chen H T, Han J S, Xiao Y, Yuan X M, Kang D D, Zhu M J, Zhu Z H, Qin S Q, Dai J Y 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2403535
[64] Tang Y H, Gu J, Liu S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Mak K F, Shan J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 52
[65] Xia J, Yan J X, Wang Z H, He Y M, Gong Y J, Chen W Q, Sum T C, Liu Z, Ajayan P M, Shen Z X 2020 *Nat. Phys.* **17** 92
[66] Tongay S, Fan W, Kang J, Park J, Koldemir U, Suh J, Narang D S, Liu K, Ji J, Li J, Sinclair R, Wu J 2014 *Nano Lett.* **14** 3185
[67] Moon H, Grosso G, Chakraborty C, Peng C, Taniguchi T, Watanabe K, Englund D 2020 *Nano Lett.* **20** 6791
[68] He Y M, Yang Y, Zhang Z H, Gong Y J, Zhou W, Hu Z L, Ye G L, Zhang X, Bianco E, Lei S D, Jin Z H, Zou X L, Yang Y C, Zhang Y, Xie E Q, Lou J, Yakobson B, Vajtai R, Li B, Ajayan P 2016 *Nano Lett.* **16** 3314
[69] Cho C, Wong J, Taqieddin A, Biswas S, Aluru N R, Nam S, Atwater H A 2021 *Nano Lett.* **21** 3956
[70] Li L L, Gillen R, Palummo M, Milošević M V, Peeters F M 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 033102
[71] Zhang D L, Ge C H, Wang Y W, Xia Y, Zhao H P, Yao C D, Chen Y, Ma C, Tong Q J, Pan A L, Wang X 2024 *ACS Nano* **18** 17672
[72] Hsieh Y C, Lin Z Y, Fung S J, Lu W S, Ho S C, Hong S P, Ho S Z, Huang C H, Watanabe K, Taniguchi T, Chan Y H, Chen Y C, Wu C L, Chen T M 2023 *Nano Lett.* **23** 7244
[73] Yang D, Cao Q, Akyuz E, Hayden J, Nordlander J, Mercer I, Yu M, Ramachandran R, Irvin P, Maria J P, Hunt B M, Levy J 2024 *Nano Lett.* **24** 16231
[74] Alexeev E M, Mullin N, Ares P, Nevison-Andrews H, Skrypka O, Godde T, Kozikov A, Hague L, Wang Y, Novoselov K S, Fumagalli L, Hobbs J K, Tartakovskii A I 2020 *ACS Nano* **14** 11110
[75] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R-L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
[76] Gunawan O, Shkolnikov Y P, Vakili K, Gokmen T, De Poortere E P, Shayegan M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 186404
[77] Faria Junior P E, Fabian J 2023 *Nanomaterials* **13** 1187
[78] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J 2007 *Nat. Phys.* **3** 172
[79] Ma H, Zhu Y J, Liu Y L, Bai R X, Zhang X L, Ren Y B, Jiang C Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 107201
[80] Smirnov D S, Holler J, Kempf M, Zipfel J, Nagler P, Ballottin M V, Mitioglu A A, Chernikov A, Christianen P C M, Schüller C, Korn T 2022 *2D Mater.* **9** 045016
[81] Zhang W L, Zhu H R, Zhang W Q, Wang J, Zhang T T, Yang S R, Shao B, Zuo X 2024 *Appl. Surf. Sci.* **647** 158986
[82] Zheng H H, Wu B, Wang C T, Li S F, He J, Liu Z W, Wang J T, Yu G Q, Duan J A, Liu Y P 2023 *Nano Res.* **16** 10580
[83] Lou J Y, Lv Z, Wang H C, Tang Y T, Luo S, Liu Y, Zhang X Y, Lv G X, Zhang Y N, Zhou H, Zhang L, Chen Z H 2024 *Phy. Rev. B* **110** 045412
[84] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 *Nature* **567** 71
[85] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 *Nature* **567** 81
[86] Choi J, Hsu W T, Lu L S, Sun L, Cheng H Y, Lee M H, Quan J, Tran K, Wang C Y, Staab M, Jones K, Taniguchi T, Watanabe K, Chu M W, Gwo S, Kim S, Shih C K, Li X, Chang W H 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba8866
[87] Chen J J, Yue X F, Shan Y B, Wang H S, Han J K, Wang H M, Sheng C X, Hu L G, Liu R, Yang W H, Qiu Z J, Cong C X 2023 *RSC Adv.* **13** 18099
[88] Dai D J, Fu B W, Yang J N, Yang L L, Yan S, Chen X Q, Li H C, Zuo Z C, Wang C, Jin K, Gong Q, Xu X L 2024

Sci. Adv. **10** eado1281

[89] Fang H L, Lin Q L, Zhang Y, Thompson J, Xiao S S, Sun Z P, Malic E, Dash S P, Wieczorek W 2023 *Nat. Commun.* **14** 6910

[90] Choi J, Florian M, Steinhoff A, Erben D, Tran K, Kim D S, Sun L, Quan J, Claassen R, Majumder S, Hollingsworth J A, Taniguchi T, Watanabe K, Ueno K, Singh A, Moody G, Jahnke F, Li X 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 047401

[91] Zhang L, Zhang Z, Wu F C, Wang D Q, Gogna R, Hou S C, Watanabe K, Taniguchi T, Kulkarni K, Kuo T, Forrest S R, Deng H 2020 *Nat. Commun.* **11** 5888

[92] Forg M, Colombier L, Patel R K, Lindlau J, Mohite A D, Yamaguchi H, Glazov M M, Hunger D, Hogele A 2019 *Nat. Commun.* **10** 3697

[93] Lopriore E, Tagarelli F, Fitzgerald J M, Gonzalez Marin J F, Watanabe K, Taniguchi T, Malic E, Kis A 2025 *Nat. Nanotechnol.*

[94] Zhu J S, Shen F H, Chen Z F, Liu F H, Jin S Y, Lei D Y, Xu J B 2024 *ACS Nano* **18** 13599

[95] Zhu Y, Zou K L, Qi D X, He J, Peng R W, Wang M 2025 *Nano Lett.* **25** 8680

[96] Zhao J X, Fieramosca A, Dini K, Bao R, Du W, Su R, Luo Y, Zhao W J, Sanvitto D, Liew T C H, Xiong Q H 2023 *Nat. Commun.* **14** 1512

[97] Song K W, Kyriienko O 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 036901

[98] Zhang L, Wu F C, Hou S C, Zhang Z, Chou Y H, Watanabe K, Taniguchi T, Forrest S R, Deng H 2021 *Nature* **591** 61

[99] Liu E F, Barre E, van Baren J, Wilson M, Taniguchi T, Watanabe K, Cui Y T, Gabor N M, Heinz T F, Chang Y C, Lui C H 2021 *Nature* **594** 46

[100] Li W J, Lu X, Wu J T, Srivastava A 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 148

[101] Sun Z, Ge P, Chen S, Huang S, Xu H, Wang C, Han R, Zhang X, Liu H, Luo J, Qian L, Sun J, Liu D, Liu H 2025 *Adv. Mater.* e2502986

[102] Palekar C C, Faria Junior P E, Rosa B, Sousa F B, Malard L M, Fabian J, Reitzenstein S 2024 *npj 2D Mater. Appl.* **8** 49

[103] Zhu T, Zheng C H, Xu L, Yang M 2024 *Phy. Rev. B* **110** 155416

[104] Sun X Q, Zhu Y, Qin H, Liu B Q, Tang Y L, Lü T Y, Rahman S, Yildirim T, Lu Y 2022 *Nature* **610** 478

[105] Joe A Y, Jauregui L A, Pistunova K, Mier Valdivia A M, Lu Z, Wild D S, Scuri G, De Greve K, Gelly R J, Zhou Y, Sung J, Sushko A, Taniguchi T, Watanabe K, Smirnov D, Lukin M D, Park H, Kim P 2021 *Phys. Rev. B* **103** L161411

[106] Meng Y Z, Wang T M, Jin C H, Li Z P, Miao S N, Lian Z, Taniguchi T, Watanabe K, Song F Q, Shi S F 2020 *Nat. Commun.* **11** 2640

[107] Lu J Z, Zhu Z Y, Angeli M, Larson D T, Kaxiras E 2022 *Phy. Rev. B* **106** 144305

[108] Naik M H, Regan E C, Zhang Z C, Chan Y H, Li Z L, Wang D Q, Yoon Y, Ong C S, Zhao W Y, Zhao S H, Utama M I B, Gao B N, Wei X, Sayyad M, Yumigeta K, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay, da Jornada F H, Wang F, Louie S G 2022 *Nature* **609** 52

[109] Wu F, Lovorn T, Tutuc E, Martin I, MacDonald A H 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 086402

[110] Xin M, Lan W Z, Bai Q H, Huang X, Watanabe K, Taniguchi T, Wang G, Gu C Z, Liu B L 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 143101

[111] Li W, Hadjri Z, Devenica L M, Zhang J, Liu S, Hone J, Watanabe K, Taniguchi T, Rubio A, Srivastava A 2023 *Nat. Mater.* **22** 1478

[112] Lian Z, Chen D X, Ma L, Meng Y Z, Su Y, Yan L, Huang X, Wu Q R, Chen X Y, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Zhang C W, Cui Y T, Shi S F 2023 *Nat. Commun.* **14** 4604

[113] Yu L, Pistunova K, Hu J, Watanabe K, Taniguchi T, Heinz T F 2023 *Nat. Mater.* **22** 1485

[114] Huang L, Krasnok A, Alu A, Yu Y, Neshev D, Miroshnichenko A E 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 046401

[115] Jin C H, Kim J, Utama M I B, Regan E C, Kleemann H, Cai H, Shen Y, Shinner M J, Sengupta A, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2018 *Science* **360** 893

[116] Wang Z, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J C, Shan J, Mak K F 2019 *Nature* **574** 76

[117] 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

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Formation, identification, and regulation mechanisms of interlayer excitons in transition metal dichalcogenides heterostructures*

WANG Shuo # YIN Yao #† WANG Lin ‡

(*Institute of Advanced Materials* (*IAM*), *School of Flexible Electronics* (*Future Technologies*), *Nanjing Tech University*, *Nanjing* 211816, *China*)

(Received 8 July 2025; revised manuscript received 21 August 2025)

Abstract

Interlayer excitons (IXs), formed in type-II van der Waals (vdW) heterostructures where electrons and holes reside in adjacent monolayers, have attracted increasing interest due to their spatially indirect nature, long lifetime, strong Coulomb binding, and unique out-of-plane dipole moment. These features make IXs a promising platform for exploring many-body physics and realizing next-generation excitonic devices. This review systematically presents the formation mechanisms, identification methods, and external modulation strategies of interlayer excitons in two-dimensional materials.

First, we analye the prerequisites for the IX formation, emphasizing the role of band alignment, interlayer charge transfer, and momentum mismatch. Recent studies have also revealed that direct interlayer absorption is an alternative pathway for IX generation. For identification, we summarize multiple optical techniques, including photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE), transient absorption (TA), and electro-absorption (EA). These techniques can detect IX energy positions, binding energies, and recombination pathways. However, distinguishing interlayer excitons from defect-bound or momentum-indirect excitons remains challenging in experiment due to spectral overlap and measurement-dependent explanation.

Then, we review five primary external modulation methods: electric field, strain, magnetic field, twist angle, and optical cavities. Electric fields can realize fast, reversible tuning of exciton energy levels, especially for excitons with large dipole moments. Strain provides nanoscale spatial control and can reshape local potential landscapes. Magnetic fields affect the spin-valley configurations and allow access to exciton polarization dynamics. Moiré engineering via twist angles introduces periodic potential landscapes, yielding moiré-trapped IXs and novel hybrid exciton–polaritons. Optical cavities enhance exciton radiative recombination via light–matter coupling and open up possibilities for strong coupling regimes. We further discuss additional strategies such as substrate-induced screening, dielectric environment, probe-induced local stress, and ferroelectric gating, all of which enrich the modulation toolbox.

To facilitate cross-comparison, we present a comprehensive summary table comparing different modulation approaches in terms of tuning targets, dimensionality, efficiency, dynamic responsiveness, and implementation complexity.

Finally, we discuss emerging applications of IXs in optoelectronic and quantum devices. Their tunable emission and long-lived nature make them suitable for exciton-based memory, logic, lasers, and reconfigurable photonic circuits. With the development of material synthesis, interface engineering, and hybrid integration, interlayer excitons are evolving from basic quasiparticles to programmable excitonic elements in chip-scale photonics and quantum information technologies.

Keywords: interlayer excitons, van der Waals heterostructures, exciton modulation, spectroscopic identification

PACS: 71.35.–y, 73.22.–f, 78.67.Wj **DOI:** 10.7498/aps.74.20250890

CSTR: 32037.14.aps.74.20250890

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2020YFA0308900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92477123, 52373290, 62288102).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: iamyyin@njtech.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: iamlwang@njtech.edu.cn

专题: 二维材料与未来信息器件

二维过渡金属硫化物的晶相结构与物性调控*

李宽[1)2)#] 崔国梁[1)2)#] 刘美壮[1)2)†] 徐小志[1)2)‡]

1) (华南师范大学物理学院, 广东省高等学校物质结构与相互作用基础研究卓越中心, 广东省量子调控工程与材料重点实验室, 广州 510006)

2) (华南师范大学物理前沿科学研究院, 粤港量子物质联合实验室, 广州 510006)

(2025 年 8 月 25 日收到; 2025 年 9 月 21 日收到修改稿)

原子级厚度的二维过渡金属硫化物 (2D-TMDs) 材料展现出丰富的物理性质, 如量子自旋霍尔效应、超导电性、电荷密度波、铁电性和铁磁性等, 而受到了广泛的关注. 2D-TMDs 材料通过不同的层间堆叠方式和元素配位几何, 可以呈现出物理性质迥异的晶相结构. 通过晶相工程改变 2D-TMDs 材料的晶相结构是实现其电子结构、量子态及功能特性调控的有效策略. 本文聚焦于热力学亚稳相 2D-TMDs 的制备, 详细总结了利用物理化学手段诱导晶相结构转变的调控机理和直接相选择合成特定晶相结构的技术进展, 及其对材料电子结构、超导电性、磁性、铁电性等物性的影响. 最后, 对利用晶相工程进行 2D-TMDs 结构和物性调控的研究现状和未来发展进行总结和展望.

关键词: 二维过渡金属硫化物, 晶相工程, 相选择合成, 物性调控

PACS: 64.70.Nd, 68.65.–k, 81.10.–h **DOI:** 10.7498/aps.74.20251141

CSTR: 32037.14.aps.74.20251141

1 引 言

自 2004 年石墨烯首次成功剥离以来 [1], 二维材料因其独特的电子学 [2]、热学 [3]、光学 [4]、磁性 [5] 和拓扑 [6] 等性质, 开启了基础研究和技术创新的新纪元. 其中, 二维过渡金属硫化物 (two-dimensional transition metal dichalcogenides, 2D-TMDs) 凭借丰富的晶相结构 (2H, 3R, 1T 和 1T′等)[7]、可调控的电子特性 [8] 以及在量子现象 [9]、超导电性 [10]、铁磁铁电 [11,12] 和拓扑物性 [13] 等领域的潜力, 迅速成为凝聚态物理和材料科学的研究热点. 2D-TMDs 的晶相结构通常直接决定其物理化学性质, 包括能带结构、电子输运以及功能特性等. 例如, 2H 相 MoS_2 具有半导体特性, 单层时呈现直接带隙, 并具有优异的光电性能 [14]; 而 1T 和 1T′相 MoS_2 为金属或半金属性, 在超导 [15–17]、磁性 [18] 和二维铁电性 [19] 等方面表现出独特的物理特性, 并在电催化及电极材料中得到广泛应用 [20–24]. 2H 相 $MoTe_2$ 为间接带隙半导体; 1T′-$MoTe_2$ 是一种半金属, 具有大磁阻和超导性 [25–27]; T_d 相 $MoTe_2$ 则是典型的第二类 Weyl 半金属, 低温下可表现出非常规超导特性 [28–31]. 晶相结构与材料物性之间的紧密关系不仅为探索低维体系中的能带调控、新奇拓扑态与强关联电子效应等基础物理问题提供了理想平台, 也在新型电子学器件、能源转换、催化及超导等应用领域展现出广阔前景.

近年来, 通过晶相工程改变 2D-TMDs 的原子

* 国家自然科学基金 (批准号: 12322406, 12404206)、广东省自然科学基金 (批准号: 2022A1515111001, 2024A1515012716) 和广州市科技计划项目 (批准号: 2024A04J0002) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: mzliu@m.scnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xiaozhixu@scnu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

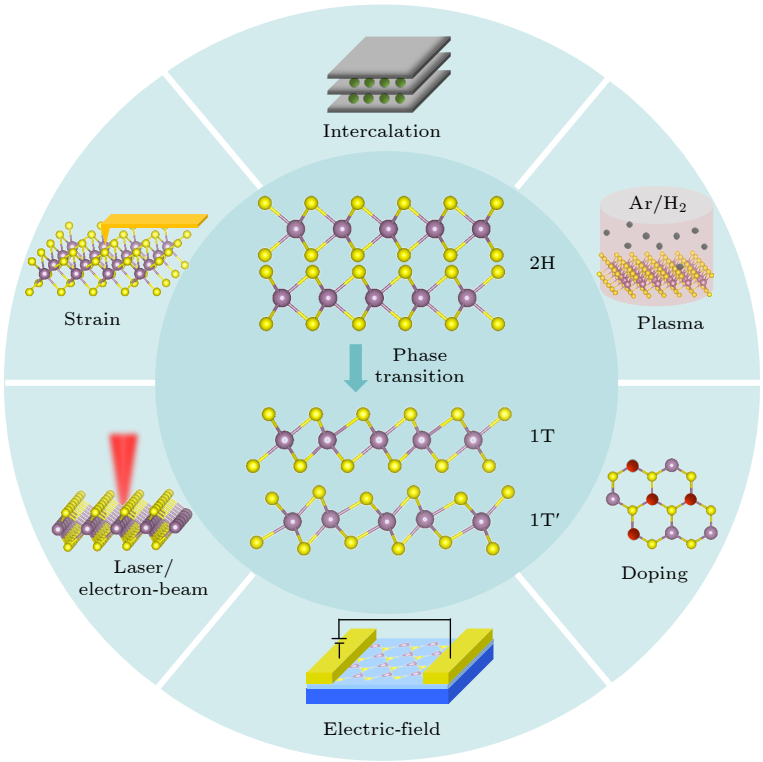


图 1 二维 TMDs 材料诱导相变方法

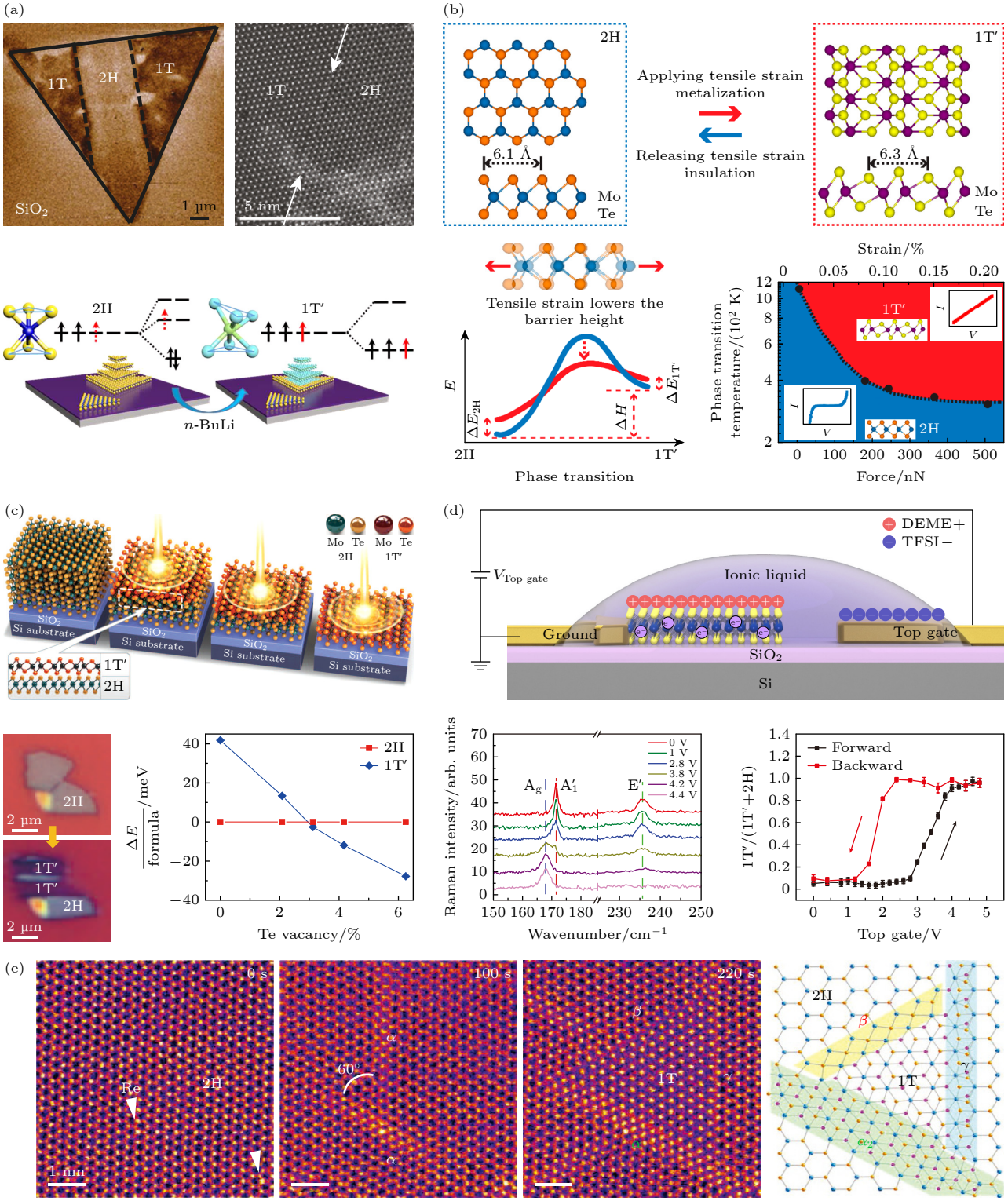
Fig. 1. Methods for inducing phase transition in 2D-TMDs materials.

堆垛结构, 研究人员实现了半导体-金属相变[32–34]、莫特绝缘体-超导态转变[35–37]等物性调控. 该方法已经逐渐成为探索新奇量子物态 (如电荷密度波、超导、磁性、铁电性等) 和开发新型功能器件的重要途径. 目前, 调控 2D-TMDs 晶相结构的方法主要包括碱金属插层[38]、掺杂[39]、热处理[40]、缺陷[41]、应力[42]、电场[43]以及外部激励 (等离子体、电子束、激光辐照)[44–46] (图 1). 这些物理化学手段可以诱导局部晶相结构转变, 适用于研究结构相变过程和机理, 但存在引入杂质与缺陷、外部激励移除后亚稳相易恢复至原始稳态结构以及难以大规模制备等问题. 相比之下, 通过温度控制[47]、前驱体设计[48]、界面工程[49]、籽晶诱导[50]和异质模板外延生长[51]等方法实现特定晶相 2D-TMDs 的相选择合成, 则更加便于本征物性表征、规模化制备和电子学器件应用. 本文将主要综述利用物理化学手段诱导 2D-TMDs 晶相结构转变的方法, 以及直接相选择合成特定晶相 2D-TMDs 的策略, 并讨论不同晶相结构所表现出的独特物性.

2 2D-TMDs 晶相结构转变

利用物理化学手段诱导 2D-TMDs 晶相结构转变的关键, 是使热力学亚稳相在特定条件下保持稳定. Kappera 等[52]提出了一种锂离子插层诱导相变策略, 通过正丁基锂处理电子束曝光区域的 2H 相 MoS_2, 在局部产生金属性 1T 相, 从而降低接触电阻. 锂离子插层诱导的结构相变源于电子掺杂使 Mo 原子的 d 轨道电子增加, 使得 T 相在热力学上能量低于 H 相, 从而促使结构由 H 相转变为 T 相 (图 2(a))[53]. 单层 $MoTe_2$ 的 2H 相与 1T′相之间的能量差非常小 (约 35 meV/unit cell)[54], 可通过施加应力、激光辐照及静电掺杂等方法调控晶相结构. Song 等[55]通过施加 0.2% 拉伸应变降低了 $MoTe_2$ 的相变活化能, 诱导其在室温下发生 2H-1T′相变, 使电导率提升约 4 个数量级, 为二维器件欧姆接触提供了新方案 (图 2(b)). Yang 等[56]利用激光辐照实现了 $MoTe_2$ 在特定区域由 2H 相转变为 1T′相, 从而解决了基于 H 相 $MoTe_2$ 电子学器件的欧姆接触问题. 激光辐照产生的 Te 空位在晶相结构转变中起着重要作用, 当 Te 空位浓度超过 3% 时, 1T′相比 2H 相更稳定, 从而驱动 $MoTe_2$ 发生 2H 相到 1T′相的晶格转变 (图 2(c)). 需要注意的是, 关于激光辐照下生成的 1T′相 $MoTe_2$ 的 Raman 光谱存在一定争议, 高能激光诱导相转变可能伴随 Te 原子团簇形成, 导致特征峰

可能源于 Te 原子团簇而非本征 1T′相 $MoTe_2$[57]. Wang 等[58] 通过静电掺杂成功实现了单层 $MoTe_2$ 中 2H 相与 1T′ 相的可逆相变. 在正向栅压作用下, 离子液体注入的电子会占据 2H 相导带最低能态, 当电子掺杂浓度达到临界值时, 2H 相整体能量高于 1T′ 相从而诱发 2H 到 1T′的晶相结构转变 (图 2(d)). Lin 等[59] 利用透射电镜电子束辐照成功实现了单层 MoS_2 的局域相结构转变, 并原位实时观测了 2H 到 1T 相的转变过程, 发现相变过程涉及以 α 相为必要中间态的硫/钼原子面协同滑移 (图 2(e)). 此外, 引入其他过渡金属也可以调控 2D-TMDs 材料的稳定性, Yang 等[60] 发现当 Re



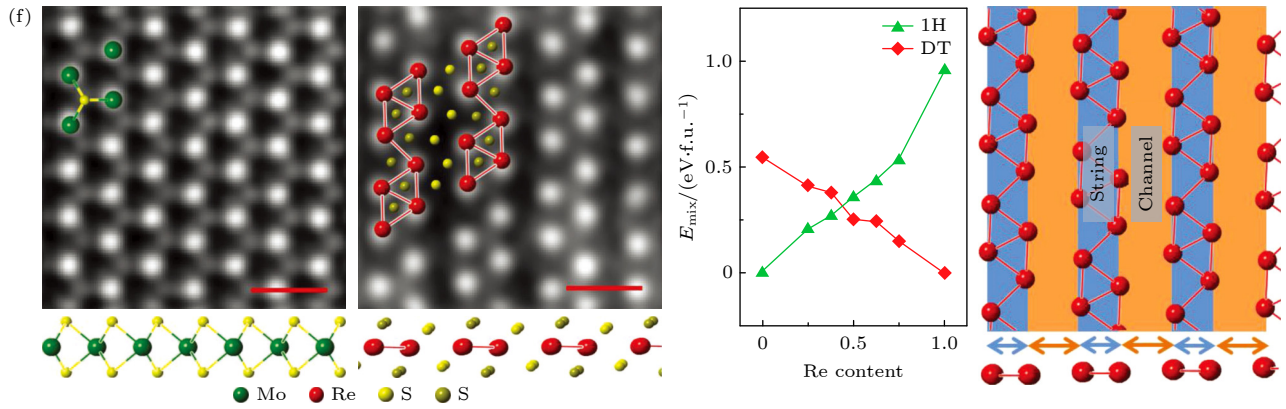


图 2 (a) 通过碱金属插层诱导 MoS_2 局域 2H 到 1T 相变 (出自文献 [52], 已获得授权); (b) 通过应变控制 $MoTe_2$ 的 2H 相和 1T′ 相之间的转变和伴随的半导体-金属转变[55]; (c) 利用激光辐照 $MoTe_2$ 特定区域来实现 2H 到 1T′相的转变 (出自文献 [56], 已获得授权); (d) 通过外加电场引导 2H 到 1T′ 相变 (出自文献 [58], 已获得授权); (e) 利用电子束辐照诱导 MoS_2 从 2H 相到 1T 相的转变 (出自文献 [59], 已获得授权); (f) 通过 MoS_2 中掺杂不同浓度的 Re 原子实现 H 相到 T′相的转变 (出自文献 [60], 已获得授权)

Fig. 2. (a) Electrostatic force microscopy (EFM) image showing the localized 2H-to-1T′ phase transition in MoS_2 induced by alkali metal intercalation (reproduced with permission from Ref. [52]); (b) strain-controlled reversible switching between the 2H and 1T′ phases in $MoTe_2$, accompanied by a semiconductor-to-metal transition[55]; (c) laser-induced selective 2H-to-1T′ phase transition in $MoTe_2$ (reproduced with permission from Ref. [56]); (d) electric-field-driven 2H-to-1T′ phase transition (reproduced with permission from Ref. [58]); (e) electron-beam irradiation-induced 2H-to-1T phase transition in MoS_2 (reproduced with permission from Ref. [59]); (f) transition from the H phase to the T′ phase in MoS_2 achieved by doping with different concentrations of Re atoms (reproduced with permission from Ref. [60]).

掺杂引入额外电子时, 这些电子会填充至能量更高的 $d_{xz,yz}$ 和 $d_{x^2-y^2,xy}$, 导致体系失稳. 随着 Re 含量增大, H 相 $Re_xMo_{1-x}S_2$ 合金体系的能量逐渐升高, 当 Re 掺杂浓度大于 50% 时, H 相向 1T′相转变在能量上更有利, 其 1T′相在电催化析氢反应中表现出优异的催化活性 (图 2(f)).

尽管碱金属插层、掺杂或外场调控等手段可以实现 2D-TMDs 的可控相变, 但这些方法仍存在一定的局限性: 一方面, 引入的杂质、缺陷以及外场作用可能损伤晶体结构, 影响本征物理特性的表征研究; 另一方面, 诱导相变通常具有空间局域化特征, 且亚稳态相在外部激励移除后易自发转变为 2H 相. 上述问题严重制约了 2D-TMDs 相变器件在实际应用中的可靠性和稳定性, 因此, 发展不依赖外部作用的直接合成策略, 实现特定晶相 2D-TMDs 的大面积、高质量及高稳定性制备具有重要意义.

3 TMDs 相选择合成及其物性调控

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 和分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 作为两种典型的薄膜外延生长技术, 在制备高质量、大尺寸范德瓦耳斯 2D-TMDs 材料方面具有独特的优势[61–65]. 通过生长温度控制、前驱体设计、衬底预处理工艺和模板外延生长等方法[66] 可以实现对材料生长过程中热力学和动力学的精确调控, 从而实现对 2D-TMDs 材料晶相结构 (如半导体性 H 相、金属性 1T/1T′ 相) 的选择性可控合成 (图 3).

3.1 生长温度控制

1T′ 相与 2H 相 $MoTe_2$ 的形成能相近, 在 CVD 生长过程中极易生成混合相. Sung 等[67] 在 CVD 生长中通过控制温度实现了金属性 1T′ 相、半导体性 2H 相及混合相 $MoTe_2$ 的精准调控 (图 4(a)). 扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 表征显示, 1T′ 相中 Mo/Te 原子呈锯齿状单斜晶胞排列, 而 2H 相则表现为六方堆垛结构 (图 4(c)—(f)). 扫描隧道谱 (scanning tunneling spectroscopy, STS) 结果表明, 2H 相为带隙 1.1 eV 的半导体性, 1T′ 相则呈现金属特性 (图 4(b)), 二者能够构筑晶格匹配的金属-半导体面内异质结. 在器件中, 半导体性 2H-$MoTe_2$ 若直接与金属电极接触, 会在界面处产生肖特基势垒, 限制载流子输运性能. 而在 1T′-2H-1T′ $MoTe_2$ 面内异质结中, 金属相 1T′ $MoTe_2$ 与金属电极接触,

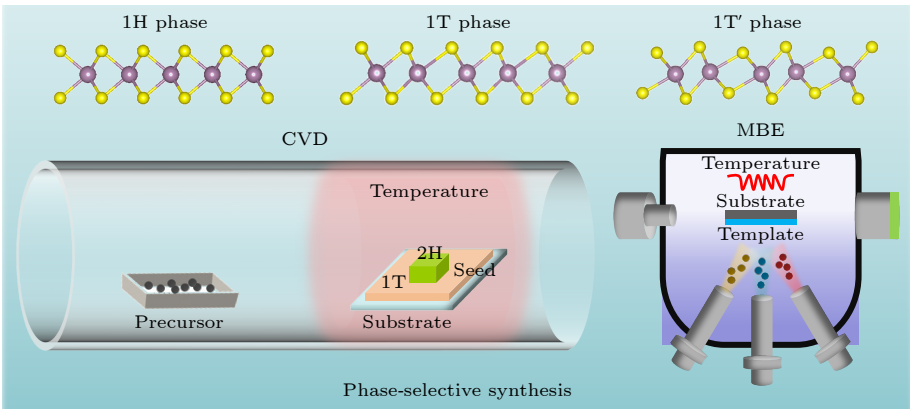


图 3 CVD 和 MBE 方法在 TMDs 相选择合成中的调控手段

Fig. 3. Phase-selective synthesis strategies for TMDs via CVD and MBE techniques.

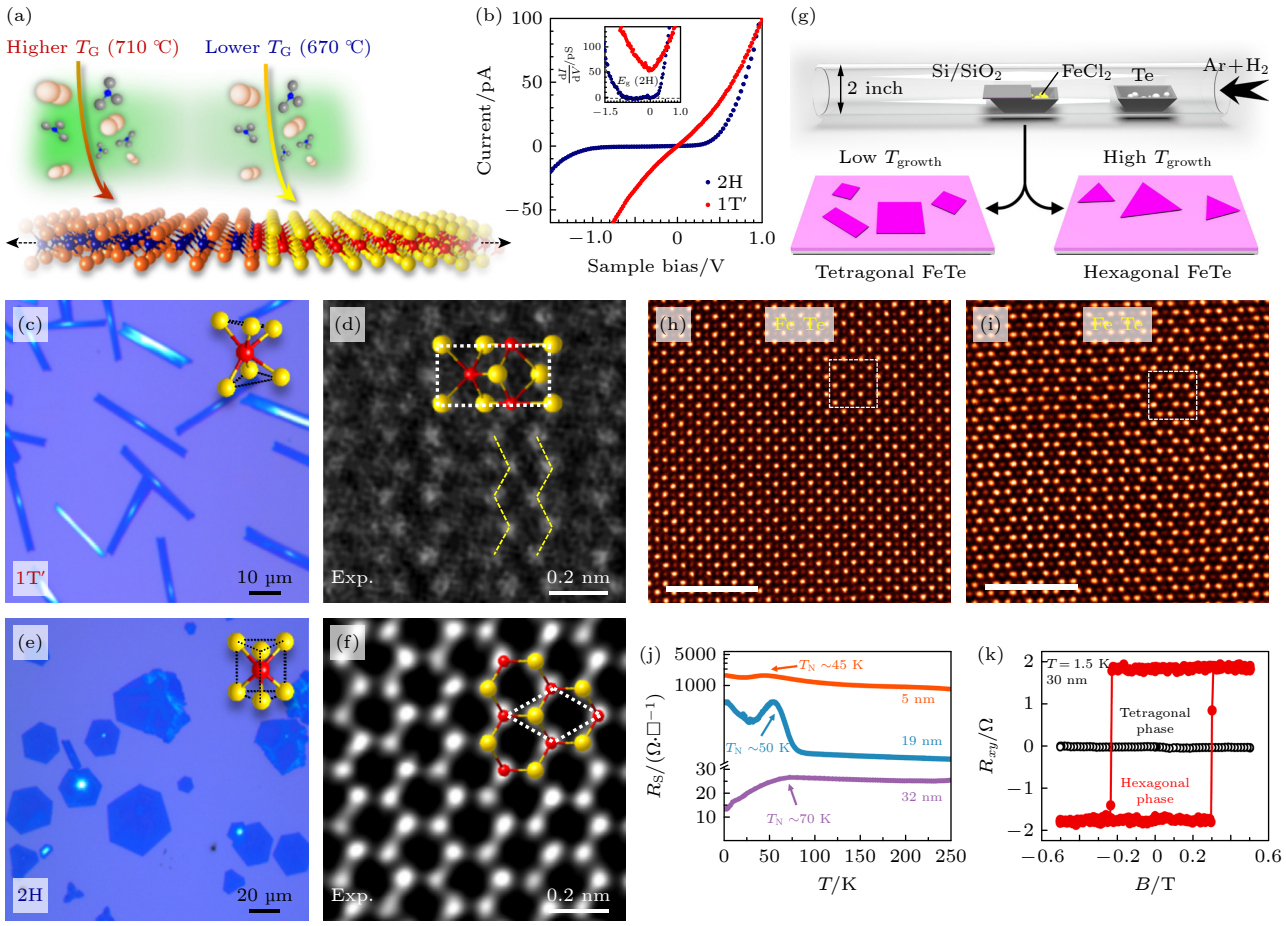


图 4 (a) 1T′/2H $MoTe_2$ 多晶共面异质外延的顺序生长方案; (b) 2H-$MoTe_2$ 和 1T′-$MoTe_2$ 晶体的 STS I-V 曲线; (c) 单斜面 1T′-$MoTe_2$ 晶体的光学显微镜图像; (d) 通过多层法获得的 1T′-$MoTe_2$ 单层的高倍率 HAADF-STEM 图像与晶胞示意图; (e) 六方面 2H-$MoTe_2$ 晶体的光学显微镜图像; (f) 少层 2H-$MoTe_2$ 的高倍率 HAADF-STEM 图像与晶胞示意图 (出自文献 [67], 已获得授权); (g) FeTe 生长过程示意图; (h), (i) 四方相和六方相 FeTe 晶体的 STEM-ADF 图像; (j) 不同厚度的四方相 FeTe 器件的纵向片电阻与温度的关系; (k) 四方相和六方相的 FeTe 分别在 1.5 K 时霍尔电阻对磁场的依赖关系[71]

Fig. 4. (a) Sequential growth scheme for coplanar heteroepitaxy of 1T′-$MoTe_2$ polycrystals; (b) STS I-V curves of 2H-$MoTe_2$ and 1T′-$MoTe_2$ crystals; (c) optical microscope image of a single-faceted 1T′-$MoTe_2$ crystal; (d) high-magnification HAADF-STEM image of monolayer 1T′-$MoTe_2$ obtained via the multilayer method, with corresponding unit cell illustration; (e) optical microscope image of a hexagonal 2H-$MoTe_2$ crystal; (f) high-magnification HAADF-STEM image of few-layer 2H-$MoTe_2$ with unit cell illustration (reproduced with permission from Ref. [67]); (g) schematic of the FeTe growth process; (h), (i) STEM-ADF images of tetragonal and hexagonal FeTe crystals; (j) temperature dependence of in-plane resistivity for tetragonal FeTe devices with varying thicknesses; (k) field-dependent Hall resistance of tetragonal and hexagonal FeTe at 1.5 K[71].

可在以 2H $MoTe_2$ 为主体的场效应晶体管中实现极低的接触势垒 (~25 meV), 器件的开关比可达 10^5 量级, 并且能在 77—300 K 的宽温区内保持优异的稳定性.

二维铁基硫族化合物 (FeS, FeSe, FeTe) 因具有丰富的结构、磁性和电子学特性而受到广泛关注, 其中 FeS 和 FeSe 的本征超导性已被实验证实, 为研究磁性、超导以及相变对超导的影响提供了良好平台[68–70]. Kang 等[71] 同样通过温度调控, 实现了 FeTe 晶体的四方相和六方相的选择性生长 (图 4(g)—(i)). 磁学表征和输运测试结果表明 (图 4(j)—(k)), 四方相 FeTe 具有反铁磁特性, 其奈耳温度 (T_N) 随厚度减小从 70 K(32 nm) 降低至 45 K(5 nm), 而六方相 FeTe 呈现铁磁性, 其居里温度 (T_C) 从 30 nm 时的 220 K 降低至 4 nm 时的 170 K. 理论计算表明, 晶格畸变可能在六方相 FeTe 的铁磁性现象中起到关键作用. 此外, 在 O, S 和 Se 元素掺杂的四方相 FeTe 中已观察到超导转变[72–74], 为探究结构-磁性-超导之间的关联特性提供了重要平台.

$NbSe_2$ 作为典型的电子关联体系, 具有丰富的晶相多样性与电子态竞争行为, 包括莫特绝缘态、电荷密度波 (CDW) 和超导态等[75,76]. $NbSe_2$ 主要存在 2H 和 1T 两种晶相 (图 5(a)), 其中 2H-$NbSe_2$ 表现出 CDW 与超导性共存的现象, 体相转变温度分别为 $T_{CDW} = 33.5$ K 和 $T_{sc} = 7.2$ K, 单层 $NbSe_2$ 属于 Ising 超导体, 受限于维度降低及 CDW 影响, 其超导转变温度下降至约 1.9 K(图 5(b)). 而单层 1T-$NbSe_2$ 在低温下会发生电荷密度波相变, 形成 David 星形结构, 并因强电子间相互作用使电子能带分裂为上、下 Hubbard 带 (UHB, LHB), 呈现出莫特绝缘特性 (图 5(c))[77]. 在 MBE 生长过程中, 通过调控双层石墨烯衬底温度可实现对单层 $NbSe_2$ 晶相的调控 (图 5(d))[78].

通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM)/STS、角分辨光电子能谱仪 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 的联合表征, 系统揭示了单层 H-$NbSe_2$ 的电子结构特征 (图 5(e))[79]. 在 5 K 下, STS 测量表明单层 H-$NbSe_2$ 具有约 4 meV 的 CDW 能隙, 在正偏压 0.5 V 处出现明显的未占据态峰 C_1, 在负偏压 –0.2 V 和–0.8 V 处分别对应占据态峰 V_1 和 V_2, 其中 V_1 与 V_2 之间的平坦 dI/dV 区域与理论预测的带隙相符. ARPES 测得的价带结构也与 STS 及 DFT 计算所得的单层 H-$NbSe_2$ 的电子结构相一致. 深入解析单层 H-$NbSe_2$ 的电子结构, 为理解强关联体系中的 CDW 形成和超导机制提供重要了依据. 在 1T 相 $NbSe_2$ 的 STS 谱学表征中, 发现位于 160 mV 的特征峰会随温度变化而出现或消失, 该特征峰被认为对应于上 Hubbard 带, 在理论计算中该能带位于导带与价带间 (图 5(f)). 分子动力学分析显示, 温度变化会引起 1T 相 $NbSe_2$ 的结构畸变, 从而改变 Nb 原子的 d 轨道与 Se 原子的 p 轨道的杂化, 进而影响有效库仑作用, 导致上 Hubbard 带发生移动. 这表明应力可能成为调控关联绝缘体系 Mott 参数的有效手段 (图 5(g))[80].

3.2 前驱体设计

除了通过生长温度调控, 还可以通过设计前驱体中适当的化学计量比来实现 1T′亚稳相 TMDs 的可控合成. 对于 MoS_2, 2H 相为热力学稳定相, 而 1T 和 1T′相的形成能分别比 2H 相高约 0.84 eV/unit cell 和 0.55 eV/unit cell. Liu 等[81] 通过在前驱体中引入 K^+降低 1T′-MoS_2 的形成能, 实现了 1T′-MoS_2 单层及 1T′/2H 异相双层的可控合成. 理论计算表明, 1T′-和 2H-K_xMoS_2 的稳定性随 K^+ 浓度的增大呈相反变化, 当 K^+浓度超过 44% 时, 1T′相的形成能低于 2H 相, 热力学上更为稳定 (图 6(a)). K^+引发的电子转移能够降低 MoS_2 中 Mo-Mo 链滑移所需的能垒, 同时稳定 1T′ 相特有的“锯齿状”配位结构[82,83]. 研究者在 H_2/Ar 混合还原性气氛 (5%—12% H_2, 650—750 ℃) 中可制备出产率约 90% 的单层 1T′-MoS_2(图 6(b)). 原子分辨 STEM 图像显示, 1T′ 相具有 2.7 Å的最短 Mo—Mo 键距和 2×1 超晶格特征 (图 6(c)), 而 2H 相则呈现完美的六方对称结构 (图 6(d)). 该方法为合成高纯度亚稳相 2D-TMDs 材料提供了普适策略, 并可拓展至 WS_2 等其他 2D-TMDs 体系, 同时能够构建 1T′/2H 垂直异质结, 为二维异相结构的可控制备提供了新思路.

进一步地, Mu 等[84] 通过类似方法成功合成了大面积的 1T′/2H MoS_2 异相双层结构, 并在该体系中观察到室温面外铁电性, 其起源被证实为层间滑动与晶格失配的共同作用. 基于 1T′/2H MoS_2 双层构建的铁电隧道结器件, 可在电场调控下实现高阻态与低阻态之间的可逆切换, 表现出稳

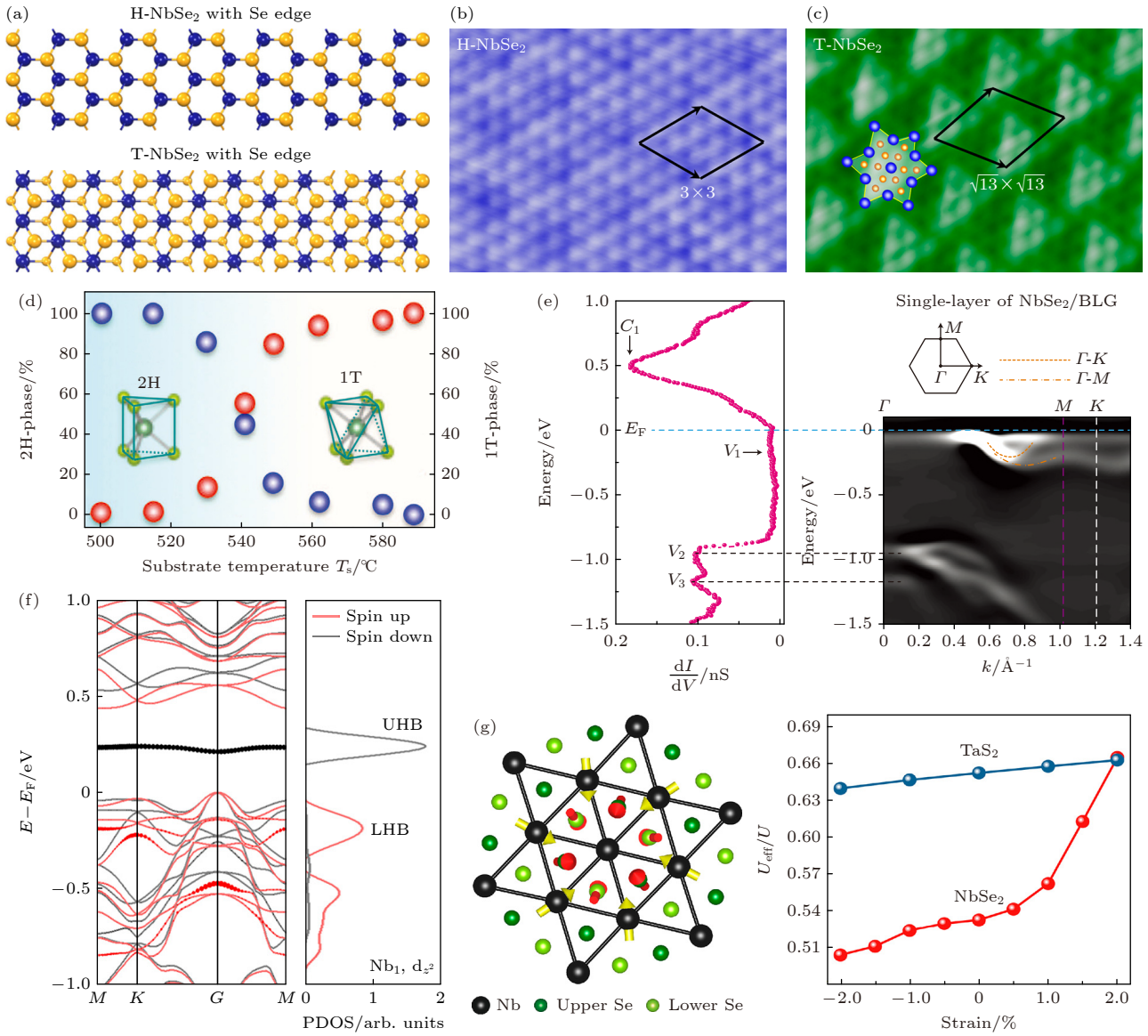


图 5 (a) H-$NbSe_2$ 和 T-$NbSe_2$ 晶体结构模型; (b) H-$NbSe_2$ 的 STM 图像; (c) T-$NbSe_2$ 的 STM 图像 (出自文献 [77], 已获得授权); (d) 1T/2H 相比例随生长温度的演变关系[78]; (e) 单层 $NbSe_2$/BLG 体系的 dI/dV 谱 (左) 与 ARPES 能谱 (右)(出自文献 [79], 已获得授权); (f) 第一性原理计算的 1T-$NbSe_2$ SOD 晶胞电子结构 (左) 及 PDOS 分布 (右); (g) 暗态到亮态转变过程中近邻 Nb 和 Se 原子的晶格畸变及单层 1T-$NbSe_2$ 的库仑能随应变的变化关系 (出自文献 [80], 已获得授权)

Fig. 5. (a) Crystal structure models of H-$NbSe_2$ and T-$NbSe_2$; (b) STM image of H-$NbSe_2$; (c) STM image of T-$NbSe_2$ (reproduced with permission from Ref. [77]); (d) evolution of 1T/2H phase ratio as a function of growth temperature[78]; (e) dI/dV spectra (left) and sp-ARPES second-derivative dispersion (right) of monolayer $NbSe_2$/BLG (reproduced with permission from Ref. [79]); (f) first-principles calculated SOD electronic structure (left) and PDOS (right) for 1T-$NbSe_2$ unit cell; (g) lattice distortion of nearest Nb and Se atoms during dark-to-bright state transition and strain-dependent Coulomb energy in monolayer 1T-$NbSe_2$ (reproduced with permission from Ref. [80]).

定的铁电存储特性. 此外, Huangfu 等[85] 还利用单一前驱体, 通过可控的两步还原-氧化过程, 成功制备出具有非中心对称超晶格结构的 2D 高纯度 1T‴-MoS_2, 并利用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 在外电场诱导下形成铁电畴, 证实该材料中同样存在室温面外铁电性, 1T‴-MoS_2 的面外自发极化源于硫原子层内的电荷转移. 这些研究不仅拓展了亚稳相 2D-TMDs 的合成策略与物性调控途径, 也为未来低功耗电子器件的设计提供了新材料平台.

Lai 等[86] 利用 K_2WO_4 前驱体, 成功合成了一系列亚稳态 1T′ 相 VIB 族 TMDs 材料. 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive X-ray spec-

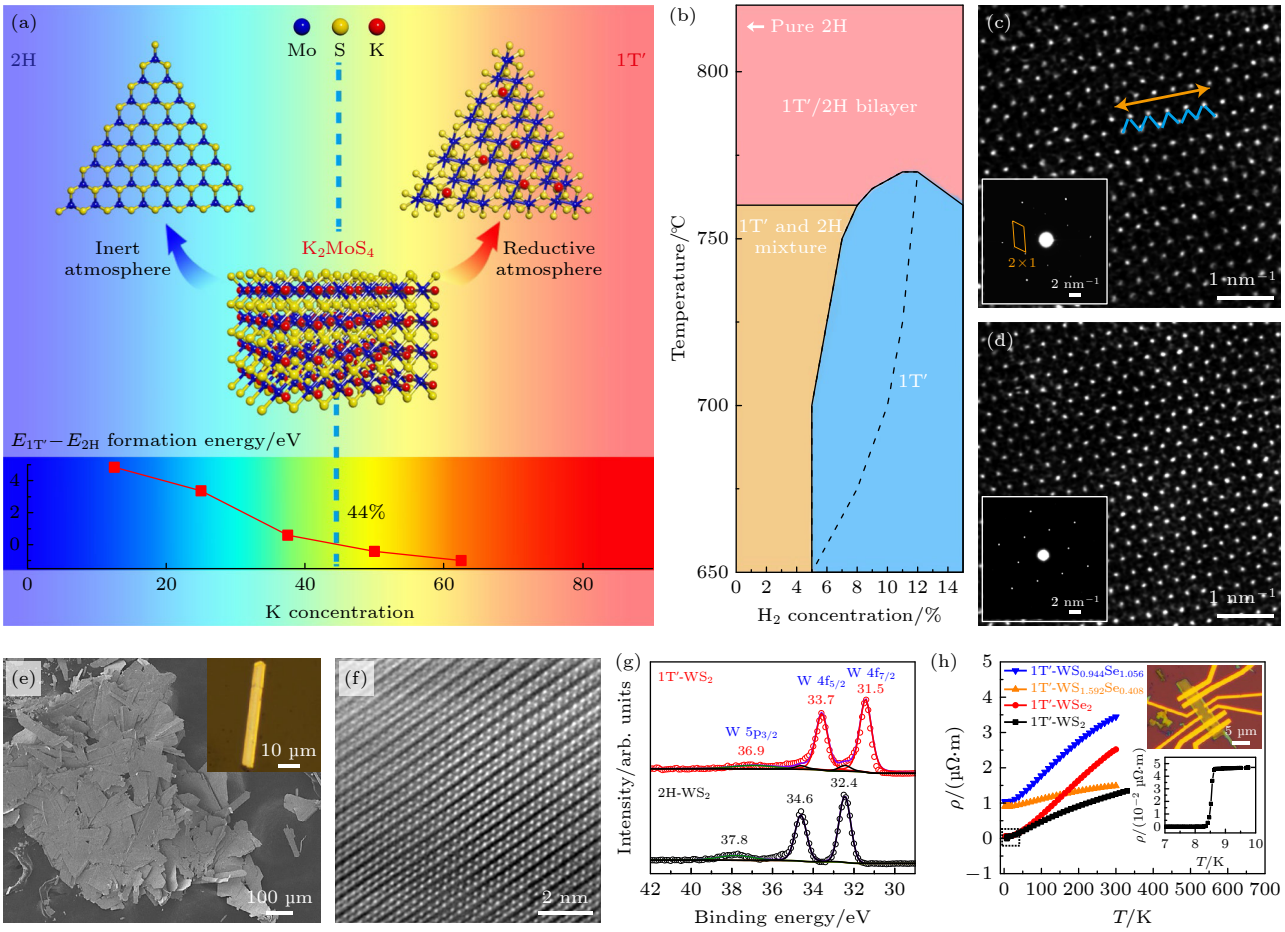


图 6 (a) MoS_2 相调控策略原理图; (b) 采用 K_2MoS_4 前驱体制备 MoS_2 时生长温度与 H_2 浓度依赖关系的相图; (c), (d) 1T′和 2H 相 MoS_2 的 STEM 图像及 SAED 图案 (出自文献 [81], 已获得授权); (e) 1T′-WS_2 晶体的 SEM 图像及 EDS 能谱; (f) 1T′-WS_2 的 HAADF-STEM 图像的快速傅里叶变换滤波图像; (g) 1T′-WS_2 和 2H-WS_2 的高分辨 XPS 图谱; (h) 机械剥离法制备的 1T′-WS_2, 1T′-WSe_2 及 1T′-$WS_{2x}Se_{2(1-x)}$($x = 0.796$ 和 0.472) 样品在零磁场条件下的电阻率-温度关系 (出自文献 [86], 已获得授权)

Fig. 6. (a) Schematic illustration of the phase modulation strategy for MoS_2; (b) phase diagram depicting the growth temperature versus H_2 concentration relationship for MoS_2 synthesis using K_2MoS_4 precursor; (c), (d) STEM images and corresponding SAED patterns of 1T′- and 2H-MoS_2 (reproduced with permission from Ref. [81]); (e) SEM image and EDS spectrum of 1T′-WS_2 crystals; (f) fast Fourier transform filtered HAADF-STEM image of 1T′-WS_2; (g) high-resolution XPS spectra comparing 1T′-WS_2 and 2H-WS_2; (h) temperature-dependent electrical resistivity (ρ-T) curves for mechanically exfoliated 1T′-WS_2, 1T′-WSe_2, and 1T′-$WS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($x = 0.796$ and 0.472) under zero magnetic field (reproduced with permission from Ref. [86]).

troscopy, EDS) 表明, 晶体横向尺寸可达数百微米, 且 W∶S 原子比严格为 1∶2 (图 6(e)). 快速傅里叶变换滤波图像清晰显示了 W 原子的一维锯齿链排列 (图 6(f)). X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析显示, 1T′ 相 WS_2 的 W 4f 峰较 2H 相向低结合能方向偏移 0.9 eV (图 6(g)), 同时 K 2p XPS 和 AES 结果表明样品中不含钾残留. 电学测量结果显示, 1T′-WS_2 在 8.6 K 出现超导转变, 而 1T′-WSe_2 和 1T′-$WS_{2x}Se_{2(1-x)}$ 在相应温区未出现超导转变 (图 6(h)). 此外, 1T′-WS_2 表现出厚度依赖型的本征超导性, 其厚度为 90.1 nm 时超导转变温度为 8.6 K, 而单层时为 5.7 K, 这归因于其高本征载流子浓度和半金属特性.

3.3 界面工程

通过衬底选择和衬底预处理, 可以调控界面相互作用和电荷转移, 从而有效地稳定 2D-TMD 亚稳相并提高相纯度. Li 等 [49] 在非常规 4H 相金纳米线 (4H-Au NWs) 基底上, 采用湿化学方法成功实现了高纯度 1T′相 TMDs 单层的生长, 包括 WS_2, WSe_2, MoS_2 和 $MoSe_2$, 为在金属基底上制备高纯度 1T′相 TMDs 单层提供了一种温和且高效的新策略 (图 7(a)). 虽然 1H 相 WS_2 的形成能低于 1T′相 WS_2 (相差 0.53 eV/unit cell), 但界面结合能计

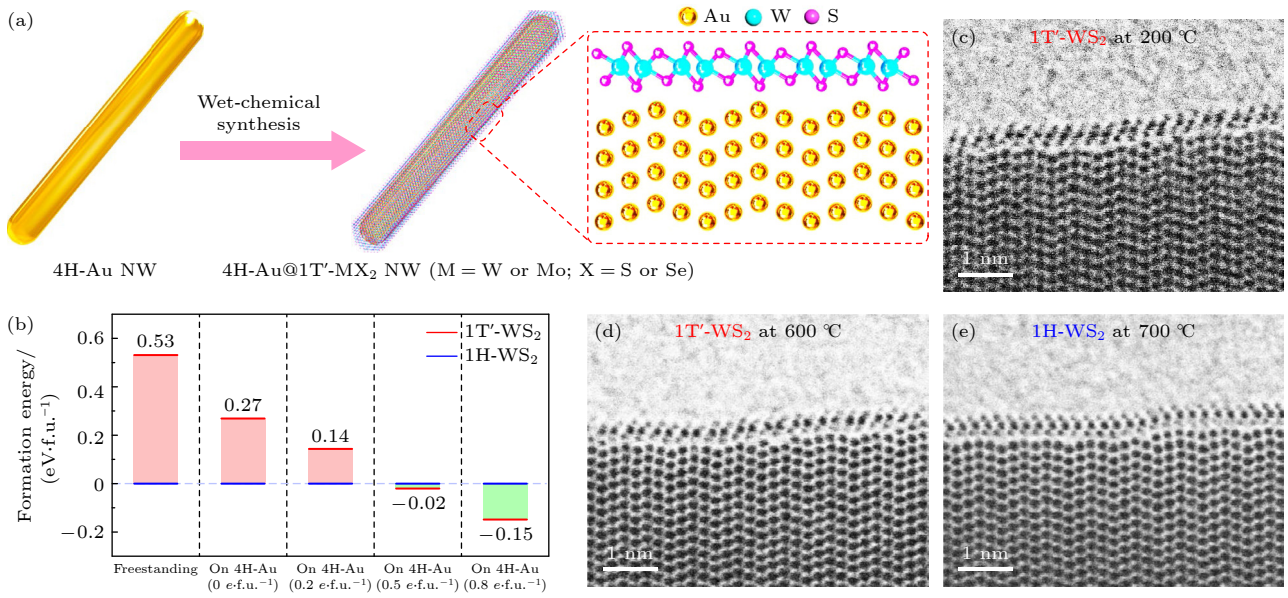


图 7 (a) 单层 1T′-TMD 在 4H-Au 纳米线上的准外延生长示意图; (b) 1T′-WS_2 与 1H-WS_2 形成能的区别; (c)—(e) 4H-Au@1T′-WS_2 纳米线在不同温度下的原位环形明场 STEM 图像 (出自文献 [49], 已获得授权)

Fig. 7. (a) Schematic illustration of the quasi-epitaxial growth of 1T′-TMD MLs on 4H-Au NWs; (b) the formation energy difference between 1T′-WS_2 and 1H-WS_2; (c)–(e) *in-situ* ABF-STEM images taken from a 4H-Au@1T′-WS_2 NW at different temperatures (reproduced with permission from Ref. [49]).

算表明, 1T′-WS_2/4H-Au 体系的结合能 (0.69 eV/unit cell) 高于 1H-WS_2/4H-Au 体系 (0.43 eV/unit cell), 显示 4H-Au 基底对 1T′相具有更强的界面作用, 使其成为热力学优势相 (图 7(b)). 原位 STEM 表征显示, 1T′-WS_2 单层在 200—600 ℃ 范围内保持相结构稳定, 仅在 700 ℃ 时转变为 1H 相, 其相变温度远高于此前报道, 说明 4H-Au 基底在提升单层 1T′-WS_2 热稳定性方面发挥了重要作用 (图 7(c)—(e)). 实验结果表明, 1T′-WS_2/4H-Au 体系界面形成了键长短至 2.40 Å的近共价型 Au—S 键, 其强度高于 1H-WS_2 与 4H-Au 基底之间的键合, 加之还原性胺溶液向 1T′-WS_2 提供电荷, 可以减小 1T′相与 1H 相之间的形成能差, 从而有助于 1T′相热稳定性的显著提升. 该研究为在金属模板上制备具有高相纯度与高热稳定性的单层 1T′相 TMDs 提供了方法支持与理论依据.

Cheng 等 [87] 在未处理的 Au(111) 和硒预处理的 Au(111) 表面, 实现了 1H 和 1T′相 $MoSe_2$ 的选择性外延生长. 在未处理的 Au(111) 表面, 1H-$MoSe_2$ 的外延生长更为有利 (图 8(a), (b)), 呈现典型的六方晶格结构, 晶格常数约为 3.30 Å. 由于 $MoSe_2$ 与 Au(111) 晶格不匹配, STM 图像中可以观察到周期约为 2.30 nm 的摩尔条纹 (图 8(c)). 在 Au(111) 基底上进行 Se 原子预沉积, 会形成稳定的 Se/Au(111) 重构结构 (图 8(d)). 在此基础上外延生长的 $MoSe_2$ 更倾向于形成 1T′相, 1T′-$MoSe_2$ 呈现明暗相间的条带状结构, 晶格参数 a = 3.25 Å, b = 5.98 Å, 符合单斜 1T′相特征 (图 8(e)). STS 表征显示, 1H 相存在约 1.8 eV 的带隙, 而 1T′相在费米能级附近表现出显著增强的电导特性, 体现其金属特性 (图 8(g)). STM 表征进一步揭示, Mo 原子团簇的初始形成及后续退火处理, 是诱导 1T′-$MoSe_2$ 生长的关键步骤. 在 Se 预处理的 Au(111) 表面, Mo 原子会自发迁移至硒原子层下方的空隙位点, 倾向嵌入 Se 与 Au(111) 之间的界面位置, 形成 Se-Mo-Au 夹层结构. 在 Mo 插层的 Au(111) 基底上, $MoSe_2$ 的 1T′相形成能较 1H 相降低 0.851 eV, 这一显著能量差异表明 Mo 插层对 1T′ 相的稳定化起关键作用 (图 8(f)). 通过界面工程实现 2D-TMDs 材料不同晶相的选择性生长, 为 2D-TMDs 的相工程研究提供了新思路.

3.4 籽晶诱导外延生长

籽晶作为单晶生长的种子, 可诱导生长出晶格结构和晶向相同的大体积单晶. Xu 等 [50] 提出了一种基于相变和重结晶过程的籽晶诱导外延生长新方法, 成功制备了晶圆级二维单晶 2H-$MoTe_2$ 半导体薄膜. 实验首先通过碲蒸气碲化钼膜获得多晶

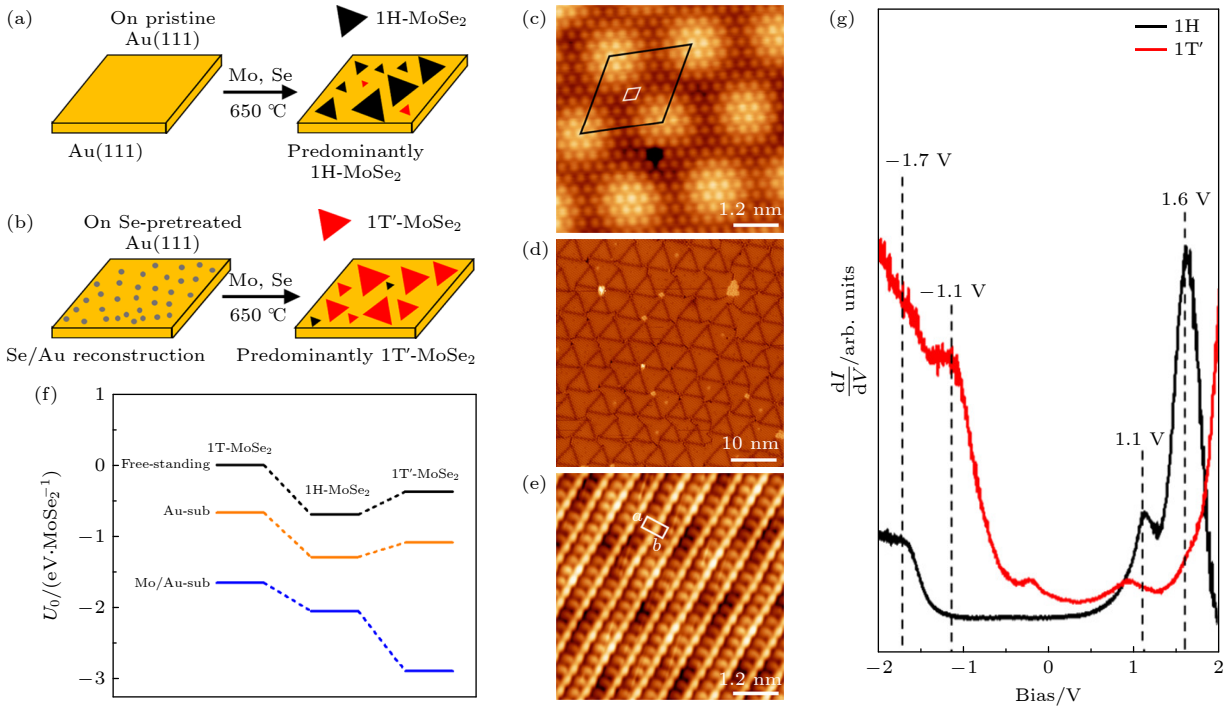


图 8 (a), (b) $MoSe_2$ 在 Au(111) 上的相控生长示意图; (c) 在原始 Au(111) 上生长的 1H-$MoSe_2$ 的原子分辨 STM 图像; (d) 硒预处理 Au(111) 的 STM 图像; (e) 在硒预处理 Au(111) 上生长的 1T′-$MoSe_2$ 的原子分辨 STM 图像; (f) 1T-, 1H-和 1T′-$MoSe_2$ 在 Au(111) 和 Mo/Au(111) 衬底上的相对能量; (g) 1H-和 1T′-$MoSe_2$ 的 STS 图谱 (出自文献 [87], 已获得授权)

Fig. 8. (a), (b) Schematic illustration of phase-controlled growth of $MoSe_2$ on Au(111); (c) atomic-resolution STM images of 1H-$MoSe_2$ grown on pristine Au(111); (d) STM images of Se-pretreated Au(111); (e) atomic-resolution STM images of 1T′-$MoSe_2$ grown on Se-pretreated Au(111); (f) relative energy of 1T-, 1H-, and 1T′-$MoSe_2$ on Au(111) and Mo/Au(111) substrates; (g) STS acquired on the 1H- and 1T′-$MoSe_2$ (reproduced with permission from Ref. [87]).

1T′-$MoTe_2$ 薄膜, 然后将机械剥离的单晶 2H-$MoTe_2$ 纳米片作为籽晶定向转移到薄膜中央, 再用氧化铝薄膜覆盖, 并仅在籽晶区域打孔, 为加热过程中的 Te 原子提供补给通道, 该设计有效抑制了 2H-$MoTe_2$ 在 1T′-$MoTe_2$ 薄膜中自发成核且晶向随机的问题, 从而实现单核诱导相变生长 2H 相 $MoTe_2$ 单晶 (图 9(a)). 在生长过程中, Te 原子经籽晶通道扩散进入, 填补 1T′-$MoTe_2$ 空位, 引发其固-固相变与重结晶. 相变先在垂直 2H/1T′界面发生, 以籽晶晶格和取向为模板, 引导界面处 Te/Mo 原子按 2H 相六方晶格扩散重排. 随后该过程自籽晶区向外扩展, 最终获得晶圆尺度上晶向一致、无缝连接的 2H 相单晶薄膜. STEM 表征显示, 较厚的籽晶区域呈典型六方晶格结构, 未观察到摩尔条纹, 底部 $MoTe_2$ 的晶格结构、取向及堆垛顺序与籽晶完全一致. 截面 STEM 表征进一步确认, 原始 1T′区域和外延 2H 区域均保持完美 AB 堆垛顺序, 界面处未见明显间隙 (图 9(b)). 基于该单晶薄膜, Xu 等[50] 成功制备了晶圆级共面异相 1T′/2H/1T′-$MoTe_2$ 场效应晶体管阵列 (图 9(c)). 电学测试显示器件具有典型 p 型晶体管特性, 在 0.5 V 和 0.1 V 偏压条件下均表现出良好的性能: 接触势垒较低, 室温场效应迁移率达 45 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, 开关比高达 1.5×10^4 (图 9(d), (e)). 这些性能指标与文献报道的单晶 2H-$MoTe_2$ 纳米片晶体管相当, 展现出该方法在器件集成中的明显优势. 该研究不仅为二维材料晶相调控提供了新方法, 其发展的共面异相集成技术也为未来二维电子器件的规模化制备奠定了基础.

3.5 异质模板外延生长

在化学气相沉积生长中, 已有多种策略可用于相选择合成, 但对于分子束外延生长, 除生长温度调控外, 尚缺乏普适策略实现 2D-TMDs 的相选择生长. Liu 等[88] 提出了一种利用晶格匹配的面内外延模板诱导来实现 2D-TMDs 相选择 MBE 生长的新策略 (图 10(a)). 实验中, 单独生长硒化铬会得到非层状生长的铁磁性 Cr_2Se_3, 或 1T 和 1T′ 共存的 $CrSe_2$ 多相结构[89], MBE 生长中 T-$CrSe_2$ 则呈现六边形岛状结构并伴随~0.3 nm 厚的非层状生长特征 (图 10(c)). 通过选择与 H-$CrSe_2$ 晶格相匹

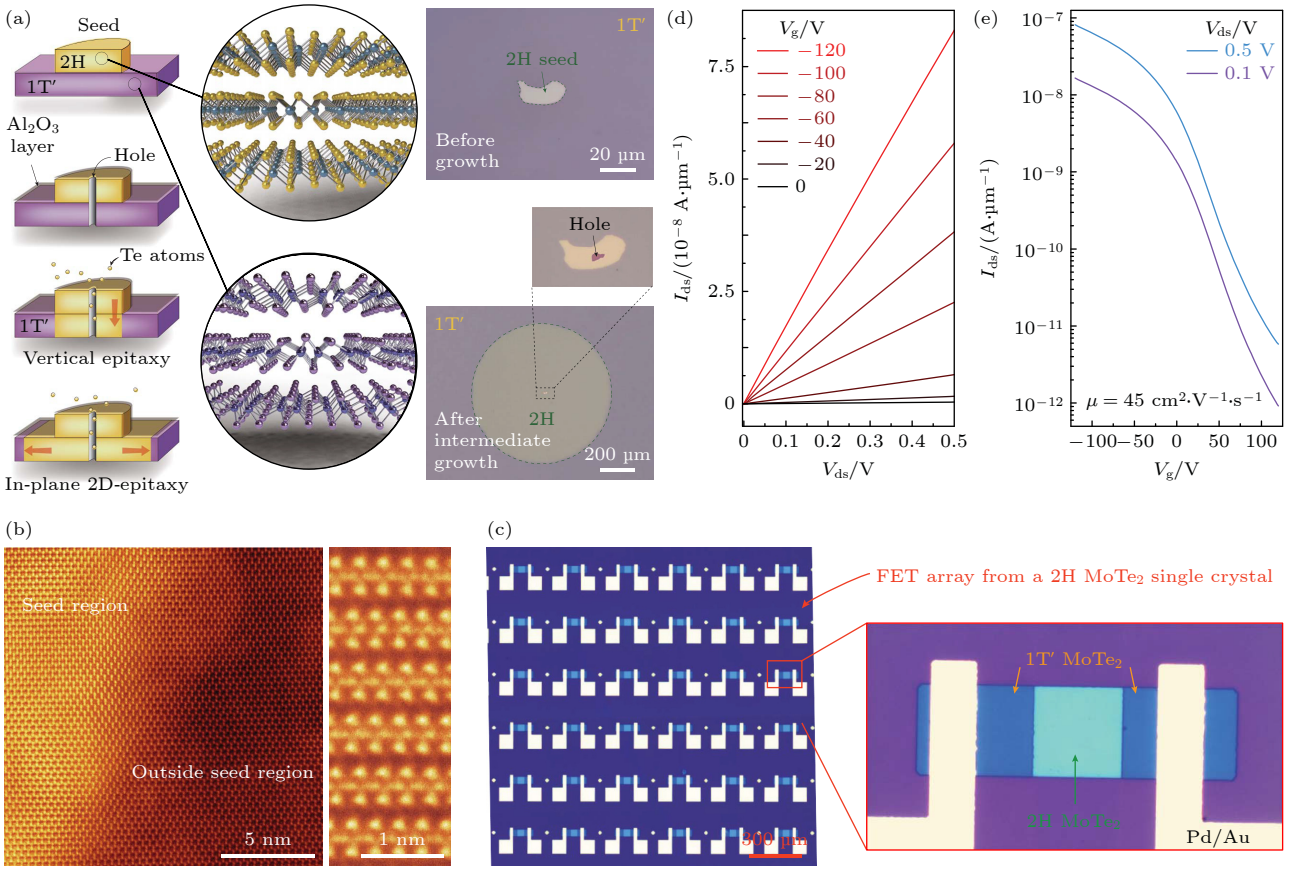


图 9 (a) 晶圆级单晶 2H-$MoTe_2$ 薄膜面内二维外延合成示意图; (b) 2H-$MoTe_2$ 种子边缘的高角度环形暗场 STEM 图像及外延 2H $MoTe_2$ 薄膜的高角度环形暗场 STEM 横截面图像; (c) 1T′/2H/1T′ $MoTe_2$ 场效应管阵列的光学图像; (d) 场效应管在不同栅极电压下的典型 I_{ds}-V_{ds} 曲线; (e) 场效应管的典型输运曲线 (出自文献 [50], 已获得授权)

Fig. 9. (a) Schematic diagrams for the in-plane 2D-epitaxy synthesis of wafer-scale single-crystalline 2H-$MoTe_2$ thin film; (b) HAADF-STEM image around the edge of the 2H-$MoTe_2$ seed and cross-sectional HAADF-STEM image of the epitaxial 2H-$MoTe_2$ film; (c) optical image of the 1T′/2H/1T′ $MoTe_2$ FET array; (d) typical I_{ds}-V_{ds} curves of FET measured under various gate voltages; (e) typical transfer curves of the FET (reproduced with permission from Ref. [50]).

配的 $MoSe_2$ 纳米带作为面内外延模板, 利用其边缘存在的悬挂键为 Cr 和 Se 原子提供优先成核的活性位点, 并使界面能量最小化, 最终实现 H-$CrSe_2$ 的相选择生长. H-$CrSe_2$ 具有 D_{3h} 对称性的三角棱柱配位结构, 使 d 轨道分裂为 d_{z^2}, $d_{x^2-y^2,yz}$ 和 $d_{xz,yz}$ 三组能级, 并形成显著带隙 (图 10(b)). STM/非接触式原子力显微镜 (non-contact atomic force microscopy, nc-AFM) 表征显示, $MoSe_2$-$CrSe_2$ 横向异质结具有原子级平整界面 (图 10(d), (g)), 且在异质结界面处存在一条连续的镜像孪晶边界 (mirror twin boundaries, MTB) 缺陷, 这反映了面内异质外延模板效应, 同时 MTB 缺陷为 H 相结构提供了有力证据 (图 10(f)). STS 测量进一步表明, 该异质结呈 Type-I 型能带排列 ($MoSe_2$ 带隙约为 2.30 eV, $CrSe_2$ 带隙约为 0.75 eV), 界面处显著的能带弯曲源于 $MoSe_2$ 与 $CrSe_2$ 之间的电荷转移 (图 10(e), (h)). 该研究不仅揭示了 H-$CrSe_2$ 及其横向异质结界面的物性, 也为 MBE 生长提供了一种面内异质模板诱导的相选择外延生长策略, 利用该策略也成功制备得到了单层 H-VSe_2, 证明了其有潜力成为一种 2D-TMDs 外延制备的普适策略, 能够为 2D-TMDs 相结构调控及特定相结构的新奇物性探索奠定基础.

4 总结与展望

本文综述了通过物理与化学手段实现 2D-TMDs 晶相调控及其独特物性与器件应用的研究进展, 包括相变调控与相选择合成两大方向. 在相变调控方面, 热处理、应力、电场及激光/电子束辐照等物理方法, 以及碱金属插层、掺杂与缺陷工程等化学方法, 均可实现 2H, 1T, 1T′等晶相的可控

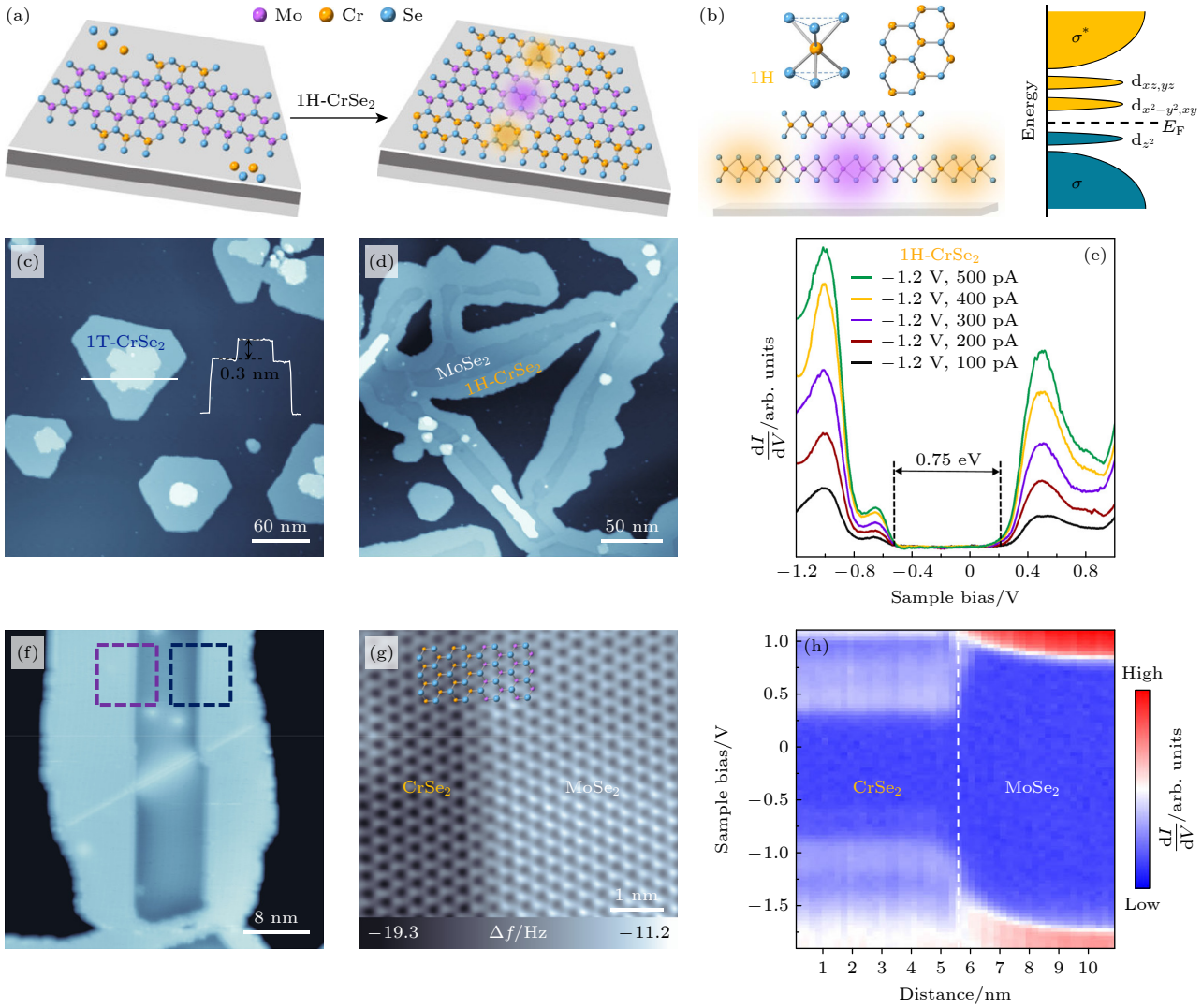


图 10 (a) H-$CrSe_2$ 外延生长示意图; (b) H-$CrSe_2$ 的球棍原子模型和电子能谱图; (c) $MoSe_2$ 纳米带的 STM 图像; (d) H-$CrSe_2$ 与 $MoSe_2$ 纳米带无缝拼接形成的横向异质结的 STM 图像; (e) 相同偏置电压、不同隧穿电流条件下在横向异质结的 $CrSe_2$ 区域上测得的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱; (f) 具有连续 MTB 线缺陷贯穿异质界面的 $MoSe_2$-$CrSe_2$ 横向异质结的 STM 图像; (g) 在 $MoSe_2$ 纳米带 Se 边缘处 $MoSe_2$-$CrSe_2$ 界面结构的非接触 AFM 图像; (h) 基于 $\log(\mathrm{d}I/\mathrm{d}V)$ 的 $MoSe_2$-$CrSe_2$ 横向异质结能带剖面实空间成像[88]

Fig. 10. (a) Schematic illustration of epitaxial growth of H-$CrSe_2$; (b) ball-and-stick atomic model and electronic spectrum of H-$CrSe_2$; (c) STM image of $MoSe_2$ nanoribbon; (d) STM image of lateral heterostructures with H-phase $CrSe_2$ seam-lessly connected to $MoSe_2$ nanoribbons; (e) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ spectra measured on $CrSe_2$ regions of the lateral heterostructure under the same bias voltage but different tunneling currents; (f) STM image of the $MoSe_2$-$CrSe_2$ lateral heterostructure with a continuous MTB linear defect crossing through the interface; (g) nc-AFM image of the $MoSe_2$-$CrSe_2$ interfaces taken at the Se-edge of $MoSe_2$ nanoribbon; (h) real-space imaging of the band profile of the $MoSe_2$-$CrSe_2$ lateral heterostructure plotted in terms of $\log(\mathrm{d}I/\mathrm{d}V)$[88].

转变, 并揭示了不同晶相结构的独特物性与调控机理, 为新奇物态探索和新型器件开发提供了契机. 然而仍存在引入杂质与缺陷、相变稳定性不足和规模化制备受限等问题. 相选择合成则通过温度控制、前驱体设计、界面工程、籽晶诱导和异质模板外延生长等策略可以直接获得特定晶相的高质量 2D-TMDs 材料, 避免了诱导相变过程中带来的问题, 更加有利于本征物性表征、规模化制备和电子学器件应用.

尽管在相选择合成方面已取得显著进展, 但该领域仍存在一些重要挑战与发展机遇. 生长温度调控方法操作简便, 需控制合适的温度来调控不同竞争相的生长比例, 适用于形成能相近的 2D-TMDs 体系, 但难以调控不同晶相间能量差距较大的 2D-TMDs 的相选择生长. 前驱体设计方法多用于 1T′ 相 2D-TMDs 的 CVD 生长, 但引入碱金属的前驱体合成工艺复杂, 碱金属的残留会影响材料的本征物性. 界面工程需要通过选择合适的衬底或衬底预

处理来增强衬底界面与 1T′ 相 2D-TMDs 的相互作用, 使其成为热力学优势相, 但金属衬底的选择会影响后续电子器件的制备和应用, 材料生长依赖衬底表面状态也可能会引入应力或缺陷. 籽晶诱导外延生长可实现高质量、大尺寸及高纯度的单晶 TMD 晶体的制备, 但目前限于利用籽晶诱导和目标晶相相能量差较小的体系. 异质模板外延生长方法可以在较低的生长温度下实现相选择性生长, 能够有效避免亚稳相在高温下结构相变的可能, 便于本征物性的表征和研究以及构建异质结构产生新奇量子物态, 但需要制备晶格匹配的外延模板, 难以得到大尺寸 2D-TMDs 样品. 具有普适性的相选择合成策略与机制还需要进一步拓展与探索, 未来有望通过多尺度理论模拟与机器学习驱动的预测, 结合先进的原位表征, 建立具有普适性和高效性的相调控策略与理论框架, 将其推广至更多的 2D-TMDs 材料体系. 2D-TMDs 材料的晶相多样性为研究强关联电子行为、非常规超导、电荷密度波、铁电以及拓扑量子态等前沿物性提供了理想平台. 随着相调控方法的不断成熟, 2D-TMDs 材料有望在量子器件、柔性电子、能源存储与转化以及催化等多领域实现跨学科的应用突破.

参考文献

[1] 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

[2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147

[3] Cai Q R, Scullion D, Gan W, Falin A, Zhang S Y, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y, Santos E J G, Li L H 2019 *Sci. Adv.* **5** 0129

[4] Qin B, Ma C J, Guo Q L, Li X Z, Wei W Y, Ma C J, Wang Q H, Liu F, Zhao M Z, Xue G D, Qi J J, Wu M H, Hong H, Du L J, Zhao Q, Gao P, Wang X Q, Wang E G, Zhang G Y, Liu C, Liu K H 2024 *Science* **385** 99

[5] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270

[6] Li Z F, Zhang H, Li G Q, Guo J T, Wang Q P, Deng Y, Hu Y, Hu X G, Liu C, Qin M H, Shen X, Yu R C, Gao X S, Liao Z M, Liu J M, Hou Z P, Zhu Y M, Fu X W 2024 *Nat. Commun.* **15** 1017

[7] Choi W, Choudhary N, Han G H, Park J, Akinwande D, Lee Y H 2017 *Mater. Today* **20** 116

[8] Che X L, Deng Y J, Fang Y Q, Pan J, Yu Y J, Huang F Q 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900462

[9] Zhao S W, Huang J Q, Crépel V, Xiong Z R, Wu X G, Zhang T Y, Wang H W, Han X Y, Li Z Y, Xi C Y, Pan S Y, Wang Z S, Kuang G L, Luo J, Shen Q X, Yang J, Zhou R, Watanabe K, Taniguchi T, Sacépé B, Zhang J, Wang N, Lu J M, Regnault N, Han Z V 2024 *Nat. Electron.* **7** 1117

[10] Xia Y Y, Han Z D, Watanabe K, Taniguchi T, Shan J, Mak K F 2025 *Nature* **637** 833

[11] Han W X, Zhang T S, Zhao P C, Yang L F, Cheng M, Yang L, Shi J P, Chen Y B 2024 *Small* **20** 2400987

[12] Chang C, Zhang X W, Li W X, Guo Q L, Feng Z, Huang C, Ren Y L, Cai Y Y, Zhou X, Wang J H, Tang Z L, Ding F, Wei W Y, Liu K H, Xu X Z 2024 *Nat. Commun.* **15** 4130

[13] Thompson E, Chu K T, Mesple F, Zhang X W, Hu C, Zhao Y, Park H, Cai J, Anderson E, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J, Chu J H, Xu X, Cao T, Xiao D, Yankowitz M 2025 *Nat. Phys.* **21** 1224

[14] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 497

[15] Septianto R D, Romagosa A P, Dong Y, Matsuoka H, Ideue T, Majima Y, Iwasa Y 2024 *Nano Lett.* **24** 13790

[16] Shang C, Lei B, Zhuo W Z, Zhang Q, Zhu C S, Cui J H, Luo X G, Wang N Z, Meng F B, Ma L K, Zeng C G, Wu T, Sun Z, Huang F Q, Chen X H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 020508

[17] Peng J, Liu Y H, Luo X, Wu J J, Lin Y, Guo Y Q, Zhao J Y, Wu X J, Wu C Z, Xie Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900568

[18] Yan S M, Qiao W, He X M, Guo X B, Xi L, Zhong W, Du Y W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 012408

[19] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601

[20] Voiry D, Salehi M, Silva R, Fujita T, Chen M, Asefa T, Shenoy V B, Eda G, Chhowalla M 2013 *Nano Lett.* **13** 6222

[21] Fan X L, Yang Y, Xiao P, Lau W M 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20545

[22] Geng X M, Jiao Y C, Han Y, Mukhopadhyay A, Yang L, Zhu H L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702998

[23] Zhang Y X, Wang J, Shan L N, Han B, Gao Q, Cai Z, Zhou C G, Tian X K, Sun R M, Mai L Q 2024 *Adv. Energy Mater.* **14** 2303464

[24] Hou X Y, Zhang W, Peng J X, Zhou L J, Wu J C, Xie K Y, Fang Z 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 11292

[25] Keum D H, Cho S, Kim J H, Choe D H, Sung H J, Kan M, Kang H, Hwang J Y, Kim S W, Yang H, Chang K J, Lee Y H 2015 *Nat. Phys.* **11** 482

[26] Gan Y, Cho C W, Li A L, Lü J, Du X, Wen J S, Zhang L Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 117401

[27] Voiry D, Mohite A, Chhowalla M 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2702

[28] Qi Y, Naumov P G, Ali M N, Rajamathi C R, Schnelle W, Barkalov O, Hanfland M, Wu S C, Shekhar C, Sun Y, Süß V, Schmidt M, Schwarz U, Pippel E, Werner P, Hillebrand R, Förster T, Kampert E, Parkin S, Cava R J, Felser C, Yan B, Medvedev S A 2016 *Nat. Commun.* **7** 11038

[29] Jindal A, Saha A, Li Z, Taniguchi T, Watanabe K, Hone J C, Birol T, Fernandes R M, Dean C R, Pasupathy A N, Rhodes D A 2023 *Nature* **613** 48

[30] Cui J, Li P L, Zhou J D, He W Y, Huang X W, Yi J, Fan J, Ji Z Q, Jing X N, Qu F M, Cheng Z G, Yang C L, Lu L, Suenaga K, Liu J W, Law K T, Lin J H, Liu Z, Liu G T 2019 *Nat. Commun.* **10** 2044

[31] Deng Y, Zhao X X, Zhu C C, Li P L, Duan R H, Liu G T, Liu Z 2021 *ACS Nano* **15** 12465

[32] Xiao Y, Zhou M Y, Liu J L, Xu J, Fu L 2019 *Sci. China Mater.* **62** 759

[33] Qian Z Y, Jiao L Y, Xie L M 2020 *Chin. J. Chem.* **38** 753

[34] Kim J H, Sung H, Lee G H 2024 *Small Sci.* **4** 2300093

[35] Huang H H, Fan X, Singh D J, Zheng W T 2020 *Nanoscale* **12** 1247

[36] Wang R Y, Yu Y W, Zhou S S, Li H Q, Wong H L, Luo Z T, Gan L, Zhai T Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802473

[37] Chen H, Zhang J W, Kan D X, He J B, Song M S, Pang J H, Wei S R, Chen K Y 2022 *Cryst.* **12** 1381

[38] Wang X F, Shen X, Wang Z X, Yu R C, Chen L Q 2014 *ACS Nano* **8** 11394

[39] Ho C H, Chen W H, Tiong K K, Lee K Y, Gloter A, Zobelli A, Stephan O, Tizei L H G 2017 *ACS Nano* **11** 11162

[40] Yin X M, Tang C S, Wu D, Kong W L, Li C J, Wang Q X, Cao L, Yang M, Chang Y H, Qi D Y, Ouyang F P, Pennycook S J, Feng Y Pi, Breese M B H, Wang S J, Zhang W J, Rusydi A, Wee A T S 2019 *Adv. Sci.* **6** 1802093

[41] Cho S, Kang S H, Yu H S, Kim H W, Ko W, Hwang S W, Han W H, Choe D H, Jung Y H, Chang K J 2017 *2D Mater.* **4** 021030

[42] Zheng X D, Han W, Yang K, Wong L W, Tsang C S, Lai K H, Zheng F Y, Yang T F, Lau S P, Ly T H, Yang M, Zhao J 2022 *Sci. Adv.* **8** 0773

[43] Li Y, Duerloo K A N, Wauson K, Reed E J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10671

[44] Zhu J Q, Wang Z C, Yu H, Li N, Zhang J, Meng J L, Liao M Z, Zhao J, Lu X B, Du L J, Yang R, Shi D X, Jiang Y, Zhang G Y 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10216

[45] Katagiri Y, Nakamura T, Ishii A, Ohata C, Hasegawa M, Katsumoto S, Cusati T, Fortunelli A, Iannaccone G, Fiori G, Roche S, Haruyama J 2016 *Nano Lett.* **16** 3788

[46] Shautsova V, Sinha S, Hou L, Zhang Q, Tweedie M, Lu Y, Sheng Y, Porter B F, Bhaskaran H, Warner J H 2019 *ACS Nano* **13** 14162

[47] Empante T A, Zhou Y, Klee V, Nguyen A E, Lu I H, Valentin M D, Naghibi Alvillar S A, Preciado E, Berges A J, Merida C S, Gomez M, Bobek S, Isarraraz M, Reed E J, Bartels L 2017 *ACS Nano* **11** 900

[48] Zhou L, Xu K, Zubair A, Liao A D, Fang W J, Ouyang F P, Lee Y H, Ueno K, Saito R, Palacios T, Kong J, Dresselhaus M S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11892

[49] Li Z J, Zhai L, Zhang Q H, Zhai W, Li P, Chen B, Chen C S, Yao Y, Ge Y Y, Yang H, Qiao P Z, Kang J N, Shi Z Y, Zhang A, Wang H Y, Liang J Z, Liu J W, Guan Z, Liao L W, Neacşu V A, Ma C, Chen Y, Zhu Y, Lee C S, Ma L, Du Y H, Gu L, Li J F, Tian Z Q, Ding F, Zhang H 2024 *Nat. Mater.* **23** 1355

[50] Xu X L, Pan Y, Liu S, Han B, Gu P F, Li S H, Xu W J, Peng Y X, Han Z, Chen J, Gao P, Ye Y 2021 *Science* **372** 195

[51] Zhang C, Liu W, Zhan F Y, Zhang T, Liu L W, Zhang M, Xie S, Li Z W, Sang H, Ge H R, Yan Y G, Wang R, Wang Y L, Zhang Q J, Tang X F 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103384

[52] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Branch B, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1128

[53] Sun L F, Yan X X, Zheng J Y, Yu H D, Lu Z X, Gao S P, Liu L N, Pan X Q, Wang D, Wang Z G, Wang P, Jiao L Y 2018 *Nano Lett.* **18** 3435

[54] Xu X L, Chen S L, Liu S, Cheng X, Xu W J, Li P, Wan Y, Yang S Q, Gong W T, Yuan K, Gao P, Ye Y, Dai L 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2128

[55] Song S, Keum D H, Cho S, Perello D, Kim Y, Lee Y H 2016 *Nano Lett.* **16** 188

[56] Cho S, Kim S, Kim J H, Zhao J, Seok J, Keum D H, Baik J, Choe D H, Chang K J, Suenaga K, Kim S W, Lee Y H, Yang H 2015 *Science* **349** 625

[57] Chen S Y, Naylor C H, Goldstein T, Johnson A T C, Yan J 2017 *ACS Nano* **11** 814

[58] Wang Y, Xiao J, Zhu H Y, Li Y, Alsaid Y, Fong K Y, Zhou Y, Wang S Q, Shi W, Wang Y, Zettl A, Reed E J, Zhang X 2017 *Nature* **550** 487

[59] Lin Y C, Dumcenco D O, Huang Y S, Suenaga K 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 391

[60] Yang S Z, Gong Y J, Manchanda P, Zhang Y Y, Ye G L, Chen S M, Song L, Pantelides S T, Ajayan P M, Chisholm M F, Zhou W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803477

[61] Cai Z Y, Liu B L, Zou X L, Cheng H M 2018 *Chem. Rev.* **118** 6091

[62] Chang C, Kou J Z, Xu X Z 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 208101 (in Chinese) [常超, 寇金宗, 徐小志 2023 物理学报 **72** 208101]

[63] Cui G L, Qi J J, Liang Z H, Zeng F K, Zhang X W, Xu X Z, Liu K H 2024 *Precis. Chem.* **2** 330

[64] He Q Y, Li P J, Wu Z H, Yuan B, Luo Z T, Yang W L, Liu J, Cao G Q, Zhang W F, Shen Y L, Zhang P, Liu S L, Shao G S, Yao Z Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901578

[65] Zheng P M, Wei W Y, Liang Z H, Qin B, Tian J P, Wang J H, Qiao R X, Ren Y L, Chen J T, Huang C, Zhou X, Zhang G Y, Tang Z L, Yu D P, Ding F, Liu K H, Xu X Z 2023 *Nat. Commun.* **14** 592

[66] Zhang J, Wang F, Shenoy V B, Tang M, Lou J 2020 *Mater. Today* **40** 132

[67] Sung J H, Heo H, Si S, Kim Y H, Noh H R, Song K, Kim J, Lee C S, Seo S Y, Kim D H, Kim H K, Yeom H W, Kim T H, Choi S Y, Kim J S, Jo M H 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1064

[68] Cho D, Bastiaans K M, Chatzopoulos D, Gu G D, Allan M P 2019 *Nature* **571** 541

[69] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, Johnston S, Cui Y T, Li W, Yi M, Liu Z K, Hashimoto M, Zhang Y, Lu D H, Devereaux T P, Lee D H, Shen Z X 2014 *Nature* **515** 245

[70] Zhou J D, Zhu C, Zhou Y, Dong J C, Li P L, Zhang Z W, Wang Z, Lin Y C, Shi J, Zhang R W, Zheng Y Z, Yu H M, Tang B J, Liu F C, Wang L, Liu L W, Liu G B, Hu W D, Gao Y F, Yang H T, Gao W B, Lu L, Wang Y L, Suenaga K, Liu G T, Ding F, Yao Y G, Liu Z 2023 *Nat. Mater.* **22** 450

[71] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729

[72] Narangammana L K, Liu X, Nie Y F, Rueckert F J, Budnick J I, Hines W A, Gu G, Wells B O 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 102604

[73] Maheshwari P K, Reddy V R, Gahtori B, Awana V P S 2018 *Mater. Res. Express* **5** 126002

[74] Hu D Y, Ye C, Wang X W, Zhao X X, Kang L X, Liu J W, Duan R H, Cao X, He Y C, Hu J X, Li S Y, Zeng Q S, Deng Y, Yin P F, Ariando A, Huang Y, Zhang H, Wang X R, Liu Z 2021 *Nano Lett.* **21** 5338

[75] Lian C S, Si C, Duan W 2018 *Nano Lett.* **18** 2924

[76] Liu L W, Yang H, Huang Y T, Song X, Zhang Q Z, Huang Z P, Hou Y H, Chen Y Y, Xu Z Q, Zhang T, Wu X, Sun J T, Huang Y, Zheng F W, Li X B, Yao Y G, Gao H J, Wang Y L 2021 *Nat. Commun.* **12** 1978

[77] Zhang Q Z, Hou Y H, Zhang T, Xu Z Q, Huang Z P, Yuan P W, Jia L G, Yang H X, Huang Y, Ji W, Qiao J S, Wu X, Wang Y L 2021 *ACS Nano* **15** 16589

[78] Nakata Y, Sugawara K, Shimizu R, Okada Y, Han P, Hitosugi T, Ueno K, Sato T, Takahashi T 2016 *NPG Asia Mater.* **8** 321

[79] Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, Onishi S, Chen Y, Ruan

W, Ojeda-Aristizabal C, Ryu H, Edmonds M T, Tsai H Z, Riss A, Mo S K, Lee D, Zettl A, Hussain Z, Shen Z X, Crommie M F 2016 *Nat. Phys.* **12** 92
[80] Liu Z Y, Qiao S, Huang B, Tang Q Y, Ling Z H, Zhang W H, Xia H N, Liao X, Shi H, Mao W H, Zhu G L, Lü J T, Fu Y S 2021 *Nano Lett.* **21** 7005
[81] Liu L N, Wu J X, Wu L Y, Ye M, Liu X Z, Wang Q, Hou S Y, Lu P F, Sun L F, Zheng J Y, Xing L, Gu L, Jiang X W, Xie L M, Jiao L Y 2018 *Nat. Mater.* **17** 1108
[82] Calandra M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 245428
[83] Enyashin A N, Seifert G 2012 *Comput. Theor. Chem.* **999** 13
[84] Mu W J, Ke C M, Huangfu C, Dong J H, Zhou Y M, Zheng J Y, Yue S F, Li J, Liu S, Jiao L Y 2025 *Adv. Mater.* **37** 2504941
[85] Huangfu C G, Zhou Y M, Ke C M, Liao J Y, Wang J C, Liu H, Liu D M, Liu S, Xie L M, Jiao L Y 2024 *ACS Nano* **18** 14708
[86] Lai Z C, He Q Y, Tran T H, Repaka D V M, Zhou D D, Sun Y, Xi S B, Li Y X, Chaturvedi A, Tan C L, Chen B, Nam G H, Li B, Ling C Y, Zhai W, Shi Z Y, Hu D Y, Sharma V, Hu Z N, Chen Y, Zhang Z C, Yu Y F, Wang X R, Ramanujan R V, Ma Y M, Hippalgaonkar K, Zhang H 2021 *Nat. Mater.* **20** 1113
[87] Cheng F, Hu Z, Xu H, Shao Y, Su J, Chen Z, Ji W, Loh K P 2019 *ACS Nano* **13** 2316
[88] Liu M Z, Gou J, Liu Z Z, Chen Z X, Ye Y L, Xu J, Xu X Z, Zhong D Y, Eda G, Wee A T S 2024 *Nat. Commun.* **15** 1765
[89] Liu M Z, Huang Y L, Gou J, Liang Q J, Chua R, Arramel, Duan S S, Zhang L, Cai L L, Yu X J, Zhong D Y, Zhang W J, Wee A T S 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 7752

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Modulating phase structures and physical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides*

LI Kuan [1)2)#] CUI Guoliang [1)2)#] LIU Meizhuang [1)2)†] XU Xiaozhi [1)2)‡]

1) (*Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials*, *Guangdong Provincial Center of Excellence for Basic Research on Material Structure and Interaction in Higher Education Institutions*, *School of Physics*, *South China Normal University*, *Guangzhou* 510006, *China*)

2) (*Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory of Quantum Matter*, *Frontier Research Institute for Physics*, *South China Normal University*, *Guangzhou* 510006, *China*)

(Received 25 August 2025; revised manuscript received 21 September 2025)

Abstract

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D-TMDs) with atomic thickness have attracted extensive attention due to their various physical properties, such as quantum spin Hall effect, superconductivity, charge density waves, ferroelectricity, and ferromagnetism. Owing to different interlayer stacking configurations and elemental coordination geometries, 2D-TMDs exhibit diverse crystalline phase structures with different physicochemical properties. Changing the crystalline phase structures of TMDs through phase engineering can be an effective strategy for modulating the electronic structures, quantum states, and functional characteristics. This review focuses on the manufacture of thermodynamically metastable-phase 2D-TMDs, providing a detailed discussion on the mechanisms of phase transition induced by physicochemical approaches and the latest advances in direct phase-selective synthesis of specific crystalline phase structures. The influences of phase engineering on electronic structures, superconductivity, magnetism, ferroelectricity, and other physical properties are systematically elucidated. The research advances in structure and property

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12322406, 12404206), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2022A1515111001, 2024A1515012716), and the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 2024A04J0002).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: mzliu@m.scnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xiaozhixu@scnu.edu.cn

modulation of 2D-TMDs via phase engineering are summarized.

At present, a variety of approaches including alkali metal intercalation, doping, defects, strain, electric field, and external stimuli (plasma, electron beam and laser irradiation) have been developed for controlled phase transition in 2D-TMDs. These physical and chemical approaches can induce local transitions of phase structure, which have the advantage of studying the process and mechanism of phase transition. However, there are still some problems such as the introduction of impurities and defects, insufficient phase stability, and challenges in large-scale fabrication. In contrast, the phase-selective synthesis of 2D-TMDs through methods such as temperature control, precursor design, interface engineering, seed crystal induction, and templated heteroepitaxial growth is more conducive to the characterization of intrinsic physical properties, large-scale fabrication, and electronic device applications. Despite the significant progress made in phase-selective synthesis, there are still several important challenges and development opportunities in this field. The general strategies and mechanisms of phase-selective synthesis still need to be further expanded and explored. In the future, it is expected that through theoretical simulations, machine learning-driven predictions and the integration of advanced *in-situ* characterization techniques, a universal and efficient phase engineering strategy will be developed, which can be extended to more 2D-TMD material systems.

Keywords: two-dimensional transition metal dichalcogenides, phase engineering, phase-selective synthesis, physical property modulation

PACS: 64.70.Nd, 68.65.–k, 81.10.–h **DOI:** 10.7498/aps.74.20251141

CSTR: 32037.14.aps.74.20251141

专题: 二维材料与未来信息器件

二维非层状磁性材料的研究进展*

王涛[1)2)#] 史佳欣[1)2)#] 薛武红[1)2)†] 许小红[1)2)‡]

1) (山西师范大学材料科学与工程学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 太原 030031)

2) (山西师范大学材料科学研究院, 先进磁性材料与器件山西省重点实验室, 太原 030031)

(2025 年 8 月 30 日收到; 2025 年 10 月 2 日收到修改稿)

二维磁性材料是指厚度极薄且能够维持长程磁有序的纳米材料. 这类材料展现出明显的磁各向异性, 并由于量子限制效应与高比表面积特性, 导致电子能带结构与表面状态发生显著变化, 因此具有丰富而可调控的磁性, 并在自旋电子学领域展现出巨大的应用潜力. 二维磁性材料包含层间通过弱范德瓦耳斯力堆叠而成的层状材料和三维方向均通过化学键结合的非层状材料. 当前大多数研究都集中在二维层状材料, 而这些材料的居里温度普遍远低于室温, 且空气稳定性差. 相比之下, 非层状结构增强了材料的结构稳定性, 同时表面丰富的悬挂键增加了修饰其物理性质的维度. 这类材料正日益受到学术界的广泛关注, 并且它们的合成与应用已取得了重大进展. 本综述首先梳理了各种二维非层状磁性材料的制备方法, 并系统介绍了近 5 年来在各类材料中获得的二维非层状本征磁性材料以及它们在超薄极限下涌现出的一系列新奇物理现象, 同时也讨论了理论计算在揭示这些新奇现象时的关键作用以及修饰磁性的一些重要手段. 最后展望了二维非层状磁性材料在自旋电子器件中的应用潜力与发展方向.

关键词: 二维磁性材料, 非层状材料, 自旋电子学

PACS: 75.50.–y, 75.70.–i, 81.07.–b, 85.75.–d **DOI:** 10.7498/aps.74.20251177

CSTR: 32037.14.aps.74.20251177

1 引 言

二维磁性材料以其独特的原子级厚度和二维平面内的长程磁有序特性, 正逐渐成为信息存储、量子计算及自旋电子学等领域的关键材料, 对推动未来信息技术的发展具有重要意义. 这类材料不仅具有传统二维材料堆叠灵活、尺寸和量子限制效应显著、比表面积极高、与硅基工艺兼容的特性, 更因其独特的磁学性质在极薄厚度下仍能保持稳定的磁有序状态, 并且有望展现出区别于块体材料的奇异磁性而备受关注. 它们为探索二维极限下的非凡磁性提供了理想的研究平台, 并且为新型自旋电子器件的微型化和高集成化提供了可行性. 1966 年, Mermin 和 Wagner[1] 提出, 二维各向同性材料中热涨落会强烈抑制长程磁有序的自发形成. 在很长一段时间内, 这一理论被广泛误解为二维材料中不存在本征磁有序, 其表现出的磁性往往是由缺陷或者应变等外部因素引起. 直到 2017 年, Gong 等[2] 首次通过实验发现在双层及更厚的 $Cr_2Ge_2Te_6$ 中存在本征的长程铁磁序, 揭示了磁各向异性可抵消热涨落的影响. 尽管他们并未在单层中观测铁磁有序, 但该研究依然为在单层晶体中发现本征磁性树立了信心. 两个月后, Sun 等[3] 通过磁光克

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1410200)、国家自然科学基金 (批准号: U24A6002, 12174237, 52371245, 12241403)、山西省自然科学基金 (批准号: 202303021224009) 和山西省高等学校青年学术带头人项目基金 (批准号: 2024Q015) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xuewuhong@sxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

尔显微镜 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 观测到在 CrI_3 中层依赖的铁磁性行为, 并确认了单层 CrI_3 中稳定的磁性得益于其显著的磁各向异性. 单层 CrI_3 表现为伊辛铁磁体, 居里温度为 45 K. 至此, Mermin-Wagner 定理的限制被彻底解除. 实际材料中的自旋远非各向同性, 偶极相互作用或自旋-轨道耦合会产生磁各向异性. 因此, 科学家们开始聚焦层间通过弱范德瓦耳斯力连接的各种层状晶体材料, 以研究它们在单层或少层极限下的本征磁性. 在呈指数级增长的研究投入下, Fe_3GeTe_2[4], Fe_5GeTe_2[5], $CrTe_2$[6], VSe_2[7], $CrCl_3$[8], Fe_3GaTe_2[9], $MnSe_2$[10] 等材料陆续被证实在原子级厚度下具有稳健的铁磁性. 然而, 这些层状晶体材料局限性显著. 因维度降低使热涨落对磁有序破坏加剧、层间磁交换作用骤减, 其居里温度普遍远低于室温, 极大限制了室温环境下的使用, 还导致数据存储的稳定性与可靠性大幅降低. 此外, 多数层状材料在环境或后处理条件下不稳定, 需在无氧/水或高真空环境使用. 这在实际生产应用中, 需投入大量成本构建特殊环境, 增加了技术难度与成本, 严重阻碍了二维磁性材料的研究及应用.

自然界中种类和数量更丰富的是非层状晶体 (三维空间中原子间通过强化学键连接)[11,12]. 这类材料也具有在二维极限下实现长程磁有序所必需的强自旋-轨道耦合和磁晶各向异性, 所以研究人员开始探索将非层状晶体合成为二维结构, 以验证其磁性稳定性及可能引发的新物理现象. 可以预期非层状材料二维化后将展现出以下显著优势: 1) 由于非层状晶体中的原子间通过各向同性的化学键结合, 原子间距更小, 电子轨道重叠多, 因此这些材料具有比层间通过弱范德瓦耳斯力结合的层状晶体更强的磁交换作用, 进而有潜力获得相对较高的居里温度; 2) 非层状材料的强化学键和致密结构使其对温度、湿度等环境因素不敏感, 这有助于提升其空气稳定性; 3) 非层状材料表面因晶格终止而具有大量不饱和悬挂键, 这些键具有高反应活性, 为磁性调控引入了丰富的化学修饰或缺陷工程的活性中心. 然而, 三维方向的强化学键合也限制了非层状晶体的层层剥离和二维各向异性生长, 这使得利用这类材料的原子级薄片实现本征长程磁有序的实验进展十分缓慢. 2018 年, Balan 等 [13] 首次通过超声剥离法从天然赤铁矿中分离出二维单层及少层 α-Fe_2O_3 薄片, 命名为“赤铁矿烯”. 磁性测量表明, 赤铁矿烯表现出室温铁磁性, 而其母体赤铁矿则表现为反铁磁性. 二维形态下的表面自旋贡献了这种前所未有的室温磁性. 这份研究报告的一个重要意义是其证明了即使在主要以共价/离子键结合的自然矿物矿石中, 也存在优良的解理面, 沿着这些解理面进行解理或择优生长在能量上是可行的. 随着实验技术的不断进步, 越来越多的二维非层状晶体陆续被研究人员成功制备. 图 1 总结了当前实验报道的二维非层状磁性材料的主要类别, 包括金属氧化物、金属硫族化合物、单元素金属以及其他材料 (如 III-V 族化合物) 等. 这些二维非层状磁性材料不仅极大拓展了二维磁性材料的种类与数目, 更为探索超薄维度下的独特磁性和新型信息存储设备提供了新的研究平台. 在这一研究进程中, 理论计算扮演了不可或缺的角色, 其在预测新材料、揭示微观机理以及验证实验现象等方面提供了可靠的理论解释. 本文首先介绍了二维非层状磁性材料的制备方法. 其次, 综述了这些材料所展现出的新奇磁学性质, 并简要介绍了理论计算在二维非层状磁性材料中的应用. 然后讨论了修饰磁性的一些重要手段, 并且总结了非层状二维磁性材料相较于二维层状磁性材料的显著优势. 最后, 展望了未来二维非层状磁性材料在自旋电子器件方面的应用前景.

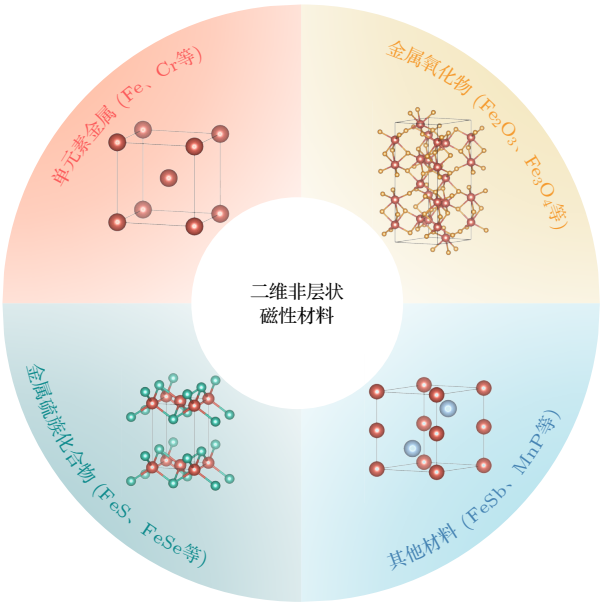


图 1 二维非层状磁性材料的分类[11]

Fig. 1. Classification of two-dimensional non-layered magnetic materials[11].

2 制备方法

二维非层状磁性材料因其独特的物理性质, 在自旋电子学领域展现出巨大的应用潜力. 然而, 要实现这些材料的广泛研究与应用, 首先需要解决的是其高效、可控的制备方法. 然而, 二维非层状磁性材料的制备难度显著高于层状材料: 1) 各向同性的化学键阻碍了在厚度方向上的层层剥离或各向异性生长; 2) 当薄片厚度达到原子级薄时, 不饱和的悬挂键会引入额外的表面能, 使系统倾向于恢复三维结构以降低能量; 3) 由于非层状材料相态的多样性以及原子价态的多变性, 合成具有可控结构相和组成的二维非层状晶体也是一个重大挑战. 探索先进的合成方法以获得具有理想形貌和性能的新型二维非层状磁性材料显得尤为关键. 本部分将重点介绍二维非层状磁性材料的几种重要合成策略以及一些新兴的改良方法, 并讨论相应的合成机理、优势及局限性.

2.1 自上而下的合成方法

自上而下的制备方法, 即通过物理或化学手段将块体材料逐步减薄至二维形态, 是制备二维非层状材料的重要途径之一. 其主要包括: 软化学刻蚀法、超声辅助剥离法、电化学剥离法. 软化学刻蚀法是一种通过化学溶液对块体材料进行选择性蚀刻, 逐步去除表面层或特定成分, 从而获得二维纳米结构的方法. 其核心在于利用化学试剂与材料表面的相互作用, 实现原子级精度的减薄和形貌控制. 例如, Hu 等[14] 使用强还原剂 $NaBH_4$ 溶液溶解 α-$MnSe_2$/Se 表面硒原子. 表面 Se 的缺失导致 $MnSe_2$ 层间作用力减弱, 进而形成矩形纳米片, 如图 2(a) 所示. 该方法强调通过非破坏性、低能量的化学手段实现材料的高精度加工. 然而, 此类方法仅适用于对蚀刻剂敏感的材料体系, 通用性有限. 超声辅助剥离法是一种利用超声波能量来辅助解离材料的方法. 超声波在液体中传播时, 会产生高频的振动, 进而产生局部的高温高压环境, 以及强烈的冲击波和微射流. 这种强大的物理外力, 能够克服非层状材料内部各向同性的强化学键, 从而将块体材料“撕开”成薄层. 如图 2(b) 所示, Hu 等[15] 通过超声处理成功实现了对非层状 TiC 块体的剥离. 在超声作用下, TiC 晶体倾向于沿着结合能最弱的晶面 (如{110}面) 发生裂解, 形成二维纳米片. 要实现最佳的剥离效果需要精准调控超声波处理器的参数, 但是高质量的超声波设备可能成本较高, 这限制了其在大规模生产中的应用. 电化学剥离法也是一种用于从块体非层状材料中剥离出二维薄片的有效方法. 在电化学剥离过程中, 通过施加一定的电压或电流, 电解液中的离子在材料表面发生氧化还原反应. 这些反应导致材料层间的化学键断裂, 从而实现层间的剥离. 如图 2(c) 所示, Peng 等[16] 通过利用电化学还原反应将 $CuCrSe_2$ 中 Cu^+离子从晶体中部分溶出, 最终导致晶体被逐渐剥离成二维纳米片. 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像确认了剥离后最薄 $CuCrSe_2$ 纳米片的厚度约为 1.49 nm (图 2(d)). 然而, 对于某些化学性质稳定或层间作用力较强的材料, 剥离效果可能不佳. 电解液中的离子也有可能残留在剥离后的二维材料表面, 导致表面污染并影响材料的性能和应用效果.

2.2 自下而上的合成方法

自上而下的剥离方法需要大量能量来打破化学键, 且往往难以保持良好形态和化学计量均匀性, 相比之下, 自下而上的合成方法则能够在原子级尺度上精确控制材料的生长, 为制备高质量二维非层状磁性材料提供了新的思路. 典型的自下而上合成方法包括: 分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)、直接化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)、空间限域 CVD 法、盐辅助 CVD 法. MBE 是一种先进的薄膜生长技术, 其通过在超高真空环境下将构成薄膜的各种元素的原子或分子束直接喷射到加热的基底表面上, 实现单层或多层薄膜的精确生长, 如图 3(a) 所示. 例如, Zhang 等[17] 在超高真空环境下, 通过调节 Sb/Fe 的合适束流比在 $SrTiO_3$ 衬底上外延生长了双层 FeSb 薄膜. 薄膜以层状模式生长, 单层薄膜 (0.6 BL) 在衬底上的覆盖率约为 60%(图 3(b)), 最终形成的双层 (2BL)FeSb 薄膜覆盖率达到 100%(图 3(c)). 但是由于高昂的设备成本和苛刻的制备条件, 该技术在自旋电子器件应用中的可扩展性和工业经济性上受到限制. CVD 技术是一种利用气态反应物在固态基底表面进行化学反应并沉积形成固态薄膜或涂层的方法. 在直接 CVD 过程中, 源材料在没有特定助剂的情况下直接反应. 因此通常需要选择

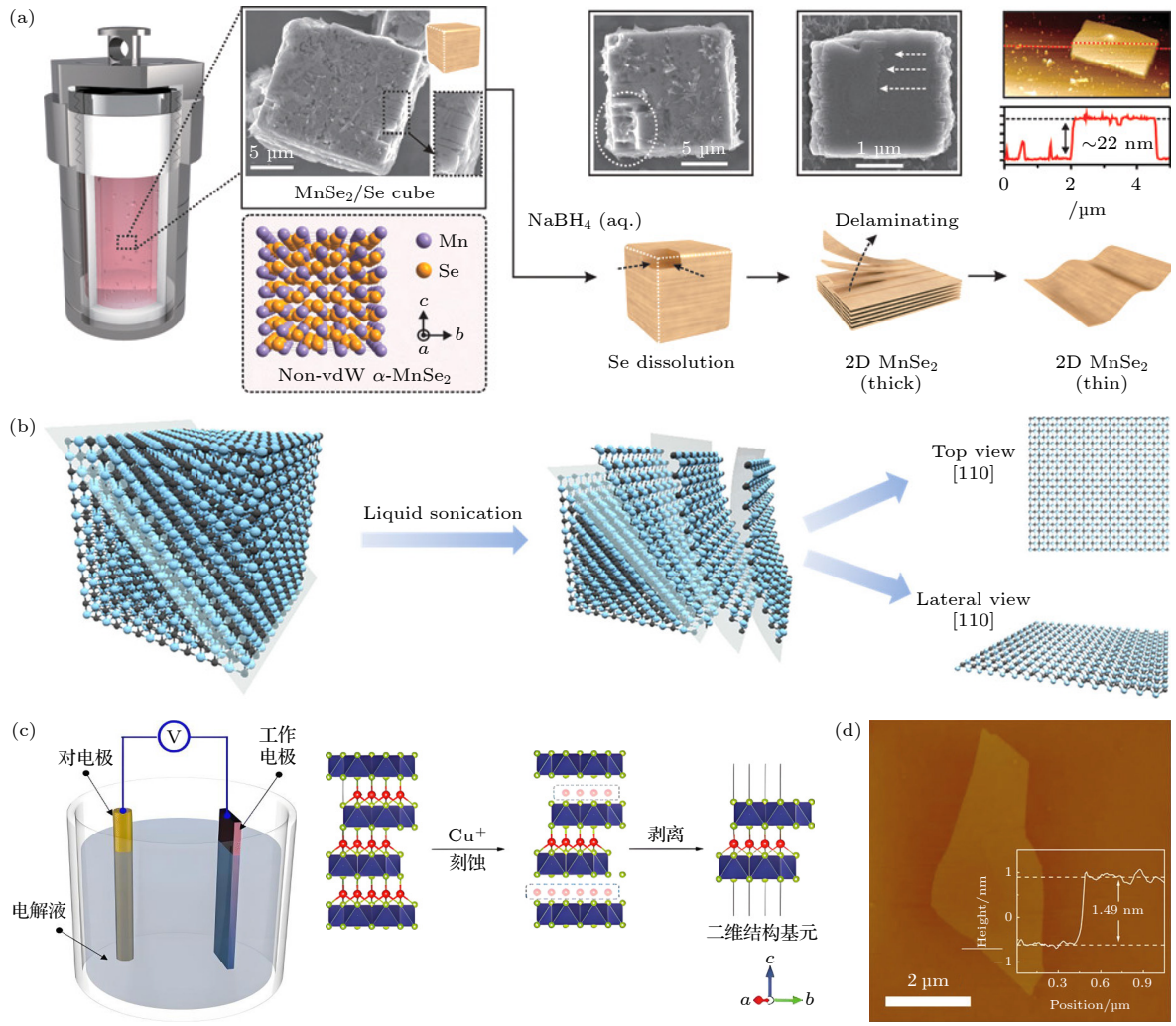


图 2 自上而下的制备方法 (a) 软化学刻蚀法制备二维 $MnSe_2$ 示意图[14]; (b) 超声辅助剥离法制备二维 TiC 示意图[15]; (c) 电化学剥离法制备二维 $CuCrSe_2$ 示意图[16]; (d) 二维 $CuCrSe_2$ 的 AFM 图像[16]

Fig. 2. Top-down preparation methods: (a) Schematic illustration of two-dimensional $MnSe_2$ prepared by soft chemical etching[14]; (b) schematic illustration of two-dimensional TiC prepared by ultrasound-assisted exfoliation[15]; (c) schematic illustration of two-dimensional $CuCrSe_2$ prepared by electrochemical exfoliation[16]; (d) AFM image of two-dimensional $CuCrSe_2$[16].

熔点低、挥发性中等的金属氯化物作为前驱体来调节反应速率. 典型的直接 CVD 过程如图 3(d) 所示, 炉膛内的高温促使 $CrCl_2$ 分解并被 H_2 还原为气态金属 Cr, 同时 Se 蒸气被 Ar 和 H_2 的混合载气输运至沉积区, 气态 Cr 与 Se 在基底表面吸附、扩散, 反应形成 Cr_2Se_3 晶核, 晶核通过持续吸附 Cr/Se 原子横向生长, 最终形成连续纳米片, 其横向尺寸达微米级 (图 3(e))[18]. 但是, 直接 CVD 法开放的反应腔导致沉积区前驱体浓度不均, 且前驱体输送速率易受载气流扰动影响, 引发厚度不均、形貌不可控以及晶体质量下降. 在直接 CVD 法的基础上, 研究人员开发了空间限域 CVD 法. 如图 3(f) 所示, 在这种方法中, 两个衬底面对面地放在一起, 形成一个封闭的空间, 供前驱体蒸气的转移和沉积. 这种方法可以通过构建一个前驱体浓度降低的局部环境, 使限域空间内反应物浓度和表面扩散速率高度可控. 例如, 在二维非层状 Fe_2O_3 合成中, 通过构建狭窄的沉积空间, 形成了低反应物浓度且相对稳定的生长环境, 从而抑制了厚度方向上的生长速率并最终形成了形态良好的二维纳米片 (图 3(g))[19]. 盐辅助 CVD 法也是生长高质量二维非层状材料的理想方法之一. 其通过引入金属盐 (如 NaCl) 作为生长调节剂, 降低具有高熔点和低蒸气压的金属前驱体的熔点, 调控前驱体的扩散与结晶过程, 从而实现目标材料在低温、低压条件下的生长. 此外, 金属盐可以通过在二维晶核表面上的吸附, 能够有效抑制其沿三维方向的各向同性生长, 并且碱金属离子作为一种有效的催化剂, 可以降低生长能垒来

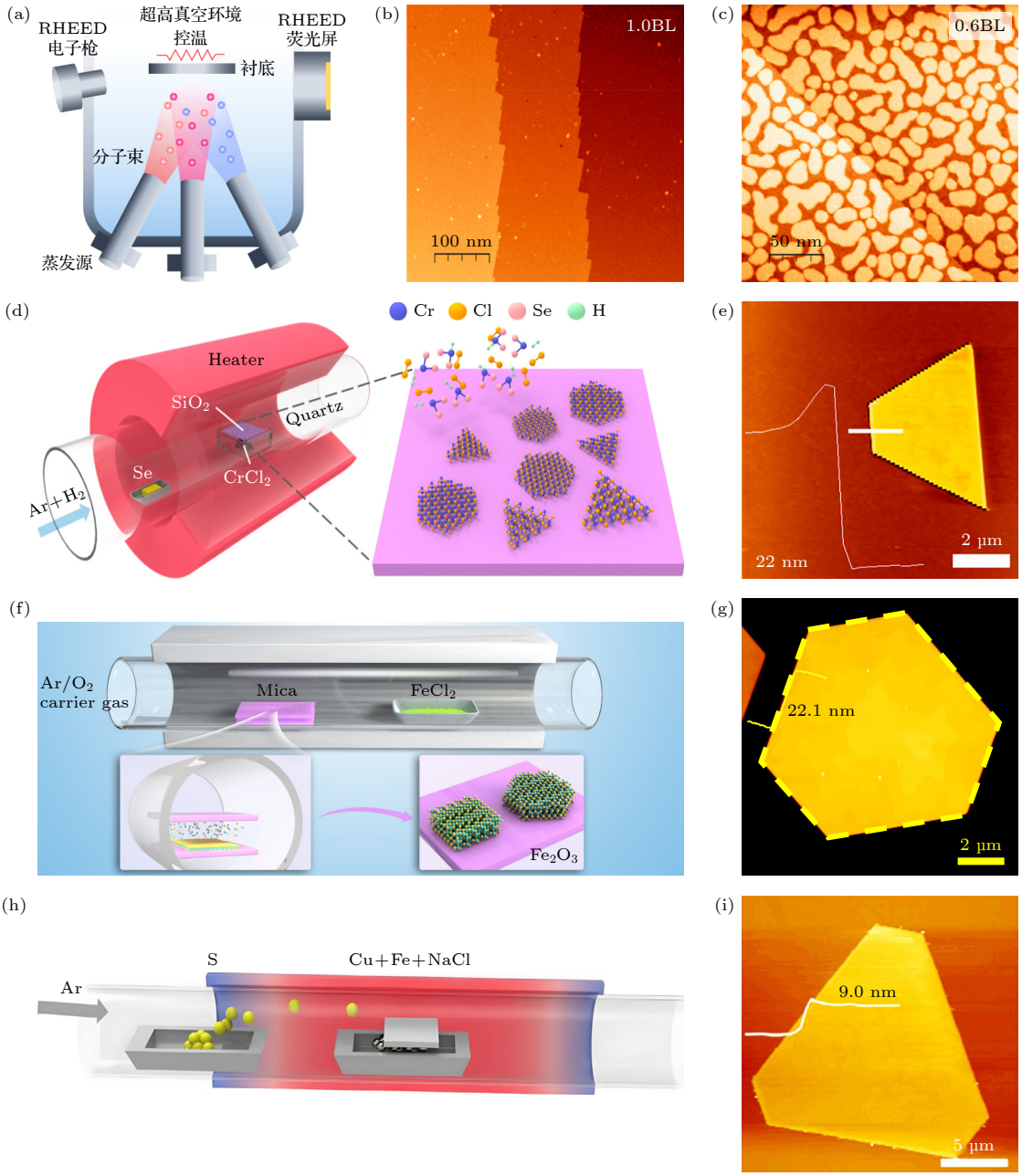


图 3 自下而上的制备方法 (a) 分子束外延法生长二维薄膜示意图[17]; (b), (c) 双层和单层二维 FeSb 薄膜的扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 形貌图[17]; (d) 直接 CVD 法合成二维 Cr_2Se_3 示意图[18]; (e) 二维 Cr_2Se_3 的 AFM 图像[18]; (f) 空间限域 CVD 法合成二维 ε-Fe_2O_3 示意图[19]; (g) 二维 ε-Fe_2O_3 的 AFM 图像[19]; (h) 盐辅助 CVD 法合成二维 $CuFeS_2$ 示意图[20]; (i) 二维 $CuFeS_2$ 的 AFM 图像[20]

Fig. 3. Bottom-up preparation methods: (a) Schematic illustration of two-dimensional thin film grown by molecular beam epitaxy[17]; (b), (c) scanning tunneling microscope (STM) topography images of bilayer and monolayer two-dimensional FeSb thin films[17]; (d) schematic illustration of two-dimensional Cr_2Se_3 synthesized by direct CVD[18]; (e) AFM image of two-dimensional Cr_2Se_3 [18]; (f) schematic illustration of two-dimensional ε-Fe_2O_3 synthesized by space-confined CVD[19]; (g) AFM image of two-dimensional ε-Fe_2O_3[19]; (h) schematic illustration of two-dimensional $CuFeS_2$ synthesized by salt-assisted CVD[20]; (i) AFM image of two-dimensional $CuFeS_2$[20].

提高总体反应速度. Wang 等[20] 用 NaCl 盐辅助 CVD 法生长非层状 $CuFeS_2$ 单晶纳米片, 如图 3(h), (i) 所示. 此外, 有研究也探索了一些改良的 CVD 法. 例如, Song 等[21] 提出了一种新型的界面调制 CVD 法, 通过调控衬底与外延层之间的界面相互作用, 可以促进生长材料的定向成核与有序生长. 他们利用该方法生长了非层状结构的 1 英寸单层 Cr_2S_3 单晶. Luo 等[22] 报道了一种衬底预处理的

CVD 法, 其核心在于利用预处理步骤改善衬底表面的活性, 从而实现材料的可控合成. 通过 KOH 溶液处理 SiO_2/Si 衬底后, 外延材料的横向迁移能垒被显著降低, 垂直生长得到抑制. 除此之外, 研究人员也开发了一些其他自下而上的合成策略, 例如阳离子交换介导的二维模板法[23–25]、胶体模板法[26,27]和水热合成法[28,29]等. 这类方法具有高度的可控性和灵活性, 能够精确调控反应条件来制备具有特定形貌、尺寸和性质的产物, 但也面临着产物形貌与尺寸不均一, 后续纯化步骤繁琐等问题. 总体而言, 上述生长策略加深了人们对二维非层状材料生长机制的理解, 同时也推动了对二维非层状磁性材料的物性探索与应用.

3 本征磁性

得益于制备方法的进步, 二维非层状磁性材料的种类和质量得到了显著提升, 这为深入研究其本征磁性提供了坚实的物质基础. 二维非层状磁性材料的本征磁性呈现出独特而丰富的特征与物理效应, 主要体现在量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构、二维结构诱导的平面拓扑自旋织构以及独特而丰富的磁性调控手段这 3 个方面. 接下来, 本节将主要围绕这 3 个方面, 系统介绍近年来在各类二维非层状磁性材料中发现的本征磁性.

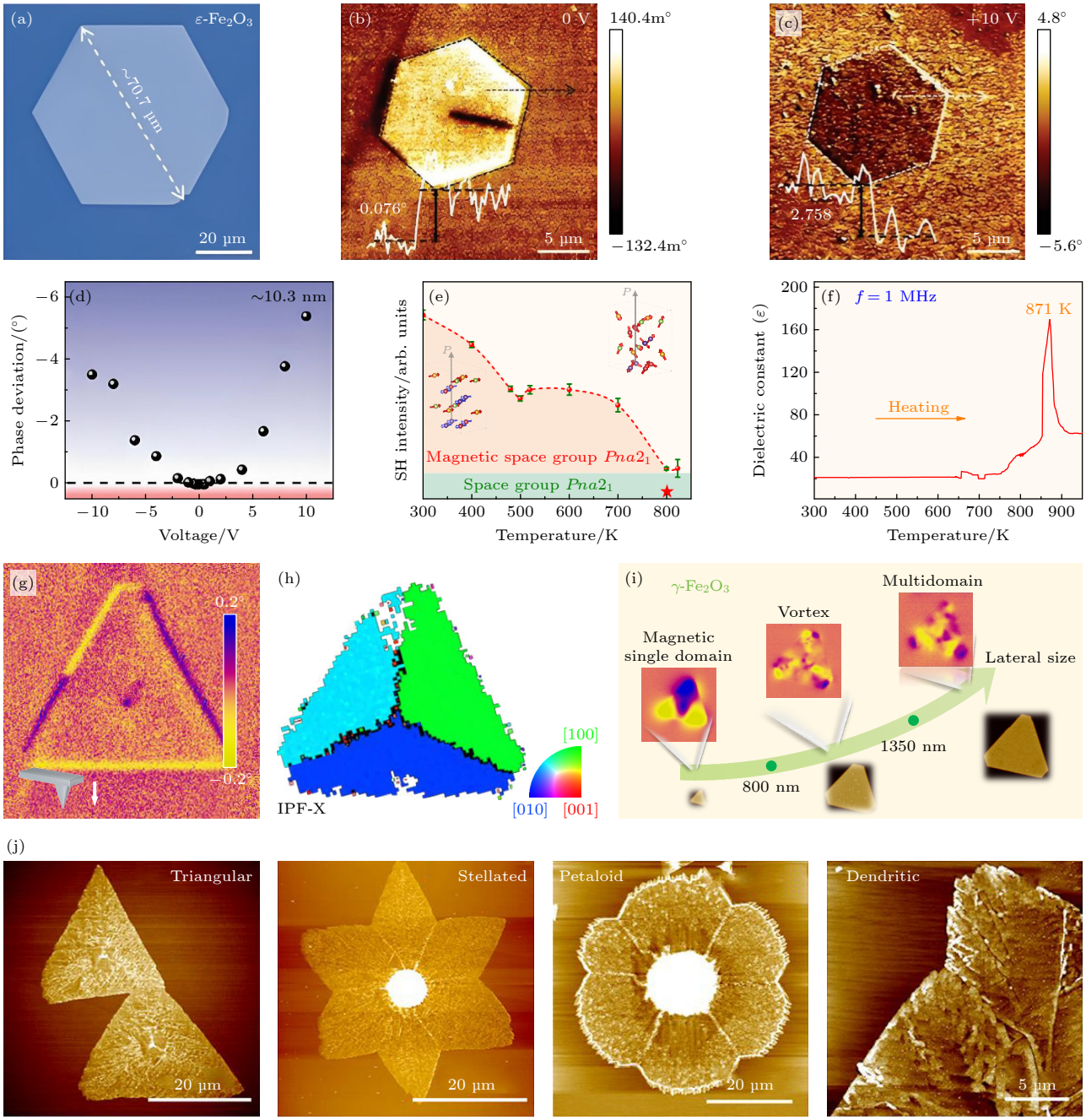
3.1 金属氧化物

磁性金属氧化物在二维非层状磁性材料中占据了重要的部分, 其通常具有紧密排列的结构, 其中金属阳离子嵌入氧阴离子的晶格中, 具有稳定的 $2p^6$ 构型. 当前已被成功制备的典型二维晶体包括 Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $SrRu_2O_6$ 等.

Fe_2O_3 是自然界中最常见的非层状铁化合物, 其有 3 种主要物相: (ε-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 和 α-Fe_2O_3). ε 晶型具有亚铁磁性, 而 γ 和 α 晶型则分别表现出亚铁磁性和反铁磁性. 丰富的晶型与磁性使得 Fe_2O_3 成为氧化铁中最有趣且最具应用潜力的物相之一. 继 2018 年 Balan 等[13]通过超声剥离法成功制备出单层 α-Fe_2O_3 的报道之后, 许多研究小组也相继通过 CVD 法制备出了其他物相的二维 Fe_2O_3. 2022 年, Wang 等[30]通过空间限域 CVD 法成功制备出大尺寸 (~70 μm)、原子级薄的 ε-Fe_2O_3 纳米片, 如图 4(a) 所示. 并且他们利用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)、磁力显微镜 (magnetic force microscope, MFM) 和 MOKE 等技术发现了材料中明显的亚铁磁性、铁电性以及由电场控制磁性的强磁电耦合效应. 他们首先通过 MFM 测量了在 0 V 电压下, ε-Fe_2O_3 与 SiO_2/Si 衬底的相位差为 0.076° (图 4(b)). 然而, 当电压到+10 V 时, 相位差也相应从 0.076°变化到–2.758° (图 4(c)), 这表明二维 ε-Fe_2O_3 中存在强烈的磁电耦合. 相应的磁相位差随电压的依赖关系也进一步证明了电场对磁性的强控制能力, 如图 4(d) 所示. 2024 年, 我们探索了二维 ε-Fe_2O_3 的居里温度[19]. 通过变温二次谐波 (second Harmonic generation, SHG) 测试, 二维 ε-Fe_2O_3 的亚铁磁居里温度被确认大约在 800 K (图 4(e)). 高温介电常数测试表明其铁电居里温度高达 871 K (图 4(f)). 超高的磁性和铁电性居里温度体现了磁性金属氧化物在实现高居里温度方面的巨大潜力. 此外, 我们在截角三角形二维 ε-Fe_2O_3 中发现了一种新奇的磁畴构型——磁反涡旋[31], 其在 MFM 相位图像中体现为纳米片边缘交替变化的明暗对比与中心区域一个直径为几十纳米的圆点 (图 4(g)). 磁反涡旋核在信息存储领域有着重要的应用潜力. 例如核的磁化方向向上或向下可以被编码为二进制信息 0 和 1. 磁反涡旋的形成得益于 CVD 生长过程中的多重形核以及多晶拼接现象. 通过精确控制生长条件, 3 个不同面内取向的晶粒以几乎相同的生长速率外延并最终合并为一个包含 3 条彼此成 120°角晶界的截角三角形多晶, 如图 4(h) 所示. 特殊的几何形状与强磁晶各向异性协同产生了一个稳定的磁反涡旋基态. γ-Fe_2O_3 是自然界中第二常见的 Fe_2O_3 晶型, 具有包含两种磁亚晶格的尖晶石型立方晶体结构, 也是一种典型的亚铁磁材料[32]. 不幸的是, γ-Fe_2O_3 在热力学上不稳定, 其纳米颗粒尺寸达到一定值后, 会触发相变并转化为 α-Fe_2O_3. 通过空间限域的 CVD 法实现了微米级 γ-Fe_2O_3 单晶纳米片的纯相制备, 并且通过精确地控制生长时间可以有效控制 γ-Fe_2O_3 纳米片的尺寸[33]. 有趣的是, 我们发现 γ-Fe_2O_3 纳米片的磁畴结构由其横向尺寸决定. 如图 4(i) 所示, 随着尺寸的增大, 磁畴结构发生从单畴到涡旋态再到多畴的顺序转变. 这为开发具有特定磁畴结构的材料提供了重要的参考. Fe_2O_3 中观测到的磁涡旋与磁反涡旋织构均属于二维结构诱导的平面拓扑自旋织构, 这在其

块体对应物中无法稳定存在. Jia 等[34] 采用 Co 助熔的 CVD 法, 在 α-Al_2O_3 (蓝宝石) 衬底上合成超薄 γ-Fe_2O_3 纳米片, 并通过调节生长温度成功实现了不同形貌 (包括三角形、星形、花瓣形和树状) 的可控转化. 研究发现, 所有形貌的纳米片均表现出室温亚铁磁性, 而花瓣形和树状纳米片的矫顽力高于三角形和星形纳米片 (图 4(j)), 体现了形貌调控对磁性调节的潜力.

Fe_3O_4 在矿物学中又被称为磁铁矿, 是自然界中重要的磁性矿物之一, 具有立方反尖晶石结构并表现出宏观亚铁磁性. 2023 年, Wang 等[35] 设计了一种岛间距介导的合成策略, 在云母上合成了厘米级原子级薄的 Fe_3O_4 薄膜. 单向排列的三角形 Fe_3O_4 纳米片可以形成连续的单晶薄膜并避免晶界的产生, 如图 5(a) 所示. 对晶畴取向的统计分析进一步证实了 Fe_3O_4 纳米片的单取向生长 (图 5(b)). Fe_3O_4/云母间的相互作用可以诱导两个择优的反对称取向 (图 5(c)), 而当二维 Fe_3O_4 岛间的距离减小到一定程度时, 岛间相互作用会打破反对称取向的能量简并 (图 5(d)), 并导致单向排列. 2024 年, Jia 等[36] 采用直接 CVD 法合成了单胞厚的二维 Fe_3O_4 纳米片. 透射电子显微镜 (transmission electron



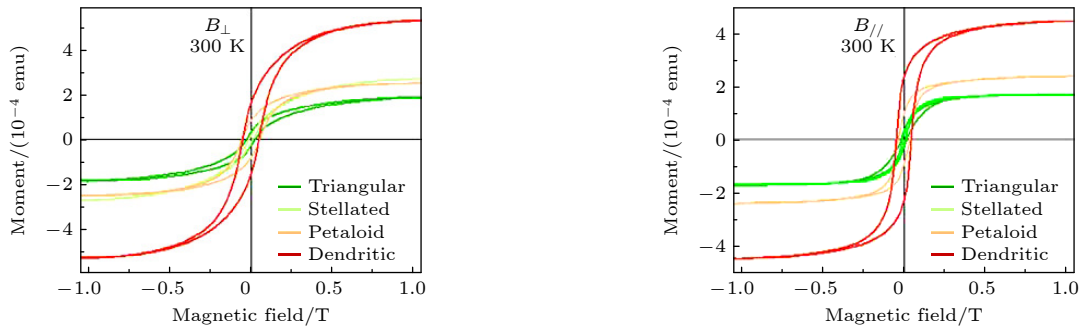


图 4 二维 Fe_2O_3 的研究进展 (a) 二维 ε-Fe_2O_3 的光学显微镜 (optical microscope, OM) 图像[30]; (b), (c) 分别施加 0 V、+10 V 电压后二维 ε-Fe_2O_3 的 MFM 相位图像[30]; (d) 磁相位差随施加原位电压的变化关系[30]; (e), (f) 二维 ε-Fe_2O_3 SHG 信号与介电常数 ε 随温度的变化关系[19]; (g) 磁反涡旋的 MFM 相位图像[31]; (h) 相应样品沿面内 X 方向的逆极图 (inverse pole figure along the in-plane X, IPF-X)[31]; (i) 二维 γ-Fe_2O_3 横向尺寸依赖的磁畴构型[33]; (j) 多样的二维 γ-Fe_2O_3 形貌及相应的磁滞回线[34]

Fig. 4. Research progress of two-dimensional Fe_2O_3: (a) Optical microscope (OM) image of two-dimensional ε-Fe_2O_3[30]; (b), (c) MFM phase images of two-dimensional ε-Fe_2O_3 after applying 0 V and +10 V voltages, respectively[30]; (d) relationship between magnetic phase difference and applied in-situ voltage[30]; (e), (f) temperature dependence of SHG signal and dielectric constant ε of two-dimensional ε-Fe_2O_3[19]; (g) MFM phase image of magnetic antivortex[31]; (h) inverse Pole figure along the in-plane X direction (IPF-X) of the corresponding sample[31]; (i) lateral size-dependent magnetic domain configuration of two-dimensional γ-Fe_2O_3[33]; (j) diverse morphologies of two-dimensional γ-Fe_2O_3 and their corresponding hysteresis loops[34].

microscope, TEM) 表征发现这些超薄的 Fe_3O_4 中出现了反相畴界 (antiphase boundary, APB)(图 5(e)), 可能是因为生长条件的微小变化或基底表面的不平整导致的. 这些 APBs 对磁畴的磁场调控产生显著影响. 图 5(f), (g) 分别展示了合成的 Fe_3O_4 纳米片形貌图像和 MFM 相位图像. 在退火处理并施加垂直于纳米片边缘的磁场时, 纳米片表面出现了明显的条纹状磁畴结构 (图 5(h)). 当磁场方向在退火过程中旋转 90°时 (图 5(i)), 这些条纹状磁畴可以被擦除. 因此改变磁场方向可以实现磁畴的“写入”和“擦除”, 类似于“0”和“1”的切换信号. 此外, 他们发现通过调控微波场的强度和方向, 可以实现器件磁阻的多级变化. 图 5(j) 展示了在不同功率强度的微波场下, 器件的磁阻随磁场的变化情况. 与无微波场时测量的磁阻 (图 5(j) 插图) 相比, 微波场的引入显著改变了磁阻的特性, 显示出多级电阻状态. 图 5(k) 展示了器件在不同磁场方向下的磁阻测量结果. 磁场方向和微波场的频率、功率分别设置为特定值, 结果显示磁阻依赖于磁场的方向, 进一步证实了磁化方向对电阻的影响. 为了揭示多级磁化切换的物理机制, 他们对 MFM 图像中观察到的磁畴结构进行了建模 (图 5(l)), 并给出了模拟的磁滞回线 (图 5(m)). 仿真结果表明材料内部的多自旋纹理和随机分布的 APBs 协同作用导致了磁化的多级切换. 他们还探索了二维 Fe_3O_4 的 Verwey 相变对自旋输运性质的影响[37]. Verwey 相变温度 (Verwey phase transition temperature, T_V) 通过拉曼光谱进行测量, 如图 5(n) 所示. 研究发现 T_V 随纳米片厚度减小而降低. 随着温度接近 T_V, 各向异性磁阻 (anisotropy magnetoresistance, AMR) 比率减小, 而自旋霍尔磁阻 (spin Hall magnetoresistance, SMR) 比率和自旋混合电导 (spin mixing conductance, G_r) 突然增大 (最大 G_r 可达 $\sim 5\times10^{15}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-2}$). 反常霍尔效应 (anomalous Hall effect, AHE) 比率在温度从 300 K 降低到 5 K 时呈现相反的变化趋势, 并在接近 T_V 时趋于零, 如图 5(o)—(q) 所示. 这些发现揭示了温度对二维 Fe_3O_4 自旋输运性质的显著影响, 也展示了二维 Fe_3O_4 在自旋电子器件中的优异性能, 特别是自旋混合电导值达到了较高水平. 除了 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4, 近年来也涌现出了一些其他性质优异的二维非层状磁性金属氧化物. 例如, Cheng 等[38] 成功制备了超薄的 $CoFe_2O_4$ 纳米片, 并发现其具有典型的半导体特性和室温磁性. Homkar 等[39] 采用超声辅助剥离技术制备了超薄的反铁磁 $SrRu_2O_6$ 纳米片.

3.2 金属硫族化合物

金属氧化物展现出丰富的磁学性质和调控手段, 而金属硫族化合物同样以其独特的磁性和可控的生长特性吸引了广泛关注. 接下来将详细探讨二维非层状金属硫族化合物的磁性研究进展.

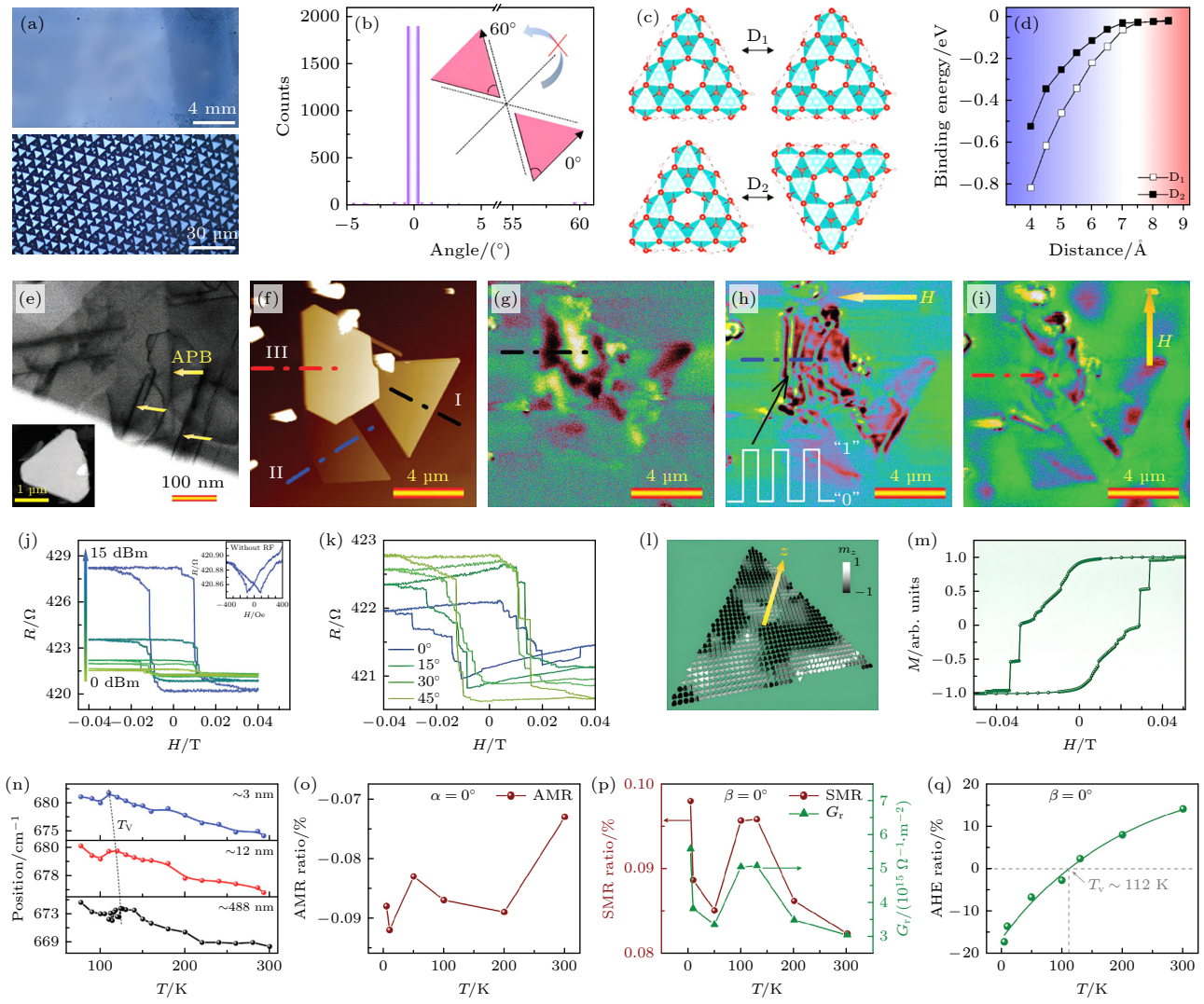


图 5 二维 Fe_3O_4 的研究进展 (a) 由单取向 Fe_3O_4 纳米片形成的连续薄膜的 OM 图像[35]; (b) Fe_3O_4 晶畴取向统计分析[35]; (c) 不同取向晶畴的构型示意图[35]; (d) 结合能与 Fe_3O_4 岛间距离的关系[35]; (e), (f) 二维 Fe_3O_4 的扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 图像与 AFM 图像[36]; (g)—(i) 磁畴的磁场调控过程[36]; (j) 磁阻随磁场强度变化的曲线[36]; (k) 磁阻的磁场方向依赖性曲线[36]; (l), (m) 二维 Fe_3O_4 多自旋纹理及相应的磁滞回线的微磁学仿真[36]; (n) 不同厚度下二维 Fe_3O_4 拉曼峰随温度的变化曲线[37]; (o) AMR 比率的温度依赖性关系[37]; (p) SMR 比率和 G_r 的温度依赖性关系[37]; (q) AHE 比率随温度的变化关系[37]

Fig. 5. Research progress of two-dimensional Fe_3O_4: (a) OM image of continuous thin film formed by unidirectionally oriented Fe_3O_4 nanosheets[35]; (b) statistical analysis of Fe_3O_4 domain orientations[35]; (c) schematic diagrams of domain configurations with different orientations[35]; (d) relationship between binding energy and inter-island distance of Fe_3O_4[35]; (e), (f) scanning transmission electron microscope (STEM) image and AFM image of two-dimensional Fe_3O_4[36]; (g)–(i) magnetic field manipulation process of magnetic domains[36]; (j) curve of magnetoresistance versus magnetic field strength[36]; (k) curve of magnetic field direction dependence of magnetoresistance[36]; (l), (m) micromagnetic simulations of multi-spin textures and corresponding hysteresis loops of two-dimensional Fe_3O_4[36]; (n) curves of Raman peaks of two-dimensional Fe_3O_4 with temperature under different thicknesses[37]; (o) temperature dependence of AMR ratio[37]; (p) temperature dependence of SMR ratio and G_r[37]; (q) temperature dependence of AHE ratio[37].

Cr 基硫族化合物是这一家族中的杰出代表. 2024 年, Jiang 等[40] 使用空间限域的 CVD 法实现了对 Cr_5Te_8 纳米片尺寸和厚度的调控. 制备的单胞厚度单晶纳米片最大横向尺寸为 450 μm, 这在同类研究中处于领先地位 (图 6(a)). 随后我们使用高分辨 MOKE 观察了 Cr_5Te_8 纳米片的磁畴演化过程. 当在一个良好磁饱和的样品上施加磁场时, 磁化方向突然切换, 磁化反转过程难以精确捕捉 (图 6(b)). 为了观察磁畴结构的具体演化过程, 采用交替衰减磁场的方式使样品处于不完全磁饱和状态. 在后续逐渐增大磁场的过程中, 磁畴壁的逐步传播过程被清晰地捕捉到, 如图 6(c) 所示. 这揭

示了磁畴壁形核在磁化反转过程中的主导作用. 2025 年, Jang 等[18] 通过直接 CVD 法合成了超薄的 Cr_2Se_3 纳米片 (图 6(d)). 磁性测量系统 (magnetic property measurement system, MPMS) 表征结果显示这些 Cr_2Se_3 纳米片具有反铁磁性, 奈尔温度 (Néel temperature, T_N) 为 46 K(图 6(e)). 有趣的是, 3 个月后 Sato 等[41] 通过 MBE 技术生长了单层 Cr_2Se_3 薄膜, 并观察到其具有高居里温度 (high-Curie temperature, T_C~225 K) 的铁磁性. 反射高能电子衍射 (reflection high-energy electron diff-

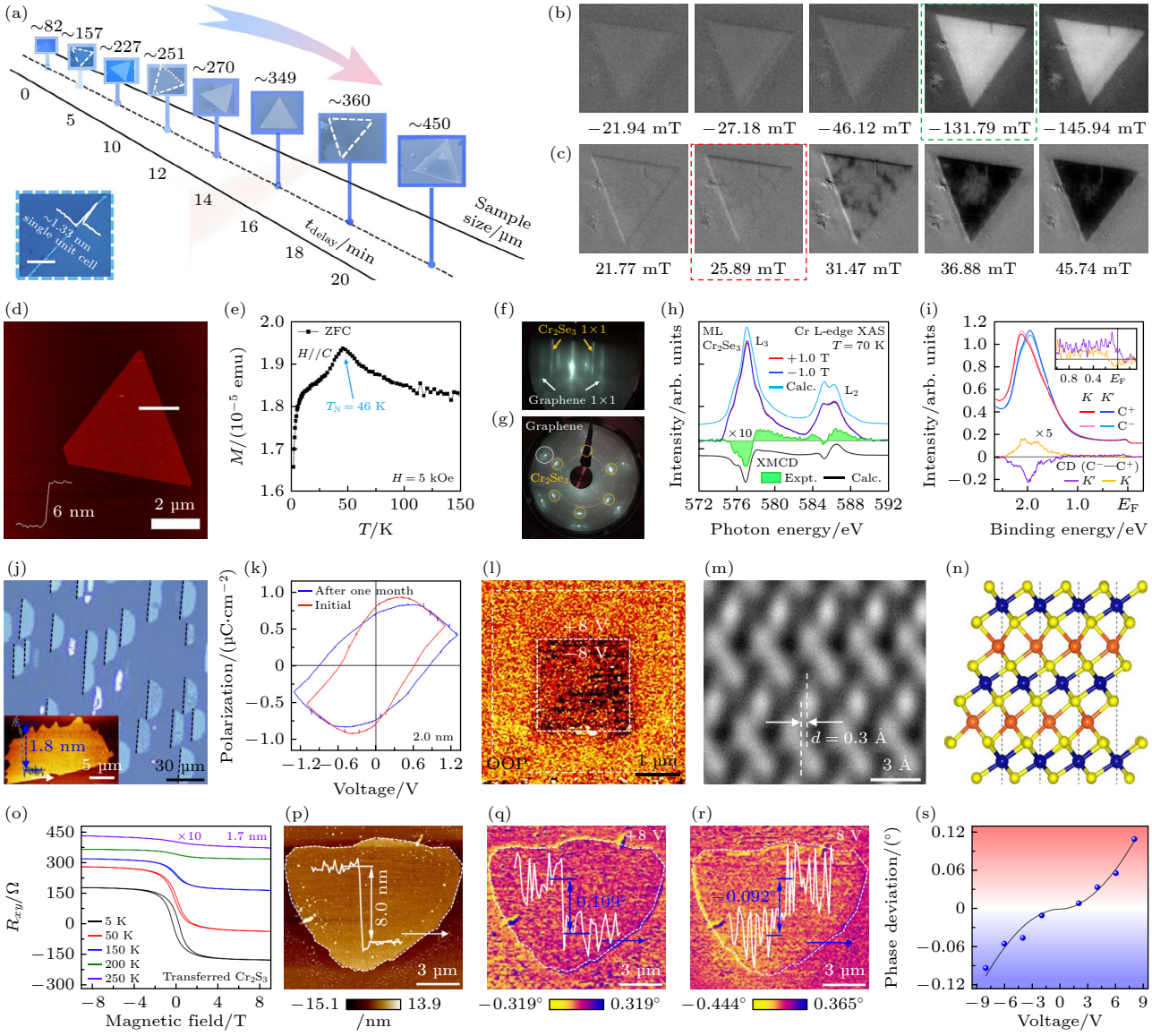


图 6 Cr 基硫族化合物的研究进展 (a) Cr_5Te_8 纳米片尺寸随延迟时间的演变[40]; 对充分磁饱和 (b) 和未完全磁饱和 (c) 的 Cr_5Te_8 施加磁场时的磁畴翻转现象[40]; (d) 直接 CVD 法合成 Cr_2Se_3 纳米片的 AFM 图像[18]; (e) Cr_2Se_3 薄片随温度依赖的磁化曲线[18]; (f), (g) 单层 Cr_2Se_3 的 RHEED 和 LEED 图案[41]; (h) 对 Cr_2Se_3 进行 XAS 及 XMCD 测量的结果[41]; (i) 单层 Cr_2Se_3 的 EDCs[41]; (j)—(m) Cr_2S_3 的 OM 图像、电滞回线、PFM 相位图像和 STEM 图像[21]; (n) 含自插层铬原子层内滑动的 Cr_2S_3 单胞原子结构示意图[21]; (o) Cr_2S_3 单胞的 AHE 随温度的依赖关系[21]; (p)—(r) Cr_2S_3 纳米片的 AFM 图像及施加正负不同电压后的 MFM 图像[21]; (s) Cr_2S_3 纳米片的相位差随电压的依赖关系[21]

Fig. 6. Research progress of Cr-based chalcogenides: (a) Evolution of Cr_5Te_8 nanosheet size with delay time[40]; magnetic domain reversal phenomena of Cr_5Te_8 under applied magnetic field when fully magnetically saturated (b) and incompletely magnetically saturated (c) [40]; (d) AFM image of Cr_2Se_3 nanosheets synthesized by direct CVD[18]; (e) temperature-dependent magnetization curves of Cr_2Se_3 flakes[18]; (f), (g) RHEED and LEED patterns of monolayer Cr_2Se_3[41]; (h) results of XAS and XMCD measurements on Cr_2Se_3[41]; (i) EDCs of monolayer Cr_2Se_3[41]; (j)–(m) OM image, electric hysteresis loop, PFM phase image, and STEM image of Cr_2S_3[21]; (n) schematic diagram of atomic structure of Cr_2S_3 unit cell with in-layer sliding of self-intercalated chromium atomic layers[21]; (o) temperature dependence of AHE of Cr_2S_3 unit cell[21]; (p)–(r) AFM image of Cr_2S_3 nanosheets and MFM images after applying positive and negative voltages[21]; (s) voltage dependence of phase difference of Cr_2S_3 nanosheets[21].

raction, RHEED)(图 6(f)) 和低能电子衍射 (low-energy electron diffraction, LEED)(图 6(g)) 证实了单层薄膜的生长. X 射线吸收光谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 与 X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 测量显示在±1.0 T 磁场下存在明显的磁圆二色性信号, 表明 Cr_2Se_3 铁磁性的存在 (图 6(h)). Cr_2Se_3 在不同厚度下的磁性表现充分体现了量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构. 少层 Cr_2Se_3 表现为反铁磁性, 而单层 Cr_2Se_3 却出现了铁磁性. 反常的铁磁性来源于自旋与谷自由度的耦合. 在六边形布里渊区的 K/K' 点处, t_{2g}-e_g 自旋-谷耦合作用会引发铁磁序. 如图 6(i) 所示, 在单层 Cr_2Se_3 的 K 和 K'点, 使用圆偏振光 (C^+和 C^-) 测量能量分布曲线 (energy distribution curves, EDCs), K 点的 EDCs 在 C^+和 C^-光下峰强度不同, 表明存在圆形二色性 (circular dichroism, CD). CD 的符号反转直接证明了 K/K' 点谷电子的自旋极化方向相反, 即自旋-谷耦合的存在. 近期研究人员在二维 Cr_2S_3 中发现了罕见的室温多铁性. Song 等[21] 在 CVD 过程中引入铬粉以促进蓝宝石衬底表面平行台阶的形成, 诱导了 Cr_2S_3 岛的单取向排列并最终形成 1 英寸单胞厚度的 Cr_2S_3 薄膜 (图 6(j)). 二维 Cr_2S_3 展现出强大的室温铁电性, 剩余极化值高达 0.80 μC/cm^2, 且在一个月内保持稳定 (图 6(k)). 使用±8 V 电压极化后, PFM 测量的相位对比度也证明了二维 Cr_2S_3 可切换的极化特性 (图 6(l)). Cr_2S_3 的铁电性起源于自插层铬原子的层内滑动, 这种滑动打破了空间反演对称性, 导致非中心对称结构的形成, 进而产生自发极化. 如图 6(m) 所示, STEM 证实了自插层的铬原子存在显著的层内位移 (~0.3 Å), 图 6(n) 给出了含自插层铬原子层内滑动的 Cr_2S_3 单胞原子结构. 在 150 K 温度以下, 明显的反常霍尔效应证实了二维 Cr_2S_3(~1.7 nm 厚) 中的自发磁化和长程铁磁序 (图 6(o)). 通过电场辅助的 MFM 测量, 他们在 8 nm 厚的二维 Cr_2S_3(图 6(p)) 中进一步观察到强大的磁电耦合效应. 通过施加正负不同的电压, 采集的 MFM 相位图像中 Cr_2S_3 与非磁性蓝宝石衬底之间的相位差发生显著变化, 如图 6(q), (r) 所示, 这表明 Cr_2S_3 中存在磁电耦合效应. 绘制的电压-相位差曲线清晰地展示了相位差随电压方向和大小的变化趋势, 进一步证实了电场对磁性的调制作用 (图 6(s)).

Fe 基硫族化合物也是该家族中重要的一员. 2023 年, Zhang 等[42] 采用直接 CVD 法制备了非层状 FeS 纳米片. 磁性测量结果显示 FeS 纳米片在室温下表现出明显的铁磁性. 该材料的块体形式在约 590 K 的奈尔温度以下表现为反铁磁性, 而二维 FeS 极薄的结构导致表面和边缘原子占比增大, 引入结构畸变 (如 Fe 空位) 并破坏了原有结构中的反铁磁交换作用, 形成局域磁矩并通过短程交换作用形成铁磁或亚铁磁序. 块体 FeS 的反铁磁性限制了其实际应用. 而二维 FeS 中出现了可通过厚度和缺陷进行调节的室温磁性, 并在自旋电子器件中展现出巨大的应用潜力. Fe_7Se_8 作为一种高奈尔温度 (455 K) 的亚铁磁性材料, 自然也引起了科学家们研究其二维形态下磁性的兴趣. Zhao 等[43] 采用空间限域 CVD 法成功合成了非化学计量比 Fe_7Se_8 纳米片. MFM 测量表明, Fe_7Se_8 纳米片 (图 7(a)) 即使在室温下也具有清晰的磁畴结构 (图 7(b)). 宏观磁性表征支持了 MFM 的测量结果. Fe_7Se_8 纳米片在大约 130 K 时, 零场冷却 (zero-field cooling, ZFC) 磁化曲线显示出磁化强度的急剧下降, 而场冷却 (field cooling, FC) 磁化曲线则出现一个峰值, 如图 7(c) 所示. 这归因于随着温度的降低, 自旋方向从 c 平面重新取向为 c 轴. 这种自旋重取向过程在磁学研究中具有重要意义, 其反映了材料内部磁结构的转变. 图 7(d) 中 Fe_7Se_8 明显的磁滞也进一步支持其在室温下具有长程磁有序. 改变 Fe_xSe_y 中 Fe 自插层的比例也会对其磁性产生调节作用. Huan 等[44] 通过设计两种不同的 Se 前驱体供应方式 (路线 I 和路线 II), 成功合成了两种铁插层诱导的二维铁硒化物纳米片: ~25% Fe 插层的三斜晶系 Fe_5Se_8 和~50% Fe 插层的单斜晶系 Fe_3Se_4, 如图 7(e) 所示. Fe_3Se_4 纳米片并未表现出明显的磁性, 而 Fe_5Se_8 却展现出室温铁磁性. 图 7(f) 展示了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 支撑的 Fe_5Se_8 纳米片在去离子水表面时, 被附近磁铁吸引的现象. 宏观磁性测量结果证明其存在长程铁磁序 (图 7(g)). 他们通过计算自旋密度差发现, 插层 Fe 原子与层内 Fe 原子之间自旋密度的重新分布导致了铁磁耦合, 解释了 Fe_5Se_8 铁磁性的起源. 材料的相结构对其磁性也有着重要的影响. Kang 等[45] 通过调节 CVD 过程中的生长温度, 可控地制备了具有四方和六方结构的超薄二维 FeTe 纳米片, 如图 7(h)

所示. 四方 FeTe 表现为反铁磁性, 而六方 FeTe 却表现为铁磁性, 其 T_C 随厚度减小而降低 (图 7(i)). 30 nm 厚的六方相 FeTe 的反常霍尔效应在温度超过 T_C (约 220 K) 时消失, 再次证实了其铁磁性 (图 7(j)). 这充分体现了组分设计和物相工程等手段可对磁性进行有效调控, 为器件设计提供多样化选择.

一些其他二维非层状硫族化合物也因其新颖而独特的性质而备受青睐. 2025 年, Wang 等[46] 通过直接 CVD 法合成了高质量的单晶 NiSe 纳米片并证明了其室温下的长程铁磁序, 这终结了此前其磁性由于微观结构的不完美和晶体缺陷而存在的争议. 磁性测量结果显示这些单晶 NiSe 纳米片具有室温铁磁性, 且易磁化轴沿面内方向. Roy 等[47] 采用湿化学合成与溶剂热硒化相结合的方法, 在表面活性剂辅助作用下制备出均匀的准二维结构的 $MnSe_2$ 薄片. 与表现为顺磁性的块体对应物相反, 准二维的 $MnSe_2$ 在室温下表现出显著的铁磁性. 图 8(a) 展示了块体 $MnSe_2$ 和准二维 $MnSe_2$ 在 ZFC 和 FC 条件下磁化强度随温度的变化曲线. 块体 $MnSe_2$ 在 51 K 附近表现出顺磁到反铁磁性的转变 (奈尔温度~51 K). 而准二维 $MnSe_2$ 在 309 K (居里温度) 附近表现出顺磁到铁磁性的转变. 准二维 $MnSe_2$ 和块体 $MnSe_2$ 在 300 K 和 10 K 下的磁滞回线分别如图 8(b), (c) 所示. 结果显示低温下准二维 $MnSe_2$ 的铁磁性增强, 而块体 $MnSe_2$ 仍保持反铁磁性, 这进一步证明了准二维 $MnSe_2$ 的长程铁磁序以及维度控制对磁性的显著影响. 他们通

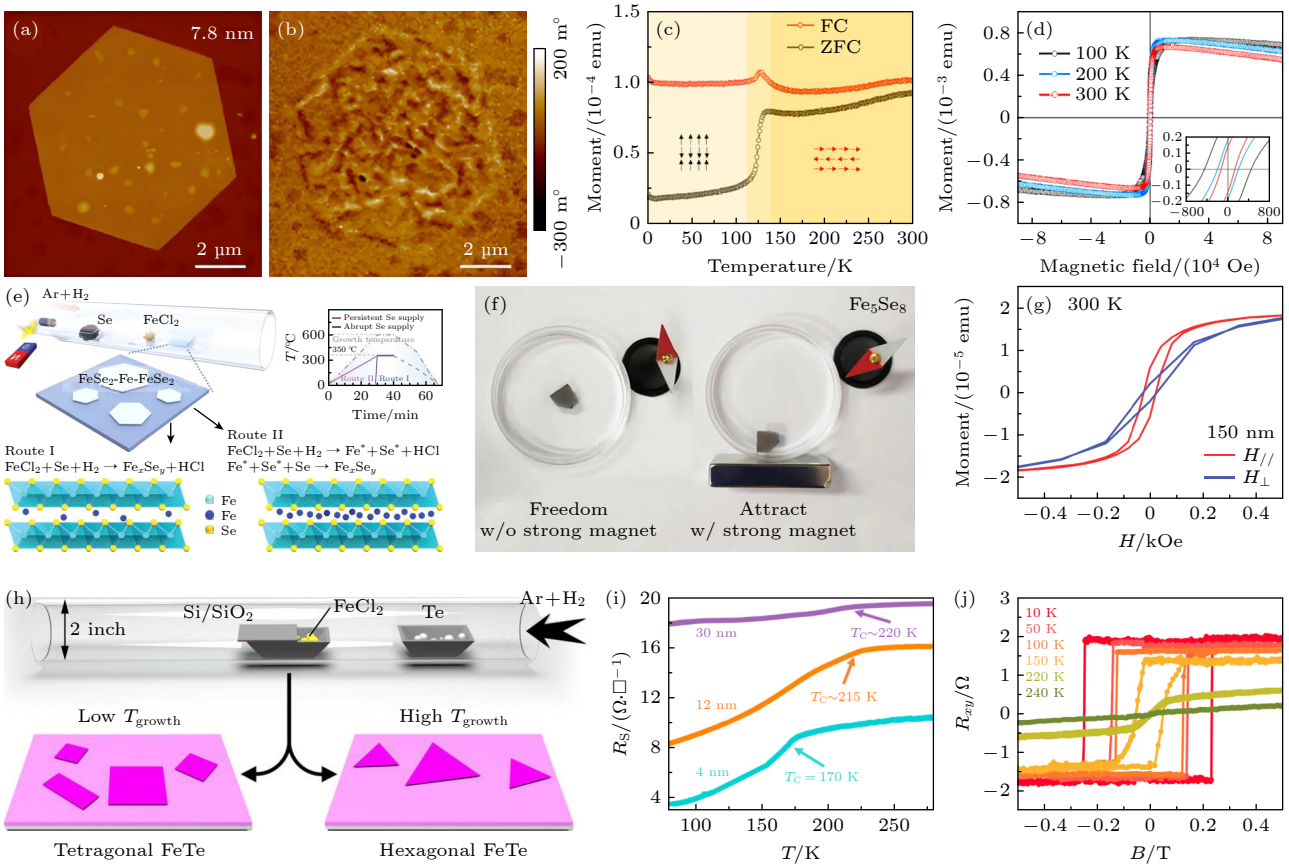


图 7 Fe 基硫族化合物的研究进展 (a), (b) Fe_7Se_8 纳米片的形貌及 MFM 图像[43]; (c) Fe_7Se_8 纳米片随温度变化的磁化曲线[43]; (d) Fe_7Se_8 纳米片的磁化强度-磁场曲线[43]; (e) 两类 Fe_xSe_y 纳米片的生长过程示意图[44]; (f) Fe_5Se_8 纳米片被强磁铁吸引的现象[44]; (g) Fe_5Se_8 纳米片的磁化曲线[44]; (h) FeTe 纳米片生长过程示意图[45]; (i) FeTe 器件的纵向方块电阻 (sheet resistance, R_S) 随温度的变化关系[45]; (j) FeTe 纳米片的 AHE 随温度的变化关系[45]

Fig. 7. Research progress of Fe-based chalcogenides: (a), (b) Morphology and MFM images of Fe_7Se_8 nanosheets[43]; (c) temperature-dependent magnetization curves of Fe_7Se_8 nanosheets[43]; (d) magnetization-field curves of Fe_7Se_8 nanosheets[43]; (e) schematic diagrams of the growth process of two types of Fe_xSe_y nanosheets[44]; (f) phenomenon of Fe_5Se_8 nanosheets being attracted by a strong magnet[44]; (g) magnetization curves of Fe_5Se_8 nanosheets[44]; (h) schematic diagram of the growth process of FeTe nanosheets[45]; (i) relationship between longitudinal sheet resistance (R_S) of FeTe devices and temperature[45]; (j) temperature dependence of AHE of FeTe nanosheets[45].

过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算发现, 准二维 $MnSe_2$ 因维度降低而增强了 Mn 原子间的层间化学键合和交换相互作用, 从而稳定了铁磁态. Peng 等 [16] 在非层状三元硫族化合物 $CuCrSe_2$ 中也发现了磁性的厚度依赖性行为. 他们采用电化学剥离法剥离出二维 $CuCrSe_2$ 纳米片. 块体的 $CuCrSe_2$ 在低于 55 K 的温度下表现出反铁磁性. 单层和偶数层超薄纳米片表现出具有显著 AHE 的铁磁性 (图 8(d)), 奇数层纳米片则表现出线性霍尔效应, 为反铁磁性 (图 8(e)). 通过 DFT 计算, 他们将这种奇偶层依赖的磁性变化归因于层数依赖的磁耦合变化. 铁磁 $CrSe_2$ 层在块体 $CuCrSe_2$ 层间发生反铁磁性耦合, 从而形成反铁磁基态. 在少层情况下, 对称性较高的偶数层中 Cu^+配位环境能有效促进层内和层间的铁磁耦合. 而奇数层中层间不对称性干扰轨道重构效应, 导致层间耦合减弱, 反铁磁性占主导. Luo 等 [48] 随后也在 $AgCrS_2$ 中发现了厚度依赖的磁性重构现象. 磁性测量结果显示块体 $AgCrS_2$ 表现为反铁磁性, 如图 8(f) 所示. 而单层 $AgCrS_2$ 则在 115 K 以下出现铁磁性 (图 8(g)). DFT 计算揭示了在单层 $AgCrS_2$ 中, Cr 原子的 3d 轨道发生偏移, 导致上下 CrS_2 层之间的反铁磁排列转变为铁磁耦合. 研究人员不仅在非层状三元硫族化合物中探索了通过厚度调控实现磁性转变的独特性质, 还在二维 $CuFeS_2$ 发现了高奈尔温度的本征反铁磁性. 通过盐辅助 CVD 法, Wang 等 [20] 成功合成高质量的二维 $CuFeS_2$ 纳米片, 如图 8(h) 所示. 通过制造场效应晶体管并测量其输出特性, $CuFeS_2$ 表现出典型的半导体特性 (图 8(i)). SHG 信号随温度的变化揭示了在 473 K 时 $CuFeS_2$ 发

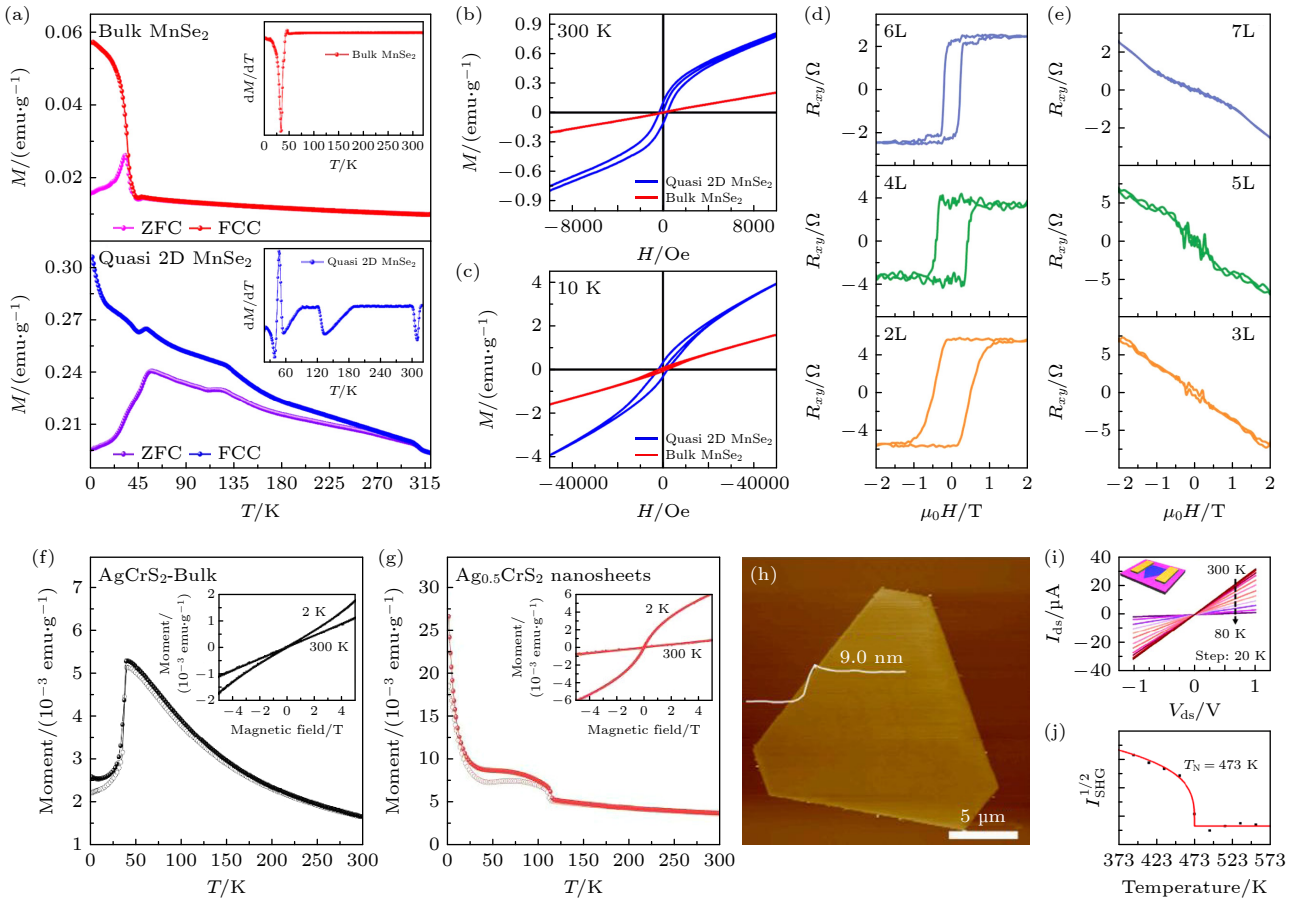


图 8 二元及其他金属的研究进展 (a) $MnSe_2$ 纳米片随温度变化的磁化曲线 [47]; (b), (c) $MnSe_2$ 在 300 K (b) 和 10 K (c) 下的磁化曲线 [47]; (d), (e) 奇、偶数层 $CuCrSe_2$ 纳米片的霍尔电阻曲线 [16]; (f), (g) $AgCrS_2$ 和 $Ag_{0.5}CrS_2$ 纳米片随温度变化的磁化曲线 [48]; (h) $CuFeS_2$ 的 OM 图像 [20]; (i) $CuFeS_2$ 的电流-电压曲线随温度的变化关系 [20]; (j) $CuFeS_2$ 的 SHG 信号随温度的变化关系 [20]

Fig. 8. Research progress of binary and other metals: (a) Temperature-dependent magnetization curves of $MnSe_2$ nanosheets[47]; (b), (c) magnetization curves of $MnSe_2$ at 300 K and 10 K [47]; (d), (e) Hall resistance curves of $CuCrSe_2$ nanosheets with odd and even layers[16]; (f), (g) temperature-dependent magnetization curves of $AgCrS_2$ and $Ag_{0.5}CrS_2$ nanosheets[48]; (h) OM image of $CuFeS_2$[20]; (i) temperature dependence of current-voltage curves of $CuFeS_2$[20]; (j) temperature dependence of SHG signals of $CuFeS_2$[20].

生从顺磁性到反铁磁性的相变 (图 8(j)). 这种结合了半导体的输运特性和磁性有序的材料, 在未来有望显著提升电子器件的性能.

3.3 单元素金属以及其他材料

近年来, 研究人员发现一些在块体形式下不具有层状结构的单元素金属, 也能以原子级厚度的二维结构稳定存在. 例如, 锗可以形成锗烯 [49]、锑可以形成锑烯 [50]. 这类新型的二维材料具有包括可调磁性在内的丰富理论性质. 然而金属键合的系统更倾向于形成紧密堆积的结构, 这使得单元素金属晶体的二维各向异性生长很难可控进行. 因此与金属氧化物和金属硫族化合物相比, 研究人员对其磁性的研究在很大程度上仍然是初级的. 典型的进展是在 2022 年, Li 等 [51] 通过 Te 辅助的空间限域 CVD 法, 合成了二维铁单晶并将其命名为“铁烯”并具有良好的结晶质量. MFM 测量表明, 铁烯在室温下具有本征铁磁性. 有趣的是, 他们在铁烯中观察到了独特的磁涡旋结构. 这也是平面拓扑自旋织构的典型例子, 磁涡旋织构在二维形态下具有较低的基态能量. 微磁学模拟的磁化矢量分布显示其磁化矢量沿着纳米片边缘循环, 这种磁通闭合的磁畴构型可以显著降低退磁能. 此外, 他们还通过施加外部磁场原位观察了磁畴演化和磁畴壁运动的过程. 随着外部磁场强度的增加, 沿外磁场方向具有较大磁化分量的磁畴逐渐扩大并最终形成单畴结构, 且微磁学模拟与实验结果高度一致. 除了金属氧化物、金属硫族化合物以及单元素金属材料以外, 研究人员也发展了一些其他二维非层状磁性材料, 例如 MnP, FeSb 等. 这些材料也因其独特的磁性而吸引了大量关注. 2020 年, Sun 等 [52] 采用直接 CVD 技术在液态金属 Sn 上成功合成了高质量的二维 MnP 单晶. 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 结果显示二维 MnP 单晶具有均匀的形态和良好的结晶质量, 如图 9(a) 所示. 测量的磁化强度-温度曲线显示, 二维 MnP 单晶在室温以上表现出本征铁磁性, 居里温度高达 303 K (图 9(b), (c)). 磁滞回线明确的磁滞特性提供了铁磁性的直接证据 (图 9(d)). 2024 年, Zhang 等 [17] 在 $SrTiO_3$ 基板上合成了双层 FeSb 薄膜 (图 9(e), (f)). 磁性测量结果显示, FeSb 薄膜在 300 K 温度下具有稳健的室温铁磁性 (图 9(g)). 由图 9(h) 可以看出在 390 K 下, 双层 FeSb 薄膜的磁化强度-磁场曲线仍然保持着明显的磁滞现象, 这说明其作为高温铁磁体的潜力. DFT 计算结果表明, FeSb 薄膜中的 Fe 原子形成 $FeSb_6$ 八面体, Fe-3d 轨道在三角反棱柱晶体场下分裂进而导致长程磁序. 基于平均场伊辛模型, 他们计算出单层 FeSb 的 T_C 为 377.9 K, 该值与实验结果相符.

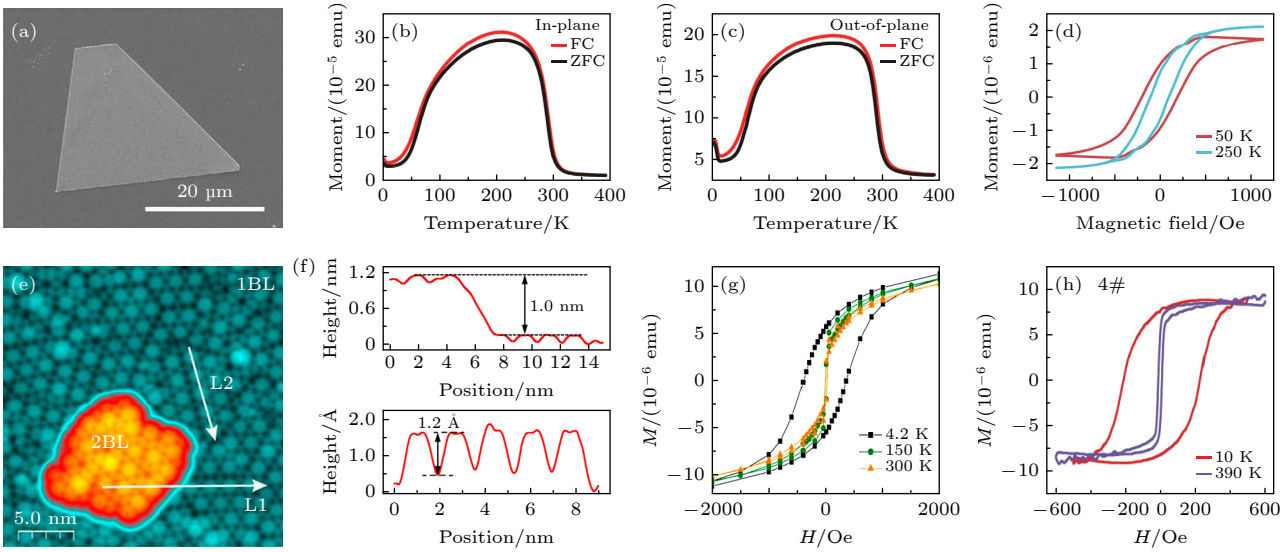


图 9 单元素及其他材料的研究进展 (a) MnP 单晶的 SEM 图像[52]; (b), (c) MnP 单晶随温度变化的磁化曲线[52]; (d) MnP 单晶的磁滞回线[52]; (e) 双层 FeSb 岛的 STM 形貌图[17]; (f) 沿图 (e) 中 L1, L2 的线轮廓[17]; (g), (h) 双层 FeSb 在不同温度下的磁滞回线[17]

Fig. 9. Research progress of single-element and other materials: (a) SEM image of MnP single crystal[52]; (b), (c) temperature-dependent magnetization curves of MnP single crystal[52]; (d) hysteresis loop of MnP single crystal[52]; (e) STM topography of bilayer FeSb islands[17]; (f) line profiles along L1 and L2 in panel (e) [17]; (g), (h) hysteresis loops of bilayer FeSb at different temperatures[17].

总体来说, 近年来二维非层状磁性材料的本征磁性研究取得了显著的突破. 其核心表现为量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构: 例如, 块体反铁磁材料 (如 Cr_2Se_3, FeS 等) 在减薄至单/少层时发生铁磁性相变. 单层和偶数层的 $CuCrSe_2$ 表现为铁磁性, 而奇数层则表现为反铁磁性. 维度降低导致电子波函数在垂直方向被压缩, 打破了块体材料中原本的某些对称性约束, 使得原本在块体中可能被平均掉的磁性相互作用在二维中变得突出或引发原子间的交换相互作用强度与类型发生改变; 二维结构诱导的平面拓扑自旋织构: 例如 ε-Fe_2O_3 中观测到磁反涡旋及铁烯中的磁涡旋. 当材料的磁各向异性倾向于面内方向时, 磁矩更倾向于排列在材料平面内, 而非垂直于平面. 通过形状各向异性、磁晶各向异性或应力诱导可以促使自旋在平面内形成拓扑自旋织构, 为高密度信息的磁存储提供了新范式; 二维形态下独特而丰富的磁性调控手段: 形貌调控 (如 γ-Fe_2O_3 纳米片尺寸诱导的磁单畴-涡旋态转变)、组分设计 (Fe_xSe_y 中 Fe 插层比例调控实现无磁性的 Fe_3Se_4 向铁磁性 Fe_5Se_8 的转变) 及物相工程 (FeTe 中四方相与六方相的磁序切换). 这些调控手段利用了二维材料独有的表面效应、量子限制效应及低维相变机制, 为磁性从微观到宏观的精准设计与调控提供了多样的选择与机会. 值得一提的是, 部分二维非层状材料体系 (如 ε-Fe_2O_3, Cr_2S_3) 继承并拓展了其块体对应物的优异物性, 展现出超高温铁磁性、多铁性及强磁电耦合效应. 这使得其块体形式下无法有效利用的物性得以崭露头角, 并为微型自旋电子器件的集成提供了关键材料选择.

4 理论计算在二维非层状磁性材料中的应用

二维非层状磁性材料中涌现出的丰富磁学现象, 不仅为实验研究提供了广阔的空间, 也对理论计算提出了更高的要求. 本节将介绍理论计算在二维非层状磁性材料研究中的应用. 首先, 理论计算在预测和筛选新型二维非层状磁性材料方面发挥了关键作用. 通过高通量计算, Mounet 等[53,54] 能够快速评估大量候选材料的稳定性、磁学性质以及可能的合成路径, 从而大大加速了新材料的发现过程. 例如, 2022 年 Shen 等[55] 通过高通量第一性原理计算, 系统搜索了具有高 T_C 的 2D 铁磁材料, 共发现 79 种稳定铁磁基态的 2D 材料. 其中双层 Co_2F_2 展现出远高于室温的最高 T_C 值 (541 K). 该研究特别指出, 这些材料层间形成的是强化学键, 而非弱范德瓦耳斯力键合. 此外, Ahmed 等[56] 展示了将图神经网络与高通量 DFT 计算相结合, 以加速新型二维磁性材料的发现. 这种通过数据驱动的方法大幅提升了材料筛选的效率. 理论计算还可以通过解析材料内部的磁相互作用, 深入揭示二维磁性材料中磁序的起源[57]、磁各向异性来源[58]、磁控电子能带效应[59] 以及界/表面或堆垛结构[60] 对磁性的影响等关键微观物理机理. Bandyopadhyay 等[61] 通过 DFT 计算深入研究了非层状二维金属氧化物赤铁烯中条纹铁磁基态的起源及调控方法, 并基于赤铁烯的研究, 预测了新的具有铁磁基态的 2D 非层状磁性材料 Chromene. Barnowsky 等[62] 利用数据挖掘和高通量 DFT 计算系统揭示了非层状二维磁性材料在经过表面氢化修饰后其磁性显著变化的机制. 此外, 理论计算还能够模拟二维非层状磁性材料的光谱及自旋输运等方面的现象. Yang 等[63] 基于 DFT 计算和格林函数方法论, 在 SiC 上的二维单层 Pb 中发现了自旋反涡旋. 当费米能级调整到自旋反涡旋附近时, 他们发现电流诱导的自旋极化和自旋霍尔电导的响应系数发生了快速变化. 理论计算不仅加深了研究人员对二维非层状材料磁性的理解, 也为实验结果的解释提供有力参考.

5 修饰磁性的其他重要方法

理论计算在揭示二维非层状磁性材料的微观机理方面发挥了重要作用, 但具有本征磁性的材料种类和数量是有局限的. 材料更广泛的应用往往需要通过修饰手段来超越本征磁性的限制, 进而实现性能的优化. 目前, 研究人员已证明一些有效的修饰策略, 例如元素掺杂、构建异质结、应变工程和形成二次相等, 可以使材料展现出较本征磁性更令人满意的性质, 甚至可以在一些非磁性材料中诱导出磁性.

元素掺杂通过引入异质原子以改变材料的电子结构、晶格参数和自旋排列, 从而直接影响磁性特性[64]. Jiang 等[65] 报道了通过高浓度的镍掺杂实现原始非铁磁性 CoO 向铁磁性的转变. Ni 原子在保留原有 CoO 晶格的基础上部分替代了 Co 原子 (图 10(a), (b)). 磁性测量显示, 原始 CoO 为非

铁磁性. Ni 掺杂 CoO 在低温下具有明确的铁磁转变特征, 居里温度约为 180 K, 如图 10(c) 所示. DFT 计算表明, Ni 掺杂剂的引入改变了 CoO 原有的能带结构和态密度分布, Ni 的 3d 轨道与 Co 的 3d 轨道发生杂化, 促进铁磁序的形成并支持实验结果. 将二维磁体集成到异质结构中也被认为是定制磁性的一种有前途的方案. 由于界面效应, 材料的磁学性质可以通过操纵磁性-磁性界面之间的交换耦合作用来修饰. Hu 等[66] 开发了一种可控且可扩展的二维磁性异质结构制备方法. 他们通过调节 CVD 过程中前驱体的蒸气浓度, 选择性地获得了横向或垂直的 α-MnSe/Cr_2Se_3 磁性异质结构, 如图 10(d), (e) 所示. 这是由于在不同 $MnCl_2$ 浓度下, 活性簇的扩散能垒不同, 导致横向或垂直生长模式的转变. 应变工程在修饰材料磁性方面也展现出巨大的潜力, 其可以通过改变材料的晶格结构, 进而调控电子结构、自旋排列及磁各向异性等关键磁性参数来实现对磁性的调控. 例如, Zhang

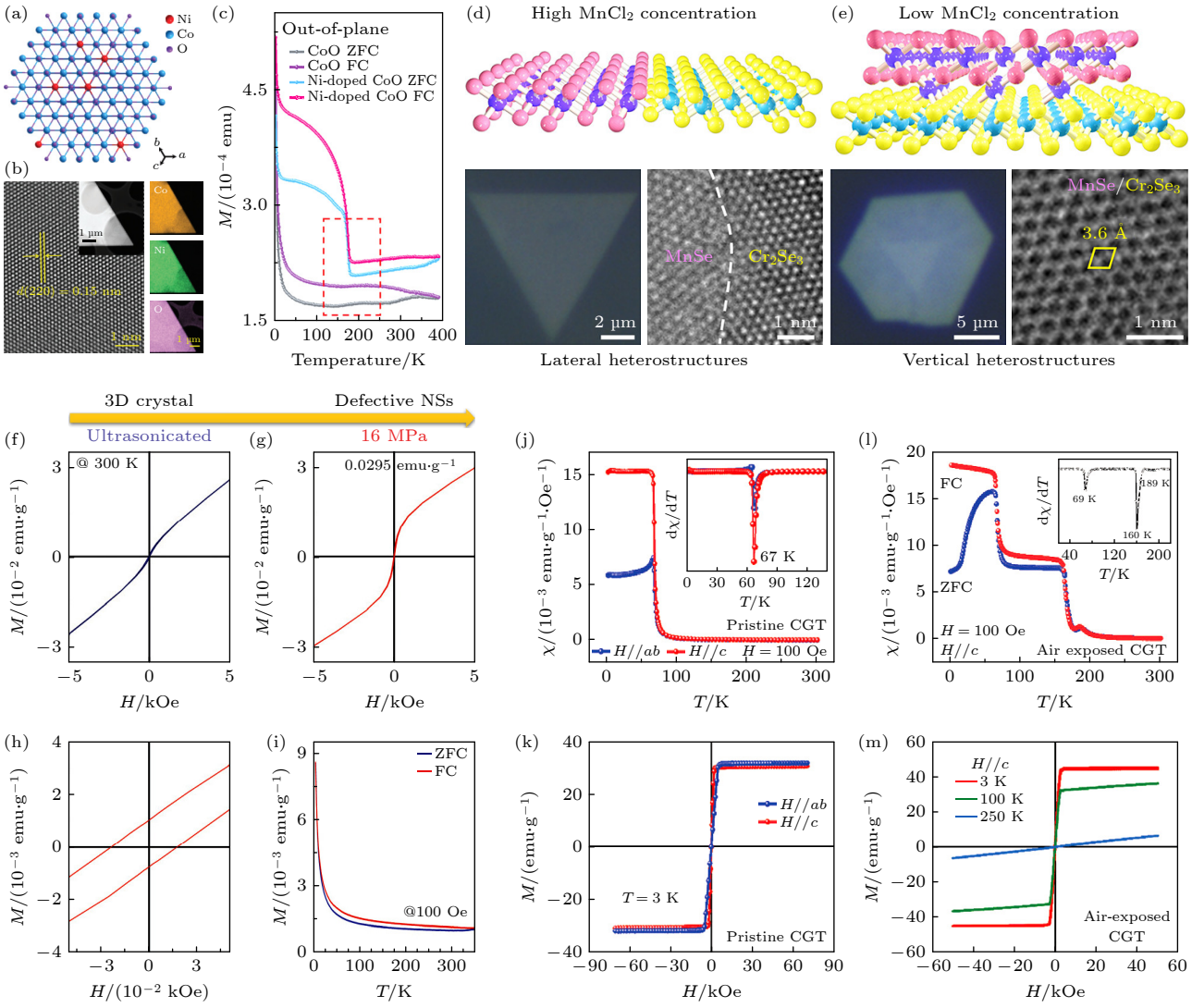


图 10 掺杂、异质结的磁性与应力调控 (a) Ni 掺杂 CoO 的原子结构[65]; (b) Ni 掺杂 CoO 的高分辨 TEM 图像[65]; (c) Ni 掺杂 CoO 的磁化率随温度的变化关系[65]; (d), (e) α-MnSe/Cr_2Se_3 横向、纵向异质结构[66]; 原始 VO_2 晶体 (f) 和 SC CO_2 处理后 (g) 样品的磁化强度-磁场曲线[67]; (h) 图 (f), (g) 在 $H = 0$ 附近区域的放大图[67]; (i) 二维缺陷 VO_2 纳米结构随温度变化的磁化曲线[67]; (j)—(m) 母相 $Cr_2Ge_2Te_6$ 和混合相系统的磁化率-温度曲线及磁化强度-磁场曲线[69]

Fig. 10. Magnetic and stress regulation of doping and heterojunctions: (a) Atomic structure of Ni-doped CoO[65]; (b) high-resolution TEM image of Ni-doped CoO[65]; (c) temperature dependence of magnetic susceptibility of Ni-doped CoO[65]; (d), (e) lateral and vertical heterostructures of α- MnSe/Cr_2Se_3[66]; magnetization-field curves of pristine VO_2 crystals (f) and samples after SC CO_2 treatment (g) [67]; (h) magnified view of the region near $H = 0$ in panels (f), (g)[67]; (i) temperature-dependent magnetization curves of two-dimensional defective VO_2 nanostructures[67]; (j)–(m) magnetic susceptibility-temperature curves and magnetization-field curves of parent phase $Cr_2Ge_2Te_6$ and mixed-phase systems[69].

等[67] 通过应变工程, 利用超临界 CO_2 (supercritical CO_2, SC CO_2) 成功制备了具有室温铁磁性的二维非层状 VO_2 纳米片. SC CO_2 处理产生的强剪切应变有效地破坏了原始的三维 V—O 键合网络, 促使其向不稳定的缺陷网络转变, 最终坍塌为二维纳米片. 图 10(f), (g) 中分别展示了原始 VO_2 晶体和 SC CO_2 处理后样品的磁化强度-磁场曲线. 与呈现弱顺磁性的原始 VO_2 晶体相比, 二维 VO_2 纳米片的曲线呈明显的"S 形"信号, 表明其铁磁性. 二维 VO_2 的矫顽场约 17 Oe, 剩余磁化强度约 0.00106 emu/g (图 10(h)). ZFC 曲线与 FC 曲线在 300 K 以上仍明显分裂, 表明其居里温度高于室温 (图 10(i)). 铁磁性的出现可归因于三维到二维的转变以及局部无序原子结构导致的对称性破缺. 这种对称性破缺促进了铁磁序的产生. 随后他们采用相同的应变工程在原始非磁性的 γ-Ga_2O_3 中诱导出明显的铁磁性[68]. 在单一物相结构中形成次生相也是优化母相磁性的有趣思路. Das 等[69] 意外发现, $Cr_2Ge_2Te_6$ 在空气中暴露后形成了一种稳定的非层状铁磁次生相 Cr_2Te_3. 混合相系统不仅保持母相 $Cr_2Ge_2Te_6$ 良好的剥离性, 显示出范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 特性, 并将原本较低的居里温度 (~69 K) 提升到 160 K, 如图 10(j)—(m) 所示.

6 二维非层状磁性材料的优势

得益于制备方法的进步, 二维非层状磁性材料的研究已取得了巨大的成功. 表 1 列出了近 5 年来研究人员开发的各类二维非层状磁性材料、制备方法、厚度/尺寸、磁性、居里温度以及空气稳定性等一些关键信息[70–82]. 二维非层状磁性材料在高居里 (奈尔) 温度方面展现出巨大优势, 部分材料如 ε-Fe_2O_3 (~800 K), Fe_3O_4(>850 K), FeSe(~553 K) 的居里 (奈尔) 温度远超室温.

将已报道的二维层状与非层状磁性材料的居里 (奈尔) 温度汇总在图 11 中, 可以看到 25 种二维非层状磁性材料中有 18 种达到室温, 占比超过 70%, 而 20 种的层状磁性材料仅有 2 种 (VSe_2 和 Fe_3GaTe_2) 达到室温, 占比仅为 10%. 统计后得到二维层状磁性材料居里温度的中位数为 100.5 K, 这表明其集中分布在远低于室温的低温下. 因此在室温甚至更高温度下工作的器件只能从二维层状磁性材料中找到一种选择 (Fe_3GaTe_2), 但在非层状材料中可以找到大量候选. 由图 11 还可以发现, 二维非层状磁性材料的种类和数量比层状材料更加丰富. 这是由于层状材料则受限于层间范德瓦耳斯力和层内键合方式的单一性, 导致其种类相对较少. 非层状材料在晶体结构上具有更高的多样性, 化学键合方式更为灵活, 因此可以提供更多样的选择. 总体而言, 近年来二维磁性材料的居里温度在不断提升, 并且研究重点逐渐向具有更高居里温度潜力的二维非层状磁性材料转移. 此外, 从表 1 中可以得知, 二维非层状磁性材料普遍具有良好的空气稳定性. 其中大部分空气稳定性测试都是以月为评估单位, 而金属氧化物材料甚至展现出以年为衡量单位的优异稳定性. 这不仅可以提升电子器件的可靠性和使用寿命, 还降低器件制备过程中对复杂封装技术的需求, 从而大幅降低制造成本和工艺复杂度. 此外, 由于晶体结构中原子间通过强共价键或离子键连接, 导致非层状结构表面存在大量不饱和的悬挂键. 这些悬挂键提供了更多的活性位点, 使得材料对外界刺激 (如电场、磁场、应力等) 更加敏感, 更容易通过外部调控手段来改变其磁性状态. 综上所述, 二维非层状磁性材料凭借其在居里温度、材料种类、空气稳定性以及对外界刺激敏感性等方面的突出优势, 为开发高性能的自旋电子器件提供了理想平台.

表 1 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1. Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
Cr[70]	单元素金属	电子束驱动的原位还原法	单原子层/8 nm^2	反铁磁性	—	—	2020
Cr_2Te_3[71]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	1.6—7.1 nm />0.93 mm	铁磁性	~280	—	
六方FeTe[45]	金属硫族化合物	直接CVD法	2.8 nm/>60 μm	铁磁性	170(4 nm)—220(30 nm)	0.5 h	
MnP[52]	其他	直接CVD法	30—50 nm /数十微米	铁磁性	>303	—	

表 1 (续) 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1 (continued). Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
六方FeTe[72]	金属硫族化合物	直接CVD法	平均~3.7 nm /~120 μm	铁磁性	~300	—	2021
γ-Fe_2O_3[34]	金属氧化物	Co催化的CVD法	4—9 nm />20 μm	亚铁磁性	>300	>3 m	
VO_2[67]	金属氧化物	应变工程诱导二维化	4.8 nm /平均~200 nm	铁磁性	>300	>3 m	
Fe_7Se_8[43]	金属硫族化合物	空间限域CVD法	3.5—45 nm />20 μm	亚铁磁性	>300 K	>1 m	
$MnSe_2$[14]	金属硫族化合物	软化学刻蚀法	(21.4±0.7) nm /(2.3±0.1) μm	铁磁性	~320 K	—	
α-MnSe[73]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	5.63—7.82 nm /19.5—42.6 μm	反铁磁性	~160 K	—	
$SrRu_2O_6$[39]	金属氧化物	超声辅助剥离法	~1.3—2.2 nm /数十纳米-数百纳米	反铁磁性	—	—	
CrTe[74]	金属硫族化合物	直接CVD法+超声辅助剥离法	0.8—50 nm /数微米-数十微米	铁磁性	~367 K	>1 m	
ε-Fe_2O_3[30]	金属氧化物	空间限域CVD法	4.0—44.6 nm	亚铁磁性	~291 K	>3 m	2022
Fe[51]	单元素金属	空间限域CVD法	4.0—37.4 nm /数微米-数十微米	铁磁性	>300 K	>6 d	
Cr_2X_3 (X = S, Se, Te)[22]	金属硫族化合物	衬底预处理的CVD法	3.5 nm/30 μm(Cr_2S_3), 1.6 nm/30 μm(Cr_2Se_3), 2.3 nm/200 μm (Cr_2Te_3)	亚铁磁性(Cr_2S_3)、自旋玻璃态(Cr_2Se_3)、铁磁性(Cr_2Te_3)	~170 K(Cr_2Te_3)	—	
$CoFe_2O_4$[38]	金属氧化物	分子筛辅助的CVD法	2—4 nm/数十微米	亚铁磁性	>390 K	>1 m	
FeSe[75]	金属硫族化合物	溶剂热法	2.90—2.95 nm /1.0—2.2 μm	反铁磁性	~553 K	>1 m	
Cr_5Te_8/vdW垂直异质结[76]	金属硫族化合物	直接CVD法	1.6—52.1 nm /~144 μm	铁磁性	~165 K (7.2 nm)	>1 m	
Fe_5Se_8, Fe_3Se_4[44]	金属硫族化合物	直接CVD法	—/0.5—4 μm (Fe_5Se_8), 8 nm/20 μm(Fe_3Se_4)	铁磁性(Fe_5Se_8)	~300 K	>6 h(酸性溶液中)	2023
γ-Fe_2O_3[33]	金属氧化物	空间限域CVD法	10—47 nm /数百纳米-数十微米	亚铁磁性	—	>4 m	
Ni掺杂的CoO[65]	金属氧化物	直接CVD法	6.1 nm /11.4 μm	铁磁性	~180 K	—	
Fe_7S_8[77]	金属硫族化合物	分子筛辅助的CVD法	2.0—22.6 nm /2—22 μm	亚铁磁性	>300 K	—	
FeS[42]	金属硫族化合物	直接CVD法	6.1—30.6 nm (SiO_2/Si衬底)/— 0.6 nm (WSe_2衬底)/—	亚铁磁性	>300 K	—	
$CuCrSe_2$[16]	金属硫族化合物	电化学剥离法	1.49 nm/—	铁磁性(单层和偶数层)、反铁磁性(奇数层)	~120 K	—	
α-MnSe/Cr_2Se_3横向和纵向异质结[66]	金属硫族化合物	直接CVD法	1.1 nm(横向异质结) 5 nm(纵向异质结)/—	反铁磁(α- MnSe), 铁磁性(Cr_2Se_3)	—	>7 d (α-MnSe)	
$Cr_2Ge_2Te_6$@Cr_2Te_3[69]	金属硫族化合物	自然氧化形成二次相	—	铁磁性	~160 K	—	
Fe_3O_4[35]	金属氧化物	分子筛辅助的CVD法	1.9—38.2 nm /毫米级薄膜	亚铁磁性	~350 K	>5 m	

表 1 (续) 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1 (continued). Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
Fe_3O_4[36]	金属氧化物	直接CVD法	0.5—25 nm /数微米-数十微米	亚铁磁性	>850 K	>2 y	
Cr_2S_3[21]	金属硫族化合物	界面调制的CVD	1.8 nm/1英寸薄膜	铁磁性	~200 K	>7 m	
Fe_3O_4[37]	金属氧化物	直接CVD法	3—488 nm /数微米-数十微米	亚铁磁性	—	>2 y	
ε-Fe_2O_3[19]	金属氧化物	空间限域CVD法	5.5—77.4 nm/165 μm	亚铁磁性	800 K	>1 m	
MnTe[82]	金属硫族化合物	超声辅助剥离法	2—7 nm/数百纳米	反铁磁性(单层), 铁磁性(双层至四层), 反铁磁性(厚度超过5 nm时)	—	—	
$MnSe_2$[47]	金属硫族化合物	溶剂热法	4—6 nm /数十纳米-数百纳米	铁磁性	~309 K	—	2024
Cr_5Te_8[40]	金属硫族化合物	空间限域CVD法	0.66 nm/450 μm	铁磁性	~176 K	>10 d	
$AgCrS_2$[48]	金属硫族化合物	电化学剥离法	1.25 nm/数十微米	铁磁性	~115 K	—	
Cr_2S_3[78]	金属硫族化合物	超声辅助剥离法	3.4 nm /几纳米-几微米	反铁磁性	—	>1 m (在NMP中)	
γ-Ga_2O_3[68]	金属氧化物	应变工程诱导二维化	(3.7±0.2) nm/数百纳米	铁磁性	~300 K	—	
FeSb[17]	其他材料	分子束外延法	1 nm/数十纳米	铁磁性	>390 K	—	
ε-Fe_2O_3[31]	金属氧化物	空间限域CVD法	6.6—42.6 nm /2.9—16.7 μm	亚铁磁性	—	>10 m	
Cr_2Se_3[18]	金属硫族化合物	直接CVD法	4—22 nm /数微米-数十微米	反铁磁性	~46 K	—	
$CuFeS_2$[20]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	~9 nm /数微米-数十微米	反铁磁性	~(473.0±0.4) K	>14 d	
CoS_2, Co_3S_4, CoS[79]	金属硫族化合物	直接CVD法	10—15 nm/2—25 μm	铁磁性(CoS_2)	~123 K	—	2025
NiSe[46]	金属硫族化合物	直接CVD法	6—43 nm/7—70 μm	铁磁性	>400 K	—	
Cr_5Te_8[80]	金属硫族化合物	直接CVD法	4.8—12 nm/~0.19 mm	铁磁性	~172 K	—	
Cr_2Se_3[41]	金属硫族化合物	分子束外延法	单层/—	铁磁性	~225 K	—	
CuFeSeS[81]	二元金属硫族化合物	溶剂热法	20—45 nm /平均约2.6 μm	铁磁性	~380 K	>28 d	

7 二维非层状磁性材料的应用前景

二维非层状磁性材料凭借其高居里温度、优异的空气稳定性以及灵活多样的磁性调控手段, 为探索新型量子物理现象提供了理想的材料平台, 也为开发高性能自旋电子器件开辟了新的路径. 接下来, 本节将重点探讨这些材料在自旋电子器件中的具体应用前景及面临的挑战. 自旋电子器件利用电子的自旋而非电荷来传递和处理信息, 能够显著提升信息处理速度并降低能耗, 是未来信息器件的理想元件[83]. 性质优越的二维非层状磁性材料为开发高性能自旋电子器件提供了理想的材料基础. 下面将简单介绍 4 种典型自旋电子器件的工作原理并讨论二维非层状磁性材料在其中的应用潜力.

自旋阀器件是一种基于巨磁阻 (giant magnetoresistance, GMR) 效应的磁阻器件. 其通常由两层铁磁层以及中间的非磁性金属间隔层组成, 其具体的工作原理如图 12(a) 所示[84]. 当电子的自旋方

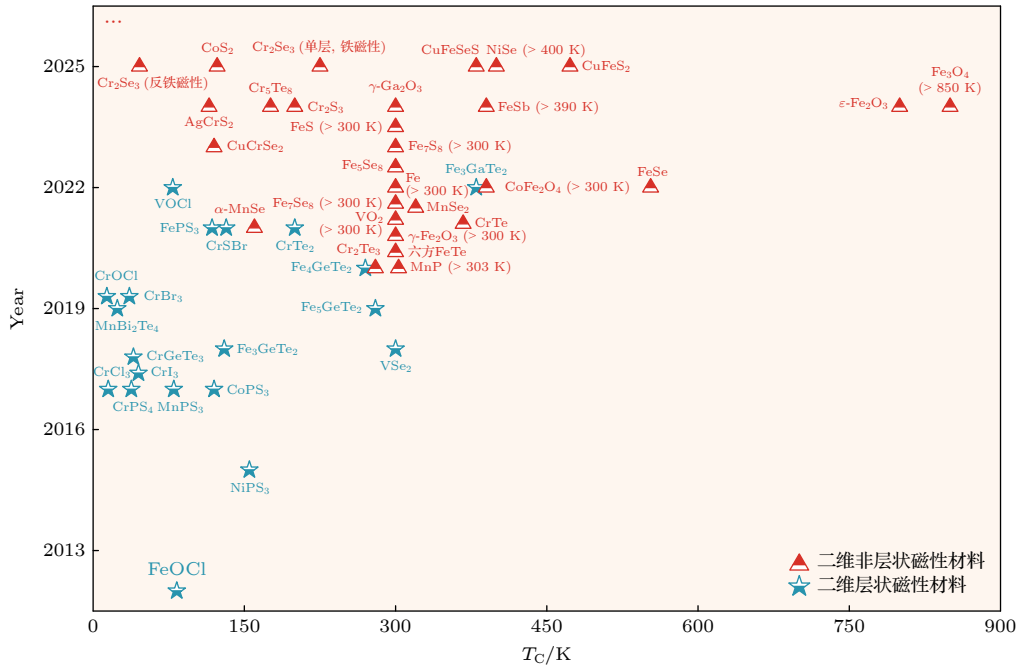


图 11 二维层状与非层状磁性材料的居里温度和发表年份对比统计

Fig. 11. Statistical comparison of Curie temperatures and publication years between two-dimensional layered and non-layered magnetic materials.

向与铁磁层的磁化方向平行时, 散射较弱; 而当两者反平行时, 散射较强. 对于磁化方向平行向上的铁磁层, 自旋向上的电子在通过三层薄膜时几乎不受散射, 因此在两个铁磁层中都表现出较低的电阻. 相反, 自旋向下的电子则受到强烈散射, 表现出相对较高的电阻. 由于两个导电通道是并行的, 总电导主要由高导电性的自旋向上电子决定. 因此, 铁磁层磁化方向平行的结构呈现出低电阻状态 $R_{\rm P}$. 而磁化方向反平行的结构则呈现出高电阻状态 $R_{\rm AP}$. 高低阻态可分别定义为二进制数据的“0”和“1”. 通过施加外部磁场或电流脉冲, 可切换某一铁磁层的磁化方向, 从而在平行态 (低电阻) 和反平行态 (高电阻) 之间切换, 实现非易失性存储. 例如, Fe_3GeTe_2/碲烯/Fe_3GeTe_2 自旋阀在正负磁场扫描中出现了高低阻态的切换现象 (图 12(b))[85]. 磁阻比 (magnetoresistance ratio, MR) 定义为器件在磁场作用下的电阻变化率, 通常表示为

$$\mathrm{MR} = \frac{R_{\rm AP} - R_{\rm P}}{R_{\rm P}} \times 100\%. \tag{1}$$

其是衡量磁性材料或器件中电阻随磁场变化敏感程度的核心参数. 更高的 MR 将实现高/低阻态更大的差异, 从而有助于降低器件的误码率. 受限于 Fe_3GeTe_2 较低的居里温度, 该自旋阀器件的 MR 在~160 K 时几乎衰减至 0.1(图 12(c)), 这样小的 MR 已经无法满足数据写入的要求.

磁隧道结器件也是一种磁阻器件, 其是基于隧穿磁阻效应设计的, 同样具有三明治结构, 两个铁磁层中间夹着一个薄而绝缘的间隔层. 其工作原理利用了自旋相关的量子隧穿效应. 如图 12(d) 所示[86], 电子通过两个铁磁层之间的绝缘层进行隧穿, 且隧穿概率取决于每个铁磁层费米能级附近自旋极化的态密度. 当两个铁磁层的磁化方向平行时, 铁磁层 1(ferromagnetic, FM1) 中的多数自旋电子隧穿到铁磁层 2(FM2) 中的多数自旋态, 同时少数自旋电子也更容易隧穿到对应的少数自旋态. 这种匹配的自旋态导致大的隧穿电流和低电阻状态. 相反, 当两个铁磁层的磁化方向反平行时, 多数自旋电子需要隧穿到少数自旋态, 而少数自旋电子需要隧穿到多数自旋态, 这种不匹配导致小的隧穿电流和高电阻状态. 图 12(e) 展示了在 10 K 温度下, Fe_3GaTe_2/WS_2/Fe_3GaTe_2 磁隧道结的磁阻 (R) 与隧穿磁阻比 (tunneling magnetoresistance ratio, TMR) 随磁场 (B) 的变化曲线. 当外部磁场从 ±1.5 T 来回扫描时, 磁阻在高阻态与低阻态之间明显切换. 根据 (1) 式计算得出的 TMR 比约为 173%. 随着温度从 10 K 升高至 300 K, TMR 比逐渐下降, 但室温下仍保留约 11% 的 TMR 值 (图 12(f))[87]. 尽管该实验在基于二维层状磁性材料的磁隧道结

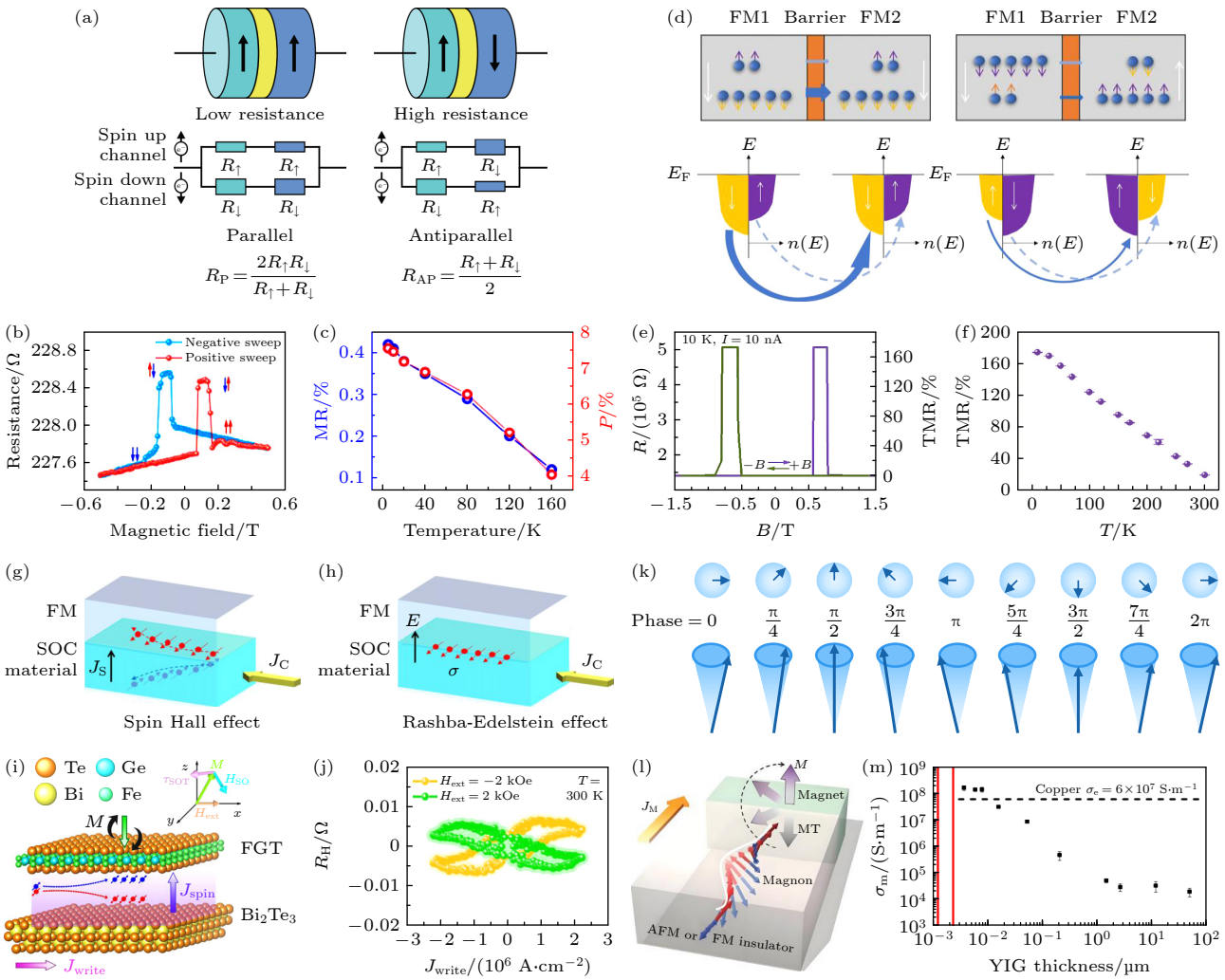


图 12 层状材料在自旋电子学中的应用潜力 (a) 自旋阀器件工作原理示意图[84]; (b) Fe_3GeTe_2/碲烯/Fe_3GeTe_2 自旋阀的磁阻性能[85]; (c) 自旋阀器件的 MR 随温度的变化[85]; (d) 磁隧道结器件工作原理示意图[86]; (e) Fe_3GaTe_2/WS_2/Fe_3GaTe_2 磁隧道结的 R 与 TMR 随 B 的变化曲线[87]; (f) 磁隧道结的 TMR 随温度的变化[87]; (g), (h) SHE 和 REE 原理示意图[88]; (i) 高效率 SOT 驱动的磁化翻转示意图[89]; (j) Bi_2Te_3/Fe_3GeTe_2 异质结构的电流诱导磁化切换现象[89]; (k) 自旋波形成的示意图; (l) 自旋波器件的工作示意图[90]; (m) 二维非层状 YIG 的 σ_m 随厚度的变化关系[91]

Fig. 12. Application potential of layered materials in spintronics: (a) Schematic diagram of the working principle of spin valve devices[84]; (b) magnetoresistance performance of Fe_3GeTe_2/tellurene/Fe_3GeTe_2 spin valves[85]; (c) temperature dependence of MR in spin valve devices[85]; (d) schematic diagram of the working principle of magnetic tunnel junction devices[86]; (e) curves of R and TMR versus B for Fe_3GeTe_2/WS_2/Fe_3GeTe_2 magnetic tunnel junctions[87]; (f) temperature dependence of TMR in magnetic tunnel junctions[87]; (g), (h) schematic diagrams of the principles of SHE and REE[88]; (i) schematic illustration of high-efficiency SOT-driven magnetization switching[89]; (j) current-induced magnetization switching phenomenon in Bi_2Te_3/Fe_3GeTe_2 heterostructures[89]; (k) schematic diagram of spin wave formation; (l) schematic illustration of the operation of spin wave devices[90]; (m) thickness dependence of σ_m for two-dimensional non-layered YIG[91].

器件中实现了室温下的可观测效应, 但室温下严重削弱的自旋相关输运难以满足日常使用场景等对室温磁稳定性的要求.

自旋轨道转矩器件是一种基于自旋轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC) 的新型自旋电子学器件, 其核心功能是通过电流诱导的自旋轨道转矩 (spin-orbit torque, SOT) 实现磁化状态的快速、低功耗操控. 典型的 SOT 器件为多层异质结结构, 核心结构包括: 强 SOC 材料、FM. 在具有强 SOC 的材料中, 电荷流会通过自旋霍尔效应 (spin Hall effect, SHE) 或拉什巴-埃德尔斯坦效应 (Rashba-Edelstein effect, REE) 转化为自旋流, 分别如图 12(g), (h) 所示[88]. 当自旋流注入到相邻的铁磁层时, 会通过交换相互作用对铁磁层内的磁矩施加力矩, 从而改变磁化方向. SOT 器件具有超低功耗操作、超高速度响应、高可靠性与长寿命等诸

多优势, 是后摩尔时代的关键技术之一. Wang 等[89] 通过搭建拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 与二维层状铁磁材料 Fe_3GeTe_2 的异质结, 实现高效率 SOT 驱动的磁化翻转, 图 12(i) 示意性地展示了该过程. 图 12(j) 展示了 Bi_2Te_3/Fe_3GeTe_2 异质结在外磁场作用下, 通过施加脉冲电流诱导磁化切换. 这种切换表现为 Hall 电阻 (Hall-resistance, R_H) 的突变, 是 SOT 作用下的直接结果. 然而, 居里温度较低的 Fe_3GeTe_2 无法有效抵御较高的电流密度下引起的热波动, 进而降低 SOT 效率. 此外 Fe_3GeTe_2 受限的空气稳定性可能会给异质结界面带来严重的破坏, 制约器件的长期可靠性.

自旋波器件是利用磁振子 (自旋波的量子) 作为信息载体进行信息处理和传输的新型自旋电子器件. 磁振子指的是磁有序材料中电子自旋集体激发的最小能量量子化单元, 由相邻电子自旋间的交换相互作用形成. 如图 12(k) 所示, 当电子自旋偏离平衡位置时, 相邻自旋会通过交换作用使其恢复平行排列, 这种扰动会以波的形式在磁体中传播, 形成自旋波. 其传播不依赖电荷流动, 而是通过自旋角动量的传递实现信息传递, 因此自旋波器件避免了因电子散射而产生的焦耳热. 这一特性使得自旋波器件在构建低功耗器件方面具有显著优势. 此外, 磁振子能够在磁性绝缘体中传播数微米甚至更远的距离, 这使得自旋波在长距离信息传输方面也具有巨大的潜力. 自旋波器件的核心组件包含: 磁振子源、磁振子通道、磁振子检测器. 图 12(l) 示意性地展示了一个自旋波器件在翻转铁磁层磁化方向的过程. 激发的磁振子携带自旋角动量并在绝缘体中传播, 当其与相邻的磁性层相互作用时, 通过交换耦合作用, 能够对其磁化方向施加转矩, 从而实现磁化方向的重新取向[90]. 二维非层状磁性材料的进步为自旋波器件的发展带来了新的机遇. 例如, Wei 等[91] 在室温下, 厚度为 3.7 nm 的二维非层状钇铁石榴石 (yttrium iron garnet, YIG) 薄膜中观察到高达 1.6×10^8 S/m 的磁振子自旋导率 (σ_m), 远超块体 YIG 的值, 甚至超过高纯度铜的电子导率 (图 12(m)). 他们认为, 在更薄的薄膜中观察到更大的自旋波输运信号源于自旋波从三维到二维的输运机制变化.

综上所述, 当前基于二维磁性材料的自旋电子学器件, 主要采用二维层状磁性材料. 然而, 此类器件普遍面临工作温度低、环境稳定性差等局限. 二维非层状磁性材料凭借高居里温度、优异空气稳定性以及灵活的磁性调控特性, 在自旋电子器件应用领域展现出独特优势与巨大潜力. 然而目前二维非层状磁性材料在自旋电子器件领域的应用也存在一定的挑战. 理想的自旋电子器件需采用具有垂直磁各向异性的磁性材料, 以增加工作单元密度, 实现高效磁矩操控. 但目前可供选择的本征垂直磁各向异性二维非层状材料种类有限, 亟待进一步探索开发. 此外, 为诱导目标外延层实现单取向生长、避免晶界产生, 研究人员常采用在晶格匹配的衬底上进行外延生长的方法. 然而, 非层状材料表面活泼的悬挂键易与衬底直接成键, 显著增加材料转移和器件加工的难度. 尽管存在上述挑战, 二维非层状磁性材料普遍较高的居里温度、优异的空气稳定性与灵活的磁性可调性, 与自旋电子学的应用需求高度契合. 随着研究的深入与技术的不断进步, 二维非层状磁性材料在未来自旋电子器件领域必将展现出广泛的应用.

8 总结与展望

二维非层状磁性材料近年来发展迅速, 取得显著研究成果. 本文系统综述了其制备方法、本征磁性特征、理论计算进展、磁性修饰手段及自旋电子学应用潜力. 相较于二维层状磁性材料, 非层状材料因高居里温度、优异空气稳定性及灵活的磁性调控能力, 正逐步成为自旋电子器件领域的研究热点. 此外, 非层状磁性材料在二维形态下涌现出的丰富物理现象, 例如厚度依赖的磁性重构、新奇的平面拓扑自旋织构、独特的低维相变行为等, 也为其应用带来全新的视角与丰富的素材. 然而, 该领域仍面临挑战: 在材料层面, 产物的横向尺寸基本处在数微米或数十微米的范围内, 如何保持超薄厚度并进一步增大产物尺寸仍然面临着困难; 价态的多变性与产物相态的多样性也导致难以可控合成具有理想物相和组分的高质量晶体; 由于需要促进三维各向同性化学键合的晶体进行二维各向异性的生长, 因此通常需要较复杂且苛刻的合成条件. 在物理机制层面, 二维非层状磁性材料较低的晶体结构对称性以及表面不饱和键会增加磁交换作用与各向异性的复杂性; 这类材料对外场 (电场、磁场、应力等) 的高度敏感性也会导致多场耦合效应, 为深入理解磁性相互作用机制带来困难. 在器件层

面, 二维非层状磁性材料表面存在大量不饱和悬挂键, 这增大了材料与衬底之间的相互作用力, 导致其在转移过程中容易发生破裂或变形; 由于高质量样品制备及转移方面的挑战, 当前基于二维非层状磁性材料的自旋电子原型器件尚未得到演示; 此外, 自旋电子器件在高温环境下的应用需求也迫切需要研究人员对二维非层状磁性材料器件的高温性能进行深入探索. 在理论研究方面, DFT 等第一性原理计算的计算量随原子数增加呈指数级增长. 复杂磁性体系的计算周期长且成本高, 同时近似方法也会在复杂体系中引入显著误差. 此外, 实际实验过程中的复杂性往往导致其结果难以及时对理论计算提供关键反馈. 当前人工智能的发展为优化理论计算带来了重要契机, 例如通过数据驱动模型构建、物理约束混合建模以及小样本学习和迁移学习等技术可以优化计算流程, 加速材料发现与提升预测精度. 这种优化将强化指导实验从试错性探索转向精准设计, 从现象观测深入到机理澄清, 最终实现从宏观表象到微观机制的联通. 在未来, 改进材料制备方法以实现更大尺寸和更高质量晶体的可控合成、开发多维度原位表征技术以深入理解其磁性相互作用机制、优化器件加工工艺并探索高温磁性特征以推动自旋电子器件的实际应用以及在理论计算中引入人工智能技术以精确解释微观机理, 将是突破二维非层状磁性材料发展瓶颈的重要方向. 我们期待本综述能够激发更多研究者对该领域的兴趣, 共同推动二维非层状磁性材料在自旋电子学领域的深入研究和广泛应用.

参考文献

[1] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133

[2] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265

[3] Sun Z Y, Yi Y F, Song T C, Clark G, Huang B, Shan Y W, Wu S, Huang D, Gao C L, Chen Z H, McGuire M, Cao T, Xiao D, Liu W T, Yao W, Xu X D, Wu S W 2019 *Nature* **572** 497

[4] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778

[5] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z, Liu Y, Xu X, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436

[6] Zhang X Q, Lu Q S, Liu W Q, Niu W, Sun J B, Cook J, Vaninger M, Miceli P F, Singh D J, Lian S W, Chang T R, He X Q, Du J, He L, Zhang R, Bian G, Xu Y B 2021 *Nat. Commun.* **12** 2492

[7] Ci W J, Yang H L, Xue W H, Yang R L, Lü B H, Wang P, Li R W, Xu X H 2022 *Nano Res.* **15** 7597

[8] McGuire M A, Clark G, Kc S, Chance W M, Jellison G E, Cooper V R, Xu X, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001

[9] Zhang G J, Guo F, Wu H, Wen X K, Yang L, Jin W, Zhang W F, Chang H X 2022 *Nat. Commun.* **13** 5067

[10] O'Hara D J, Zhu T, Trout A H, Ahmed A S, Luo Y K, Lee C H, Brenner M R, Rajan S, Gupta J A, McComb D W, Kawakami R K 2018 *Nano Lett.* **18** 3125

[11] Zhou N, Yang R, Zhai T 2019 *Mater. Today Nano* **8** 100051

[12] Ma H X, Xing Y H, Cui B Y, Han J, Wang B H, Zeng Z M 2022 *Chin. Phys. B* **31** 108502

[13] Puthirath Balan A, Radhakrishnan S, Woellner C F, Sinha S K, Deng L, Reyes C L, Rao B M, Paulose M, Neupane R, Apte A, Kochat V, Vajtai R, Harutyunyan A R, Chu C W, Costin G, Galvao D S, Marti A A, van Aken P A, Varghese O K, Tiwary C S, Malie Madom Ramaswamy Iyer A, Ajayan P M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 602

[14] Hu L, Cao L, Li L W, Duan J M, Liao X Q, Long F C, Zhou J, Xiao Y G, Zeng Y J, Zhou S Q 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1286

[15] Hu C X, Tian Z, Xiao Q, Zhu Z T, Li X Y, Dun G H, Wu H R, Tang Y L, Wang Q, Zhang H L 2021 *Small Struct.* **2** 2100039

[16] Peng J, Su Y Q, Lü H F, Wu J J, Liu Y H, Wang M H, Zhao J Y, Guo Y Q, Wu X J, Wu C Z, Xie Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209365

[17] Zhang H M, Liu Q X, Deng L Z, Ma Y J, Daneshmandi S, Cen C, Zhang C Y, Voyles P M, Jiang X, Zhao J J, Chu C W, Gai Z, Li L 2024 *Nano Lett.* **24** 122

[18] Jang J M, Srivastava P K, Joe M, Jung S G, Park T, Kim Y, Lee C 2025 *ACS Nano* **19** 999

[19] Wang T, Xue W H, Yang H L, Zhang Y Z, Cheng S B, Fan Z W, Li R W, Zhou P, Xu X H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2311041

[20] Wang D, Liu Y Y, Zhang H, Liu Y, Li D, Zhang Z C, Lu P, Yi C, He K, Zhang L Q, Wang Y R, Li S H, Liu M M, Zhang H M, Chen S L, Chen Z H, Duan X D 2025 *Nano Lett.* **25** 5925

[21] Song L Y, Zhao Y, Xu B Q, Du R F, Li H, Feng W, Yang J B, Li X H, Liu Z J, Wen X, Peng Y N, Wang Y Z, Sun H, Huang L, Jiang Y L, Cai Y, Jiang X, Shi J P, He J 2024 *Nat. Commun.* **15** 721

[22] Luo S, Zhu X K, Liu H, Song S X, Chen Y, Liu C, Zhou W Z, Tang C S, Shao G L, Jin Y Y, Guan J, Tung V C, Li H M, Chen X L, Ouyang F P, Liu S 2022 *Chem. Mater.* **34** 2342

[23] Yang H, Wang F, Zhang H S, Guo L H, Hu L Y, Wang L F, Xue D J, Xu X H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4438

[24] Yang H, Zhang H S, Guo L H, Yang W J, Wu Y, Wang J J, Li X L, Du H F, Peng B, Liu Q X, Wang F, Xue D J, Xu X H 2024 *Nano Lett.* **24** 10519

[25] Huang X, Li H, Li S Z, Wu S X, Boey F, Ma J, Zhang H 2011 *Angew. Chem. Int. Edit.* **50** 12245

[26] Schliehe C, Juarez B H, Pelletier M, Jander S, Greshnykh D, Nagel M, Meyer A, Foerster S, Kornowski A, Klinke C, Weller H 2010 *Science* **329** 550

[27] Bielewicz T, Dogan S, Klinke C 2015 *Small* **11** 826

[28] Yang H, Qin B, Zuo L Y, Li H R, Li Y M, Wang F, Liu Y, Xu X H 2025 *Adv. Funct. Mater.* e04057

[29] Xu Y, Zhao W W, Xu R, Shi Y M, Zhang B 2013 *Chem. Commun.* **49** 9803

[30] Wang Y Z, Wang P, Wang H, Xu B Q, Li H, Cheng M, Feng W, Du R F, Song L Y, Wen X, Li X H, Yang J B, Cai Y, He J, Wang Z X, Shi J P 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209465

[31] Xue W H, Wang T, Yang H L, Zhang H H, Dai G H, Zhang S, Yang R L, Quan Z Y, Li R W, Tang J, Song C, Xu X H 2025 *Nat. Commun.* **16** 440

[32] Machala L, Tuček J, Zbořil R 2011 *Chem. Mater.* **23** 3255

[33] Wang T, Fan Z W, Xue W H, Yang H L, Li R W, Xu X H 2023 *Nano Lett.* **23** 10498

[34] Jia Z Y, Wang W J, Li Z C, Sun R, Zhou S Q, Deepak F L, Su C L, Li Y, Wang Z C 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 24051

[35] Wang P, Ge J, Luo J W, Wang H, Song L Y, Li Z W, Yang J B, Wang Y Z, Du R F, Feng W, Wang J, He J, Shi J P 2023 *Nano Lett.* **23** 1758

[36] Jia Z Y, Chen Q, Wang W J, Sun R, Li Z C, Hubner R, Zhou S Q, Cai M M, Lü W M, Yu Z P, Zhang F, Zhao M F, Tian S, Liu L X, Zeng Z M, Jiang Y, Wang Z C 2024 *Adv. Sci.* **11** 2401944

[37] Jia Z Y, Zhao M F, Chen Q, Sun R, Cao L L, Ye K, Zhu T, Liu L X, Tian Y X, Wang Y, Du J, Zhang F, Lü W M, Ling F F, Zhai Y, Jiang Y, Wang Z C 2024 *Adv. Sci.* **11** 2405945

[38] Cheng R Q, Yin L, Wen Y, Zhai B X, Guo Y Z, Zhang Z F, Liao W T, Xiong W Q, Wang H, Yuan S J, Jiang J, Liu C S, He J 2022 *Nat. Commun.* **13** 5241

[39] Homkar S, Chand B, Rajput S S, Gorantla S, Das T, Babar R, Patil S, Klingeler R, Nair S, Kabir M, Bajpai A 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 9313

[40] Jiang Q T, Yang H L, Xue W H, Yang R L, Shen J L, Zhang X Y, Li R W, Xu X H 2024 *Nano Lett.* **24** 1246

[41] Chuang C W, Kawakami T, Sugawara K, Nakayama K, Souma S, Kitamura M, Amemiya K, Horiba K, Kumigashira H, Kremer G, Fagot-Revurat Y, Malterre D, Bigi C, Bertran F, Chang F H, Lin H J, Chen C T, Takahashi T, Chainani A, Sato T 2025 *Nat. Commun.* **16** 3448

[42] Zhang H M, Tang J M, Li B, Li B L, Zhang Z C, He K, Shi S, Shen X H, Liu J L, Huang Z W, Wang D, Deng W, Liu M M, Zhou X Y, Duan X D 2023 *Nano Today* **49** 101794

[43] Zhao Z J, Zhou J, Liu L H, Liu N S, Huang J Q, Zhang B, Li W, Zeng Y, Zhang T, Ji W, Yang T, Zhang Z D, Li S L, Hou YL 2022 *Nano Lett.* **22** 1242

[44] Huan Y, Luo T, Han X, Ge J, Cui F, Zhu L, Hu J, Zheng F, Zhao X, Wang L, Wang J, Zhang Y Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2207276

[45] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D Y, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729

[46] Wang Y, Yu L X, Li X H, Wang S Y, Yang J L, Yuan H, Peng X N, Shi J P, Wang Y L, Fu Y S, Wang X N 2025 *Appl. Surf. Sci.* **688** 162416

[47] Roy K, Datta R, Maitra S, Kumar P 2024 *ACS Nano* **18** 24569

[48] Luo N, Ma H, Zhang T, Wu J J, Chen Z J, Xu M W, Sun Y M, Peng J 2024 *2D Mater.* **11** 045015

[49] Yuhara J, Shimazu H, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Nakatake M, Le Lay G 2018 *ACS Nano* **12** 11632

[50] Fortin-Deschenes M, Waller O, Mentes T O, Locatelli A, Mukherjee S, Genuzio F, Levesque P L, Hebert A, Martel R, Moutanabbir O 2017 *Nano Lett.* **17** 4970

[51] Li W, Qiu X, Lü B, Zhang B, Tang J, Xu J, Tian K, Zhao Z, Zeng Y, Huang X, Du H, Hou Y 2022 *Matter* **5** 291

[52] Sun X, Zhao S S, Bachmatiuk A, Rummeli M H, Gorantla S, Zeng M Q, Fu L 2020 *Small* **16** 2001484

[53] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246

[54] Torelli D, Moustafa H, Jacobsen K W, Olsen T 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 158

[55] Shen Z X, Su C, He L X 2022 *npj Comput. Mater.* **8** 132

[56] Elrashidy A, Della-Giustina J, Yan J A 2024 *J. Phys. Chem. C* **128** 6007

[57] Roy D K, Kabir M 2024 *Phys. Rev. B* **110** L020403

[58] Huang X K, Mo Y Y, Xu J L, Hu J N, Nie X, Chen C, Liu J Q, Jiang X P, Liu J M 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 012405

[59] Jiang P H, Li L, Liao Z L, Zhao Y X, Zhong Z C 2018 *Nano Lett.* **18** 3844

[60] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401

[61] Bandyopadhyay A, Frey N C, Jariwala D, Shenoy V B 2019 *Nano Lett.* **19** 7793

[62] Barnowsky T, Curtarolo S, Krasheninnikov A V, Heine T, Friedrich R 2024 *Nano Lett.* **24** 3874

[63] Yang K J, Wang Y X, Liu C X 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 166601

[64] Yang R L, Zhang Y Y, Yang K, Jiang Q T, Yang X T, Guo J Z, Xu X H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 247501 (in Chinese) [杨瑞龙, 张钰樱, 杨柯, 姜琦涛, 杨晓婷, 郭金中, 许小红 2023 物理学报 **72** 247501]

[65] Jiang J, Feng W Y, Wen Y, Yin L, Wang H, Feng X Q, Pei Y L, Cheng R Q, He J 2023 *Adv. Mater.* **35** 2301668

[66] Hu X Y, Jin Z T, Zhong Y L, Dai J X, Tao X W, Zhang X W, Han J B, Jiang S W, Zhou L 2023 *Chem. Mater.* **35** 4220

[67] Zhang L, Zhou Y N, Zheng X L, Jiang J Y, Xu Q 2021 *Chem. Commun.* **57** 9072

[68] Zhao L Y, Wu W Z, Gao B, Zhao Z L, An B, Xu Q 2024 *Small* **20** 2308187

[69] Das B, Ghosh S, Sengupta S, Auban-Senzier P, Monteverde M, Dalui T K, Kundu T, Saha R A, Maity S, Paramanik R, Ghosh A, Palit M, Bhattacharjee J K, Mondal R, Datta S 2023 *Small* **19** 2302240

[70] Ta H Q, Yang Q X, Liu S, Bachmatiuk A, Mendes R G, Gemming T, Liu Y, Liu L, Tokarska K, Patel R B, Choi J H, Rummeli M H 2020 *Nano Lett.* **20** 4354

[71] Wen Y, Liu Z H, Zhang Y, Xia C X, Zhai B X, Zhang X H, Zhai G H, Shen C, He P, Cheng R Q, Yin L, Yao Y Y, Getaye Sendeku M, Wang Z X, Ye X B, Liu C D, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130

[72] Cheng M, Zhao X X, Zeng Y, Wang P, Wang Y Z, Wang T, Pennycook S J, He J, Shi J P 2021 *ACS Nano* **15** 19089

[73] Li N N, Zhu L L, Shang H H, Wang F, Zhang Y, Yao Y Y, Wang J J, Zhan X Y, Wang F M, He J, Wang Z X 2021 *Nanoscale* **13** 6953

[74] Wu H X, Zhang W F, Yang L, Wang J, Li J, Li L Y, Gao Y H, Zhang L, Du J, Shu H B, Chang H X 2021 *Nat. Commun.* **12** 5688

[75] Xu J J, Li W, Zhang B, Zha L, Hao W, Hu S X, Yang J B, Li S Z, Gao S, Hou Y L 2022 *Chem. Sci.* **13** 203

[76] Jin Z T, Ji Z J, Zhong Y L, Jin Y M, Hu X Y, Zhang X X, Zhu L J, Huang X H, Li T, Cai X H, Zhou L 2022 *ACS Nano* **16** 7572

[77] Wang B C, Yao Y, Hong W T, Hong Z A, He X, Wang T K, Jian C Y, Ju Q K, Cai Q K, Sun Z H, Liu W 2023 *Small* **19** 2207325

[78] Su W J, Kuklin A, Jin L H, Engelgardt D, Zhang H, Agren H, Zhang Y 2024 *Adv. Sci.* **11** 2402875

[79] Jang J, Jeong E, Joe M, Abraham T G, Jang Y, Yoon J,

Song J, Lee Z, Park T, Kim Y, Lee C 2025 *Small* **21** 2406202
[80] Wu H X, Guo J F, Xu H, Suonan Z, Mi S, Wang L, Chen S S, Xu R, Ji W, Cheng Z H, Pang F 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 9076
[81] Liu W J, Li Y J, Ding R F, Zhang H, Hao Y Q, Liu Y, Wang L F, Xu X H 2025 *Rare Met.* **44** 4815
[82] Slathia S, Tripathi M, Tromer R, Gowda C C, Pandey P, Galvao D S, Dalton A, Tiwary C S 2024 *Mater. Today Chem.* **38** 102134
[83] Jia Z Y, Zhao M F, Chen Q, Tian Y X, Liu L X, Zhang F, Zhang D L, Ji Y, Camargo B, Ye K, Sun R, Wang Z C, Jiang Y 2025 *ACS Nano* **19** 9452
[84] Peng S Z, Zhang Y, Wang M X, Zhang Y G, Zhao W S 2014 *Wiley Encycl. Electr. Electron. Eng.* pp1–16 https://doi.org/10.1002/047134608X.W8231
[85] Zeng X Y, Zhang L, Zhang Y, Yang F Z, Zhou L Q, Wang Y, Fang C Z, Li X X, Zheng S Y, Liu Y, Liu Y, Wang X Z, Hao Y, Han G Q 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 092406
[86] Guo R, Lin W N, Yan X B, Venkatesan T, Chen J S 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 011304
[87] Jin W, Zhang G J, Wu H, Yang L, Zhang W F, Chang H X 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 36519
[88] Husain S, Gupta R, Kumar A, Kumar P, Behera N, Brucas R, Chaudhary S, Svedlindh P 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 041312
[89] Wang H Y, Wu H, Zhang J, Liu Y J, Chen D D, Pandey C, Yin J L, Wei D H, Lei N, Shi S Y, Lu H C, Li P, Fert A, Wang K L, Nie T X, Zhao W S 2023 *Nat. Commun.* **14** 5173
[90] Wang Y, Zhu D P, Yang Y M, Lee K, Mishra R, Go G, Oh S H, Kim D H, Cai K M, Liu E L, Pollard S D, Shi S Y, Lee J, Teo K L, Wu Y H, Lee K J, Yang H 2019 *Science* **366** 1125
[91] Wei X Y, Santos O A, Lusero C H S, Bauer G E W, Ben Youssef J, van Wees B J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1352

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Research advances in two-dimensional non-layered magnetic materials*

WANG Tao [1)2)#] SHI Jiaxin [1)2)#] XUE Wuhong [1)2)†] XU Xiaohong [1)2)‡]

1) (*Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan* 030031, *China*)

2) (*Research Institute of Materials Science, Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnetic Materials and Devices, Shanxi Normal University, Taiyuan* 030031, *China*)

(Received 30 August 2025; revised manuscript received 2 October 2025)

Abstract

Two-dimensional (2D) magnetic materials refer to nanomaterials with an extremely thin thickness that can maintain long-range magnetic order. These materials exhibit significant magnetic anisotropy, and due to the quantum confinement effect and high specific surface area, their electronic band structures and surface states undergo remarkable changes. As a result, they possess rich and tunable magnetic properties, showing great application potential in the field of spintronics. The 2D magnetic materials include layered materials, where layers are stacked by weak van der Waals forces, and non-layered materials, which are bonded via chemical bonds in all three-dimensional directions. Currently, most of researches focus on 2D layered materials, but their Curie temperatures are generally much lower than room temperature, and they are always unstable when exposed to air. In contrast, the non-layered structure enhances the structural stability of the materials, and the abundant surface dangling bonds increase the possibility of modifying their physical properties. Such materials

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFA1410200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U24A6002, 12174237, 52371245, 12241403), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202303021224009), and the Higher Educational Institutions Young Academic Leaders Program of Shanxi Province, China (Grant No. 2024Q015).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xuewuhong@sxnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

are attracting increasing attention, and significant progress has been made in their synthesis and applications. This review first systematically summarizes various preparation methods for 2D non-layered magnetic materials, including but not limited to ultrasound-assisted exfoliation, molecular beam epitaxy, and chemical vapor deposition. Meanwhile, it systematically reviews the 2D non-layered intrinsic magnetic materials obtained in various types of materials in the past five years, as well as a series of novel physical phenomena emerging under the ultrathin limit, such as thickness-dependent magnetic reconstruction dominated by quantum confinement effects and planar topological spin textures induced by 2D structures. Furthermore, it also discusses the critical role played by theoretical calculations in predicting new materials through high-throughput screening, revealing microscopic mechanisms by analyzing magnetic interactions, as well as some important methods of modifying magnetism. Finally, from the perspectives of material preparation, physical mechanisms, device fabrication, and theoretical calculations, the current challenges in the field are summarized, and the application potential and development directions of 2D non-layered magnetic materials in spintronic devices are prospected. This review aims to provide comprehensive references and scientific perspective for researchers engaged in this field, thereby promoting further exploration of the novel magnetic properties of 2D non-layered magnetic materials and their applications in spintronic devices.

Keywords: two-dimensional magnetic materials, non-layered materials, spintronics

PACS: 75.50.–y, 75.70.–i, 81.07.–b, 85.75.–d **DOI:** 10.7498/aps.74.20251177

CSTR: 32037.14.aps.74.20251177

专题: 二维材料与未来信息器件

化学气相沉积法精准制备二维异质结: 现状与展望*

郝玉龙 彭奥林 张世伟 陆雪媚 周洁 郝国林†

(湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

(2025 年 9 月 22 日收到; 2025 年 10 月 25 日收到修改稿)

二维 (two-dimensional, 2D) 异质结因其能整合不同组分的材料并产生新颖物理现象, 已成为构筑下一代光电子与微电子器件的理想平台. 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 技术是实现其大面积、高质量、可控制备的关键途径. 本综述系统梳理了 CVD 法制备 2D 异质结的最新进展, 重点阐述了通过前驱体设计、温度场调控、气体诱导及衬底工程四大核心策略, 在精准调控异质结结构 (垂直/横向)、界面、组分及结晶质量方面的机理与成果. 目前该技术仍面临较大挑战, 未来通过融合原位表征、多尺度模拟与人工智能优化, 有望实现从“经验试错”到“精准设计”的跨越, 推动 2D 异质结在量子计算、柔性电子等前沿领域的实际应用.

关键词: 化学气相沉积, 横向异质结, 垂直异质结, 精准制备

PACS: 81.10.Aj, 81.10.Bk, 81.10.St, 81.15.Gh **DOI:** 10.7498/aps.74.20251305

CSTR: 32037.14.aps.74.20251305

1 引 言

材料体系的发展通常遵循“单一组分→改性调控→异质集成”的演进路径 [1–3]. 自石墨烯发现以来, 二维 (two-dimensional, 2D) 材料研究迅速发展, 已成为凝聚态物理和材料科学的前沿领域 [4–9]. 这类材料具备原子级厚度、面内共价键和层间范德瓦耳斯作用的特点, 表现出优异的电学 [10]、光学 [11,12]、磁学 [13,14] 和量子特性 [15]. 随着 2D 材料家族不断丰富 [16–18], 其在电子器件、光电探测、能源催化等领域 [19–25] 展示出广阔前景. 然而, 单一组分材料在性能上存在局限 [26–31], 难以满足多功能集成器件的复杂需求, 因此研究者逐渐将目光转向 2D 异质结体系.

2D 异质结是由两种或以上不同 2D 材料通过堆叠或界面连接形成的复合结构, 可分为垂直异质结 (vertical heterostructure, VHS)、横向异质结 (lateral heterostructures, LHS) 和混合异质结 (hybrid heterostructure, HHS) 三类. VHS 依靠范德瓦耳斯力垂直堆叠, 对晶格匹配要求低, 具有高度的堆叠自由度和设计灵活性; LHS 则通过共价键在同一平面内实现横向连接, 对晶格匹配有较高要求[32,33], 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 外延技术被认为是实现 LHS 无缝平行拼接的理想选择 [34]; HHS 则是前两者共存的结构. 异质结不仅能整合不同材料的优异特性, 展现出超越单一材料的优异物理性质 [35–42]. 同时可通过层间耦合调控 [43–46]、能带调控 [47,48]、莫尔超晶格构建 [49–51] 等策略诱导新物性 [52–60], 为下一代高性能电子和光电器件提供理想材料平台 [61–70].

在制备方法方面, 早期研究人员主要依靠机械

* 松山湖材料实验室开放课题 (批准号: 2023SLABFK08)、国家自然科学基金面上项目 (批准号: 11974301)、湖南省自然科学基金青年学生项目 (批准号: 2025JJ60881)、湖南省研究生科研创新项目 (批准号: CX20250951) 和湘潭大学研究生科研创新项目 (批准号: XDCX2024Y198) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guolinhao@xtu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

剥离与人工堆叠, 尽管操作简便, 但存在效率低、尺寸受限、界面污染和转角控制难等问题, 严重制约其可控性与适用性[71]. 为了突破这一瓶颈, CVD技术逐渐成为实现大面积、高质量、层数与取向可控的2D异质结原位生长的关键方法[72–79]. 通过精确调控前驱体、温度、气流与衬底等因素, CVD法能够实现垂直与横向异质结的可控制备, 有效避免界面污染和传统半导体异质结中因晶格失配导致的界面态和费米能级钉扎问题[80,81], 显示出良好的扩展性与应用潜力[82–87]. 异质结有多重 XD-XD ($X=0, 1, 2, 3$) 混维模式[88–91], 本文重点综述CVD法制备2D异质结的研究进展, 讨论前驱体设计、温度场调控、气体诱导与衬底工程四大关键生长策略, 并对该领域面临的挑战与发展方向进行展望.

迄今为止, 已通过CVD生长了大量2D异质结, 例如 AX_2/BY_2[92–110], Janus AX_2/BY_2[111], AX_2/h-BN[112], AX_2/Graphene[113–115], Graphene/AX_2[116] (其中 A, B = Mo, W; X, Y = S, Se 且 $A \neq B$, $X \neq Y$). 除此之外, 还有 Graphene/h-BN[117–121], h-BN/Graphene[122–124], MTe$_2$/WX_2 (M = Ni, Co, V, Nb, Ta; X = S, Se)[125,126], VSe$_2$/MX_2 (M = Mo, W; X=S, Se)[125], MS$_2$/ReS$_2$ (M=Mo, W)[127,128], ReS$_2$/MS$_2$ (M = Mo, W)[129], GeSe/MS$_2$ (M = Mo, W)[130,131], NbS$_2$/MS$_2$ (M = Mo, W)[132,133], MoTe$_2$/MoS$_2$[134], NiTe$_2$/MoS$_2$[135], NbSe$_2$/MoSe$_2$[136], SnSe$_2$/MoS$_2$[137], Sb$_2$Te$_3$/MoS$_2$[138], PtSe$_2$/MoSe$_2$[139], Mo$_2$C/Graphene[140], PtS$_2$/PtSe$_2$[141], In$_2$Se$_3$/MoS$_2$[142], Bi$_2$Te$_3$/Sb$_2$Te$_3$[143] 等不可胜举.

2 化学气相沉积直接制备异质结

CVD是一种通过气相化学反应在衬底表面沉积高质量无机纳米材料的先进技术, 是现代微电子、光电子、新材料等高科技产业不可或缺的基石技术. CVD过程可概括为一个由前驱体、温度、气体和衬底四大要素协同作用的机理过程: 前驱体是CVD过程的反应物“源头”, 其性质直接决定了最终能生成什么材料. 温度则是驱动整个CVD化学反应的核心能量来源, 对激活前驱体和表面反应至关重要. 而气体在CVD中主要负责输运、反应和氛围调控. 衬底则充当反应的“舞台”与“模板”, 其性质对样品的成核和生长模式有决定性影响. 本节将重点介绍CVD生长2D异质结的4种主要调控策略 (前驱体、温度、气体、衬底). 所涉及方法中, 可按生长步骤也分为CVD一步法、两步法和多步法.

2.1 前驱体设计

前驱体的设计与选择远不止是提供反应原料, 其更是一种精细的调控策略. 为实现二维异质结的CVD精准制备, 其核心挑战在于如何精确控制不同前驱体的顺序供应或不同材料的时序生长[144], 以避免共沉积而导致合金相的生成. 为解决这一难题, 研究者们发展了一系列精妙的CVD生长策略. 这些策略通过设计特殊结构的前驱体、引入时序、控制前驱体比例、物理形态和引入外部辅助手段等精准调控生长动力学, 实现了对异质结的生长时序、结构 (垂直或横向)、取向、界面和成分的精确控制[145–151].

2.1.1 前驱体结构设计

Zhang等[152]通过设计核壳结构前驱体 (WO$_{3-x}$/MoO$_{3-x}$纳米线), 实现了MoS$_2$/WS$_2$垂直异质结的可控生长. 该核壳结构利用WO$_{3-x}$与MoO$_{3-x}$的升华温度差异, 确保两者依次升华, 有效避免了交叉污染与合金化, 从而实现了MoS$_2$与WS$_2$的顺序沉积. MoS$_2$/WS$_2$垂直异质结的光学显微镜 (optical microscope, OM) 图像如图1(a)所示. 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) (图1(b)) 与高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) (图1(c)) 清晰显示出约100 nm的核壳形貌及界面结晶性差异. 在780—850 ℃下经气相硫化成功制备出异质结 (图1(d)). 拉曼面扫描 (图1(e), (f)) 显示404 cm^{-1} (MoS$_2$-A$_{1g}$) 和417 cm^{-1} (WS$_2$-A$_{1g}$) 信号空间分布重合, 证实垂直堆叠. 拉曼光谱 (图1(g)) 显示的4个特征峰, 对应单层MoS$_2$和WS$_2$的E^1_{2g}和A$_{1g}$模式. PL (photoluminescence) 图谱 (图1(h), (i)) 显示异质结区域MoS$_2$ (~1.84 eV) 与WS$_2$ (~1.97 eV) 激子发光显著淬灭 (图1(j)), 强度分别为单层的1/20和1/80, 表明II型能带对齐下存在强层间耦合与有效电荷转移.

2.1.2 前驱体动态切换

Ding等[134]开发了一种磁辅助CVD系统 (图2(a)), 实现了前驱体的动态切换以制备MoTe$_2$/MoS$_2$垂直异质结. 该过程分为两个阶段 (图2(b)):

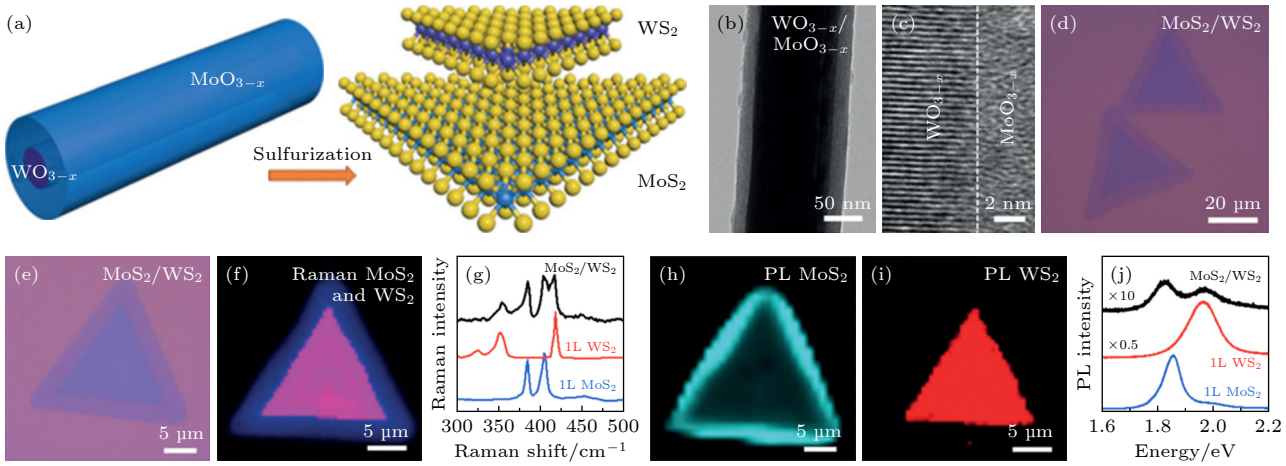


图 1 (a) WO_{3-x}/MoO_{3-x}核壳纳米线及 MoS_2/WS_2 VHS 合成的原子结构示意图; (b) WO_{3-x}/MoO_{3-x}核壳纳米线的 TEM 图像, 其核直径约为 100 nm, 壳厚度约为 20 nm; (c) WO_{3-x}和 MoO_{3-x}界面的 HR-TEM 图像; (d) CVD 生长的 MoS_2/WS_2 VHS OM 图像; (e) 单独的 MoS_2/WS_2 VHS OM 图像; (f) 图 (e) 中所示 VHS 的拉曼面扫描图像; (g), (j) 单层 MoS_2, WS_2, MoS_2/WS_2 VHS 的拉曼和 PL 光谱; (h), (i) 分别具有 1.84 eV (MoS_2 的 A-激子峰) 和 1.97 eV (WS_2 的 A-激子峰) 的 MoS_2/WS_2 VHS PL 面扫描图像[152]

Fig. 1. (a) Atomic structure schematic of WO_{3-x}/MoO_{3-x} core-shell nanowires and the synthesis of MoS_2/WS_2 VHS; (b) TEM image of WO_{3-x}/MoO_{3-x} core-shell nanowires, with a core diameter of ~100 nm and shell thickness of ~20 nm; (c) HR-TEM image of the interface between WO_{3-x} and MoO_{3-x}; (d) OM image of the CVD-grown MoS_2/WS_2 VHS; (e) OM image of an individual MoS_2/WS_2 VHS; (f) Raman mapping image of the VHS shown in (e); (g), (j) Raman and PL spectra of monolayer MoS_2, WS_2, and MoS_2/WS_2 VHS; (h), (i) PL mapping images of the MoS_2/WS_2 VHS at 1.84 eV (A-exciton peak of MoS_2) and 1.97 eV (A-exciton peak of WS_2), respectively[152].

首先在严格控硫 (MoO_3:S = 8:1) 条件下于 SiO_2/Si 衬底上生长 MoS_2 先导层; 随后利用磁辅助装置引入碲 (Te) 源, 使 $MoTe_2$ 沿 MoS_2 边缘外延生长 (图 2(c)), 最终形成以单层 MoS_2 为下层、单层 $MoTe_2$ 为上层的垂直异质结构. OM、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 及 AFM 图像 (图 2(d)—(f)) 证实了异质结的成功制备与均匀形貌.

2.1.3 前驱体比例

Li 等[153] 从成核动力学角度揭示了 TMDCs 垂直异质结的生长机制: 气相前驱体中具有高扩散势垒的活性团簇会促使在已有 TMDC 模板表面形核, 从而实现垂直堆叠. 基于该机理, 他们通过精确调控前驱物中 W/Se 比例, 实现对团簇扩散势垒和生长模式的有效控制. 采用两步 CVD 法, 通过引入 NaI 形成低熔点碘氧化物中间体, 提高蒸气压与反应速率, 促进低温下的晶体成核, 抑制高温导致的晶种破坏. 研究表明, 随着 W/Se 比例增大, MoS_2/WSe_2 异质结的形貌呈现从横向主导 (W/Se < 1/3 时横向结构占比>95%)、混合模式 (1/3—2/3) 到垂直主导 (>2/3) 的连续演变 (图 3(a1), (a2)—(e1), (e2), (g), (h)).

图 3(f) 展示了横向异质结生长长度和垂直异质结生长长度随 W/Se 比例的可控变化. 在低 W/Se 条件下, W_1Se_3 团簇优先于 MoS 边缘横向外延; 高 W/Se 时, W_1Se_1 团簇则主导垂直生长 (图 3(i)). 相关拉曼面扫描图像进一步证实了异质结构的成功构建 (图 3(j)). Wang 等[149] 通过控制 WSe_2 粉末的预退火时间, 连续改变 WSe_2 粉末的 Se/W 比, 最终通过两步 CVD 方法生长了不同层数的 WS_2-WSe_2 异质结. 深入研究了不同 W_xSe_y 团簇在 WSe_2 表面的吸附与扩散行为, 发现活性团簇的类型对第 2 层外延生长起关键作用. 如图 3(k) 所示, WSe_2 团簇结合能仅为–0.3 eV, 表现出对基底表面的惰性吸附, 导致迁移能力受限 (图 3(l)), 不利于横向外延. WSe 团簇结合能为正, 吸附不稳定, 同样阻碍第 2 层生长 (图 3(k)). 相比之下, WSe_3 团簇结合强度适中 (约 1.23 eV), 具有良好的迁移稳定性, 最有利于推动 WSe_2 第 2 层的生长. 从扩散动力学来看, WSe 团簇扩散势垒最高 (最大为 1.74 eV), 路径波动大、结合不稳定 (图 3(m)); 而 WSe_3 团簇扩散能垒最低 (0.38 eV 和 0.69 eV), 扩散距离可达微米级, 但其在 Se 顶位易形成陷阱位 (图 3(n)), 归因于 Se 比例提高带来的 Se-Se 排斥作用增强. 综上所述, Se/W 比例决定了活性团簇

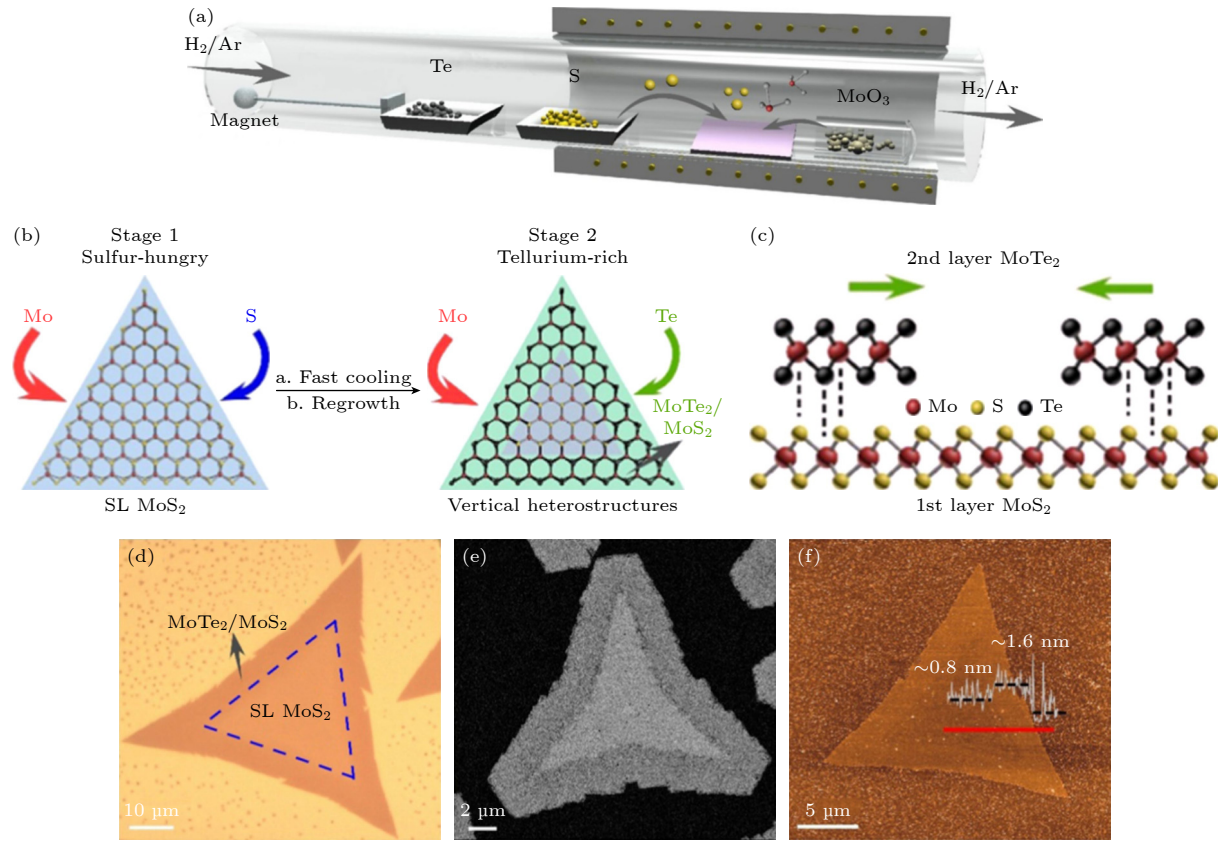
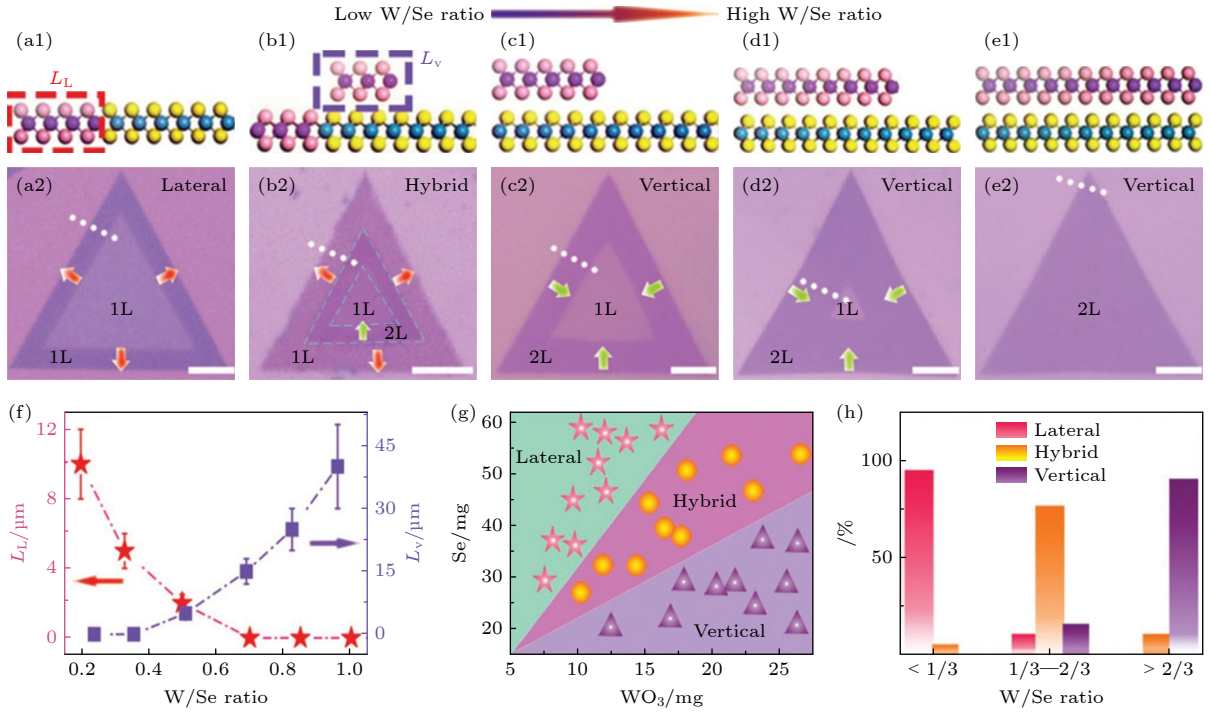


图 2 (a) 磁辅助 CVD 石英管示意图; (b) 在第 1 阶段中生长底层 MoS_2, 再快速冷却和引入 Te 形成 $MoTe_2/MoS_2$ VHS; (c) $MoTe_2/MoS_2$ VHS 的示意性侧视图; (d) $MoTe_2/MoS_2$ VHS 的 OM 图像; (e) $MoTe_2/MoS_2$ VHS 的背散射 SEM 图像; (f) 图 (d) 中 $MoTe_2/MoS_2$ VHS 的原子力显微镜 AFM 表征[134]

Fig. 2. (a) Schematic of the magnetic-field-assisted CVD quartz tube; (b) growth of the bottom-layer MoS_2 in the first stage, followed by rapid cooling and introduction of Te to form a $MoTe_2/MoS_2$ VHS; (c) schematic side view of the $MoTe_2/MoS_2$ VHS; (d) OM image of the $MoTe_2/MoS_2$ VHS; (e) backscattered SEM image of the $MoTe_2/MoS_2$ VHS; (f) AFM characterization of the $MoTe_2/MoS_2$ VHS in panel (d)[134].



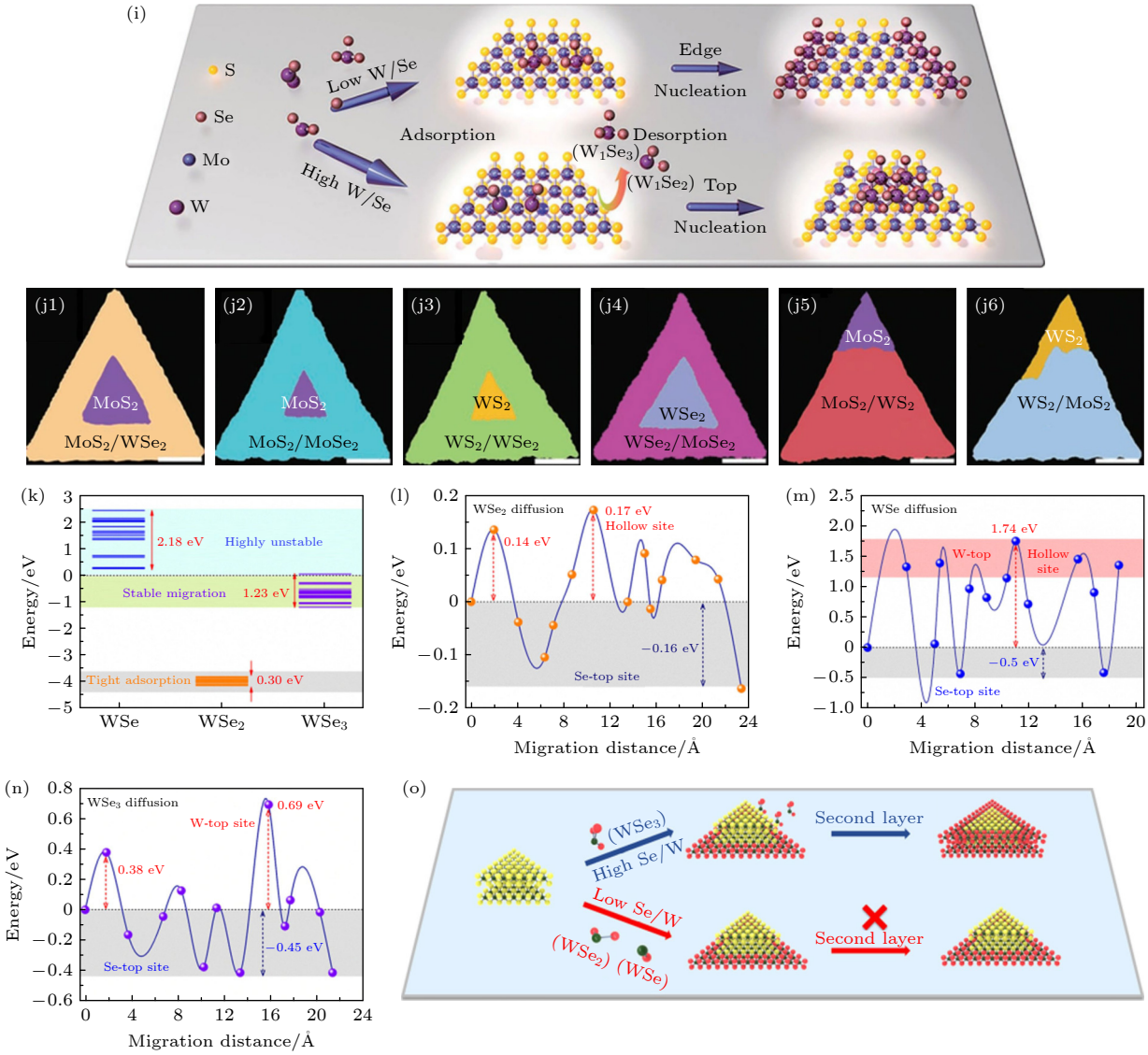


图 3 (a1)—(e2) 随着 W/Se 比例增加, MoS_2/WSe_2 异质结形貌从横向主导、混合模式到垂直主导连续演变的原子结构示意图; (f) 横向生长长度和纵向生长长度随 W/Se 组成比的变化趋势; (g) 异质结构类型与 W 前体 (WO_3) 和 Se 前体的剂量的关系; (h) 在不同 W/Se 比下的横向、混合和垂直异质结构的统计; (i) 吸附各种活性团簇 W_1Se_X 的横向/垂直 MoS_2/WSe_2 异质结构可控生长过程示意图; (j) 不同垂直异质结构的空间分辨的拉曼面扫描图像[153]; (k) 活性团簇在 WSe_2 表面不同位置的结合能; (l) WSe_2 活性团簇在 WSe_2 表面的扩散行为; (m) WSe_2 活性团簇在 WSe_2 表面的扩散行为; (n) WSe_3 活性团簇在 WSe_2 表面的扩散行为; (o) 双层-双层和双层-单层 WS_2/WSe_2 生长过程示意图[149]

Fig. 3. (a1)–(e2) Schematic diagrams illustrating the continuous evolution of the MoS_2/WSe_2 heterostructure morphology, which transitions from being LHS-dominated to VHS-dominated with an increasing W/Se ratio; (f) the evolution trends of lateral and vertical growth length with composition ratio of W/Se; (g) the relation of heterostructure type with the dosage of W precursor (WO_3) and Se precursor; (h) the statistics of LHS, HHS, and VHS at different W/Se ratios; (i) schematic view of controllable growth process of MoS_2/WSe_2 LHS/VHS with the adsorption of various active clusters W_1Se_X; (j) spatially resolved Raman mapping image of diverse VHS[153]; (k) binding energies of the active clusters on the different positions of the WSe_2 surface; (l) diffusion behavior of the WSe_2 active cluster on the WSe_2 surface; (m) diffusion behavior of the WSe active cluster on the WSe_2 surface; (n) diffusion behavior of the WSe_3 active cluster on the WSe_2 surface; (o) schematic view of the growth process of bilayer-bilayer and bilayer-monolayer WS_2/WSe_2[149].

的种类及其扩散行为: 高 Se/W 比下 WSe_3 为主导团簇, 凭借适中的结合能与低扩散势垒促进第 2 层外延生长 (图 3(o)); 低 Se/W 比则有利于 WSe 和 WSe_2 团簇的共存, 更易导致单层 WSe_2 的形成.

此外, Zhou 等[154] 也通过调控 MoO_3 与 WO_3 前驱体比例及反应温度, 成功制备出尺寸达 560 μm 的 MoS_2/WS_2 横向异质结, 表明前驱体比例调控在异质结尺寸与结构控制中具有普适作用.

2.1.4 前驱体预沉积

Seok 等[155]采用等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 在 SiO_2/Si 衬底上实现了 MoS_2/WS_2 垂直异质结的低温制备. 该方法首先通过电子束蒸发依次沉积 Mo 和 W 金属薄膜 (各 1 nm) 作为前驱体种子层 (图 4(a)); 随后在 300 ℃ 下利用 Ar/H_2S 等离子体对其进行硫化. 由于等离子体中 H_2S^+与 Ar^+产生的潘宁效应 (即离子-原子碰撞激发机制) 增强了反应粒子向金属层的渗透, 可实现低温下金属层的逐层硫化: Mo 层先被硫化形成 MoS_2, 随后 W 层转化为 WS_2, 从而形成清晰的垂直异质界面. 随时间推移的横截面 HR-TEM 图像 (图 4(b)) 清晰展示了从部分硫化到完整 MoS_2/WS_2 异质结的演变过程. 拉曼光谱 (图 4(c)) 证实了异质结的结晶质量, 其面内和面外振动模式明显可辨. 该方法还可通过调节金属沉积顺序 (图 4(d)), Mo-W 或 W-Mo) 及厚度 (图 4(e)—(g)), 实现对异质堆叠结构与厚度的控制. 类似地, Zhang 等[108]利用芳香族分子对衬底进行预处理作为成核促进剂, 通过常压 CVD 直接合成了 MoS_2/WS_2 和 $MoSe_2/WSe_2$ 的横向异质结构. 另一方面, Chen 等[156]则发展了一种液相前驱体预沉积与 CVD 相结合的方法, 用于制备横向 MoS_2/WS_2 异质结. 他们首先对蓝宝石衬底进行食人鱼溶液处理以提高润湿性, 再通过旋涂将钼源前驱体 ($(NH_4)_4Mo_4O_{24}$@KOH) 预沉

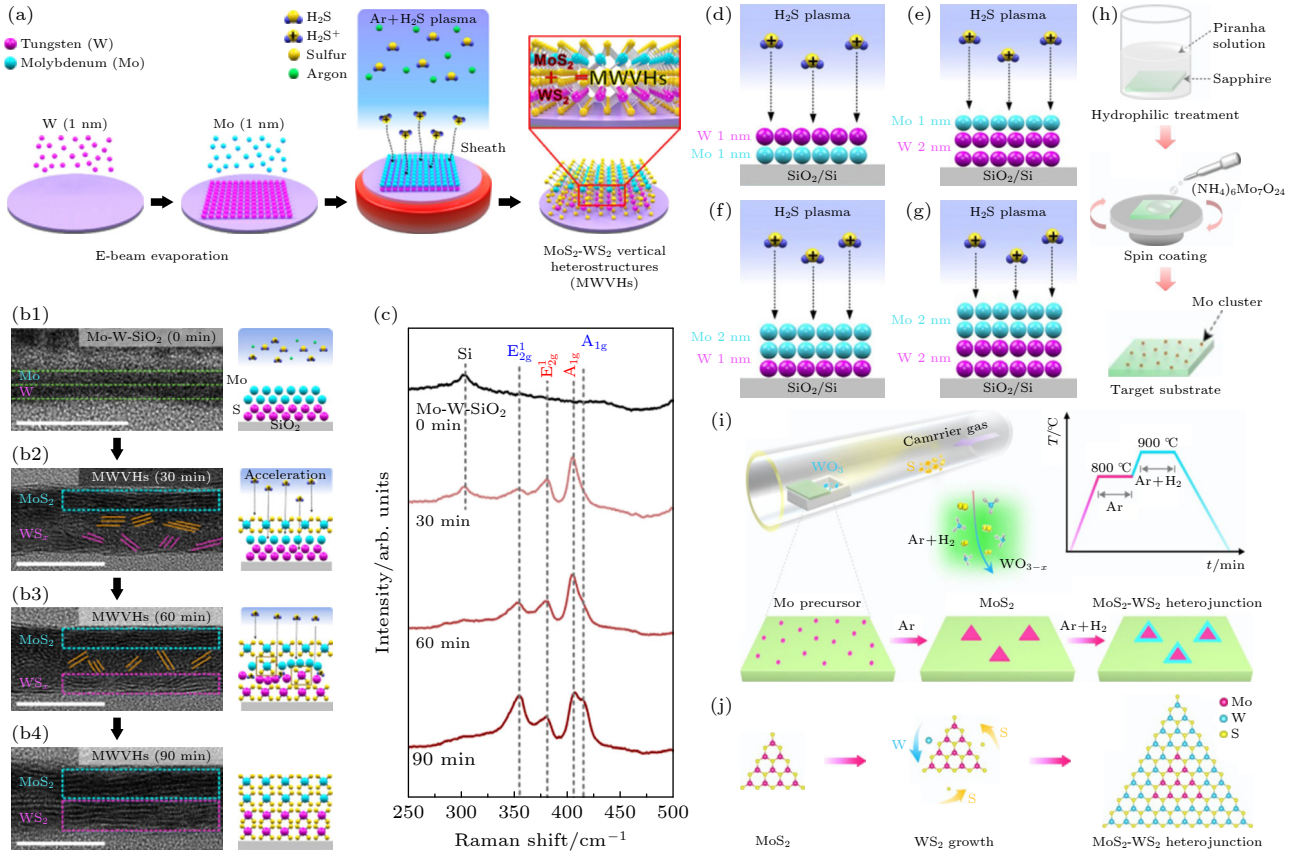


图 4 (a) 通过 PECVD 在 300 ℃ 下的单步穿透硫化合成 MoS_2/WS_2 VHS 的示意图; (b) 随时间相关的等离子体硫化机制的横截面 HR-TEM 图像; (c) 硫化时间相关条件的拉曼光谱; (d) WS_2/MoS_2 VHS 合成过程的示意图; (e)—(g) 不同金属厚度的穿透 H_2S 等离子体过程, (e) Mo 1 nm/W 2 nm, (f) Mo 2 nm/W 1 nm, (g) Mo 2 nm/W 2 nm[155]; (h) 通过旋涂将 Mo 溶液前体分散在蓝宝石衬底上的示意图; (i) 通过氢触发一锅法 CVD 方法合成的 MoS_2/WS_2 LHS 的示意图; (j) MoS_2/WS_2 LHS 外延生长过程的原子结构模型[156]

Fig. 4. (a) Schematic illustration of one-step through-plane sulfurization via PECVD at 300 ℃ for synthesizing MoS_2/WS_2 VHS; (b) cross-sectional HR-TEM images revealing the time-dependent plasma-assisted sulfurization mechanism; (c) Raman spectra under varying sulfurization durations; (d) schematic of the synthesis process for WS_2/MoS_2 VHS; (e)–(g) through-plane H_2S plasma process with different metal thicknesses: (e) Mo 1 nm/W 2 nm, (f) Mo 2 nm/W 1 nm, (g) Mo 2 nm/W 2 nm[155]; (h) schematic showing the dispersion of Mo solution precursor on a sapphire substrate via spin-coating; (i) illustration of one-pot CVD synthesis of MoS_2/WS_2 LHS triggered by hydrogen; (j) atomic structure model of the epitaxial growth process of a MoS_2/WS_2 LHS[156].

积于衬底表面 (图 4(h)). 生长分为两个阶段 (图 4(i), (j)): 第一阶段在 Ar 气氛下将预沉积钼源硫化生成 MoS_2 纳米片; 第 2 阶段引入 H_2 促使 WS_2 在 MoS_2 边缘外延生长, 最终形成界面尖锐、结晶良好的横向异质结. 类似地, Choudhary 等[157,158] 也采用图案化金属预沉积并结合硫化的策略, 实现了多层 MoS_2/WS_2 垂直异质结构的可控制备.

2.1.5 辅助剂复合前驱体

Li 等[159] 提出了一种利用 NH_4Cl 作为前驱体辅助剂的 CVD 方法, 通过调控面外与面内生长动力学, 实现了多种类型 (垂直、混合和横向) 大面积、高稳定性二维 TMD 异质结构的可控制备. 该团队以 MoS_2/WS_2 异质结构为例, 通过改变 NH_4Cl 的引入量, 系统证明了铵辅助策略对生长模式的调控作用, 实验装置如图 5(a) 所示. 首先, 在第 1 步 CVD 中制备高质量单层 WS_2 纳米片; 随后在完全供给 NH_4Cl 的条件下进行第 2 步生长, 成功获得完整的 MoS_2/WS_2 垂直异质结构 (图 5(b)). OM 图像清晰显示出异质结的空间构型 (图 5(c)); 拉曼面扫描中位于 405 cm^{-1} (MoS_2 的 A_{1g} 模式, 图 5(d)) 和 418 cm^{-1} (WS_2 的 A_{1g} 模式, 图 5(e)) 的特征峰, 结合 AFM 测得的 1.5 nm 厚度 (图 5(f)), 共同证实了垂直异质结构的形成. 随着 NH_4Cl 添加量逐渐减小, OM 与拉曼面扫描结果显示出现了混合型异质结构 (横向与垂直共存, 图 5(g)—(j)); 而不添加铵时, 则仅形成 MoS_2/WS_2 横向异质结 (图 5(i)—(o)). AFM 结果进一步表明横向异质结区域保持单层厚度 (图 5(p)). 该研究充分表明 NH_4^+的引入能够有效促进第 2 层 TMD 材料在已有模板表面形核, 从而实现从横向到垂直堆叠结构的可控生长. 而 Zou 等[160] 开发了一种液体 Ga 辅助 CVD 技术, 用于可控合成 $GaSe/MoS_2$ 垂直异质结. 他们通过动态调节 Ga/Se 比例, 实现对成核密度与位置的调控, 进而控制生长方向与样品尺寸. 理论分析表明, 不同 Ga/Se 条件下会形成具有不同扩散势垒和埃利希-施沃贝尔势垒 (原子跨越晶体台阶边缘所需的额外能量) 的活性团簇, 从而影响生长模式. 通过调控 Ga 含量, 可实现从垂直至横向生长模式的精准切换. 图 5(q) 展示了通过两步 CVD

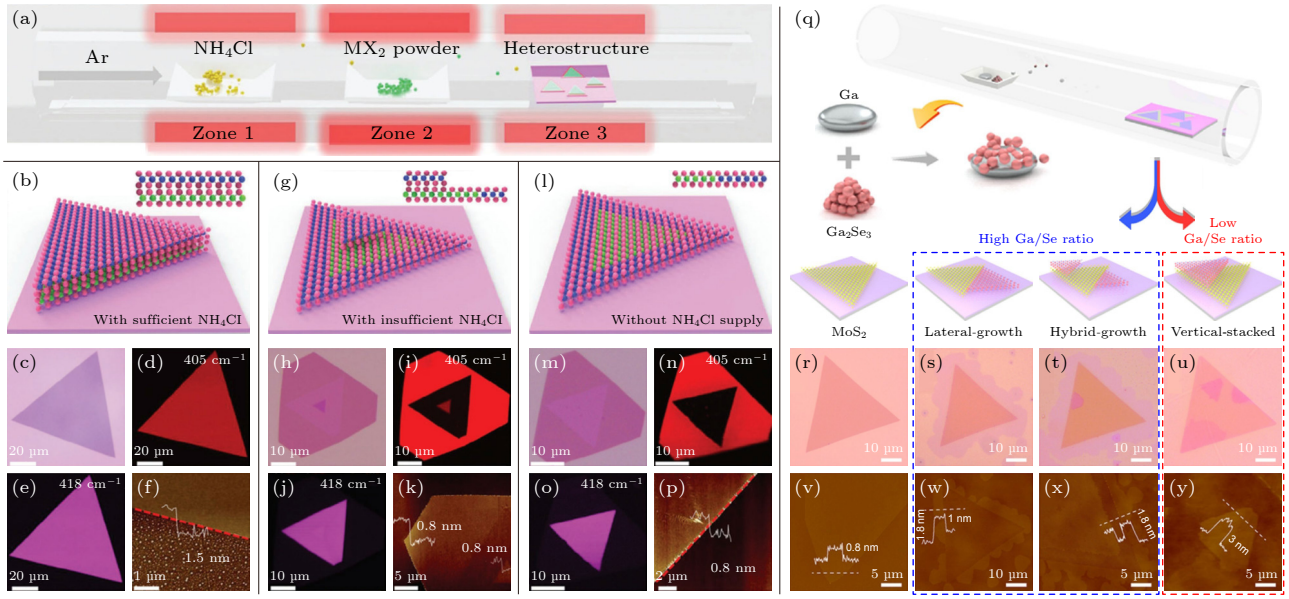


图 5 (a) 辅助剂复合前驱体 CVD 工艺示意图; (b)—(f) NH_4Cl 充足供应时生长的 MoS_2/WS_2 VHS 的原子结构、OM、拉曼面扫描和 AFM 图像; (g)—(k) NH_4Cl 供应不足时生长的 MoS_2/WS_2 HHS 的原子结构图、OM、拉曼面扫描和 AFM 图像; (i)—(p) 无 NH_4Cl 供应时生长的 MoS_2/WS_2 LHS 的原子结构图、OM、拉曼面扫描和 AFM 图像[159]; (q) 由液态 Ga 和 Ga_2Se_3 粉末的前驱体复合的反应系统以及相应的 $GaSe/MoS_2$ 异质结原子结构; (r)—(u), (v)—(y) 单层 MoS_2, $GaSe/MoS_2$ 横向、混合和垂直异质结构的 OM 和 AFM 图像[160]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the CVD process using an auxiliary-agent-modified precursor; (b)–(f) atomic structure diagram, OM, Raman mapping, and AFM images of MoS_2/WS_2 VHS grown with sufficient NH_4Cl supply; (g)–(k) atomic structure, OM, Raman mapping, and AFM images of MoS_2/WS_2 HHS grown under insufficient NH_4Cl supply; (i)–(p) atomic structure diagram, OM, Raman mapping, and AFM images of MoS_2/WS_2 LHS obtained in the absence of NH_4Cl[159]; (q) reaction system based on a precursor composite of liquid Ga and Ga_2Se_3 powder, along with the corresponding atomic structure of a $GaSe/MoS_2$ heterostructure; (r)–(u), (v)–(y) OM and AFM images of monolayer MoS_2, $GaSe/MoS_2$ LHS, HHS and VHS[160].

外延制备 GaSe/MoS_2 异质结的流程示意图: 首先在 SiO_2/Si 衬底上合成单层 MoS_2, 其 OM 图像如图 5(r) 所示, AFM 测量厚度约 0.8 nm (图 5(v)), 证实其为单层. 在高 Ga/Se 比条件下, 可获得两类典型样品: 图 5(s) 所示的 GaSe/MoS_2 横向异质结构和图 5(t) 所示的混合型异质结构. AFM 分析显示横向生长的 GaSe 厚度为 1.8 nm (对应双层, 图 5(w)), 而垂直堆叠部分为 1.8 nm (对应单层, 图 5(x)). 当降低 Ga/Se 比例时, 则主要形成 GaSe/MoS_2 垂直异质结 (图 5(u)), 其厚度约为 3 nm (图 5(y)). 该方法通过调节前驱体比例实现了对异质结结构的精细控制.

2.2 温度场调控

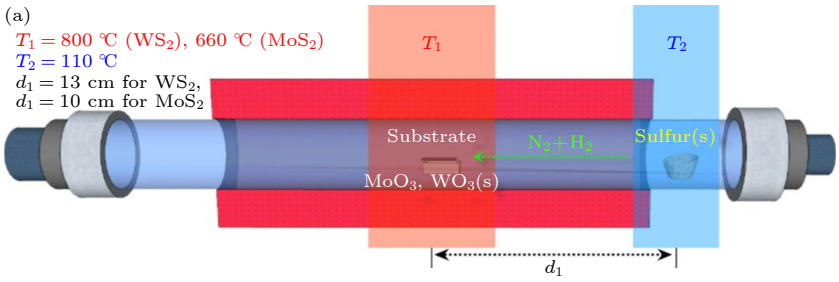
温度是二维材料异质结 CVD 生长过程中最为核心的热力学与动力学调控参数, 其是一个精密的、多维的控制杠杆. 对温度场 (包括设定温度、升温/降温速率、炉内温度分布均匀性以及温度梯度) 的控制, 是实现二维异质结结构、组分和界面的精确制备的必要前提[161,162].

2.2.1 两步法

Heo 等[163] 系统探究了生长温度顺序对 MX_2 横向异质结形成的关键调控作用, 通过两步法 CVD 实现了异质结界面处具有面内陡峭组分变化的可控制备. 他们通过在 SiO_2/Si 衬底上采用两种不同的生长顺序, 分别实现了 MoS_2/WS_2 垂直异质结和横向异质结的制备, 实验装置示意图见图 6(a). 若首先在 800 ℃ 下生长 WS_2 单层, 再在 660 ℃ 下生长 MoS_2, 则成功获得单层横向 MoS_2/WS_2 异质结 (图 6(b)—(e)). 与之相反, 若将生长顺序颠倒, 即先在 660 ℃ 生长 MoS_2 单层, 再在 800 ℃ 生长 WS_2, 则主要形成 MoS_2/WS_2 垂直堆叠异质结 (图 6(c)—(i)). 类似地, Lin 等[164] 也通过两步法 CVD 合成 MoS_2/WSe_2/石墨烯或 WSe_2/$MoSe_2$/石墨烯垂直异质结并观察到温度触发的垂直异质结生长顺序转变的现象 (图 6(j)), 进一步佐证了该调控策略的普适性.

2.2.2 一步法

Li 等[165] 采用一步法 CVD 系统, 通过单一加热周期实现了高质量 WSe_2/WS_2 横向异质结构的可控制备, 相较于两步法 CVD 显著简化了操作流程并降低了成本. 实验中将硫粉和硒粉的混合物置于第一温区; WO_3 粉末则置于第二温区 (图 7(a1)), 两温区的温度曲线如图 7(b1) 所示. 在生长过程中, 硫硒混合物首先在 180 ℃ 下加热约 20 min, 随后逐步升温至 280 ℃. 该升温过程由于 S 和 Se 熔点的差异, 是实现蒸气中组分梯度分布的关键步骤, 从而促成 WS_2 和 WSe_2 的时序生长. 图 7(c1) 展示了在蓝宝石衬底上合成的 WSe_2/WS_2 横向异质结的光学显微镜图像, 中心与边缘区域的对比度差异及清晰界面表明异质结的成功制备, 并给出了 WSe_2/WS_2 横向异质结的尺寸与厚度分布的关系图 (图 7(d1)). 拉曼光谱进一步证实了材料的空间分布, 在 420 cm^{-1} 和 350 cm^{-1} 处分别观察到 WS_2 的 A_{1g} 和 E^2_{1g} 模式特征峰, 而约 260 cm^{-1} 处的峰对应于 WSe_2 的 A_{1g} 模式. 不同位置峰强的变化反映了组分差异 (图 7(e1)). PL 谱显示中心区域在 655 nm 附近出现 WS_2 的发射峰, 边缘则在 700 nm 附近对应 WSe_2 的发射峰 (图 7(f1)). 图 7(g1), (h1) 中 A_{1g} 模式的拉曼面扫描图像清晰展示了 WS_2 和 WSe_2 在三角畴区内的空间分布. AFM 形貌图像显示该异质结构厚度均匀, 约为 0.9 nm (图 7(i1) 上), 表明其为单层面内异质结. 相图像中基于黏附性差异出现的明显界面对比, 进一步证明了两相的成功分离与形成 (图 7(i1) 下). 类似地, Gong 等[166] 报道了一种采用一步法 CVD 策略, 用于高质量制备垂直和横向 WS_2/MoS_2 异质结的方法. 该方法的反应装置如图 7(a2) 所示: 将硫粉置于低温上游区, 三氧化钼粉末放置在 SiO_2/Si 衬底前方作为钼源, 而钨粉与碲粉的混合物则直接撒在衬底上作为钨源, 其中碲的加入有助于促进钨源的熔化和蒸



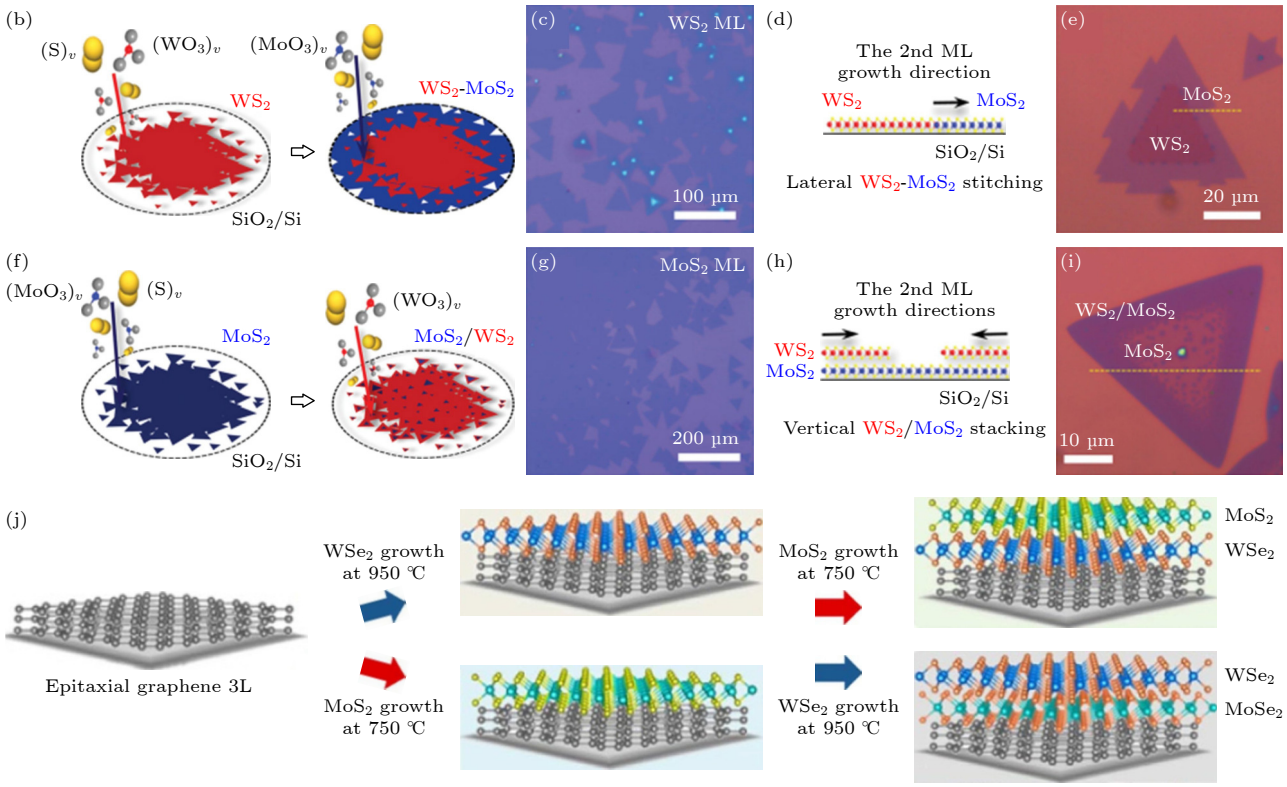
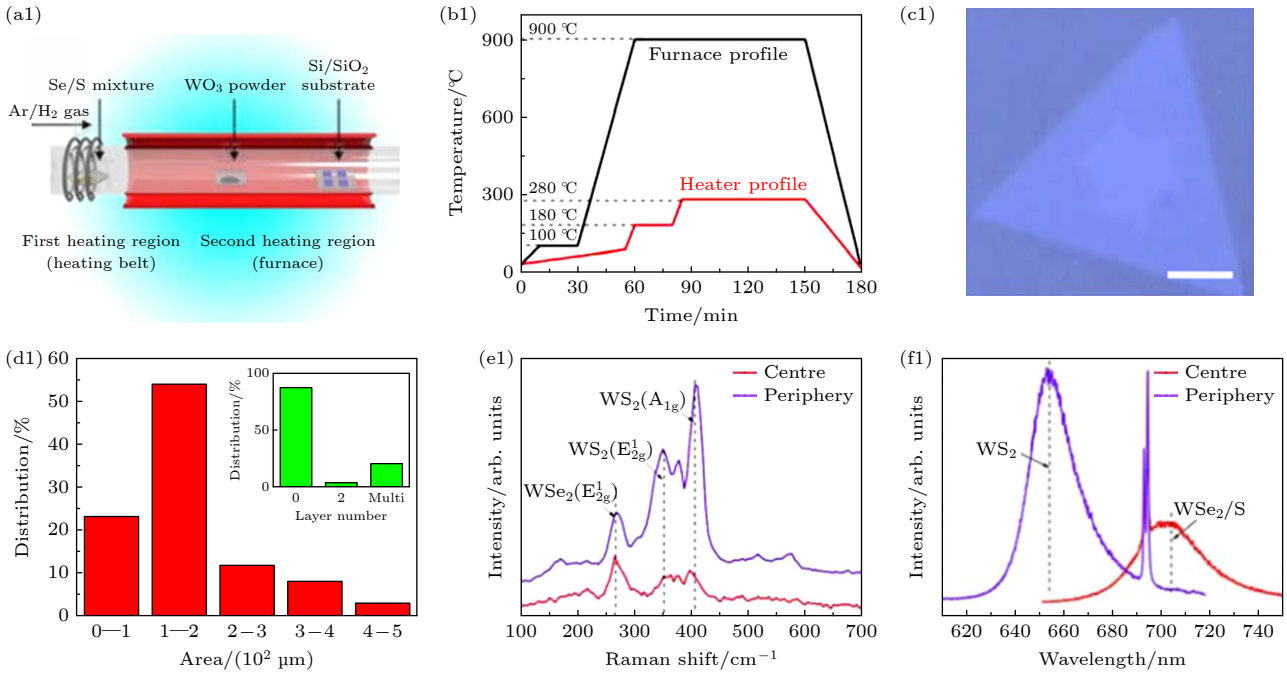


图 6 (a) WS_2/MoS_2 LHS 和 VHS 的生长系统; (b) WS_2/MoS_2 LHS 的生长示意图; (c) 大面积单层 WS_2 的 OM 图像; (d) WS_2/MoS_2 LHS 的生长机理图; (e) 单个 WS_2/MoS_2 LHS 的 OM 图像; (f) WS_2/MoS_2 VHS 的生长示意图; (g) 大面积单层 MoS_2 的 OM 图像; (h) WS_2/MoS_2 VHS 的生长机理图; (i) 单个 WS_2/MoS_2 VHS 的 OM 图像[163]; (j) $MoS_2/WSe_2/EG$ 或 $WSe_2/MoSe_2/EG$ VHS 的形成[164]

Fig. 6. (a) Growth system for WS_2/MoS_2 LHS and VHS; (b) schematic illustration of the growth of a WS_2/MoS_2 LHS; (c) OM image of a large-area monolayer WS_2; (d) growth mechanism diagram of the WS_2/MoS_2 LHS; (e) OM image of an individual WS_2/MoS_2 LHS; (f) schematic illustration of the growth of a WS_2/MoS_2 VHS; (g) OM image of a large-area monolayer MoS_2; (h) growth mechanism diagram of the WS_2/MoS_2 VHS; (i) OM image of an individual WS_2/MoS_2 VHS[163]; (j) formation of $MoS_2/WSe_2/EG$ or $WSe_2/MoSe_2/EG$ VHS[164].



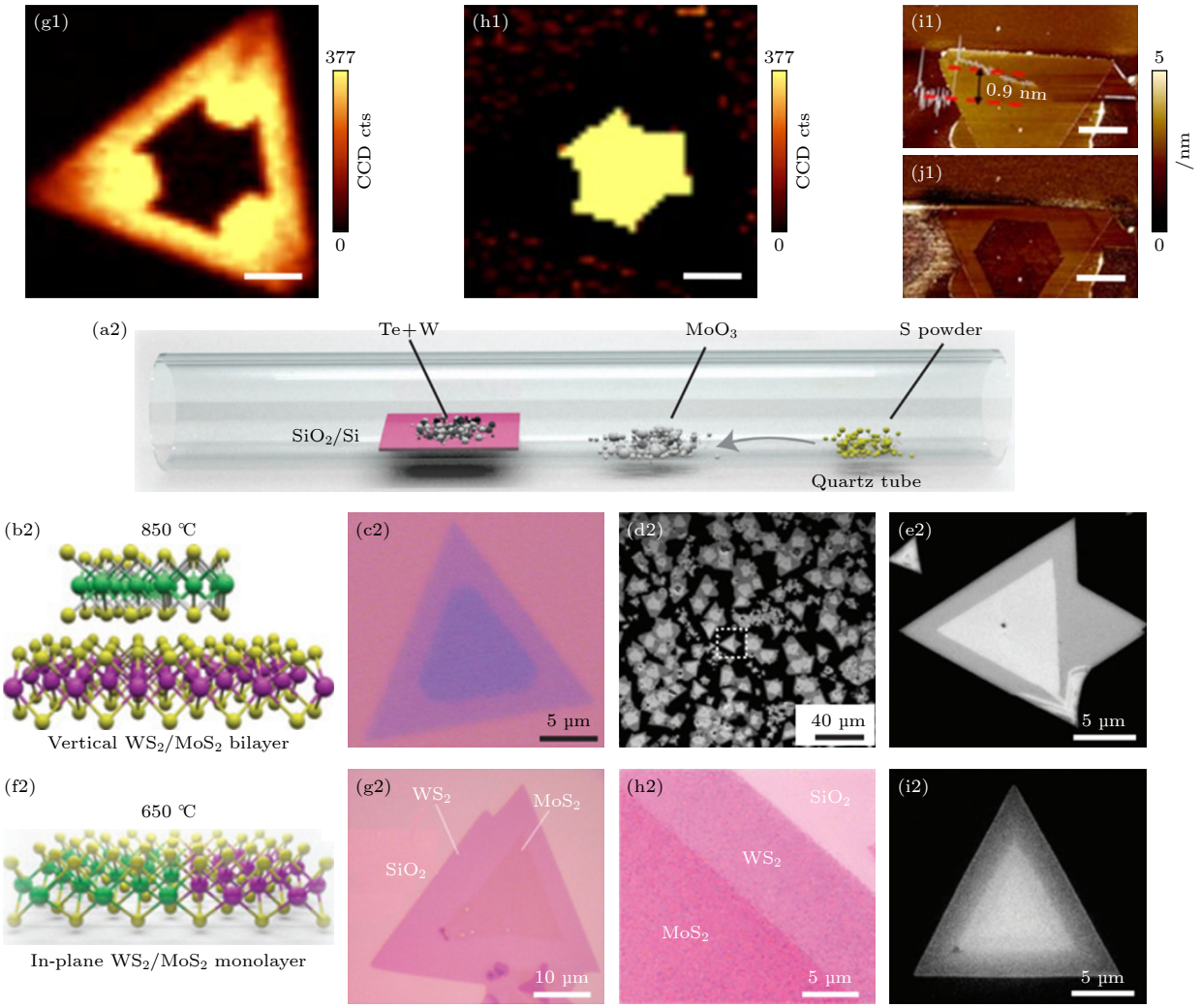


图 7 (a1) 合成 WSe_2/WS_2 LHS 的 CVD 系统示意图; (b1) 第一和第二加热温区温度分布; (c1) WSe_2/WS_2 LHS 的 OM 图像; (d1) WSe_2/WS_2 LHS 的尺寸和厚度分布; (e1) 拉曼光谱, 其取自 WSe_2/WS_2 异质结构的中心和边缘区域; (f1) 中心和边缘处异质结构的 PL 光谱; (g1), (h1) 异质结中 WS_2 (g1) 和 WSe_2 E^2_{1g} (h1) 振动模式的拉曼面扫描图像; (i1) 异质结构的 AFM 形貌图像; (j1) 异质结构的相位图像[165]; (a2) 两种异质结构的合成过程示意图; (b2)—(e2) 在 850 ℃ 下合成 WS_2/MoS_2 VHS 的示意图、OM 和 SEM 图像, 显示了异质结的特征和高产率; (f2)—(i2) 在 650 ℃ 下生长的 WS_2/MoS_2 LHS 的示意图、OM 和 SEM 图像; (h2) WS_2 和 MoS_2 之间界面的 OM 图像, 具有增强的颜色对比度, 显示界面处对比度的突变[166]

Fig. 7. (a1) Schematic of the CVD system for synthesizing WSe_2/WS_2 LHS; (b1) temperature profiles of the first and second heating zones; (c1) OM image of the WSe_2/WS_2 LHS; (d1) size and thickness distribution of the WSe_2/WS_2 LHS; (e1) Raman spectra acquired from the center and edge regions of the WSe_2/WS_2 heterostructure; (f1) PL spectra of the heterostructure at the center and edge regions; (g1), (h1) Raman mapping images of the WS_2 (g1) and WSe_2 E^2_{1g} (h1) vibration modes in the heterostructure; (i1) AFM topographic image of the heterostructure; (j1) phase image of the heterostructure[165]; (a2) schematic illustration of the synthesis process for the two types of heterostructures; (b2)–(e2) schematic diagram, OM, and SEM images of WS_2/MoS_2 VHS synthesized at 850 ℃, demonstrating the characteristics and high yield of the heterostructures; (f2)–(i2) schematic diagram, OM, and SEM images of WS_2/MoS_2 LHS grown at 650 ℃; (h2) OM image of the interface between WS_2 and MoS_2 with enhanced color contrast, showing an abrupt change in contrast at the boundary[166].

发. 研究通过精确控制生长温度, 成功实现了异质结结构类型的调控: 在 850 ℃ 高温下合成了 WS_2/MoS_2 垂直异质结, 而在 650 ℃ 较低温度下则得到 WS_2/MoS_2 横向异质结. 这两种异质结的原子结构模型、OM 和 SEM 图像分别展示于图 7(b2)—(e2) 垂直异质结和图 7(f2)—(i2) 横向异质结. 成核与生长速率的差异促使 MoS_2 与 WS_2 依序生长而非形成合金, 且反应温度直接决定了最终的异质结构.

2.2.3 温度-时间-结构关联

Cain 等[167] 通过精确调控温度场实现了对二

维异质结形态的可编程生长. 该方法使用 WO_3, MoO_3 和成核剂 PTAS 的混合物作为前驱体, 涂覆于 Si/SiO_2 基底上, 并在上方构建限域空间. 由于 WO_3 高温下蒸气压远低于 MoO_3 其在前驱体中所占比例更高. 硫属元素粉末置于上游低温区, 反应在 Ar 或 Ar/H_2 氛围中进行. 研究结果表明, 从同一初始条件出发, 通过精确调控生长参数, 能够以可预测的方式实现对异质结形态的“编程”, 获得 4 种典型结构: 垂直、横向、混合以及合金化 (图 8(a)—(d)). 不同温度下所得结构的 OM 图像如图 8(e)—(h) 所示. 作者进一步绘制了时间-温度-结构图 (time-temperature-architecture, TTA), 将合金、垂直、径向和混合异质结构的生长条件面扫描在同一图中, 从而完整描绘出 MoS_2/WS_2 和 $MoSe_2/WSe_2$ 体系异质结与合金的生长相图 (图 8(i), (j)). 该 TTA 图清晰揭示了通过控制温度路径 (升温速率、加热阶段数与最终温度) 和表面改性 (如添加 PTAS), 可精确调控 MX_2 (M = Mo, W; X = S, Se) 异质结的形态与组成, 为实现多样化的异质结构与合金的合成提供了有效的设计指南.

2.2.4 逆流降温法

Zhang 等[168] 报道了一种用于可控制备二维材料横向异质结、多异质结乃至超晶格的通用逆流法 CVD 策略, 其核心在于通过精确的温度程序控制与逆向气流管理, 有效抑制了高温导致的材料降解和杂相成核. 该研究采用一种改进的分步 CVD

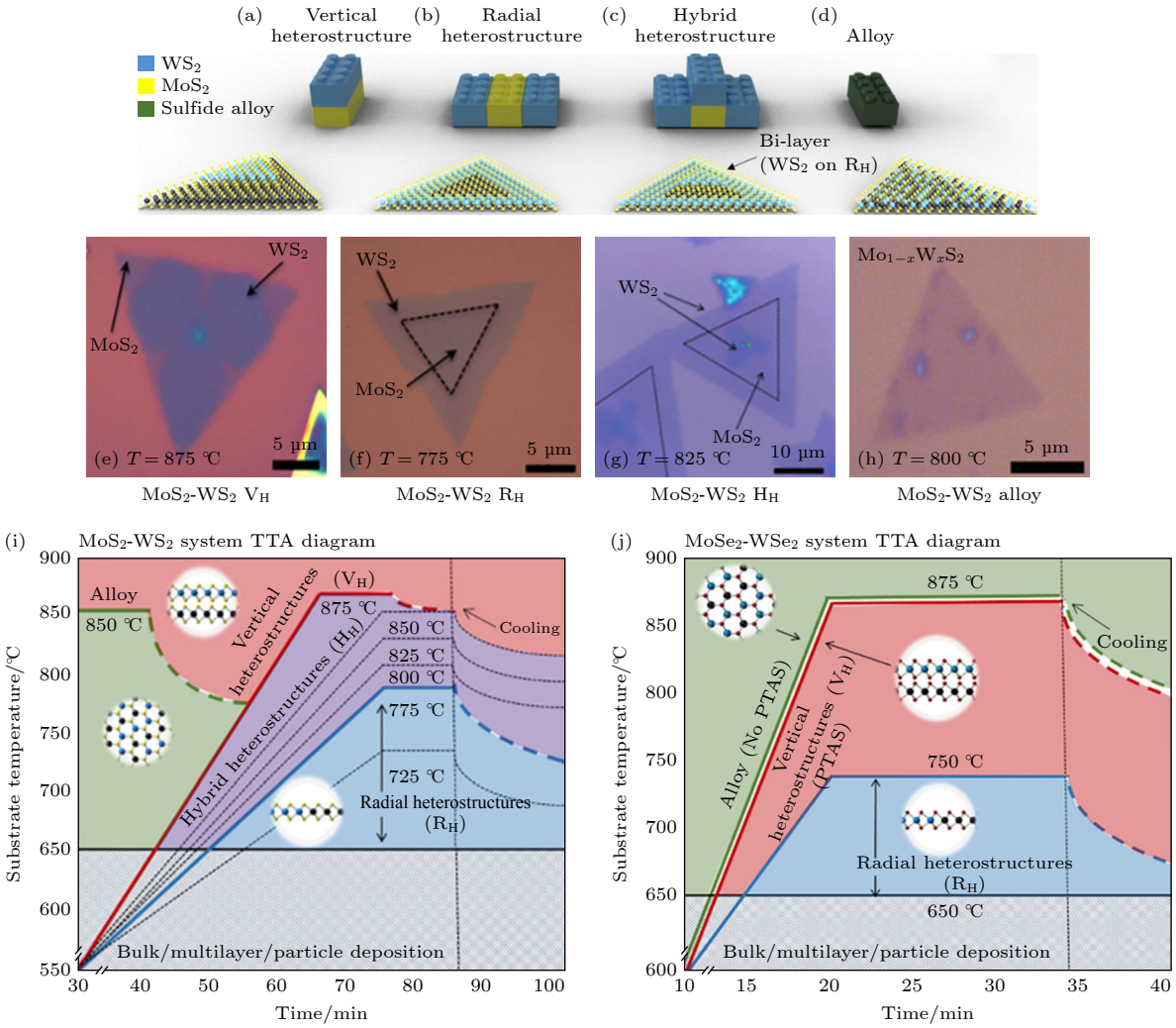


图 8 (a)—(d) 异质结和合金的晶体结构示意图; (e)—(h) MoS_2-WS_2 VH、RH、HH 和合金的 OM 图像, 分别对应它们的最终生长温度; (i) MoS_2-WS_2 系统 TTA 图; (j) $MoSe_2$-WSe_2 系统 TTA 图[167]

Fig. 8. (a)–(d) Schematic diagrams of the crystal structures of heterostructures and alloys; (e)–(h) OM images of MoS_2/WS_2 VHS, LHS, HHS, and alloys, corresponding to their respective final growth temperatures; (i) TTA diagram of the MoS_2/WS_2 system; (j) TTA diagram of the $MoSe_2/WSe_2$ system[167].

工艺, 通过在已生长的单晶边缘处进行横向外延形成异质结. 在连续生长步骤之间的“温度摆动”阶段 (即升降温过渡期), 引入从衬底指向源的反向气流 (图 9(a)). 这一关键设计使衬底上的现有二维材料被低温氩气迅速冷却, 极大降低了热降解风险; 同时, 在温度上升阶段对前驱体源进行控制加热, 避免了低温下蒸气意外释放所造成的无序成核. 该方法通过精准协调温度变化与气流方向, 实现了多层异质结构生长过程中界面质量和晶体完整性的保持. 研究人员利用该策略成功制备出多种横向异质结构. 例如, WS_2/WSe_2 异质结呈现清晰同心区域结构, OM 图像显示对比度分明的三角形区域 (图 9(b1)), 拉曼面扫描 (图 9(b2)) 和 PL 面扫描 (图 9(b3), (b4)) 进一步证实其空间组分分布. 此外, 该方法还适用于 WSe_2/MoS_2 (图 9(c1), (c2)), WS_2/MoS_2 (图 9(d1), (d2)), $WSe_2/MoSe_2$ (图 9(e1), (e2)) 及 $WS_2/MoSe_2$ (图 9(f1), (f2)) 等多种材料组合的横向异质结制备, 并成功构建出 $WS_2/WSe_2/WS_2/WSe_2$ 超晶格 (图 9(g1)—(j5)) 等复杂异质结构, 显示出该方法在二维异质结制备和组分空间调制方面的强大潜力.

2.2.5 温度梯度多级循环

Zhou 等 [169] 开发了一种多循环两步气相沉积策略, 提出了适用于不同二维异质结生长的“从高温到低温的循环多级生长”温度策略. 为避免过高温度导致已生长的底层二维材料发生蚀刻、分解或合金化, 他们进一步发展了一种多级两步气相沉积工艺, 该工艺减小了异质结组分材料生长温度间的差异, 可用于制备特定结构的晶圆级二维异质结薄膜. 利用该工艺, 异质结的堆叠顺序和结构可实现精确编程, 其堆叠结构表现出类似“原子乐高”的灵活性与精确性. 图 10(a) 展示了基于上述温度策略的多循环两步气相沉积生长过程示意图; 图 10(b) 则系统总结了常见二维材料所对应的优化生长温度, 对今后采用该方法的实验设计具有重要指导价值.

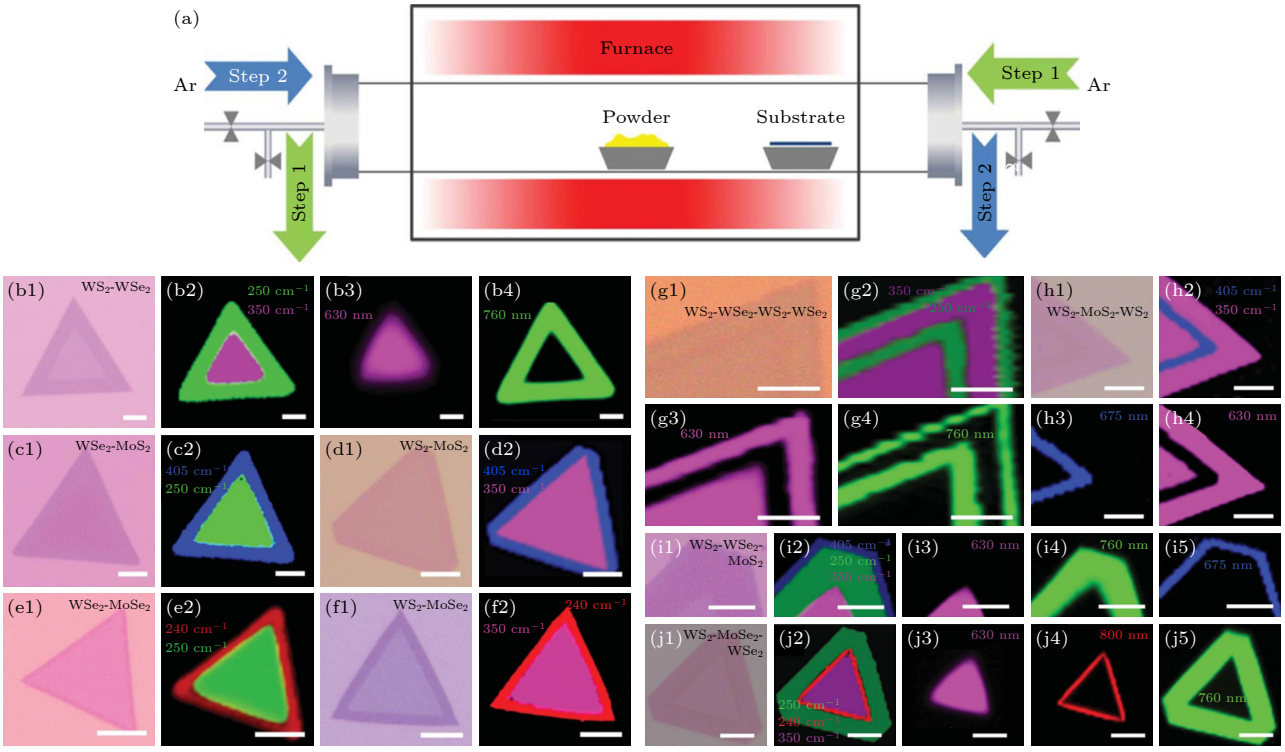


图 9 (a) 改进逆流 CVD 系统的示意图; (b1) WS_2/WSe_2 横向异质结的 OM 图像; (b2) WS_2/WSe_2 横向异质结的拉曼面扫描图像; (b3), (b4) WS_2/WSe_2 横向异质结 PL 面扫描图像; (c1), (c2) WSe_2/MoS_2 横向异质结构的 OM 图像和 PL 面扫描图像; (d1), (d2) WS_2/MoS_2 横向异质结的 OM 图像和 PL 面扫描图像; (e1), (e2) $WSe_2/MoSe_2$ 横向异质结的 OM 图像和 PL 面扫描图像; (f1), (f2) $WS_2/MoSe_2$ 横向异质结的 OM 图像和 PL 面扫描图像; (g1)—(j5) 二维超晶格和多异质结的拉曼和 PL 面扫描图像 [168]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of the modified counter-flow CVD system; (b1) OM image of the WS_2/WSe_2 LHS; (b2) Raman mapping image of the WS_2/WSe_2 LHS; (b3), (b4) PL mapping images of the WS_2/WSe_2 LHS; (c1), (c2) OM image and PL mapping image of the WSe_2/MoS_2 LHS; (d1), (d2) OM image and PL mapping image of the WS_2/MoS_2 LHS; (e1), (e2) OM image and PL mapping image of the $WSe_2/MoSe_2$ LHS; (f1), (f2) OM image and PL mapping image of the $WS_2/MoSe_2$ LHS; (g1)–(j5) Raman and PL mapping image of two-dimensional superlattices and multi-heterostructures [168].

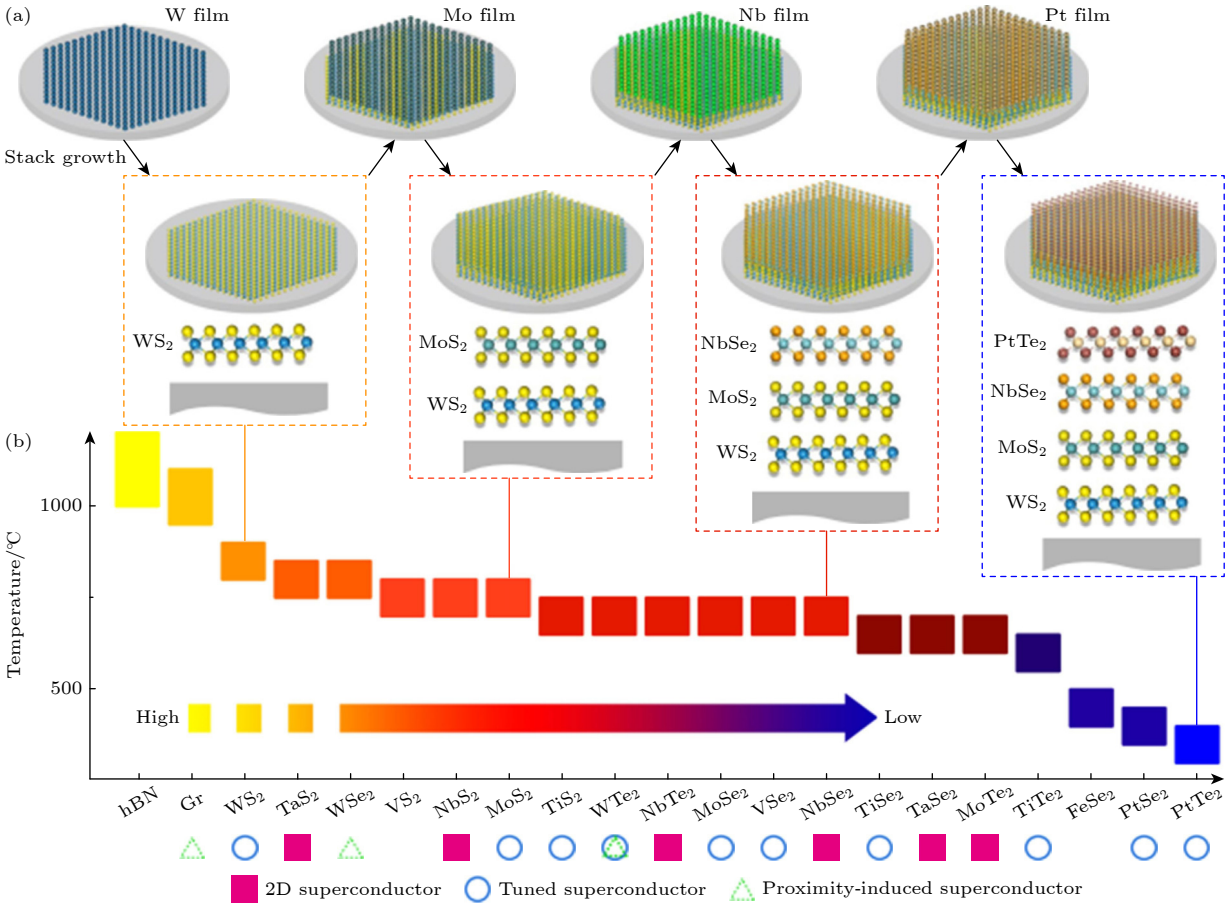


图 10 (a) 通过 4 个两步气相沉积循环的晶圆级四层异质结生长的示意图, 每个循环组合金属膜涂层和 TMDC 膜; (b) TMDC 物质的排列遵循高温到低温策略, 从 WS_2 开始, 因为这需要最高的温度. 石墨烯和 hBN 被显示用于比较, 这里制造的 TMDC 薄膜包含 2D 超导体、调谐超导体和邻近诱导超导体, 颜色条显示了过程中每个部分所需的温度方向[169]

Fig. 10. (a) Schematic showing the growth of a wafer-scale four-block vdWSH through four cycles of two-step vapour deposition, each combining a metal film coating and a TMDC film; (b) the arrangement of TMDC species follows the high-to-low temperature strategy, starting with WS_2, as that requires the highest temperature, graphene and hBN are shown for comparison, the TMDC films fabricated here contain 2D superconductors, tuned superconductors and proximity-induced superconductors, as indicated, the colour bar shows the direction of temperature required for each part of the process[169].

2.3 气相诱导

在化学气相沉积法制备 2D 异质结的过程中, 不同气体氛围能选择性调控固体源前驱体的化学反应路径, 可以开启不同材料的生长, 抑制随机成核, 确保原子级尖锐、无合金化的界面[100]. 总之, 气体调控是一种通过外部气流变化直接精确指挥内部材料生长的高效、强大且极具潜力的合成[98] 策略.

载气循环切换. Sahoo 等[170] 开发了一种简洁的一锅法合成策略, 仅使用单一异质固体源, 通过在水蒸气存在下动态切换载气组成, 成功实现了单层过渡金属硫族化合物横向多结异质结的连续构筑. 该方法的核心是通过切换载气选择性控制不同前驱体的挥发、输运与成核: 通入 N_2+H_2O 促进 MoX_2 生长, 而切换至 Ar+H_2(5%) 则停止 MoX_2 并启动 WX_2 的外延生长. 通过循环切换载气氛围, 可连续制备由多个交替结组成的异质结构, 其结数量和各畴区宽度可通过气体切换次数和各阶段生长时间精确控制 (图 11(a) 为装置示意图, 图 11(b) 为原子结构模型). 机理在于 N_2+H_2O 气氛下钨前驱体形成易挥发的氢氧化物, 仅 Mo 前驱体可沉积成核; 切换至 Ar+H_2 后, 钼供应中断, 而钨前驱体被还原并参与生长, 从而实现材料的顺序选择性生长. 图 11(c)—(f) 为一系列不同多结异质结的 OM 图像, 其中交替的 $MoSe_2$ 和 WSe_2 结的数目由气体开关循环的数目控制, 并且每个域的横向尺寸 (宽度) 由每个单独循环的生长时间确定. 通过拉曼光谱及拉曼面扫描图进一步证实了 $MoSe_2$ 和 WSe_2 的空间分布 (图 11(g), (h)), PL 光谱及积分 PL 面扫描图 (图 11(i)) 和相应的合成图 (图 11(j)) 的异质结构揭示了 $MoSe_2$ 和 WSe_2 单层的同心三角形域

的交替形成. 归一化 PL 强度作为三结异质结构上位置的函数的等高线图 (图 11(k)) 和五结 (图 11(l)) 异质结构清楚地显示了每个域内不同激子跃迁的演变. 穿过第 1 个结 (标记为 1), 1.53 eV 处的 $MoSe_2$ PL 峰逐渐向更高的能量移动, 直到其达到 1.60 eV, 在第二结和第三结处存在突变, 表明合金化程度较低的尖锐界面的形成.

Sahoo 等[171] 发展了一种简洁的一锅法水辅助 CVD 策略, 通过切换载气即可在 SiO_2/Si 衬底上直接合成多结 MoX_2/WX_2 (X = S, Se) 横向异质

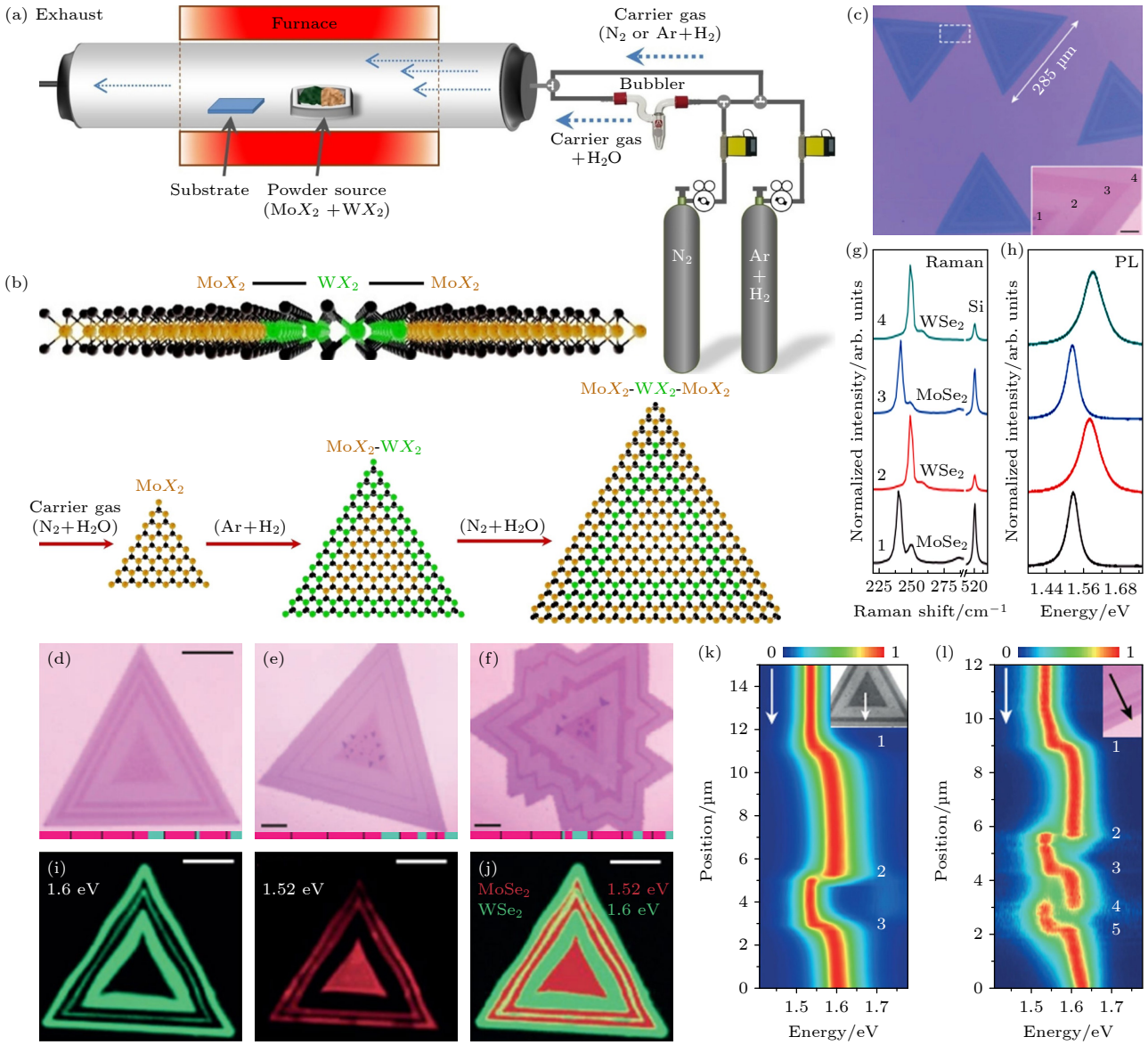


图 11 (a) 改进的化学气相沉积系统的示意图, 该系统允许交替切换载气, 载气通过鼓泡器而引入水蒸气, 载气通过放置在石英管入口处的三通阀来选择; (b) 原子球模型, 以横截面和平面视图显示异质结上的材料分布; (c) 三结异质结的 OM 图像; (d), (e) 五结异质结构的 OM 图像; (f) 七结异质结构的 OM 图像; (g), (h) 拉曼 (g) 和 PL (h) 光谱在 (c) 位置的 1, 2, 3 和 4 上; (i), (j) WSe_2 (1.6 eV, 顶部) 和 $MoSe_2$ (1.52 eV, 底部) 的 PL 面扫描图以及 (d) 中异质结构的复合 PL 图 (j); (k), (l) 三结 (k) 和五结 (l) 异质结构的归一化 PL 强度的等高线彩色图[170]

Fig. 11. (a) Schematic diagram of the modified chemical vapor deposition system, which allows alternate switching of carrier gas. The carrier gas introduces water vapor via a bubbler and is selected using a three-way valve positioned at the inlet of the quartz tube; (b) atomic ball-and-stick model showing the material distribution in the heterostructure, in both cross-sectional and planar views; (c) OM image of a triple-junction heterostructure; (d), (e) OM images of a five-junction heterostructure; (f) OM image of a seven-junction heterostructure; (g), (h) Raman (g) and PL (h) spectra taken at positions 1, 2, 3, and 4 marked in (c); (i), (j) PL maps of WSe_2 (1.6 eV, top)and $MoSe_2$ (1.52 eV, bottom), and the composite PL map (j) of the heterostructure in (d); (k), (l) Contour-colored maps of normalized PL intensity for the triple-junction (k) and five-junction (l) heterostructures[170].

结构, 其装置示意如图 12(a) 所示. 该方法的关键在于利用不同气体氛围选择性控制不同 TMD 材料的生长: 首先在 N_2+H_2O 气氛中, 气态前驱物输运至 725—810 ℃ 的衬底区域, 促使 MoX_2 优先成核与生长, 而此时 W 前驱体因形成高挥发性氧化物而抑制其沉积 (图 12(b)); 随后将载气切换为 Ar+H_2(5%), 此时 H_2 将 Mo 源钝化并停止 MoX_2 生长, 同时促进 WX_2 在已生成的 MoX_2 边缘发生外延 (图 12(c)), 从而通过交替切换气体实现多重结的连续构筑 (图 12(d)). 研究还发现, 通过调整衬底温度可在单层、双层及多层异质结构之间调控 (图 12(e)—(g)), 生长形式随温度变化的关系如图 12(h) 所示. 此外, 前体浓度可通过源量、水温或气流等多参数调节, 但由于参数间耦合复杂, 获得自限制厚度异质结的最优条件并不唯一.

Liu 等[127] 发展了一种利用氢气调控的顺序外延生长策略, 实现了 2H-WS_2 与 1T'-ReS_2 横向异质结的一锅式合成. 如图 13(a) 所示, 该方法通过在生长过程中引入 H_2 并切换载气组成, 可选择性地抑制 ReS_2 并促进 WS_2 的生长 (图 13(b)). 以 WO_3 和 ReO_3 为前驱体, 在蓝宝石 (0001) 衬底上于 850 ℃ 下先后通入 Ar 和 Ar+H_2 气氛, 实现了异质结的顺序生长: 在纯 Ar 中仅得到 ReS_2 (图 13(c)), 而在 Ar+H_2 中则生成 WS_2 (图 13(d)). 其机制在于 H_2 可将挥发性的 Re 氧化物还原为不挥发的 Re 从而终止 ReS_2 生长, 同时将 WO_3 还原为易挥发的 WO_{3-x} 物种以促进 WS_2 沉积; 载气切换可实时调控前驱体供应, 使 H_2 成为材料生长的“开关”. 通过在 Ar 中先生长 ReS_2, 再切换气氛并在其边缘外延 WS_2, 成功制备出 WS_2-ReS_2 横向异质结 (图 13(e)). AFM 显示其表面光滑, 厚度约 0.85 nm (图 13(f)). 拉曼光谱在界面处同时获得 WS_2 与 ReS_2 特征峰 (图 13(g), (h)), PL 谱中两相激子峰均显著淬灭 (图 13(i)), 表明存在有效电荷转移; 拉曼面扫描图像进一步证实两者形成原子级锐利的一维无缝界面 (图 13(j)—(n)).

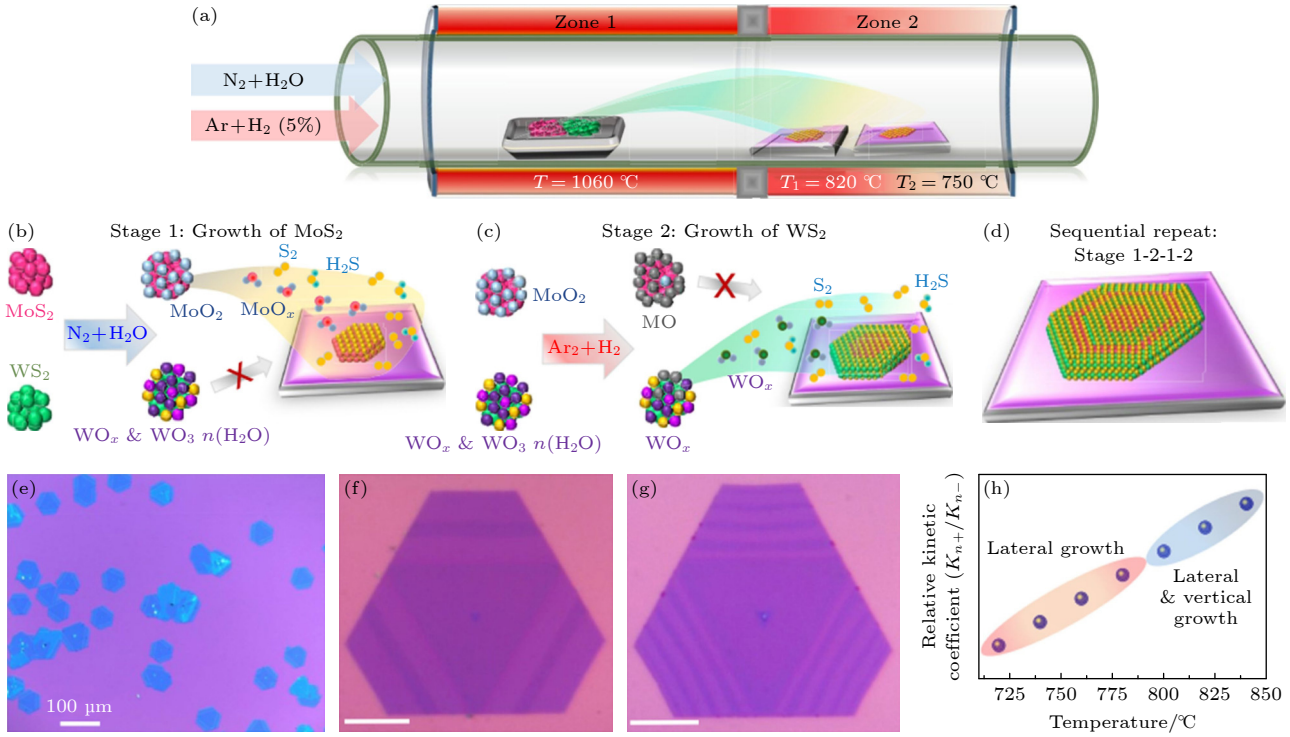


图 12 (a) 用于合成 MoS_2/WS_2LHS 的 CVD 装置的示意图; (b) MoS_2 结构、(c) WS_2 结构和 (d) 用于多结 LHS 生长的机制示意图; (e) MoS_2/WS_2 LHS 的 OM 图像, 以及 (f) 相应的放大图像和 (g) 多结异质结, 显示存在 MoS_2 和 WS_2 的明确畴; (h) K_{n+}/K_{n-}作为温度的函数, 随着温度的升高, 生长从横向生长变为横向和垂直生长的组合[171]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of the CVD setup used for synthesizing MoS_2/WS_2 LHS; (b) MoS_2 structure, (c) WS_2 structure, and (d) mechanism illustration for the growth of multi-junction LHS; (e) OM image of a MoS_2/WS_2 LHS, along with (f) corresponding magnified view and (g) multi-junction heterostructure, showing distinct domains of MoS_2 and WS_2; (h) K_{n+}/K_{n-} as a function of temperature, indicating a transition from purely lateral growth to a combination of LHS and VHS growth with increasing temperature[171].

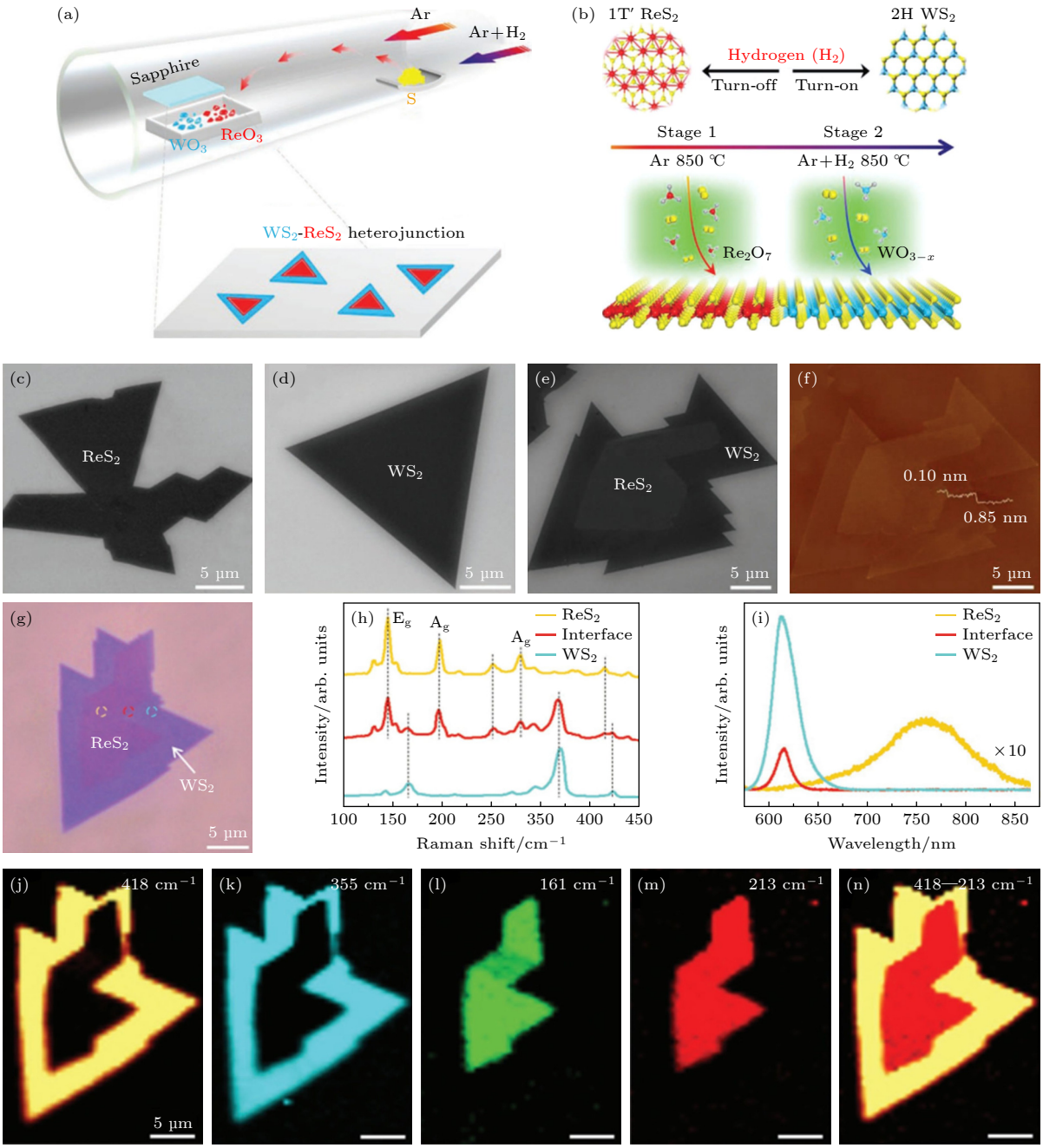


图 13 (a) 通过一锅 CVD 法合成 WS_2/ReS_2 LHS 的示意图; (b) 异质结的氢触发一锅生长过程的原子模型; (c) 在 Ar 条件下生长的 ReS_2 和 (d) 在 Ar + H_2 条件下生长的 WS_2 的 SEM 图像; (e), (f) 在第 1 阶段的 Ar 条件下和在第 2 阶段的 Ar+H_2 条件下生长的 WS_2/ReS_2 LHS 的 SEM 图像和对应的 AFM 图像; (g) WS_2/ReS_2 横向异质结的 OM 图像; (h) WS_2/ReS_2 异质结的拉曼光谱; (i) 在异质结的这 3 个区域获得的相应 PL 光谱; (j)—(m) 在 418, 355, 161 和 213 cm^{-1} 处获得的拉曼面扫描图像; (n) 由 213 和 418 cm^{-1} 处的两个不同的拉曼峰组成的复合拉曼面扫描图像[127]

Fig. 13. (a) Schematic illustration of the one-pot CVD synthesis of WS_2/ReS_2 LHS; (b) atomic model of the hydrogen-triggered one-pot growth process for the heterostructure; (c) SEM image of ReS_2 grown under Ar atmosphere; (d) SEM image of WS_2 grown under Ar+H_2 atmosphere; (e), (f) SEM and corresponding AFM images of WS_2/ReS_2 LHS grown first under Ar atmosphere and then under Ar+H_2 atmosphere; (g) OM image of the WS_2/ReS_2 LHS; (h) Raman spectrum of the WS_2/ReS_2 heterostructure; (i) corresponding PL spectra obtained from the three marked regions of the heterostructure; (j)–(m) Raman mapping images acquired at 418, 355, 161, and 213 cm^{-1}; (n) composite Raman mapping image formed by integrating two distinct Raman peaks at 213 and 418 cm^{-1}[127].

2.4 衬底工程

在 CVD 生长二维异质结中, 衬底并非惰性平台, 而是通过其表面能、吸附能、粗糙度、悬挂键等核心物理化学属性主动调控生长过程的活性模板. 其中, 高表面能、强吸附能及丰富的悬挂键共同作用, 显著降低成核势垒, 促进高密度成核, 但可能

抑制前驱体扩散并引入缺陷; 而低表面能、弱吸附能的平整表面则有利于前驱体迁移, 从而实现大单晶外延生长. 此外, 衬底的晶格匹配度决定了外延界面的质量与应力状态[172–174], 其催化活性影响前驱体分解效率与生长温度. 这些因素相互关联、协同作用, 共同决定了二维异质结的成核密度、结晶质量、生长模式及最终异质结的界面特性, 是实现二维异质结 CVD 法可控制备的关键基础[175,176].

2.4.1 衬底表面能

Suenaga 等[177] 研究了 MoS_2/石墨烯异质结在附有石墨烯的 C 面蓝宝石和 SiO_2 衬底上的选择性生长行为, 其异质结构示意图如图 14(a) 所示. 激光扫描共聚焦显微镜 (confocal laser scanning microscope, CLSM) 图片 (图 14(b)) 清晰显示, 在蓝宝石上 MoS_2 优先从石墨烯边缘成核并横向外延生长, 形成面内异质结; 而在 SiO_2/Si 衬底上, MoS_2 选择性地在石墨烯表面成核, 最终形成垂直堆叠的 MoS_2/石墨烯异质结 (图 14(d)). 该结果表明, 仅通过改变衬底即可实现从面内连接到垂直堆叠的异质结构可控合成. 作者将其归因于衬底表面能差异: 蓝宝石的高表面能促进 MoS_2 在其表面横向生长, 而 SiO_2 的低表面能抑制成核, 使得 MoS_2 更易通过范德瓦耳斯力在石墨烯表面形核并垂直堆叠. 类似地, Li 等[96] 也强调了蓝宝石衬底预处理对制备高质量横向异质结的关键作用. 对于先导层材料需要在蓝宝石上生长的异质结, 选择并优化蓝宝石衬底的处理工艺是实现该研究中高质量异质结合成的先决条件和关键步骤.

2.4.2 衬底吸附能

Zhang 等[178] 采用以 Au 为生长衬底、W-Re 合金箔为支撑衬底的策略, 通过化学气相沉积成功制备了 ReS_2/WS_2 垂直异质结构. 为理解其生长机制, 他们基于密度泛函理论模拟了 ReS_2 和 WS_2 在 Au 衬底上的生长过程 (图 15(a)). 吸附能计算结果显示 (图 15(b)—(d)), W 在 Au 表面与 Re 在 WS_2 表面的吸附能相近, 而 Re 在 Au 表面的吸附能较弱, 在 900 ℃ 高温下易发生解吸, 从而难以直接成核; 相反, WS_2 易于在 Au 表面成核生长, 一旦形成 WS_2 层, Re 原子便可凭借其在 WS_2 表面较高的吸附能继续吸附并外延生长 ReS_2, 最终形成 ReS_2/WS_2 垂直异质结. 该机制进一步通过在不同衬底 (W 箔、Re 箔和 W-Re 合金箔) 上的生长实验得到验证 (图 15(e)—(g)), 一致表明该异质结构倾向于在 WS_2 表面实现 ReS_2 的垂直堆叠.

2.4.3 衬底粗糙度和悬挂键

Heo 等[143] 采用两步化学气相沉积顺序堆叠生长 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 证明了两种不同的异质结生长模式, 这是由生长衬底的性质决定的, 即在 h-BN 衬底上的逐层生长 (图 16(a)) 和在 SiO_2/Si 衬底上的三维岛状生长 (图 16(d)). 通常, 在成核动力学模型的框架内, 气相生长反应可以分为两个步骤:

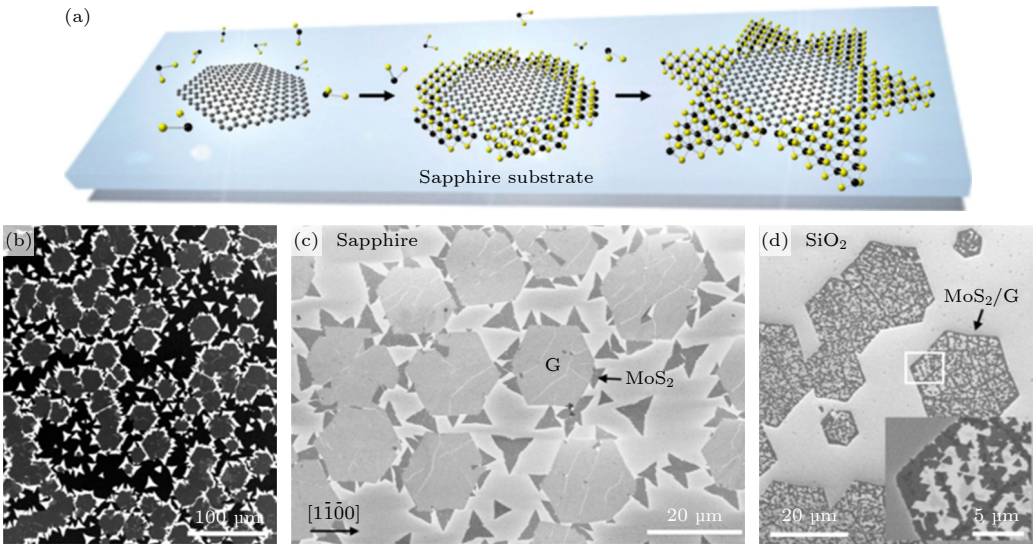


图 14 (a) MoS_2/石墨烯面 LHS 的合成示意图; (b) 在蓝宝石衬底上生长的 LHS 的 CLSM 和 (c) SEM 图像; (d) 当使用 SiO_2 代替蓝宝石作为衬底时获得的 MoS_2/石墨烯 VHS 结构的 SEM 图像[177]

Fig. 14. (a) Schematic of the synthesis of a MoS_2/graphene LHS; (b) CLSM and (c) SEM images of the LHS grown on a sapphire substrate; (d) SEM image of a MoS_2/graphene VHS obtained when SiO_2 was used as a substrate instead of sapphire[177].

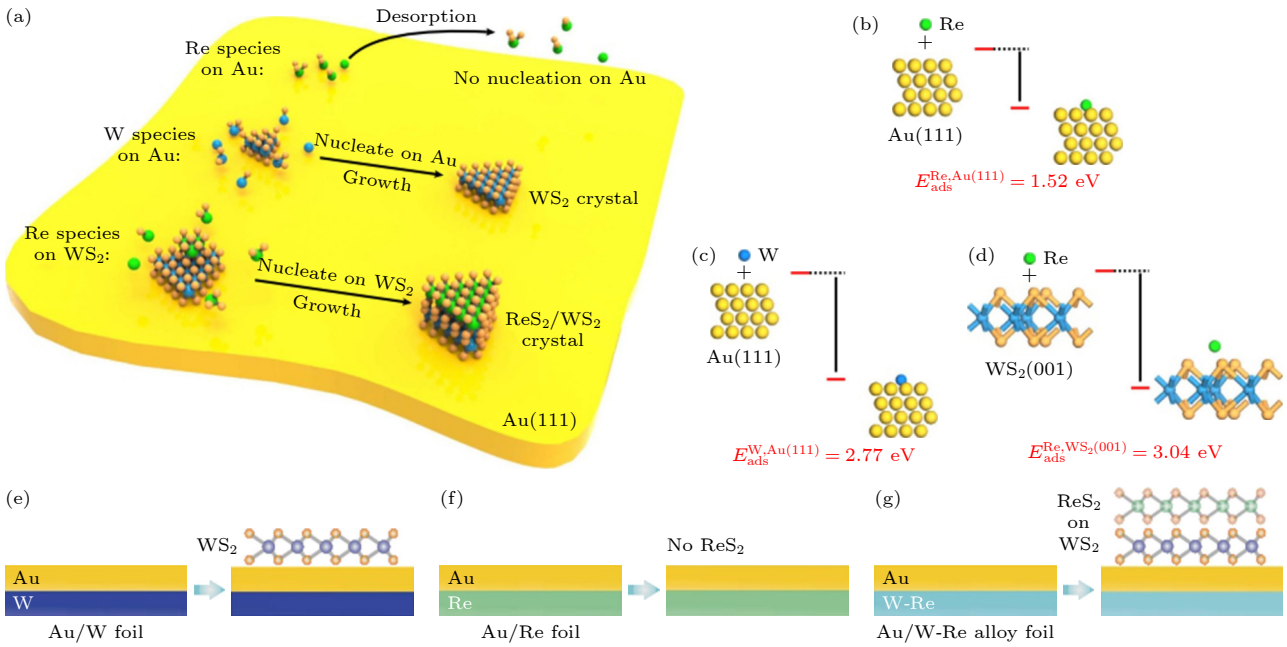


图 15 (a) 在 Au(111) 表面生长 ReS_2/WS_2 异质结的示意图; (b)—(d) 模拟的 Re 原子 (b) 和 W 原子 (c) 在 Au(111) 表面以及 Re 原子在 WS_2(001) 面上的侧视图吸附情况; (e)—(g) 以 W 箔 (e)、Re 箔 (f) 和 W-Re 合金箔 (g) 作为支撑基底在 Au 上生长的示意图[178]

Fig. 15. (a) Schematic illustration of the growth process of ReS_2/WS_2 heterostructures on the Au(111) surface; (b)–(d) side views of the simulated adsorption configurations of Re atoms (b) and W atoms (c) on the Au(111) surface, and of Re atoms on the WS_2(001) surface (d); (e)–(g) schematics of growth on Au using W foil (e), Re foil (f), and W-Re alloy foil (g) as support substrates[178].

首先蒸发的前体吸附到衬底上并扩散到优先生长位点, 然后前驱体掺入到现有的晶核中. 在我们的气相晶体的生长速率限制可以分为扩散限制步骤或反应限制步骤. 在 SiO_2/Si 衬底上, 由于无定形 SiO_2 的表面粗糙度和悬挂键, SiO_2 的吸附原子扩散 (D_{s,SiO_2}) 相对较慢 ($D_{s,h\text{-}BN} > D_{s,Bi_2Te_3} > D_{s,SiO_2}$), 并且晶体生长受到进入核的掺入反应速率的限制. 因此, 结晶发生在结晶稳定的晶格位置, 总是结晶为特征晶面 (图 16(b)). SiO_2/Si 衬底上的 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 堆叠的 OM 图像和 AFM 图像如图 16(c) 所示. 在 h-BN 衬底上, 吸附原子扩散 ($D_{s,h\text{-}BN}$) 进入晶核边缘的速度比吸附原子在已有晶体上的扩散速度 (D_{s,Bi_2Te_3}) 要快得多. 因此, 在生长前沿, 吸附原子随机地结合到晶核边缘, 因此形成不规则的晶体形状 (图 16(e)). h-BN 衬底上 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 堆叠的 OM 图像和 AFM 图像如图 16(f) 所示. 此外, Zhang 等[172] 开发了一种基于晶格匹配的稳健外延生长策略, 用于构建多种二维金属性 VSe_2 与半导体性 MX_2(M = Mo, W; X = S, Se) 的垂直异质结. 该策略采用两步化学气相沉积法: 首先在蓝宝石衬底上生长单层 MX_2, 随后在较低温度下外延生长多层 1T-VSe_2. 该方法的关键在于 VSe_2 与 MX_2 之间极小的晶格失配 (如与 WSe_2 仅为 2.2%, 与 $MoSe_2$ 为 1.9%), 这不仅促进了外延生长与相称堆叠, 还有效抑制了界面原子混合与热降解. 得益于范德瓦耳斯界面的稳定性和良好的晶格匹配, 该方法可制备出具有明确晶体取向和高质量界面的多种垂直异质结构, 为二维半导体提供了理想的电极集成方案.

2.4.4 衬底预处理

在衬底表面引入成核剂也是一种有效的调控策略, PTAS 通过降低成核势垒和引导取向, 有效控制了异质结的成核位置和密度, 从而实现了更可控的生长[179]. Ling 等[180] 将成核剂 PTAS 涂覆在衬底上或另一种底层 2D 材料上, 实现了在不同的二维材料之间成功合成横向或垂直异质结 (图 17(a)), 而不考虑材料之间的晶格失配, 具有大规模生长前景. 利用这种技术, 已成功制备包括金属/半导体 (石墨烯/MoS_2)(图 17(b))、半导体/半导体 (WS_2/MoS_2)(图 17(d)) 和绝缘体/半导体 (hBN/MoS_2) (图 17(e)) 等异质结构, 对应的光学图像和 PL 面扫描图像如图 17(c), (e), (g) 所示. 类似地, Wang 等[181] 也采用这种方法制备了 WS_2-MoS_2 垂直异质结, 并成功制备了高性能光电探测器, 这使得多功能电子/光电器件及其大规模集成成为可能.

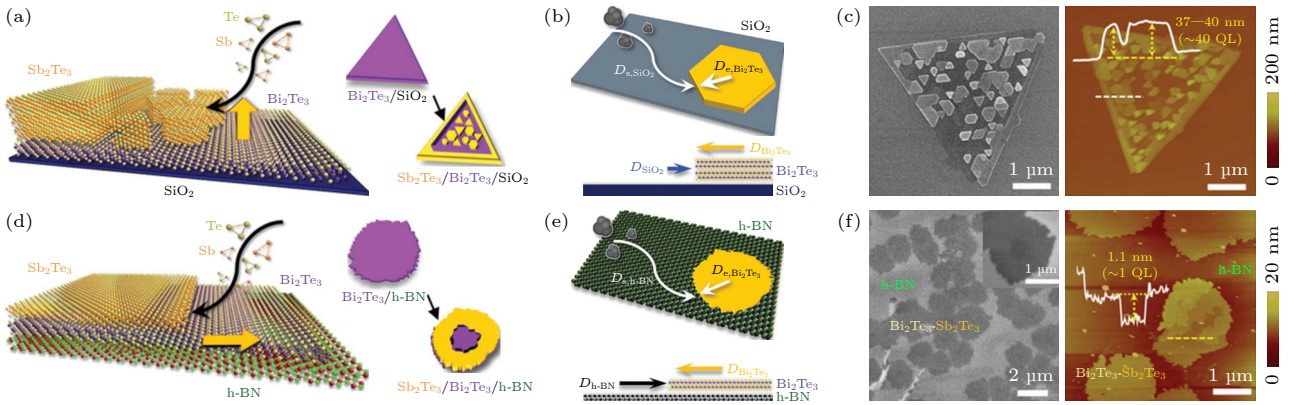


图 16 (a) SiO_2/Si 衬底上的 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 叠层的顺序两步堆叠生长的示意图; (b) SiO_2/Si 衬底上底层 Bi_2Te_3 的生长示意图; (c) SiO_2/Si 衬底上的 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS 的 OM 图像和 AFM 图像; (d) h-BN 衬底上的 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS 的生长示意图; (e) h-BN 衬底上底层 Bi_2Te_3 的生长示意图; (f) h-BN 衬底上的 Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS 的 OM 图像和 AFM 图像[143]

Fig. 16. (a) Schematic diagram of the sequential two-step stacking growth of Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 on SiO_2/Si substrate; (b) schematic illustration of the bottom-layer Bi_2Te_3 growth on SiO_2/Si substrate; (c) OM and AFM images of the Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS on SiO_2/Si substrate; (d) schematic diagram of the growth of Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS on h-BN substrate; (e) schematic illustration of the bottom-layer Bi_2Te_3 growth on h-BN substrate; (f) OM and AFM images of the Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 VHS on h-BN substrate[143].

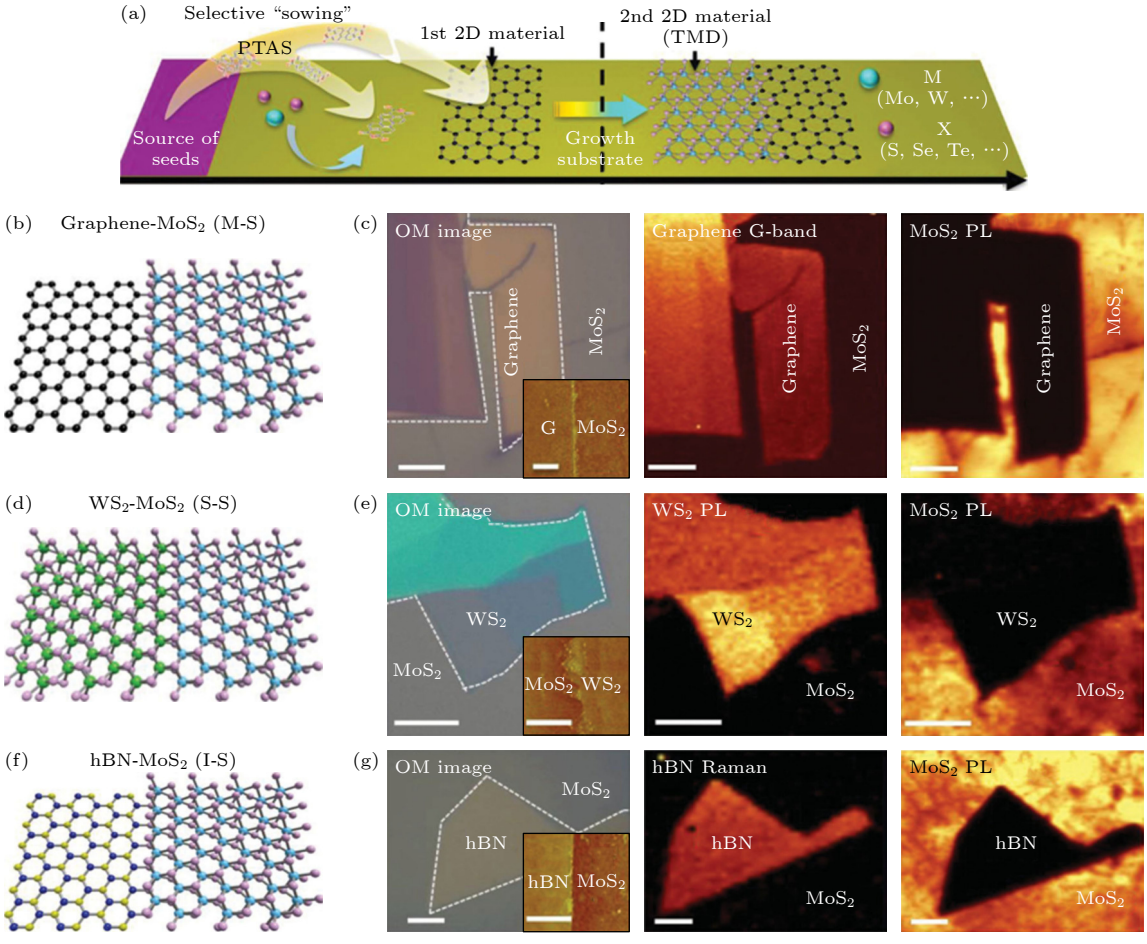


图 17 (a) CVD 装置和平行缝合 2D-TMD 异质结构的合成过程的示意图; (b), (d), (f) 石墨烯/MoS_2 (b), WS_2/MoS_2 (d) 和 hBN/MoS_2 (f) 的平行缝合异质结构的示意图; (c), (e), (g) 对应于图 (b), (d), (f) 的光学图像和 PL 面扫描图像[180]

Fig. 17. (a) Schematic of the CVD setup and the synthesis process of laterally stitched 2D-TMD heterostructures; (b), (d), (f) illustrations of laterally stitched heterostructures of graphene/MoS_2 (b), WS_2/MoS_2 (d), and hBN/MoS_2 (f); (c), (e), (g) optical images and corresponding PL mapping images of the structures shown in panels (b), (d), and (f), respectively[180].

3 总结与展望

CVD 技术作为实现 2D 材料异质结原子级精准构筑的关键途径, 在推动界面科学发展和新奇物性探索方面具有不可替代的作用, 已在多种材料体系中成功制备出高质量面内和垂直异质结, 展现出优异的器件应用潜力. 然而, 该技术仍处于发展中阶段, 缺乏统一的理论框架和成熟的工艺规范, 尚未满足实际应用需求. 传统试错法效率低, 难以应对复杂的生长动力学, 亟需发展新型生长设备与超快制备技术 (如激光诱导、微波辅助 CVD).

目前, CVD 制备 2D 异质结技术产业化仍面临多项挑战, 主要包括大面积均匀性与工艺重复性的保障; 复杂异质结构 (如多界面、转角控制和图案化) 的精确制备、高生长温度与现有半导体工艺兼容性不足; 以及缺乏原位监测与反馈控制手段等. 未来发展应聚焦以下方向: 深入机理研究与理论建模, 发展高时空分辨原位表征技术, 结合多尺度模拟, 揭示从气相输运到成核生长的全过程机制; 创新生长方法与反应系统, 开发新型前驱体与外场调控、空间限域生长 [182] 等新策略; 衬底与界面工程, 设计晶格匹配或功能型衬底, 发展原子级钝化技术; 人工智能与高通量筛选, 利用机器学习优化材料组合、生长参数与缺陷控制; 提升可控性与功能化设计, 实现原子级精度界面控制和面向器件的异质结设计; 规模化制备与工艺集成, 发展 Roll-to-Roll、多区并行反应腔及低温 CVD 技术, 提升与硅工艺兼容性.

CVD 法制备 2D 异质结正逐步从“经验试错”向“精准设计”演进. 通过融合原位表征、人工智能与跨尺度理论模拟, 有望在 5—10 年内实现晶圆级、原子级精度的可控制备, 为下一代高性能器件提供核心材料平台, 推动“后摩尔时代”高集成度电子技术的跨越发展.

参考文献

[1] Sheng C M, Dong X Q, Zhu Y X, Wang X Y, Chen X Y, Xia Y, Xu Z H, Zhou P, Wan J, Bao W Z 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2304778

[2] Huang X H, Liu C S, Zhou P 2022 *npj 2D Mater. Appl.* **6** 51

[3] Yin L, Cheng R Q, Ding J H, Jiang J, Hou Y T, Feng X Q, Wen Y, He J 2024 *ACS Nano* **18** 7739

[4] Ahn S J, Moon P, Kim T H, Kim H W, Shin H C, Kim E H, Cha H W, Kahng S J, Kim P, Koshino M, Son Y W, Yang C W, Ahn J R 2018 *Science* **361** 782

[5] Malko D, Neiss C, Viñes F, Görling A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086804

[6] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351

[7] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308

[8] Papageorgiou D G, Kinloch I A, Young R J 2017 *Prog. Mater. Sci.* **90** 75

[9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902

[10] Dutta T, Yadav N, Wu Y, Cheng G J, Liang X, Ramakrishna S, Sbai A, Gupta R, Mondal A, Hongyu Z, Yadav A 2024 *Nano Mater. Sci.* **6** 1

[11] Xie Z X, Zhao T X, Yu X C, Wang J J 2024 *Small* **20** 2311621

[12] Guo B, Xiao Q L, Wang S H, Zhang H 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800327

[13] Dai C Y, He P, Luo L X, Zhan P X, Guan B, Zheng J 2023 *Sci. China Mater.* **66** 859

[14] Xiao H, Mi M J, Wang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127503 (in Chinese) [肖寒, 弭孟娟, 王以林 2021 物理学报 **70** 127503]

[15] Qiao S X, Han Y L, Jiao N, Zheng M M, Lu H Y, Zhang P 2025 *Phys. Rev. B* **111** L041404

[16] Lee M H, Wu W 2022 *Adv. Mater. Technol.* **7** 2101623

[17] Kaul A B 2014 *J. Mater. Res.* **29** 348

[18] Ma H X, Xing Y H, Cui B Y, Han J, Wang B H, Zeng Z M 2022 *Chin. Phys. B* **31** 108502

[19] Xia F N, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramaniam A 2014 *Nat. Photonics* **8** 899

[20] Tan T, Jiang X T, Wang C, Yao B C, Zhang H 2020 *Adv. Sci.* **7** 2000058

[21] Das S, Kim M, Lee J W, Choi W 2014 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **39** 231

[22] Liu A H, Zhang X W, Liu Z Y, Li Y N, Peng X Y, Li X, Qin Y, Hu C, Qiu Y Q, Jiang H, Wang Y, Li Y F, Tang J, Liu J, Guo H, Deng T, Peng S G, Tian H, Ren T L 2024 *Nano-Micro Lett.* **16** 119

[23] Aftab S, Hussain S, Al-Kahtani A A 2023 *Adv. Mater.* **35** 2301280

[24] Hoang A T, Hu L, Katiyar A K, Ahn J H 2022 *Matter* **5** 4116

[25] Wang S K, Hung N T, Sun M L 2025 *Molecules* **30** 741

[26] Arora H, Fekri Z, Vekariya Y N, Chava P, Watanabe K, Taniguchi T, Helm M, Erbe A 2023 *Adv. Mater. Technol.* **8** 2200546

[27] Xiao Z C, Guo R J, Zhang C M, Liu Y Y 2024 *ACS Nano* **18** 8511

[28] Chen Y, Lu D L, Kong L G, Tao Q Y, Ma L K, Liu L K, Lu Z Y, Li Z, W Wu R X, Duan X D, Liao L, Liu Y 2023 *ACS Nano* **17** 14954

[29] Balog R, Jørgensen B, Nilsson L, Andersen M, Rienks E, Bianchi M, Fanetti M, Lægsgaard E, Baraldi A, Lizzit S, Sljivancanin Z, Besenbacher F, Hammer B, Pedersen T G, Hofmann P, Hornekær L 2010 *Nat. Mater.* **9** 315

[30] Sahu S, Rout G C 2017 *Int. Nano Lett.* **7** 81

[31] Liu W J, Yu Y Y, Peng M, Zheng Z H, Jian P C, Wang Y, Zou Y C, Zhao Y M, Wang F, Wu F, Chen C Q, Dai J N, Wang P, Hu W D 2023 *InfoMat* **5** e12470

[32] Wang J W, Li Z Q, Chen H Y, Deng G W, Niu X B 2019 *Nano-Micro Lett.* **11** 48

[33] Zhang S H, Liu H, Zhang F, Zheng X M, Zhang X Z, Zhang B H, Zhang T, Ao Z K, Zhang X Y, Lan X, Yang X D, Zhong M Z, Li J, Li B, Ma H F, Duan X D, He J, Zhang Z W 2024 *ACS Nano* **18** 30321

[34] Chen K, Wan X, Xu J B 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1603884

[35] Hu W, Yang J L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12289

[36] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439

[37] Zhou X, Hu X Z, Yu J, Liu S Y, Shu Z W, Zhang Q, Li H Q, Ma Y, Xu H, Zhai T Y 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2302474

[38] Yao J D, Yang G W 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 161101

[39] Hao Y L, Zhang S W, Fan C, Liu J, Hao S J, Lu X M, Zhou J, Qiu M C, Li J, Hao G L 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 031904

[40] Liang S J, Cheng B, Cui X, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 1903800

[41] Chakraborty S K, Kundu B, Nayak B, Dash S P, Sahoo P K 2022 *iScience* **25** 103942

[42] Zhu Y T, Wu X L 2023 *Prog. Mater. Sci.* **131** 101019

[43] Li Z Q, Wang Q B, Xu Q Q, Han Z H, Cheng T, Yin J Z 2024 *CrystEngComm* **26** 3694

[44] Chen D X, Lian Z, Huang X, Su Y, Rashetnia M, Ma L, Yan L, Blei M, Xiang L, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Smirnov D, Wang Z H, Zhang C W, Cui Y T, Shi S F 2022 *Nat. Phys.* **18** 1171

[45] Fang H, Battaglia C, Carraro C, Nemsak S, Ozdol B, Kang J S, Bechtel H A, Desai S B, Kronast F, Unal A A, Conti G, Conlon C, Palsson G K, Martin M C, Minor A M, Fadley C S, Yablonovitch E, Maboudian R, Javey A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 6198

[46] Liang Z F, Zhang J S, Hua C Q, Wang Y, Song F 2024 *Phys. Rev. B* **110** 085110

[47] Guo D L, Fu Q, Zhang G T, Cui Y Y, Liu K Y, Zhang X Y, Yu Y L, Zhao W W, Zheng T, Long H R, Zeng P Y, Han X, Zhou J, Xin K Y, Gu T C, Wang W H, Zhang Q, Hu Z L, Zhang J L, Chen Q, Wei Z M, Zhao B, Lu J P, Ni Z H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2400060

[48] Gao Q X, Zhong H Y, Zhou S Y 2022 *Physics* **51** 310 (in Chinese) [高琦璇, 钟浩源, 周树云 2022 物理 **51** 310]

[49] Miao S G, Wang T M, Huang X, Chen D X, Lian Z, Wang C, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Wang Z H, Xiao D, Cui Y T, Shi S F 2021 *Nat. Commun.* **12** 3608

[50] Ren W J, Lu S, Yu C Q, He J, Zhang Z W, Chen J, Zhang G 2023 *Appl. Phys. Rev.* **10** 041404

[51] Xiao Y, Liu J L, Fu L 2020 *Matter* **3** 1142

[52] Meng Z M, Wang L W, Han W, Liu F D, Wen K, Gao C, Wang P J, Chin C, Zhang J 2023 *Nature* **615** 231

[53] Liu S B, Tian C K, Fang Y Q, Rong H T, Cao L, Wei X J, Cui H, Chen M T, Chen D, Song Y J, Cui J, Li J K, Guan S Y, Jia S, Chen C Y, He W Y, Huang F Q, Jiang Y H, Mao J H, Xie X C, Law K T, Chen J H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7569

[54] Nie J H, Xie T, Chen G, Zhang W H, Fu Y S 2023 *Nano Lett.* **23** 8370

[55] Kezilebieke S, Huda M N, Vaňo V, Aapro M, Ganguli S C, Silveira O J, Głodzik S, Foster A S, Ojanen T, Liljeroth P 2020 *Nature* **588** 424

[56] Tilak N, Altvater M, Hung S H, Won C J, Li G, Kaleem T, Cheong S W, Chung C H, Jeng H T, Andrei E Y 2024 *Nat. Commun.* **15** 8056

[57] Feng R F, Zhang Y, Li J H, Li Q, Bao C H, Zhang H Y, Chen W Y, Tang X, Yaegashi K, Sugawara K, Sato T, Duan W H, Yu P, Zhou S Y 2025 *Nat. Commun.* **16** 2667

[58] Zhang W L, Wang J, Zhang T T, Shao B, Zuo X 2025 *J. Materiomics* **11** 100986

[59] Zhang Y L, Zhao W M, Zhang C C, Wang P, Wang T, Li S C, Xing Z W, Xing D Y 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107799

[60] He J D, Ding Y F, Teng B L, Dong P, Li Y F, Zhang Y W, Wu Y S, Wang J H, Zhou X, Wang Z, Li J 2021 *Prog. Phys.* **41** 113

[61] Xu R H, Song L Y, Li X H, Du Z, Xiao C X, Sun H, Peng Y N, Huang L, Jiang Y L, Li Y N, Li Y H, He J, Shi J P 2025 *ACS Nano* **19** 25870

[62] Jadwiszczak J, Sherman J, Lynall D, Liu Y, Penkov B, Young E, Keneipp R, Drndić M, Hone J C, Shepard K L 2022 *ACS Nano* **16** 1639

[63] Liu B L, Ma Y Q, Zhang A Y, Chen L, Abbas A N, Liu Y H, Shen C F, Wan H C, Zhou C W 2016 *ACS Nano* **10** 5153

[64] Lim D U, Jo S B, Kang J, Cho J H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101243

[65] Shao Y, Pala M, Tang H, Wang B, Li J, Esseni D, del Alamo J A 2025 *Nat. Electron.* **8** 157

[66] Li J, Ding Y, Wei Zhang D, Zhou P 2019 *Acta Phys. Chim. Sin.* **35** 1058

[67] Luo J Y, Selopal G S, Tong X, Wang Z M 2024 *Electron* **2** e30

[68] Zhu Y F, Liu R Z, Yi A L, Wang X D, Qin Y H, Zhao Z H, Zhao J Y, Chen B W, Zhang X Q, Song S N, Huo Y H, Ou X, Zhang J X 2025 *Light: Sci. Appl.* **14** 86

[69] Long M S, Liu E F, Wang P, Gao A Y, Xia H, Luo W, Wang B G, Zeng J W, Fu Y J, Xu K, Zhou W, Lü Y Y, Yao S H, Lu M H, Chen Y F, Ni Z H, You Y M, Zhang X A, Qin S Q, Shi Y, Hu W D, Xing D Y, Miao F 2016 *Nano Lett.* **16** 2254

[70] Pezeshki A, Shokouh S H H, Nazari T, Oh K, Im S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3216

[71] Fan S D, Vu Q A, Tran M D, Adhikari S, Lee Y H 2020 *2D Mater.* **7** 022005

[72] Ye K, Liu L X, Liu Y J, Nie A M, Zhai K, Xiang J Y, Wang B C, Wen F S, Mu C P, Zhao Z S, Gong Y J, Liu Z Y, Tian Y J 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900815

[73] Vikraman D, Hussain S, Akbar K, Truong L, Kathalingam A, Chun S H, Jung J, Park H J, Kim H S 2018 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** 8400

[74] Cui Y, Li B, Li J B, Wei Z M 2017 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 016801

[75] Zhang Z P, Ji X J, Shi J P, Zhou X B, Zhang S, Hou Y, Qi Y, Fang Q Y, Ji Q Q, Zhang Y, Hong M, Yang P F, Liu X F, Zhang Q, Liao L, Jin C H, Liu Z F, Zhang Y F 2017 *ACS Nano* **11** 4328

[76] Tian B, Li J Z, Chen M G, Dong H C, Zhang X X 2022 *Adv. Sci.* **9** 2201324

[77] Zhang T, Fu L 2018 *Chem* **4** 671

[78] Liang J Y, Zhu X L, Chen M X, Duan X D, Li D, Pan A L 2022 *Acc. Mater. Res.* **3** 999

[79] Li M Y, Chen C H, Shi Y, Li L J 2016 *Mater. Today* **19** 322

[80] Liao M Z, Nicolini P, Du L H, Yuan J H, Wang S P, Yu H, Tang J, Cheng P, Watanabe K, Taniguchi T, Gu L, Claerbout V E P, Silva A, Kramer D, Polcar T, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2022 *Nat. Mater.* **21** 47

[81] Jiang J F, Meng F Q, Cheng Q L, Wang A Z, Chen Y K, Qiao J, Pang J B, Xu W D, Ji H, Zhang Y, Zhang Q H, Wang S P, Feng X J, Gu L, Liu H, Han L 2020 *Small Methods* **4** 2000238

[82] Jiang X, Chen F, Zhao S C, Su W T 2021 *CrystEngComm*

23 8239

[83] Liu X, Deng C Y, Wei H, Fang M K, Yan B, Zhu T, Luo S F, Peng G, Cai W W, Long M S, Zhang X A 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2423102

[84] Wan X, Xu S J, Gao M L, Huang T H, Duan Y Y, Zhan R Z, Chen K, Gu X F, Xie W, Xu J G 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 15775

[85] Sheng M Y, Chang X, Mao X J, Gao Y, Xuan X Y, Xie H F, Mu H C, Niu Y P, Gong S Q, Qian M 2024 *Adv. Electron. Mater.* **10** 2300842

[86] Long Y Y, Wang X, Tan W, Li B W, Li J D, Deng W, Li X M, Guo W L, Yin J 2024 *Nano Lett.* **24** 7572

[87] Guo H J, Garro-Hernandorena A, Martínez-Galera A J, Gómez-Rodríguez J M 2023 *Small* **19** 2207217

[88] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170

[89] Liu Y, Weiss N O, Duan X L, Cheng H C, Huang Y, Duan X F 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042

[90] Hao G L, Xiao J B, Hao Y L, Zhou G L, Zhu H, Gao H, Xu Z Q, Zhao Z K, Miao L L, Li J, Sun H T, Zhao C J 2023 *Mater. Today Phys.* **34** 101069

[91] Ma X R, Wang K Y, Fan C, Li X B, Hao Y L, Zhou J, Lu X M, Shu T, Miao L L, Li J, Hao G L 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402434

[92] Li H N, Li Y, Aljarb A, Shi Y M, Li L J 2018 *Chem. Rev.* **118** 6134

[93] Wu W H, Zhang Q, Zhou X, Li L, Su J W, Wang F K, Zhai T Y 2018 *Nano Energy* **51** 45

[94] Chen K, Wan X, Wen J X, Xie W G, Kang Z W, Zeng X L, Chen H J, Xu J B 2015 *ACS Nano* **9** 9868

[95] Chen K, Wan X, Xie W G, Wen J X, Kang Z W, Zeng X L, Chen H J, Xu J B 2015 *Adv. Mater.* **27** 6431

[96] Li M Y, Pu J, Huang J K, Miyauchi Y, Matsuda K, Takenobu T, Li L J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706860

[97] Chen F, Wang L, Ji X H, Zhang Q Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 30821

[98] Liu S H, Qin K, Yang J S, Hu T, Luo H, Wu J S, Cui Z, Li T T, Ding F, Wang X R, Li Y M, Zhai T Y 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwaf119

[99] Wang Z, Xie Y, Wang H L, Wu R X, Nan T, Zhan Y, Sun J, Jiang T, Zhao Y, Lei Y, Yang M, Wang W D, Zhu Q, Ma X H, Hao Y 2017 *Nanotechnology* **28** 325602

[100] Yoo Y, Degregorio Z P, Johns J E 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 14281

[101] Sharma A, Mahlouji R, Wu L, Verheijen M A, Vandalon V, Balasubramanyam S, Hofmann J P, Kessels W M M, Bol A A 2020 *Nanotechnology* **31** 255603

[102] Zhang Y, Yao Y Y, Sendeku M G, Yin L, Zhan X Y, Wang F, Wang Z X, He J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901694

[103] Xue Y Z, Zhang Y P, Liu Y, Liu H T, Song J C, Sophia J, Liu J Y, Xu Z Q, Xu Q Y, Wang Z Y, Zheng J L, Liu Y Q, Li S J, Bao Q L 2016 *ACS Nano* **10** 573

[104] Zhang X M, Huangfu L Y, Gu Z J, Xiao S Q, Zhou J D, Nan H Y, Gu X F, Ostrikov K 2021 *Small* **17** 2007312

[105] Gong Y J, Lei S D, Ye G L, Li B, He Y M, Keyshar K, Zhang X, Wang Q Z, Lou J, Liu Z, Vajtai R, Zhou W, Ajayan P M 2015 *Nano Lett.* **15** 6135

[106] Chen H L, Wen X W, Zhang J, Wu T M, Gong Y J, Zhang X, Yuan J T, Yi C Y, Lou J, Ajayan P M, Zhuang W, Zhang G Y, Zheng J R 2016 *Nat. Commun.* **7** 12512

[107] Chen F, Wang Y L, Su W T, Ding S, Fu L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30519

[108] Zhang X Q, Lin C H, Tseng Y W, Huang K H, Lee Y H 2015 *Nano Lett.* **15** 410

[109] Vashishtha P, Kofler C, Verma A K, et al. 2025 *Adv. Funct. Mater.* e12962

[110] Chen T, Hao G L, Kou L Z, Wang C, Zhong J X 2018 *Nanotechnology* **29** 484003

[111] Trivedi D B, Turgut G, Qin Y, et al. 2020 *Adv. Mater.* **32** 2006320

[112] Yang H H, Gao F, Dai M J, Jia D C, Zhou Y, Hu P A 2017 *J. Semicond.* **38** 031004

[113] Xu Z W, Ning C C, Yang Q, Jin Y, Liu F L, Chen X K, Gong X N, Hu B S 2025 *Carbon* **240** 120377

[114] Shim G W, Yoo K, Seo S B, Shin J, Jung D Y, Kang I S, Ahn C W, Cho B J, Choi S Y 2014 *ACS Nano* **8** 6655

[115] Zhou X H, Liu M Y, Xue X D, Liu S, Yu G 2025 *Adv. Mater. Technol.* **10** 2400901

[116] Kim S, Kim Y C, Choi Y J, Woo H J, Song Y J, Kang M S, Lee C, Cho J H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35444

[117] Wang M, Jang S K, Jang W J, Kim M, Park S Y, Kim S W, Kahng S J, Choi J Y, Ruoff R S, Song Y J, Lee S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2746

[118] Geng D C, Dong J C, Kee Ang L, Ding F, Yang H Y 2019 *NPG Asia Mater.* **11** 56

[119] Mishra N, Miseikis V, Convertino D, Gemmi M, Piazza V, Coletti C 2016 *Carbon* **96** 497

[120] Zhang C H, Zhao S L, Jin C H, Koh A L, Zhou Y, Xu W G, Li Q C, Xiong Q H, Peng H L, Liu Z F 2015 *Nat. Commun.* **6** 6519

[121] Song X J, Sun J Y, Qi Y, Gao T, Zhang Y F, Liu Z F 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600541

[122] Shin H C, Jang Y, Kim T H, Lee J H, Oh D H, Ahn S J, Lee J H, Moon Y, Park J H, Yoo S J, Park C Y, Whang D, Yang C W, Ahn J R 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 6897

[123] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A P, Gu G 2014 *Science* **343** 163

[124] Yang Y, Fu Q, Li H B, Wei M M, Xiao J P, Wei W, Bao X H 2015 *ACS Nano* **9** 11589

[125] Li J, Yang X D, Liu Y, Huang B L, Wu R X, Zhang Z W, Zhao B, Ma H F, Dang W Q, Wei Z, Wang K, Lin Z Y, Yan X X, Sun M Z, Li B, Pan X Q, Luo J, Zhang G Y, Liu Y, Huang Y, Duan X D, Duan X F 2020 *Nature* **579** 368

[126] Wu R X, Tao Q Y, Dang W Q, Liu Y, Li B, Li J, Zhao B, Zhang Z W, Ma H F, Sun G Z, Duan X D, Duan X F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806611

[127] Liu D Y, Hong J H, Li X B, Zhou X, Jin B, Cui Q N, Chen J P, Feng Q L, Xu C X, Zhai T Y, Suenaga K, Xu H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910169

[128] Li J X, Chen J R, He Y X, Xiao J Y, Li G Q, Wang W L 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2421508

[129] Baidoo J K, Choi S H, Agyapong-Fordjour F O T, Boandoh S, Yun S J, Adofo L A, Ben-Smith A, Kim Y I, Jin J W, Jung M H, Jeong H Y, Kim Y M, Lee Y H, Kim S M, Kim K K 2022 *ACS Nano* **16** 8851

[130] Yan B, Ning B, Zhang G X, Zhou D H, Shi X, Wang C X, Zhao H Q 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2102413

[131] Zhou N, Wang R Y, Zhou X, Song H Y, Xiong X, Ding Y, Lü J T, Gan L, Zhai T Y 2018 *Small* **14** 1702731

[132] Zhang Y, Yin L, Chu J W, Shifa T A, Xia J, Wang F, Wen Y, Zhan X Y, Wang Z X, He J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803665

[133] Fu Q D, Wang X W, Zhou J D, Xia J, Zeng Q S, Lü D H, Zhu C, Wang X L, Shen Y, Li X M, Hua Y N, Liu F C, Shen Z X, Jin C H, Liu Z 2018 *Chem. Mater.* **30** 4001

[134] Ding Y, Zhou N, Gan L, Yan X X, Wu R Z, Abidi I H, Waleed A, Pan J, Ou X W, Zhang Q C, Zhuang M H, Wang

P, Pan X Q, Fan Z Y, Zhai T Y, Luo Z T 2018 *Nano Energy* **49** 200

[135] Zhai X K, Xu X, Peng J B, Jing F L, Zhang Q L, Liu H J, Hu Z G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 24093

[136] Zhao B, Wan Z, Liu Y, Xu J Q, Yang X D, Shen D Y, Zhang Z C, Guo C H, Qian Q, Li J, Wu R X, Lin Z Y, Yan X X, Li B L, Zhang Z W, Ma H F, Li B, Chen X, Qiao Y, Shakir I, Almutairi Z, Wei F, Zhang Y, Pan X Q, Huang Y, Ping Y, Duan X D, Duan X F 2021 *Nature* **591** 385

[137] Li B, Huang L, Zhong M Z, Li Y, Wang Y, Li J B, Wei Z M 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600298

[138] Liu H W, Li D, Ma C, Zhang X H, Sun X X, Zhu C G, Zheng B Y, Zou Z X, Luo Z Y, Zhu X L, Wang X, Pan A L 2019 *Nano Energy* **59** 66

[139] Zhou J D, Kong X H, Sekhar M C, Lin J H, Le Goualher F, Xu R, Wang X W, Chen Y, Zhou Y, Zhu C, Lu W, Liu F C, Tang B J, Guo Z L, Zhu C, Cheng Z H, Yu T, Suenaga K, Sun D, Ji W, Liu Z 2019 *ACS Nano* **13** 10929

[140] Li L, Zhang Q, Li H, Geng D C 2023 *Chem. Commun.* **59** 14636

[141] Yuan J, Sun T, Hu Z X, Yu W Z, Ma W L, Zhang K, Sun B Q, Lau S P, Bao Q L, Lin S H, Li S J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 40614

[142] Shao G L, Yang M Q, Xiang H Y, Luo S, Xue X X, Li H M, Zhang X, Liu S, Zhou Z 2023 *Nano Res.* **16** 1670

[143] Heo H, Sung J H, Ahn J H, Ghahari F, Taniguchi T, Watanabe K, Kim P, Jo M H 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600375

[144] Fang X D, Tian Q Q, Sheng Y, Yang G F, Lu N Y, Wang J, Zhang X M, Zhang Y X, Yan X M, Hua B 2018 *Superlattice Microst* **123** 323

[145] Lee J, Pak S, Lee Y W, Park Y, Jang A R, Hong J, Cho Y, Hou B, Lee S, Jeong H Y, Shin H S, Morris S M, Cha S, Sohn J I, Kim J M 2019 *ACS Nano* **13** 13047

[146] Zhang S W, Hao Y L, Hao S J, Lu X M, Zhou J, Fan C, Liu J, Hao G L 2025 *Nanotechnology* **36** 232004

[147] Zhou G L, Gao H, Li J, He X Y, He Y B, Li Y, Hao G L 2022 *Nanotechnology* **33** 175602

[148] Wang Q, Wang S, Li J Y, Gan Y C, Jin M T, Shi R, Amini A, Wang N, Cheng C 2023 *Adv. Sci.* **10** 2205638

[149] Wang D, Zhang Z W, Huang B L, Zhang H M, Huang Z W, Liu M M, Duan X D 2022 *ACS Nano* **16** 1198

[150] Huang C, Wu S, Sanchez A M, Peters J J P, Beanland R, Ross J S, Rivera P, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Mater.* **13** 1096

[151] Duan X D, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H L, Wu X P, Tang Y, Zhang Q L, Pan A L, Jiang J H, Yu R Q, Huang Y, Duan X F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 1024

[152] Zhang Q, Xiao X, Zhao R Q, Lü D H, Xu G C, Lu Z X, Sun L F, Lin S Z, Gao X, Zhou J, Jin C H, Ding F, Jiao L Y 2015 *Angew. Chem. Int. Ed* **54** 8957

[153] Li F, Feng Y X, Li Z W, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901351

[154] Zhou J D, Tang B J, Lin J H, Lü D H, Shi J, Sun L F, Zeng Q S, Niu L, Liu F C, Wang X W, Liu X F, Suenaga K, Jin C H, Liu Z 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801568

[155] Seok H, Megra Y T, Kanade C K, Cho J, Kanade V K, Kim M, Lee I, Yoo P J, Kim H U, Suk J W, Kim T 2021 *ACS Nano* **15** 707

[156] Chen C, Yang Y, Zhou X, Xu W X, Cui Q N, Lu J B, Jing H M, Tian D, Xu C X, Zhai T Y, Xu H 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 5522

[157] Choudhary N, Park J, Hwang J Y, Chung H S, Dumas K H, Khondaker S I, Choi W, Jung Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 25456

[158] Woods J M, Jung Y, Xie Y, Liu W, Liu Y, Wang H, Cha J J 2016 *ACS Nano* **10** 2004

[159] Li W, Qin Q Y, Li X, Huangfu Y, Shen D Y, Liu J L, Li J, Li B, Wu R X, Duan X D 2024 *Adv. Mater.* **36** 2408367

[160] Zou Z X, Liang J W, Zhang X H, Ma C, Xu P, Yang X, Zeng Z X, Sun X X, Zhu C G, Liang D L, Zhuang X J, Li D, Pan A L 2021 *ACS Nano* **15** 10039

[161] Cai Y H, Xu K, Zhu W J 2018 *Mater. Res. Express* **5** 095904

[162] Shi J P, Tong R, Zhou X B, Gong Y, Zhang Z P, Ji Q Q, Zhang Y, Fang Q Y, Gu L, Wang X N, Liu Z F, Zhang Y F 2016 *Adv. Mater.* **28** 10664

[163] Heo H, Sung J H, Jin G, Ahn J H, Kim K, Lee M J, Cha S, Choi H, Jo M H 2015 *Adv. Mater.* **27** 3803

[164] Lin Y C, Ghosh R K, Addou R, Lu N, Eichfeld S M, Zhu H, Li M Y, Peng X, Kim M J, Li L J, Wallace R M, Datta S, Robinson J A 2015 *Nat. Commun.* **6** 7311

[165] Li Z P, Zheng J L, Zhang Y P, Zheng C X, Woon W Y, Chuang M C, Tsai H C, Chen C H, Davis A, Xu Z Q, Lin J, Zhang H, Bao Q L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 34204

[166] Gong Y J, Lin J H, Wang X L, Shi G, Lei S D, Lin Z, Zou X L, Ye G L, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay Beng K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135

[167] Cain J D, Hanson E D, Dravid V P 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 204304

[168] Zhang Z W, Chen P, Duan X D, Zang K T, Luo J, Duan X F 2017 *Science* **357** 788

[169] Zhou Z J, Hou F C, Huang X L, Wang G, Fu Z H, Liu W L, Yuan G W, Xi X X, Xu J, Lin J H, Gao L B 2023 *Nature* **621** 499

[170] Sahoo P K, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutiérrez H R 2018 *Nature* **553** 63

[171] Sahoo P K, Memaran S, Nugera F A, Xin Y, Díaz Márquez T, Lu Z, Zheng W, Zhigadlo N D, Smirnov D, Balicas L, Gutiérrez H R 2019 *ACS Nano* **13** 12372

[172] Zhang Z P, Gong Y, Zou X L, Liu P R, Yang P F, Shi J P, Zhao L Y, Zhang Q, Gu L, Zhang Y F 2019 *ACS Nano* **13** 885

[173] Li X, Lin M W, Lin J, et al. 2014 *Sci. Adv.* **2** e1501882

[174] Hong Y J, Fukui T 2011 *ACS Nano* **5** 7576

[175] Zhang S, Hao Y, Gao F, Wu X, Hao S, Qiu M, Zheng X, Wei Y, Hao G 2024 *2D Mater.* **11** 015007

[176] Li M Y, Shi Y, Cheng C C, Lu L S, Lin Y C, Tang H L, Tsai M L, Chu C W, Wei K H, He J H, Chang W H, Suenaga K, Li L J 2015 *Science* **349** 524

[177] Suenaga K, Ji H G, Lin Y C, Vincent T, Maruyama M, Aji A S, Shiratsuchi Y, Ding D, Kawahara K, Okada S, Panchal V, Kazakova O, Hibino H, Suenaga K, Ago H 2018 *ACS Nano* **12** 10032

[178] Zhang T, Jiang B, Xu Z, Mendes R G, Xiao Y, Chen L F, Fang L W, Gemming T, Chen S L, Rümmeli M H, Fu L 2016 *Nat. Commun.* **7** 13911

[179] Ling X, Lee Y H, Lin Y X, Fang W J, Yu L L, Dresselhaus M S, Kong J 2014 *Nano Lett.* **14** 464

[180] Ling X, Lin Y X, Ma Q, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 2322

[181] Wang L, Yue Q Y, Pei C J, Fan H C, Dai J, Huang X, Li H, Huang W 2020 *Nano Res.* **13** 959

[182] Duan Z J, Chen T, Shi J W, Li J, Song K, Zhang C, Ding S J, Li B, Wang G, Hu S G, He X Y, He C Y, Xu H, Liu X F, Jin C H, Zhong J X, Hao G L 2020 *Sci. Bull.* **65** 1013

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Precise preparation of two-dimensional heterostructures via chemical vapor deposition: Current status and future prospects*

HAO Yulong PENG Aolin ZHANG Shiwei LU Xuemei
ZHOU Jie HAO Guolin †

(*School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan* 411105, *China*)

(Received 22 September 2025; revised manuscript received 25 October 2025)

Abstract

This review systematically summarizes recent advances in the chemical vapor deposition (CVD)-based synthesis of two-dimensional (2D) heterostructures, which have emerged as an ideal platform for next-generation optoelectronic and microelectronic devices due to their ability to integrate diverse material components and induce novel physical phenomena. The review begins by introducing the classification of 2D heterostructures, such as vertical (VHS), lateral (LHS), and hybrid heterostructures (HHS). We further highlight the unique advantages of CVD as a key route for achieving large-area, high-quality, and controllable preparation, thereby effectively avoiding interface contamination and issues such as interfacial states and Fermi-level pinning caused by lattice mismatch in traditional semiconductor heterostructures.

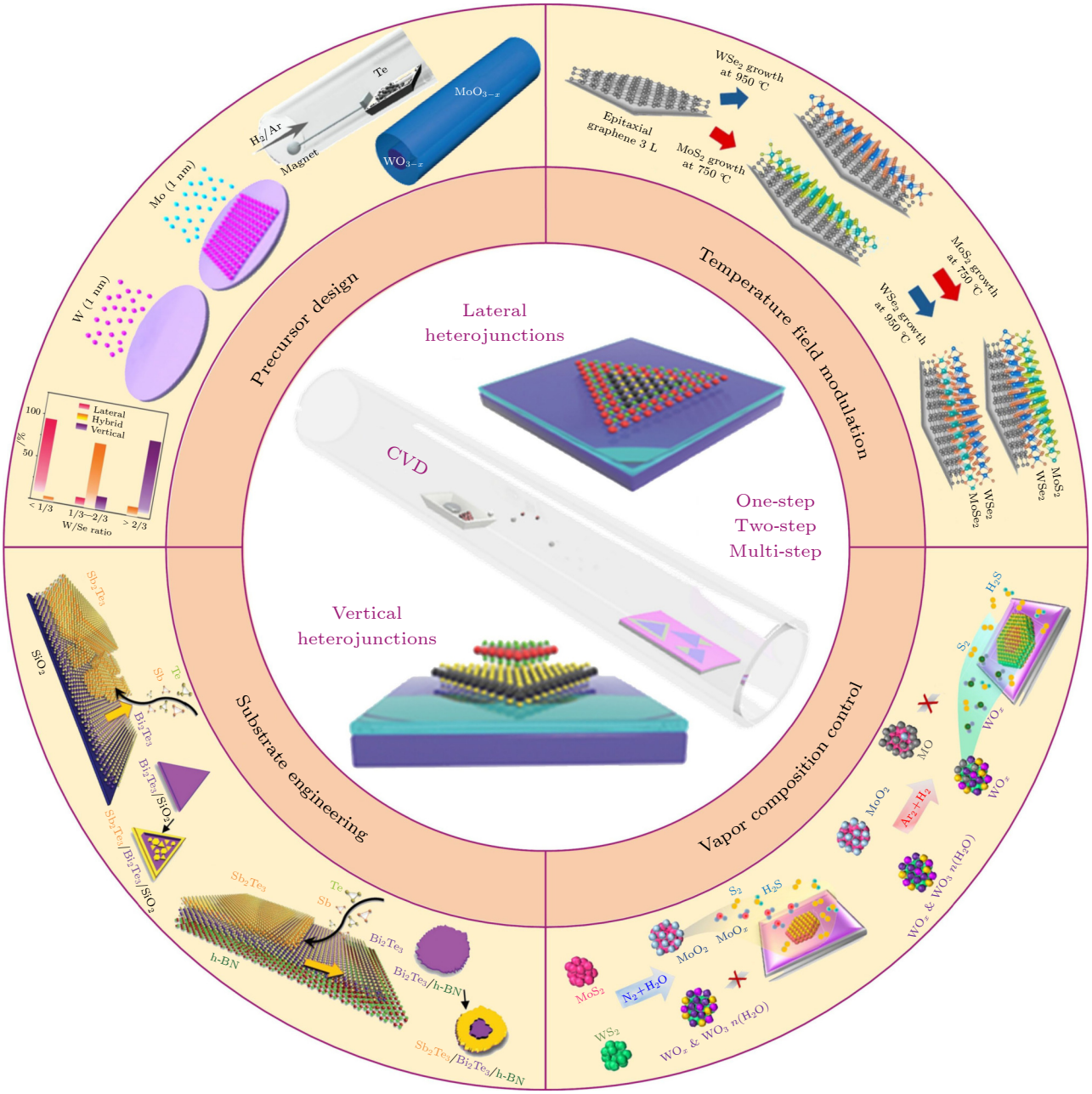
We focus on four core strategies for precise growth control: precursor design, temperature field modulation, vapor composition control, and substrate engineering. In the precursor design, by constructing core-shell structures, introducing auxiliary agents, or modulating precursor proportions and physical forms, the sequential supply and reaction pathways of different components can be precisely regulated to guide oriented growth and suppress alloy formation. In temperature field modulation, utilizing differences in the growth windows between various materials and precisely controlling heating rates, temperature uniformity, and gradients can achieve selective growth modes (lateral or vertical), effective suppression of alloying, and protection of pre-deposited layers. In vapor composition control, by switching carrier gas atmospheres, the nucleation and growth of specific materials can be selectively initiated or halted, providing a one-pot strategy for fabricating multi-junction lateral heterostructures and superlattices with atomically sharp interfaces. In substrate engineering, the surface energy, lattice matching, catalytic activity, and pretreatment processes of different substrates are used to actively guide nucleation sites, growth modes, and crystalline quality.

Although significant progress has been made in the CVD synthesis of various 2D heterostructures, such as MX_2/MY_2, graphene/h-BN, and mixed-dimensional heterojunctions, considerable challenges remain in achieving large-area uniformity, reproducible processes, precise control of complex heterostructures (e.g., multi-interface, moiré superlattices, and patterned growth), and compatibility with current semiconductor technology. Future development should focus on integrating in situ characterization, multi-scale simulations, and artificial intelligence-assisted optimization to facilitate a transition from empirical trial-and-error to precision design. The

* Project supported by the Open Program of Songshan Lake Materials Laboratory (Grant No. 2023SLABFK08), the General Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974301), the Natural Science Foundation Program for Young Students of Hunan Province, China (Grant No. 2025JJ60881), the Postgraduate Research Innovation Program of Hunan Province, China (Grant No. CX20250951), and the Postgraduate Scientific Research Innovation Program of Xiangtan University, China (Grant No. XDCX2024Y198).

† Corresponding author. E-mail: guolinhao@xtu.edu.cn

introduction of novel growth techniques, such as laser-induced or microwave-assisted CVD, roll-to-roll processes, and substrate interface engineering, is expected to accelerate the practical application of 2D heterostructures in cutting-edge fields such as quantum computing and flexible electronics.



Keywords: chemical vapor deposition, lateral heterostructures, vertical heterostructures, precise preparation

PACS: 81.10.Aj, 81.10.Bk, 81.10.St, 81.15.Gh **DOI:** 10.7498/aps.74.20251305

CSTR: 32037.14.aps.74.20251305

专题: 二维材料与未来信息器件

基于二维材料光电器件的传感器内计算与应用进展*

石旗[1)2)#] 田茂鑫[2)#] 杨权[2)†] 张晓伟[1)‡] 赵昱达[2)††]

1) (宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315000)

2) (浙江大学集成电路学院, 杭州 310027)

(2025 年 8 月 14 日收到; 2025 年 9 月 15 日收到修改稿)

随着大数据和人工智能技术的飞速发展, 图像传感器向着多光学维度高质量成像和智能化信息处理方向发展. 传统的图像传感器架构由于感存算分离在处理指数级增长的视觉信息时面临存储墙和功耗墙瓶颈. 近年来, 基于二维材料的光电探测器在性能提升方面取得了显著的进展, 并与传感器内计算技术相结合, 为图像在传感器内智能处理开辟了新路径. 本文系统地综述了高性能二维材料光电探测器及图像智能处理技术的最新进展. 首先, 介绍了二维材料光电探测器的感知特性及其关键性能指标; 随后, 探讨了探测器内图像预处理方法; 接着, 总结了基于二维材料器件的传感器内计算技术及其在各类神经网络中的创新应用; 最后, 分析了利用二维材料开发新一代图像处理器件所面临的挑战与机遇.

关键词: 二维材料, 光电探测器, 传感器内计算, 人工神经网络

PACS: 85.35.–p, 85.60.–q, 42.79.Pw, 07.05.Mh **DOI:** 10.7498/aps.74.20251093

CSTR: 32037.14.aps.74.20251093

1 引 言

图像传感器在捕捉视觉信息并将其转化为电信号方面发挥着重要作用, 这使得我们能够解读、分析和理解周围环境[1,2]. 传统视觉芯片由于功能需求和制造工艺的限制, 其感知与计算单元在物理结构上是分离的[3–5]. 传感过程主要在嘈杂的模拟域中完成, 而计算则依赖于冯·诺依曼架构[6]. 传感器端需要采集大量原始数据, 并将其传输至本地计算单元或云端系统处理, 导致能耗高、响应延迟大、数据存储和通信带宽压力显著, 同时也带来了安全隐患[7].

为了提升图像处理效率, 计算架构需要从传统的以计算为中心转向以数据为中心[8]. 基础的图像增强、噪声抑制和边缘提取等操作可在传感器内部完成, 从而减轻后端处理单元的负担, 减少数据传输量[9]. 在传感器内计算架构中, 传感器不仅采集图像数据, 还能在内部直接执行计算任务, 实现感知与计算的深度融合. 这种方式减少了传感器与处理单元之间冗余数据的传输, 从而显著地提升了整体系统的能效和响应速度[10].

二维 (two-dimensional, 2D) 材料在视觉传感领域展现出独特潜力. 2D 材料凭借原子级厚度[11]、弱短沟道效应[12]、高载流子迁移率[13–15] 及可调谐光电特性[16–20], 成为实现“感知-计算共位”的理想载体. 材料单层大面积合成技术的进步, 为大规模器件集成提供了坚实基础[21–23]. 本综述聚焦基于 2D 材料的图像传感器研究进展, 围绕其核心即“光

* 国家自然科学基金 (批准号: 62090034, 62261160574, 62090030) 和国家科技重大专项 (批准号: 2022YFA1204303) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yangquan@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangxiaowei@nbu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: yudazhao@zju.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

信号感知+图像预处理+高级图像处理”三者的协同演化展开 (图 1), 从材料物理、器件结构、功能实现及系统集成等多角度出发, 深入探讨当前技术的发展现状与核心挑战, 并为后续研究提供统一的分析框架与发展思路.

2 光信号感知

光场的固有特性, 如强度、波长和偏振, 为众多应用提供了多维的光学信息. 光信号感知作为智能图像处理的基础, 决定了后续图像信息的丰富性和处理精度. 光强作为最直观的光学信号, 其高灵敏度检测对于复杂光环境下的图像质量提升至关重要. 二维材料凭借其优异的光电响应能力, 在实现高效光强感知方面展现出巨大潜力. 光谱感知则依赖于材料带隙的调控及异质结构的集成, 通过计算光谱学实现了波长检测, 丰富了光学信息的维度. 偏振感知方面, 部分二维材料具有结构各向异性特征, 使其能够对光的偏振状态产生敏感响应, 进而实现对偏振信息的高精度捕获.

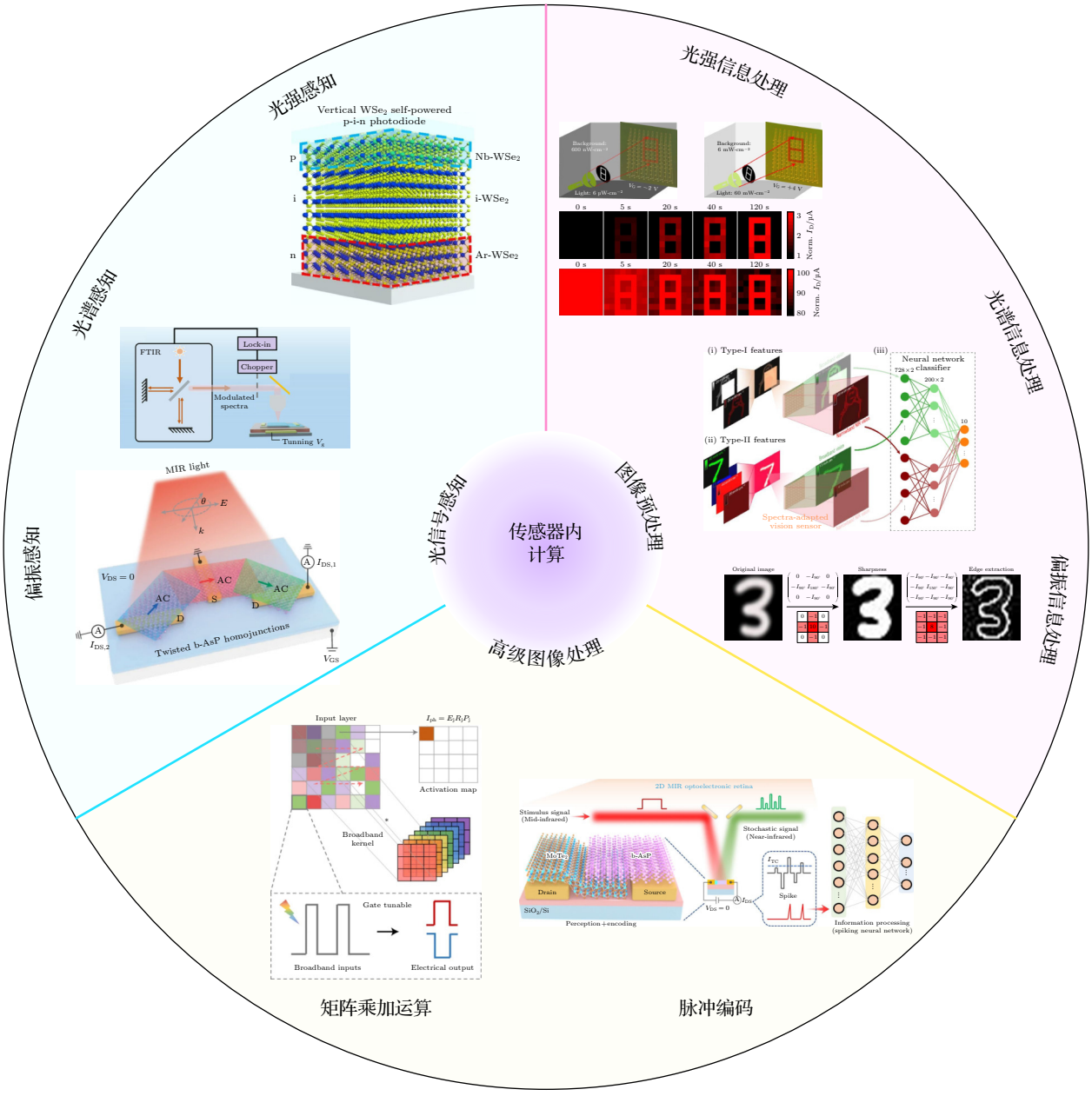


图 1 传感器内计算概述图

Fig. 1. Schematic to overview in-sensor computing.

2.1 光强感知

先进的图像传感器具有超高的光响应度和更宽的光谱范围, 显著地拓展了其应用的多功能性. 增强光响应度对于实现高对比度、低噪声的成像效果至关重要. 目前, 商业化光电探测器多基于晶体 GaN, Si 和 InGaAs, 分别用于紫外至近红外波段的探测[24]. 此外, 长波长红外探测器主要采用窄带隙半导体材料 (如 HgCdTe 和 InSb) 及量子阱结构[25]. 然而, 受材料毒性、制造工艺复杂、需在低温条件下工作以及成本高昂等因素的制约, 基于上述材料实现高性能宽带探测器仍面临巨大挑战. 二维材料凭借其独特的物理和光电特性, 在宽光谱范围内为高性能光强响应提供了全新的解决方案. 典型二维材料, 如石墨烯 (graphene)、过渡金属二硫化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 以及黑磷 (black phosphorus, BP) 等, 由于具有原子级的厚度与较大的比表面积, 使其能够与入射光产生充分且高效的相互作用, 显著地提高了光的吸收率[26–30].

虽然二维材料自身有着良好的光电特性, 但是单个材料光吸收能力有限, 通过构建垂直或侧向结构是提升光强感知的主要方法[31,32]. 二维材料异质结光电探测器相较于单一材料的光电探测器, 具有如下 3 个显著优势. 首先, 异质结所产生的强内建电场通过促进光生载流子有效分离显著提升光电转换效率: Jang 等[33] 利用嵌入金纳米簇的导电桥氧化物中间层接触 (conductive-bridge interlayer contact, CBIC) 构建 WS_2/Cl–$SnSe_2$ 肖特基异质结, 通过抑制费米能级钉扎与降低接触电阻, 使金属功函数与半导体能带合理匹配, 形成强内建电场, 推动光生电子与空穴快速沿相反方向迁移至电极, 减少界面复合并提升载流子收集效率. 其次, 在异质结光电探测器中, 结界面质量及半导体–电极界面的优化可显著地改善光生载流子的分离与迁移路径, 从而提高响应速度: Tian 等[34] 通过构建垂直结构的 WSe_2 p-i-n 光二极管, 并在 p 型层采用高浓度 Nb 掺杂及在 n 型层引入 Ar 等离子体诱导缺陷, 实现低接触电阻与高内建电场, 使光生载流子在高质量界面中得以快速漂移至电极, 获得亚 10 ps 的本征响应时间和 23 ns 的开关响应时间, 同时保持高达 90.5% 的外量子效率与自供能工作能力, 从根本上解决了二维器件中高响应度与高速响应的权衡问题. 相比之下, 硅在 532 nm 波长下的光吸收系数仅约 8×10^3 cm^{-1}, 需要数微米至数百微米的本征层厚度才能实现有效的吸收, 导致内建电场减弱、载流子迁移路径延长, 从而严重限制了其响应速度. 最后, 异质结设计能够实现更宽的光谱响应[35]: Wu 等[31] 通过选用窄带隙黑磷 (0.3 eV) 与宽带隙 MoS_2 (1.2 eV) 构建 BP/MoS_2 异质结, 并利用能带 II 型对齐实现高效载流子分离, 使器件在紫外至中红外 (325—3800 nm) 范围内均具备显著的响应, 显著地提升了光谱响应范围和灵敏度; 同时, 垂直传输通道将载流子迁移距离缩短至纳米量级, 进一步提高了外量子效率与响应速度. 该器件在室温下实现了高达 2.38×10^{11} $cm\cdot Hz^{1/2}\cdot W^{-1}$ 的比探测率 (接近理论极限) 和约 10.4 ns 的响应时间, 其表现已接近甚至超越了需要低温冷却的商用 HgCdTe 光探测器. 这表明二维异质结器件在满足宽光谱、高灵敏与高速响应的同时, 还兼具室温工作与低功耗等优势, 为下一代红外光电探测提供了新的途径.

总体而言, 二维材料异质结光电探测器主要优势源自异质结在能带调控、载流子分离和迁移、光吸收和光谱范围等方面的优化. 随着材料选择和界面设计的不断创新, 异质结光电探测器的性能有望在未来的光电应用中发挥重要作用. 图 2 总结了不同异质结光电探测器的性能表现, 数据来源于文献 [31, 36–43].

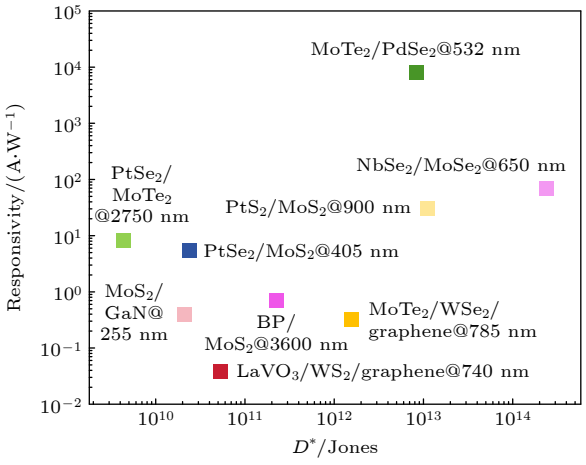


图 2 不同光电探测器的响应度、比探测率以及对应的响应波长, 其中 D^*代表比探测率. 数据来源于文献 [31, 36–43]

Fig. 2. Responsivity, specific detectivity (where D^* stands for specific detectivity), and corresponding response wavelengths of different photodetectors. The data are taken from Ref. [31, 36–43].

2.2 光谱感知

光谱信息在材料识别、环境监测以及光通信等领域中具有关键作用, 可用于对目标进行高精度分析. 然而, 传统台式光谱仪依赖色散元件、长光路和复杂的机械移动结构, 虽然在宽光谱范围内可提供高分辨率, 但体积庞大、成本高昂, 难以满足便携式或可穿戴设备集成的需求 (见表 1)[44]. 为满足对紧凑、低成本便携式光谱仪以及高光谱成像系统的需求, 近年来研究人员不断探索光谱仪小型化的技术路径. 小型化策略主要分为两类: 一类延续传统光谱仪的工作原理, 通过色散元件将单色光导入光电探测器阵列、窄带滤波器阵列 [45] 或傅里叶变换系统 [46]. 这类方法性能稳定、精度高, 但受限于光路长度, 难以将系统尺寸缩小至亚毫米级. 另一类则基于计算光谱学原理, 计算光谱学是一种结合物理测量与计算算法的光谱分析方法, 通过对光谱数据的采集、建模和数学反演, 重建出光的波长成分或材料的光学特性. 它通常依赖于已知系统响应 (如响应矩阵) 与测量信号之间的关系, 利用正则化、机器学习或优化算法解决反问题, 从而实现无需传统分光元件 (如光栅或干涉仪) 的高效、紧凑光谱测量, 是实现小型化、低成本光谱仪的关键技术路径. 研究人员通过采用具有不同光谱响应的宽带探测器阵列, 结合计算重建算法实现光谱获取 [47–50]. 该策略无需窄带通滤光器, 具有更高的小型化潜力, 可实现亚毫米级封装, 但其性能仍受限于光束均匀性、对精密化学合成与纳米制造的高要求, 以及分辨率与探测面积之间的权衡.

二维材料的发展突破了上述限制. 其独特的电可调带隙结构和光谱响应能力, 使得利用单个光电探测器即可完成光谱表征成为可能. 调谐二维材料光谱响应的一种有效方法是带隙调制, 可通过斯塔克效应机制实现. 斯塔克效应在外部电场下移动和分裂电子态, 能够动态、精确地控制光学响应. Yuan 等 [51] 提出了一种基于黑磷材料的中红外单探测器光谱仪, 核心在于利用斯塔克效应调控带隙, 从而实现光电响应的可调性. 如图 3 所示, 该光谱仪的工作流程分为五个部分: 图 3(a) 在学习阶段, 调节外加电场使 BP 的光谱响应发生变化, 分别在多个电场下照射已知光谱, 建立波长与电场相关的二维响应矩阵 $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$; 图 3(b) 将所有偏置下得到的响应汇总成完整的响应矩阵, 作为系统的“记忆”; 图 3(c) 当有未知光谱照射时, 系统在相同的多个电场下记录响应, 进行采样; 图 3(d) 得到采样响应向量 $\boldsymbol{I}_D$, 用于后续反演计算; 图 3(e) 通过正则化算法将 $\boldsymbol{I}_D$ 和已知的 $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$ 结合, 重构出原始的入射光谱. 整个过程无需光栅或干涉仪, 器件尺寸仅为 9×16 μm^2, 工作波段覆盖 2—9 μm, 展示了高集成、小尺寸、低成本的中红外光谱测量潜力. 在性能上, 光谱分辨率在全波段 (1—9.5 μm) 测量时约为 500 nm (理论极限 420 nm), 通过缩小扫描范围至 4—7 μm 并提高采样点至 81 个时可提升至约 90 nm (约 4 meV), 对应的最小可分辨间隔达到 0.1 μm 量级, 能够清晰分辨如 CO_2 在 4.3 μm 的吸收峰. 同时, 系统在重建过程中采用 Tikhonov 与 Lasso 正则化方法并引入截止波长约束, 有效抑制噪声影响, 使其在实验条件下仍能稳定重构黑体辐射及气体吸收谱, 展现出对噪声的良好鲁棒性.

然而, 由于波段结构调制不足, 使用单一二维材料实现高分辨率宽带光谱传感具有挑战性. 基于二维材料的范德瓦耳斯异质结提供了超越组成材料的高度可调功能, 并且可以克服这些限制. 基于此, Yoon 等 [52] 制备了尺寸仅为 22 μm×8 μm 的微型计算光谱仪, 该结构包含用于绝缘和钝化的顶部和底部 h-BN 层、用于局部栅极的单层石墨烯层和 MoS_2/WSe_2 异质结 (图 3(f)). 图 3(g) 展示了在栅极电压 $V_{GS} = 3$ V 时, MoS_2/WSe_2 异质结在光波长 405—845 nm 下的光电流响应. 每条曲线对应不同的入射光波长, 表明该器件能够在宽光谱范围内响应光信号, 且通过电场调节, 可以精准控

表 1 二维材料光谱仪和商用光谱仪对比

Table 1. Comparison between two-dimensional material spectrometers and commercial spectrometers.

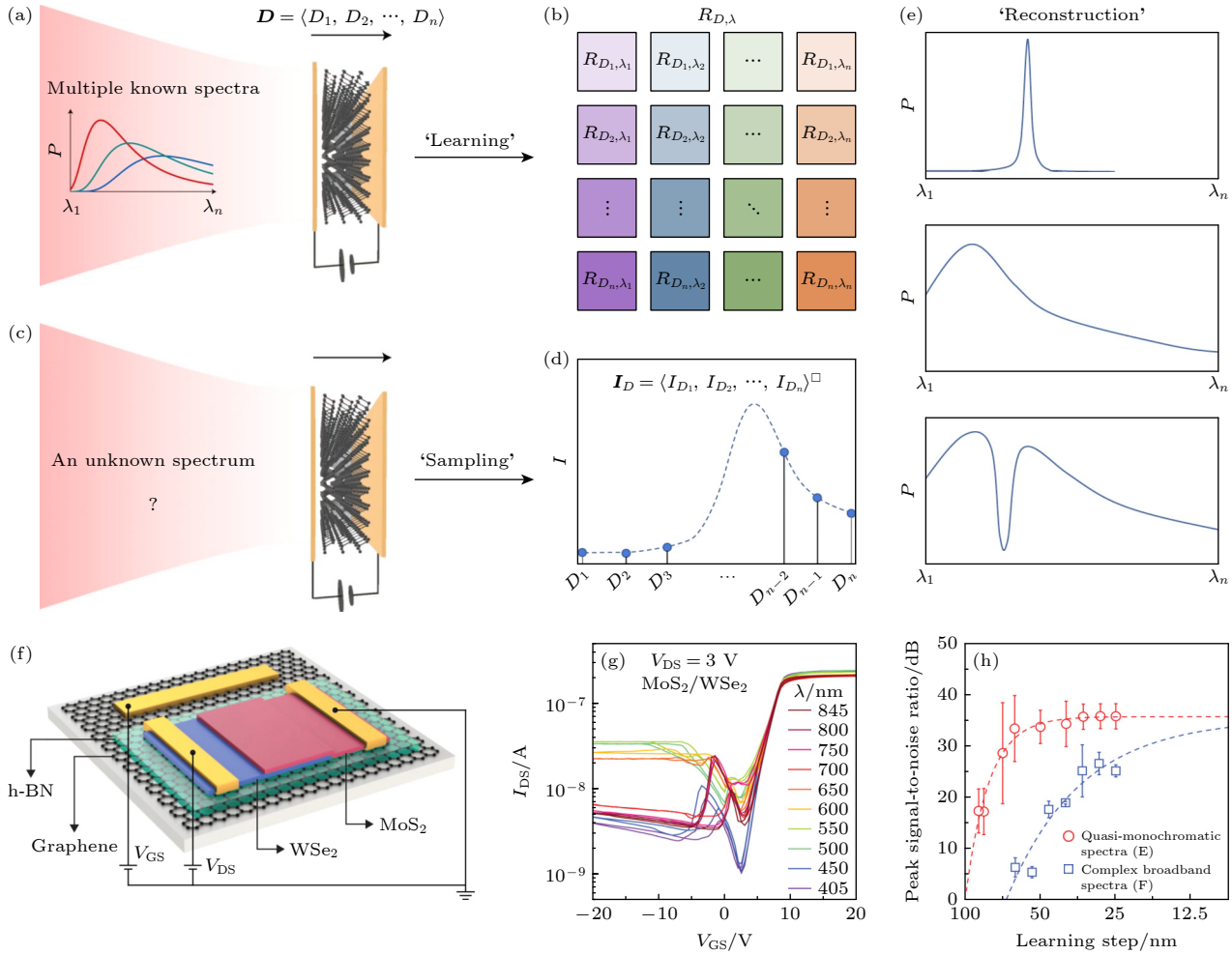
类别	器件	波长范围/nm	分辨率	占用面积/mm^2	参考
二维光谱仪	MoS_2/WSe_2	405—845	分辨率≈3 nm; 峰值波长精度≈0.36 nm	0.000176	[52]
	MoS_2/BP	500—1600	峰值波长精度≈2 nm; 在1550—1560 nm演示可分辨1 nm间隔	0.0006	[53]
商用	Hamamatsu C12880 MA	340—850	≤15 nm(半高宽, 典型 12—15 nm)	251.25	[54]
	Ocean Insight HR4	190—1100 (不同配置)	0.26—0.9 nm	15853.6	[55]

制不同波长的光电响应. 图 3(h) 展示了峰信噪比 (peak signal-to-noise ratio, PSNR) 随学习步长的变化数据. 具体来看, 拟单色光谱的 PSNR 达到最高 35.7 dB, 而复杂宽带光谱的 PSNR 达到 33.6 dB. 这些数据表明, 随着学习步长的增大, 光谱重建的质量得到了明显提升. PSNR 值逐步上升, 表明重建的光谱与真实光谱之间的误差逐渐减少, 从而提高了重建精度. 图 3(i) 展示了通过扫描样本并收集光电流数据, 结合计算重建算法, 光谱仪能够在不同波长下获得详细的光谱信息. 扫描过程中, 光电流数据形成一个三维数据立方体, 其中包含空间坐标和栅极电压的数据. 通过计算重建, 光谱仪将这些数据转化为光谱数据立方体, 展示样本在不同位置和波长下的光谱特性. 该光谱仪通过单个探测器实现高精度和高分辨率的光谱重建, 能够在约 0.36 nm 的峰值波长精度下, 达到约 3 nm 的光谱分辨率, 并且具备 405—845 nm 的宽工作带宽. 表 1 详细对比了二维材料光谱仪和商用光谱仪在波长范围、分辨率和占用面积这三个指标上的优劣 [52–55].

2.3 偏振感知

偏振信息通常由斯托克斯参数 (S_0, S_1, S_2, S_3) 完整描述, 并可通过庞加莱球进行可视化, 其中 S_1—S_3 表示庞加莱球的笛卡尔坐标. 传统的偏振探测技术通常依赖于光学元件如偏振片、波片、光学干涉仪等, 这些技术虽然成熟, 但往往存在体积大、操作复杂、无法实现高精度和高灵活性的局限性 [56]. 与此相比, 二维范德瓦耳斯材料凭借其独特的各向异性光学特性和可调谐的对称性, 在构建紧凑型、高效能、智能化的偏振传感器方面展现出优势. 近年来, 研究者通过引入扭曲二维材料和基于超表面异质结构的设计, 成功地实现了对全偏振态的精确探测, 不仅提高了偏振测量的灵敏度和分辨率, 还能够在更小的尺寸下进行高效集成. 这些二维材料的优异性能使得偏振传感器具备更强的可调性和适应性, 成为突破传统偏振技术瓶颈的潜力所在.

扭曲二维材料通过引入层间扭角, 形成莫尔超晶格并打破原有晶体对称性, 从而改变其电子与光



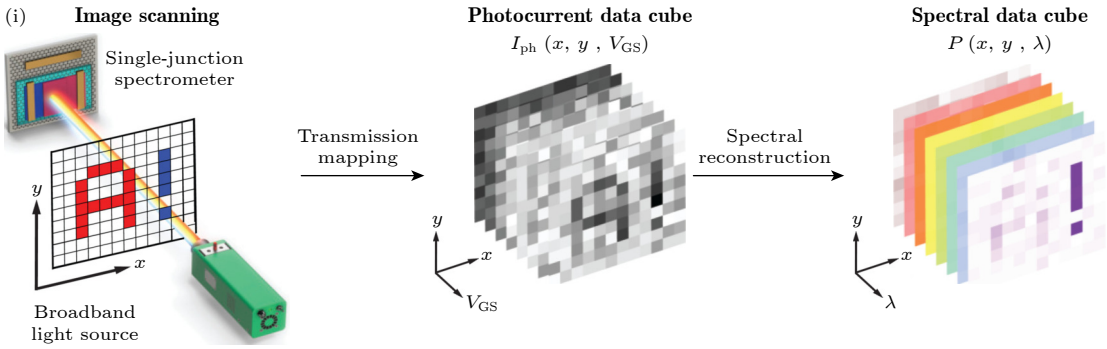


图 3 (a) 学习过程示意图. BP 的光响应可以通过两个平行金属板之间的电位移场 (D) 进行调节[51]; (b) BP 光谱仪的响应矩阵 $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$, 它依赖于外加电位移场 ($D$) 和入射光的波长 ($\lambda$), 是通过对一组已知光谱 (如图 (a) 中的红色、绿色和蓝色曲线在不同电场下) 所产生的光响应进行“学习”而得出的[51]; (c) 采样过程示意图. 对于未知光谱的入射光, BP 探测器在不同电位移场下测量光电流, 即进行采样; (d) 采样过程会生成一个光电流向量 I_D[51]; (e) 三种重建后的光谱示意图, 从上到下分别表示: 一个窄带发射光谱、一个宽带发射光谱, 以及一种气体分子的吸收特征光谱. 未知光谱的重建依赖于之前步骤中得到的响应矩阵 $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$ 和电流向量 I_D (出自文献 [51], 已获得授权); (f) 光谱仪示意图[52]; (g) MoS_2/WSe_2 在不同波长的光照射下的转移曲线, 固定功率为 20 mW[52]; (h) 重建光谱和参考光谱之间的峰值信噪比与学习步骤的函数关系[52]; (i) 使用空间扫描方法的单结光谱仪配置光谱成像. 用彩色图像过滤的宽带光源入射到光谱仪进行光谱成像 (出自文献 [52], 已获得授权)

Fig. 3. (a) Schematic of the learning process. The photoresponse of BP can be tuned by the electric displacement (D) between two parallel metallic plates[51]; (b) the responsivity matrix $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$ of the BP spectrometer, which depends on the biasing displacement field (D) and the incident light wavelength (λ), is 'learned' from the photoresponses to a group of known spectra (illustrated by the red, green and blue curves in a under different biasing displacement fields)[51]; (c) schematic of the sampling process. For the incident light with an unknown spectrum, the photocurrent in the BP detector is sampled as a function of the electric displacement D[51]; (d) the sampling process generates the photocurrent vector I_D[51]; (e) schematics of three reconstructed spectra. From top to bottom, the spectra represent a narrowband emission, a broadband emission and an absorption feature of certain gas molecules. Reconstruction of the unknown spectra leverages the $\boldsymbol{R}_{D,\lambda}$ and I_D as discussed in panel (a)–(d). Reproduced with permission from Ref. [51]; (f) schematic diagram of the spectrometer[52]; (g) transfer curves of MoS_2/WSe_2 under different wavelengths of light illumination, with a fixed power of 20 mW[52]; (h) relationship between the peak signal-to-noise ratio of the reconstructed spectrum and the reference spectrum as a function of the learning step[52]; (i) spectral imaging with a single-junction spectrometer configuration using spatial scanning method. Broadband light filtered through a color image is incident on the spectrometer for spectral imaging. Reproduced with permission from Ref. [52].

学性质, 赋予材料对不同偏振态光的选择性响应. 由于这种结构诱导了光学各向异性和手性效应, 扭曲二维材料能够有效地区分线偏振与圆偏振光, 实现对全偏振态的高灵敏检测, 为新型偏振探测器提供了强大支持. 例如, 通过扭曲的双层石墨烯实现了在两个波长 (5.0 μm 和 7.7 μm) 下对光的偏振态同步检测, 但这一过程需要复杂的卷积神经网络的支持[57]. 此外, 利用扭曲的黑磷旋光仪, 可以精确地识别各种偏振态. 然而, 从这些器件中提取光强度仍然需要额外的功率校准装置来解耦强度与偏振的关系, 这增加了系统的复杂性并使得器件体积变大[58]. 偏振感知的发展趋势是尽可能简化器件表面结构并减少外部机械部件的依赖. 将多波段检测和偏振检测集成到单一光电探测器中, 依然是一项极具挑战性的任务. 基于此, Wang 等[59] 提出了一种基于双重扭角黑砷磷 (black arsenic phosphorus, b-AsP) 同质结的中红外光电探测器 (图 4(a)), 创新性地利用二维材料的晶向各向异性和人为引入的扭角结构, 实现了无需偏振滤波器即可在零偏置下同时探测光的偏振角、强度和波长信息, 构建了一个紧凑的多维光学信息探测平台. 器件通过两个具有相位差的扭转同质结通道 (45°和 135°), 产生与偏振角强相关的光热电响应, 能直接反演斯托克斯参数中的全线性偏振态 (S_1, S_2) 和功率密度 (S_0), 实现对线偏振态的识别. 实验中, 器件展现出优异的性能指标, 包括响应率最高可达 50 mA/W、探测率约 1.2×10^9 Jones, 并具有良好的可调性与重复性. 此外, 该结构还支持 3.7—5.7 μm 波长分辨和偏振-强度图像重建, 为发展低功耗、高精度、全斯托克斯偏振探测器提供了新路径, 适用于红外成像、光通信、偏振编码识别等前沿应用领域.

超表面是由大量的微观结构单元 (通常是亚波长尺寸的结构) 组成的薄层材料[60]. 超表面的设计可以让微观单元对入射光的偏振、传播方向和相位

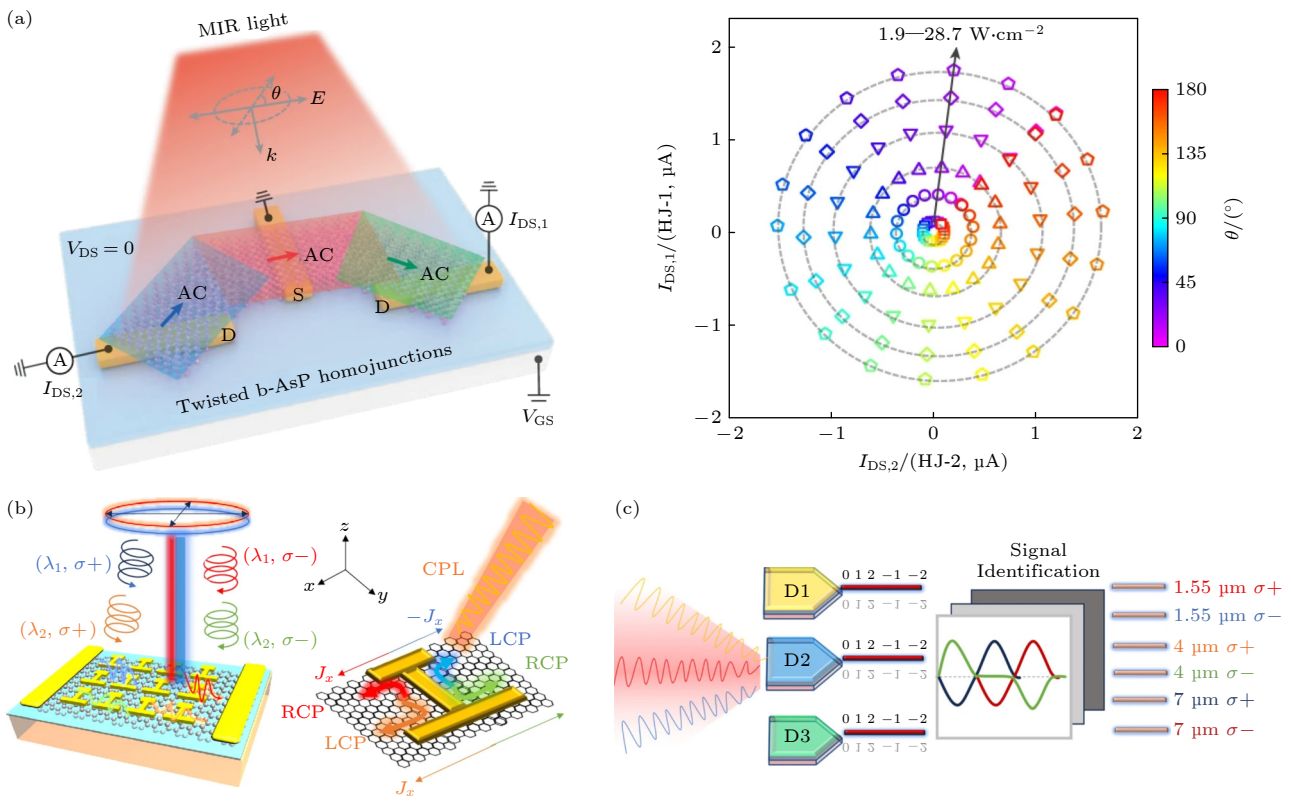


图 4 (a) 双扭曲的黑砷磷 (b-AsP) 同质结证明可以同时检测完整的线性偏振态和强度信息 (出自文献 [59], 已获得授权); (b) 石墨烯上的双臂超表面结构可以将不同波长和旋性的光定位在双臂的两侧, 产生具有不同大小和方向的矢量光电流. CPL, LCP 和 RCP 分别代表圆偏振光、左旋圆偏振光和右旋圆偏振光[61]; (c) 提取三波长圆偏振信号的示意图. 在混合入射光的情况下, 光电压信号编码的处理允许提取入射光的波长和圆偏振信息 (出自文献 [61], 已获得授权)

Fig. 4. (a) Twisted b-AsP homojunctions demonstrated simultaneous detection of full linear polarization states and intensity information. Reproduced with permission from Ref. [59]; (b) the dual-arm metasurface structure on graphene can localize light of different wavelengths and handedness on either side of the dual arms, generating vectorial photocurrents with varying magnitudes and directions. CPL, LCP, and RCP respectively represent circularly polarized light, left-handed circularly polarized light, and right-handed circularly polarized light[61]; (c) schematic representation of the extraction of three-wavelength circularly polarized signals. In the case of mixed light incidence, the processing of photovoltage signal encoding allows for the extraction of the wavelength and circular polarization information of the incident light. Reproduced with permission from Ref. [61].

进行非常精确的控制. 超表面的微观结构能够引导光产生局部共振效应, 使得光与超表面的相互作用更加显著, 从而增强光的响应. 通过合理设计超表面, 可以使其对特定波长和偏振状态的光产生显著的增强作用, 从而提升探测器对偏振信息的响应度. Jiang 等 [61] 提出了一种基于石墨烯-超表面的新型多维光学信息探测器 (图 4(b)), 能够在 1—8 μm 的超宽波段范围内同时解析光的偏振态与波长信息. 通过设计具有双臂等离激元结构的超表面元胞, 器件可在不同波长与偏振状态下生成极性和幅值各异的光生电流, 实现对斯托克斯参数 (S_0—S_3) 的灵敏响应与矢量编码 (图 4(c)). 研究中构建的三端口结构进一步提升了多波段识别能力, 并借助机器学习算法对光信号中的偏振角和波长进行高精度预测, 波长解析度优于 0.5 μm. 相较于传统依赖多通道与滤光器件的系统, 该器件具有结构紧凑、工作原理直观、无需外加偏置、加工工艺成熟等优势, 在全偏振态解码、信息编码、红外成像与超紧凑光通信等应用场景中展现出广阔前景.

3 多维光信息图像预处理

图像预处理是图像分析中的关键步骤, 通过对原始图像的处理, 能够提高图像质量、去除噪声并增强后续处理的效果. 在图像信息预处理中, 传统图像处理方法, 如基于经典算法的滤波、分割和特征提取等, 在低维度或简单场景图像中能够获得较好的效果, 但在处理复杂光学图像和多维信息时, 通常依赖大量计算资源, 计算复杂度较高, 容易导致能耗过大, 处理速度较慢, 往往难以平衡处理效

果与计算效率. 与传统方法相比, 基于二维材料的传感器内计算器件在图像预处理中展现出优势. 感算一体方法模拟生物视觉系统, 能够通过并行计算提供更高的精度、更低的能耗, 并有效地降低计算复杂度, 尤其在处理高分辨率、复杂背景或多维特征的数据时具有独特优势. 基于此, 二维材料传感器内计算器件的引入使得多维光学信息在传感器内预处理成为可能, 能够更加高效地处理光强、光谱和偏振等多维度信息, 从而提升整体图像预处理的效果和性能.

3.1 光强信息处理

光强的空间分布代表了典型的二维视觉信息. 具备线性或非线性响应特性的视觉传感器能够有效地提取图像特征. 视觉传感器若具备线性响应特性, 即可精准再现输入光强的空间分布, 避免重要细节丢失, 这对于图像处理中的高保真还原和特征提取至关重要. 在线性模式下, 常规光电器件 (如具有内建电场的 p-n 结[34]) 能保持光强与输出光电流的成比例关系, 为后续算法提供稳定、可预测的数据输入. 与制造完成后响应特性固定、不可外部调节的光学元件不同, 光电器件的光响应率可通过外加电场灵活调节, 从而在人工神经网络 (artificial neural network, ANN) 训练中充当可编程权重. 这种可调的线性响应不仅可在传感端实现卷积中的乘法与累加 (输入光强与输出电流幅度的线性关系对应乘法, 器件串联互联实现累加), 还可将部分图像处理任务直接前移至成像阶段, 减少数据传输和后端计算压力, 实现高效的图像增强与识别[62,63]. 然而, 随着应用需求的多样化, 超线性和亚线性响应在特定场景下展现了其独特优势, 特别是在动态范围扩展、噪声抑制和细节增强等任务中. 超线性和亚线性响应的结合能够提供更灵活和高效的图像处理能力, 从而适应更为复杂的环境和需求.

对于非线性响应特性, 超线性关系可用于抑制低强度噪声并增强特征: 其对低幅输入的响应度较低, 从而削弱弱噪声的影响; 例如在光电阻变存储器中, 光辅助电化学反应引起价态或晶格重排, 低光照条件下导电通道调制幅度更小、保持时间更短, 因而光电导对弱光输入快速衰减, 实现对低强度信号的有效压制[9]; 若与具有阈值开关特性的器件级联, 阈值以下的信号还能被进一步截断至接近零[64]. 与之互补, 亚线性区段则由吸收饱和、激子-激子湮灭、及光致自热引起的迁移率下降等本征因素主导, 表现为对高强度输入的响应压缩, 从而减少了强光信号的过度响应, 避免了图像中高亮部分的细节丢失. Liao 等[65] 设计了基于双层 MoS_2 的光晶体管视觉传感器 (图 5(a)). 该器件通过引入表面缺陷陷阱态, 实现了对光敏度的动态调节, 模仿了视网膜中弱光下杆细胞的高敏感性和强光下锥细胞的低敏感性切换, 极大地扩展了动态范围, 达到 199 dB 以上. 图 5(b) 展示了图案数字“8”在不同时间下的动态变化过程. 器件中的陷阱态在不同栅极电压作用下, 能够捕获或释放电子, 从而调控通道中的载流子浓度和光电流. 负栅压下, 陷阱释放电子使光电流随时间增加, 模拟视杆细胞在弱光环境中增强感光的激发过程; 正栅压下, 陷阱捕获电子导致光电流减弱, 模拟视锥细胞在强光环境中抑制过曝的抑制过程. 通过这种动态调节, 器件实现了类似生物视网膜的暗光和明光视觉适应, 有效扩展了光强动态响应范围.

Zhong 等[66] 报道了一种基于层状离子材料 $CuInP_2S_6$ (copper indium phosphorus sulfide, CIPS) 的两端结构光电探测器阵列 (沟道厚度约 40 nm), 利用 Cu^+离子迁移与电子传导的协同作用, 展现出可调的非线性光强响应——光电流与光强度可呈正相关、负相关、对数型或分段型关系, 弱光下光促进离子跃迁增强电导, 强光下则因光生电子与 Cu^+离子复合抑制电导. 器件具有超低暗电流 (约 10 fA)、高光暗比 (约 10^4) 及波长选择性响应 (红光正响应、绿/蓝光负响应), 在 5 pixel×10 pixel 阵列中表现出高度均匀性. 依托这种非线性特性, CIPS 探测器可在成像同时完成原位图像增强与噪声抑制: 作者以信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 仅 0.7 的高噪“CAT”图像为例 (图 5(c)), 对比了传统电荷耦合器件 (charge coupled device, CCD) 相机+存储+软件对数变换处理路线与 CIPS 阵列直接输出的结果, 后者无需外部计算单元即可将 SNR 提升至 820, 实现乃至超越软件处理的效果, 同时还能实现图像反转、背景抑制及红绿色盲辅助等功能, 显著地降低数据处理负担并扩展人眼视觉能力 (图 5(d)).

3.2 光谱信息处理

在多维光信号感知体系中, 光谱图像通过对不同波段光强的响应构建出更加丰富的图像表达, 不

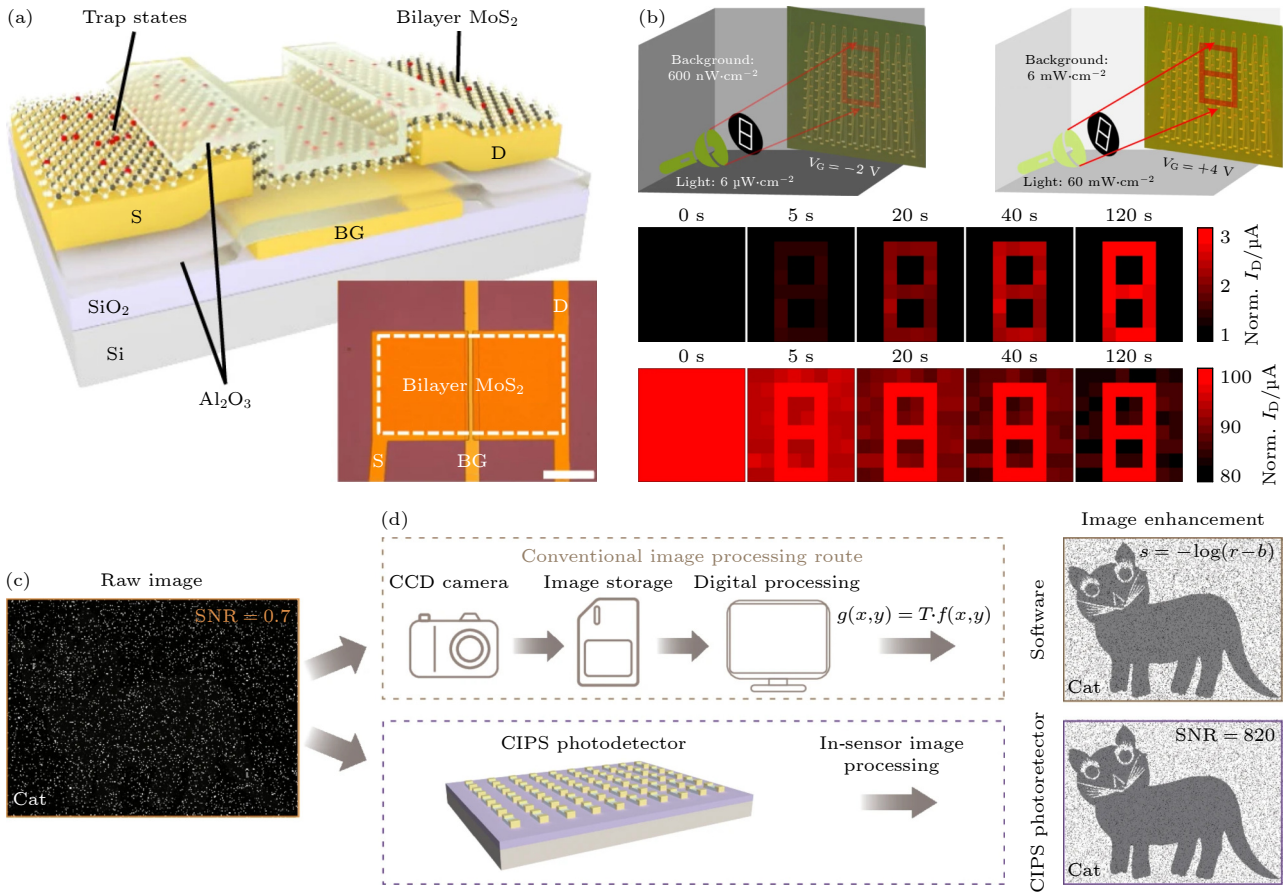


图 5 (a) MoS_2 光电晶体管原理图. 插图: 单个 MoS_2 的光学显微镜图像光电晶体管[65]; (b) 明、暗背景下 8 pixel×8 pixel 阵列的示意图以及“8”随时间变化过程 (出自文献 [65], 已获得授权); (c) 高噪声图像示例, 其中信号目标被噪声完全掩盖, SNR 约为 0.7; (d) 传统 CCD 相机+存储+软件对数变换处理路线与 CIPS 阵列直接输出的结果 (出自文献 [66], 已获得授权)

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the MoS_2 phototransistor. Inset: optical microscope image of a single MoS_2 phototransistor[65]; (b) schematic diagram of an 8×8 pixel array under bright and dark backgrounds, and the temporal variation process of “8”. Reproduced with permission from Ref. [65]; (c) example of a highly noisy image in which the signal target is completely obscured by noise, with a SNR of approximately 0.7; (d) comparison between the traditional CCD camera+storage+software logarithmic transformation processing route and the direct output from the CIPS array. Reproduced with permission from Ref. [66].

仅揭示了目标物体的颜色特征, 还反映其材料组成、结构状态等深层属性. 为了从复杂光谱信息中提取有效视觉线索, 仿生视觉机制中光谱适应能力成为关键要素.

Ouyang 等[67] 提出一种仿生光谱自适应图像传感器, 该器件基于背靠背光电二极管结构 (图 6(a)), 由 ITO/TiO_2/Sb_2Se_3/Si/Ag 多层堆叠构成, 通过施加不同极性的电压, 在浅层 TiO_2/Sb_2Se_3 结和深层 Sb_2Se_3/Si 结之间切换光谱响应: 正偏压使其对可见光敏感, 适合颜色信息感知; 负偏压则增强对近红外光的响应, 可抑制强可见光干扰. 这一原理基于不同波长光子在材料中产生电子-空穴对的深度差异, 以及双结电场在不同偏压下对载流子分离效率的控制, 从而实现快速的“传感器内”光谱切换. 图 6(b) 展示了该器件在两类典型任务中的应用: Type-I 特征 (如背景眩光下的人形) 在近红外通道中显现清晰, Type-II 特征 (如红底白字的交通标志) 则需依赖可见光通道准确还原. 图像数据被同时输入至一个双通道神经网络分类器进行识别, 形成“感知–识别一体化”的高效流程. 该传感器可在百微秒内完成光谱切换, 提升韦伯对比度达 10 倍以上, 使目标识别准确率由传统互补金属氧化物半导体 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 传感器的 33% 跃升至 90%.

在视觉系统中, 视网膜能够在不同的光照条件下自发地调整并适应环境的色彩变化, 这一过程被称为色度适应, Tan 等[68] 提出了一种基于 $PtSe_2$ 的生物启发视网膜形态器件, 旨在模拟人类视网膜的自发色度适应过程 (图 6(c)). 该器件通过光诱导

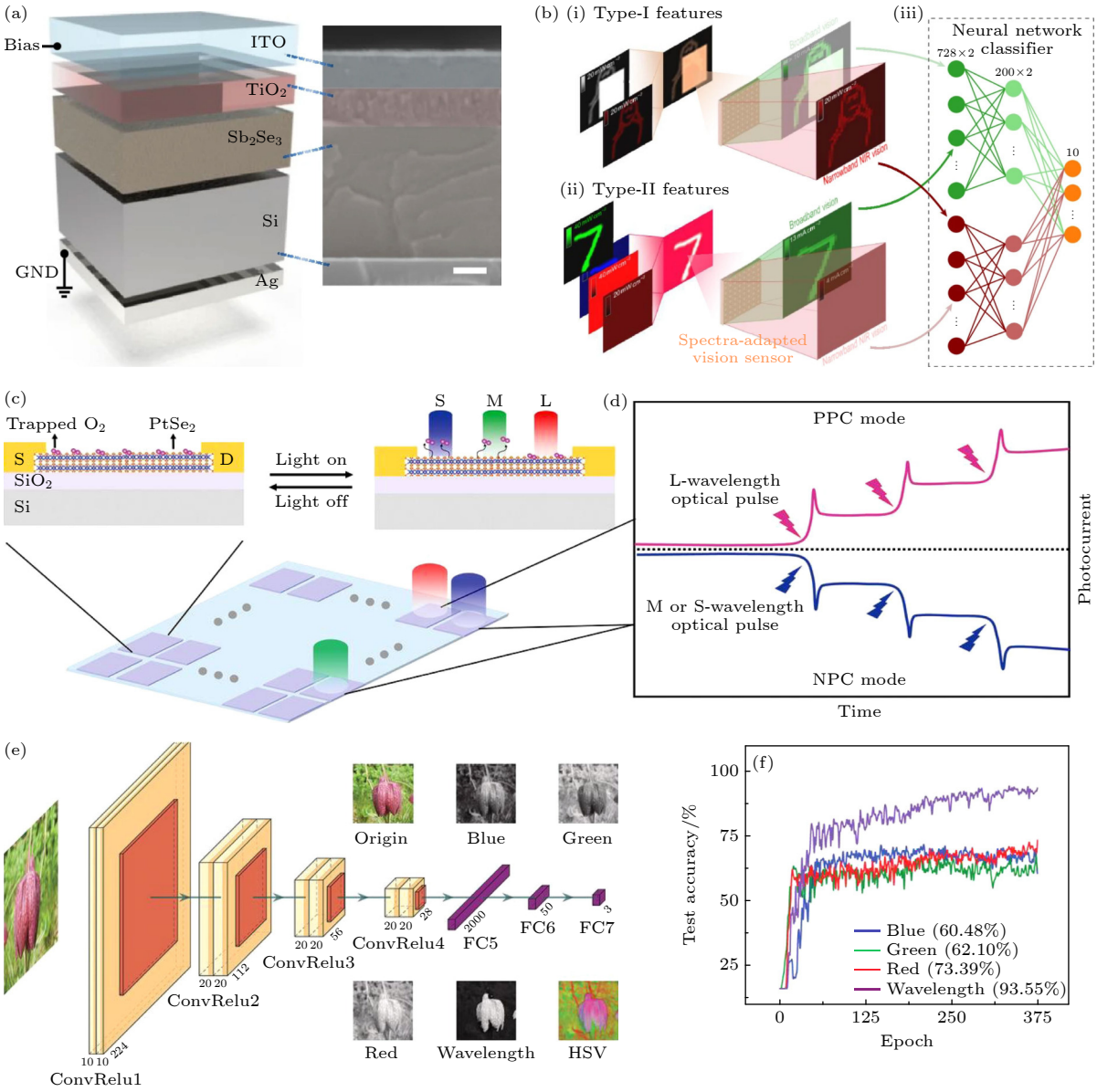


图 6 (a) 器件结构的横截面示意图和扫描电子显微镜 (scanningelectron microscope, SEM) 图像. 比例尺, 200 nm[67]; (b) 光谱自适应视觉系统的操作方案. 图 (i) 和图 (ii) 显示了光谱自适应视觉传感器对典型 I 型和 II 型特征进行成像的示例, 图 (iii) 勾勒了双通道人工神经网络的架构 (出自文献 [67], 已获得授权); (c) 仿生双层 $PtSe_2$ 自发性色度适应的装置. O_2-介导的双层 $PtSe_2$ 器件可以同时将传感、记忆和处理功能应用于彩色图像[68]; (d) 波长依赖性正负非易失性光电导示意图, 它模拟了彩色图像的拮抗感受野和突触细胞的记忆[68]; (e) 卷积神经网络 (convolutional neural network, CNN) 结构和不同的数据集. Origin 和 HSV (代表色相 (hue)、饱和度 (saturation) 和明度 (value)) 是多通道合成图像. 红色、蓝色和绿色图像是根据其伪彩色图像 (原点) 提取的三个通道. Hue 是 HSV 图像的波长通道[68]; (f) 同一网络结构下四个数据集的分类结果. 波长相关结果显示平均准确率为 93.55%. 伪彩色通道的性能为 60.48%(蓝色), 62.10%(绿色) 和 73.39%(红色)(出自文献 [68], 已获得授权)

Fig. 6. (a) Cross-sectional schematic and SEM image of the device structure. Scale bar, 200 nm[67]; (b) operational scheme of the spectra-adapted vision system. Panels (i) and (ii) show examples of the imaging of typical type-I and type-II features by the spectra-adapted vision sensor, and panel (iii) sketches the architecture of the two-channel artificial neural network. Reproduced with permission from Ref. [67]; (c) ioinspired bilayer $PtSe_2$ device for spontaneous chromatic adaptation. The O_2-mediated bilayer $PtSe_2$ device can simultaneously apply sensing, memory, and processing functions to color images[68]; (d) schematic of wavelength-dependent positive and negative nonvolatile photoconductivity, which mimics the antagonistic receptive field of a colored image and the memory of synaptic cells[68]; (e) CNN structure and different datasets. Origin and HSV are multichannel composite images. The red, blue, and green images are the three channels extracted on the basis of their pseudocolor image (origin). Hue is the wavelength channel of the HSV image[68]; (f) classification results of four datasets under the same network structure. The wavelength-dependent results show an average accuracy of 93.55%. The performance of the pseudocolor channels is 60.48% (blue), 62.10% (green), 73.39% (red). Reproduced with permission from Ref. [68].

的氧分子物理吸附与解吸现象, 实现了波长依赖的双极光电导特性. 这一机制与人眼视网膜中锥体细胞的工作原理相似, 能够模拟红-蓝和红-绿的色彩对立感知. 图 6(d) 展示了器件的工作原理基于光引起的氧分子吸附或解吸. 在 L 波长 (红光) 的光照射下, 器件表现出正光电导 (positive photoconductivity, PPC); 而在 M 或 S 波长 (绿光和蓝光) 下, 器件则表现出负光电导 (negative photoconductivity, NPC), 这些变化模拟了视网膜中光感受器的对抗性反应. 该器件无需额外的电路调整, 能够自发地进行色彩适应, 简化了传统图像识别系统中的信号转换与存储处理过程 (图 6(e)). 该器件彩色图像分类任务中具有超过 90% 的精度, 远高于传统独立彩色通道方法的 75% 以下的精度, 如图 6(f) 所示. 不同的波长输入使得该器件在图像分类中表现出较高的准确率, 表明其在简化结构下进行高效人工视觉感知的巨大潜力, 特别适用于图像分类和智能视觉系统的应用.

3.3 偏振信息处理

光电探测器只能将入射光信号转化为电信号, 并且需要额外的存储器和信号处理器来进行图像信息的处理, 这在一定程度上限制了数据处理的速度和质量. 与此不同, 许多生物在自然界中具备偏振视觉, 能够获得生存优势, 这为多维度视觉感知的处理提供了有效的解决方案[69,70]. 部分二维材料具有固有的各向异性特性, 能够实现对偏振信号的直接响应与调控, 突破了复杂光学元件的局限[71,72]. 在器件层面, 通过构建异质结结构, 可以有效地增强偏振感知能力, 并实现原位图像增强与特征提取等功能; 在处理策略上, 结合角度归一化与各向异性比等方法, 显著地提升了图像质量和结构还原能力. 通过将器件异质结构设计与偏振信息处理相结合, 两者的互补优势使得偏振敏感性在视觉适应感知方面的潜力得到了更好的发挥.

图 7(a) 展示了基于 $PdSe_2$ /WSe_2 异质结构建的偏振敏感光突触器件[73], 结合 $PdSe_2$ 的强各向异性与 WSe_2 的高光电增益, 其中 $PdSe_2$ 的强各向异性使得器件对偏振光的反应具有明显的角度依赖性, 而 WSe_2 则作为底部材料, 在光电转换过程中提供了高效的载流子分离和增强光电增益. 实现了在 488—1550 nm 波段内对偏振光的高响应 (二向色比达 10.55), 具备低功耗 (0.31 nW) 和低暗电流 (0.31 nA) 特性. 器件利用不同角度偏振光来调控突触光电流的强度, 使得器件能够模拟多种突触行为. 具体来说, 通过调节偏振角度 (如 0°, 45°和 90°), 可以实现图像像素的多值编码. 这种多值编码能力使得器件能够进行图像数据的并行处理和更高效的图像前处理. 在图 7(b) 所示的图像增强、边缘提取和噪声抑制等卷积操作过程中, 器件本身就能在硬件层面实现这些功能, 而无需复杂的外部计算. 这种集成感算一体化的特点使得器件能够高效地完成图像处理任务, 特别是在处理具有多维度和高分辨率的数据时, 能够极大地提升处理速度和准确性.

Yang 等[74] 制备了基于二维层状钙钛矿材料 PEA_2SnI_4 的微线阵列, 构建了偏振敏感光电子突触器件 (polarization-sensitive optoelectronic synaptic, PSOS), 用于实现复杂光环境下的多维视觉信息处理. 如图 7(c) 所示, 该器件利用高各向异性微线结构, 对偏振光具有感知能力, 最大二向色比达 1.38, 这使得器件在识别不同偏振状态的光信号时具有优势, 能够减少反射光的干扰, 提高成像清晰度, 尤其在强光或复杂光环境下. 通过设计非对称电极形成差异化的金属-半导体接触势垒, 并结合 Sn 空位主导的存储特性模拟了突触的短期和长期可塑性 (short-term plasticity, STP 和 long-term plasticity, LTP). 具体来说, 光刺激模拟兴奋性神经递质, 器件产生兴奋性突触电流 (excitatory postsynaptic current, EPSC), 而电刺激模拟抑制性神经递质, 器件产生抑制性突触电流 (inhibitory postsynaptic current, IPSC), 实现了无需外部存储和处理模块的感知-记忆-处理一体化功能. 图 7(d) 和图 7(e) 展示了该器件基于偏振构建卷积核在图像识别中的应用效果. 器件对 MNIST (modified national institute of standards and technology) 手写数字“6”图像进行了特征提取 (图 7(d)), 并在添加 50% 椒盐噪声后依然保持了清晰的边缘轮廓 (图 7(e)), 显示出该器件出色的噪声鲁棒性和图像处理能力. 这种偏振状态依赖的图像卷积机制, 使得 PSOS 器件能够在复杂光照环境中提取关键视觉特征信息, 提升目标识别精度.

4 高级图像处理

传统图像处理系统通过平面传感器采集并存

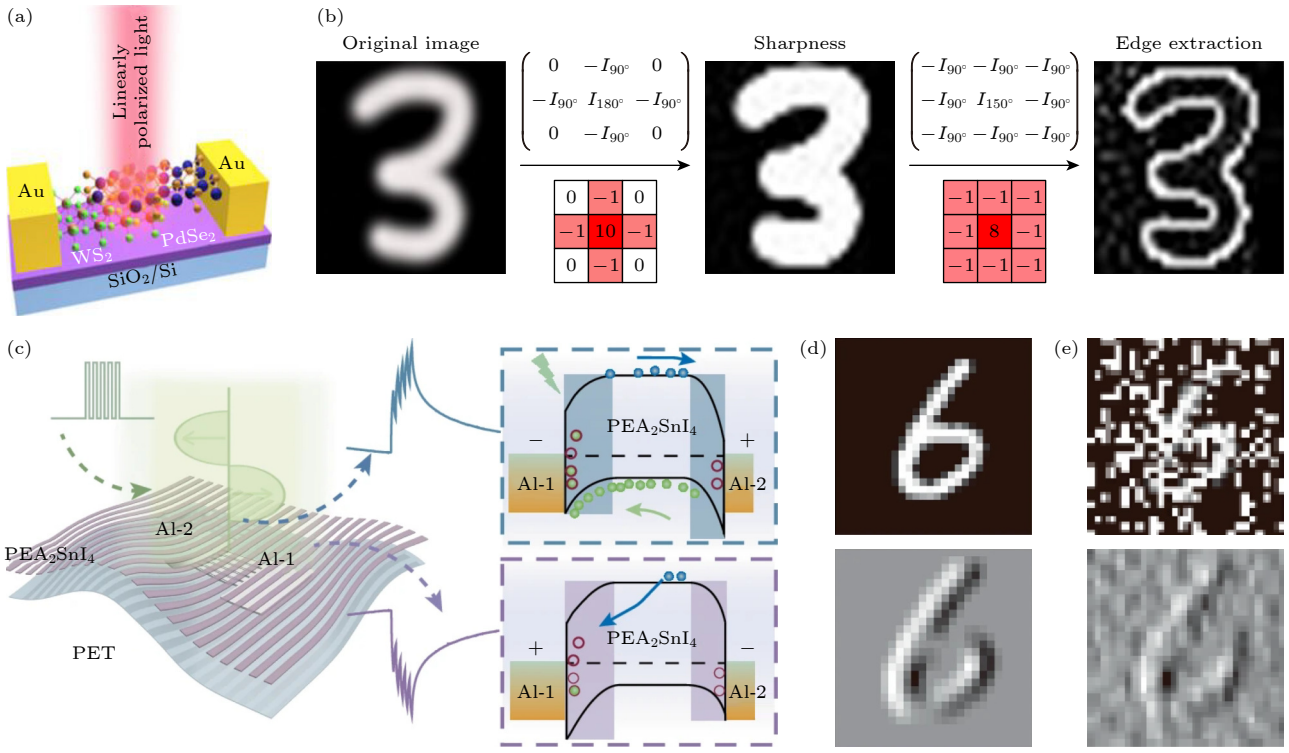


图 7 (a) $PdSe_2/WSe_2$ 异质结器件原理图[73]; (b) 图像边缘提取卷积过程, 在 980 nm 偏振激光照射下进行 (出自文献 [73], 已获得授权); (c) PSOS 器件的原理图和工作原理; (d) 分别在应用噪声之前和图 (e) 在应用 50% 盐胡椒噪声之前使用 STP 定义的边缘检测 (垂直特征提取) 识别 MNIST 数据集中手写数字“6”的图像 (出自文献 [74], 已获得授权)

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the $PdSe_2/WSe_2$ heterojunction device[73]; (b) convolution process for image edge extraction under 90 nm polarized laser irradiation. Reproduced with permission from Ref. [73]; (c) schematic diagram and working principle of the PSOS device[74]; (d) recognition images of handwritten digit “6” in the MNIST dataset using the STP-defined edge detection (vertical feature extraction) before applying noise and (e) after applying 50% salt pepper noise, respectively. Reproduced with permission from Ref. [74].

储大量帧数据, CPU 对数据进行预处理后, 将其传输至 GPU 执行基于神经网络的特征提取和编码分类. 多阶段计算流程及复杂光学结构大幅提升了系统复杂性和能耗[4,75,76]. 受人脑神经网络的启发, 忆阻器交叉开关阵列被提出用于神经形态数据处理, 展示了在硬件层面高效实现神经网络[77], 特别是向量矩阵乘法运算的潜力, 有望成为 GPU 的替代方案[78,79]. 然而, 这类电学神经形态器件本身无法直接响应光刺激, 因此仍需配备独立的图像传感器、存储单元和处理器[9,80–84]. 为了解决此类问题, 研究人员通过视觉传感器内计算架构以极低的延迟大大简化了硬件设计, 可以有效地降低整体系统能耗, 实现高级图像处理的同时兼顾低功耗特性.

4.1 基于 CNN 的高级图像处理

在 CNN 中, 卷积运算通常在功耗与计算时间中占据主导地位. 为克服“感知-存储-计算”分离所带来的能效瓶颈, 近年来, 传感器内计算架构受到广泛关注, 其目标是在图像采集过程中直接执行神经网络核心操作, 即矩阵-向量乘法 (matrix-vector multiplication, MVM) 与乘加 (multiply-accumulate, MAC) 运算, 避免冗余的数据搬运与模数转换 (analog-to-digital conversion, ADC) 步骤, 从而显著地降低功耗并提升计算效率. 在传统 CMOS 架构中, 即便经过优化, 单次 MAC 运算的能耗仍普遍在 0.2—5 pJ/MAC 量级, 例如基于 28 nm CMOS 工艺的混合信号能耗为每 26 输入 MAC 5.03 pJ (MAC 单次完成运算时, 所处理的“输入数据对”的数量为 26 组)[85]. 相比之下, 二维材料传感器内计算器件为该类架构提供了理想平台. 例如, Wu 等[86]报道了一种基于二维材料 $MoTe_2$ 的铁电可重构同质结阵列, 通过在器件中同时集成高性能光探测、权重存储和矩阵-向量乘法计算, 实现了传感-存储-计算三位一体架构. 器件利用铁电极化实现权重的非易失性存储与线性可调的光响应, 可在推理阶段几乎不消耗额外电能, 仅在权重写入或训练过程中

需要 0.1 pJ 能量. 这些器件能够以连续模拟信号替代传统的数字信号流, 依赖材料本身的电学或光学响应特性, 自然完成乘加运算而无需额外的数字逻辑. 二维异质结或调控型光电探测器阵列, 可将输入刺激 (如光强分布) 转化为电流响应, 并通过集成权重调控, 实现对应的乘加过程. 典型地, 输出向量 $\boldsymbol{I}$ 可表示为

$$\boldsymbol{I}=\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{S}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{I}_1\\ \boldsymbol{I}_2\\ \vdots\\ \boldsymbol{I}_n\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n}\\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n}\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ R_{m1} & R_{m2} & \cdots & R_{mn}\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}\boldsymbol{S}_1\\ \boldsymbol{S}_2\\ \vdots\\ \boldsymbol{S}_n\end{bmatrix}, \tag{1}$$

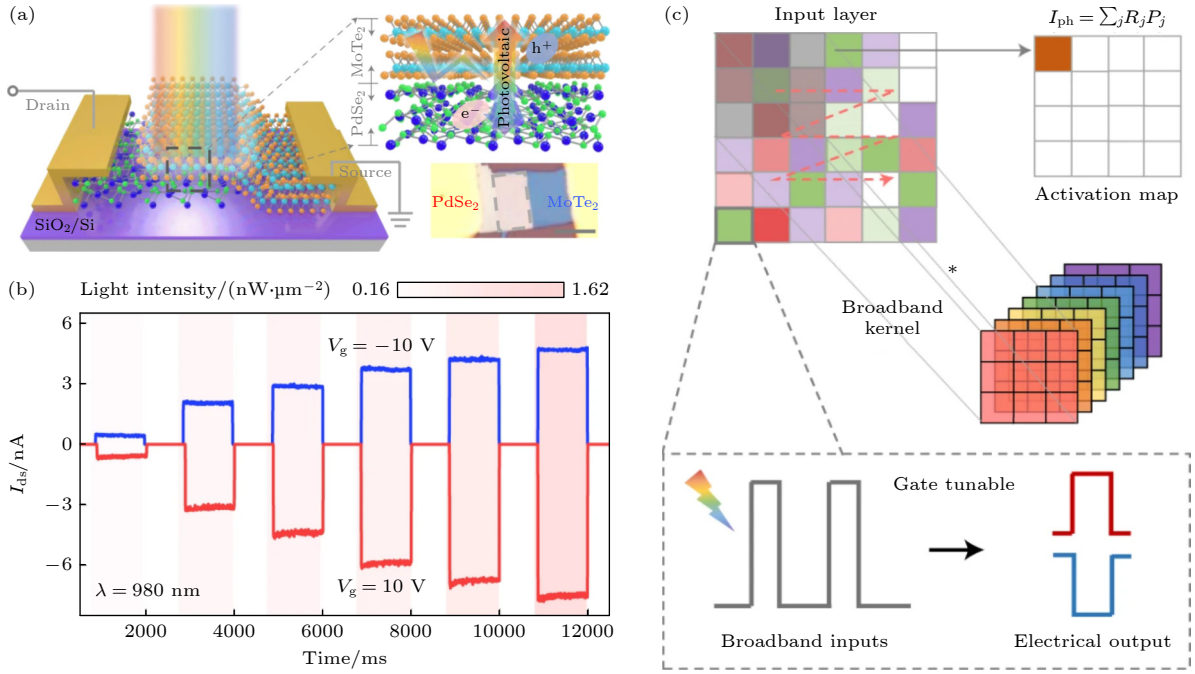
其中 $\boldsymbol{S}=(S_1,S_2,\cdots,S_m)^{\mathrm{T}}$ 表示传感器阵列接收的光学刺激; $\boldsymbol{R}$ 为响应矩阵, 编码了二维材料在不同像素位置的“权重”. 每个单元对输入刺激的响应电流叠加过程可进一步表示为

$$I_n=\sum_{m=1}^{m}I_{mn}=\sum_{m=1}^{m}R_{mn}S_m. \tag{2}$$

该表达式等价于模拟神经网络中的突触权重乘以输入信号并在神经元处累加的计算过程. 不同于传统数字硬件架构, 二维材料的物理属性 (如光吸收、电导率) 可通过外部调控 (如光强空间分布、电压偏置等) 直接赋值或更新, 精确实现卷积核权重的映射与重构 [87,88].

Pi 等 [89] 介绍了一种基于 $PdSe_2/MoTe_2$ 异质结器件 (图 8(a)), 其原理基于器件在宽波段 (紫外到近红外) 内的栅控可调光电响应. 通过调节栅压, 可以灵活控制光电响应的正负极性及幅度, 实现卷积核权重的动态调节 (图 8(b)). 随后, 该器件对输入光信号进行加权叠加, 输出光电流即为输入光强与可调卷积核权重的乘积和, 从而在传感器内部高效完成宽波段图像的卷积计算 (图 8(c)). 基于此, 研究进一步构建了宽带卷积神经网络, 实现了多光谱图像的智能识别和分类, 显著提升了识别准确率和训练效率, 开创了将传感与深度学习卷积融合于一体的先进硬件平台.

Mennel 等 [79] 制备了 WSe_2 分栅晶体管阵列, 通过调节分栅电压构筑了一个可调光电响应矩阵的 WSe_2 光电二极管阵列, 在传感器硬件中实现了 ANN. 如图 8(d) 所示, 单个光电二极管通过两个对称门电极调节光响应强度, 动态设置权重. 图 8(e) 展示了 3×3 光电二极管阵列及其微观结构. 该传感器能够同时完成图像的光学采集与神经网络的前向计算, 输入的光信号经过光电响应权重矩阵 (图 8(f)), 通过乘加运算直接实现单层感知器功能, 实现图像的分类和识别. 图 8(g) 进一步展示了基于该阵列实现的自动编码器, 用于图像的压缩和重构. 传感器内计算架构极大简化了硬件设计, 显著降低了数据传输延迟和能耗, 实验中, 器件可在约 50 ns 内完成图像识别, 处理速率达 2000 万帧/秒, 显示其在实时、高速、低功耗图像处理领域具有巨大潜力, 特别适用于自动驾驶、机器人等对响应速度要求极高的场景.



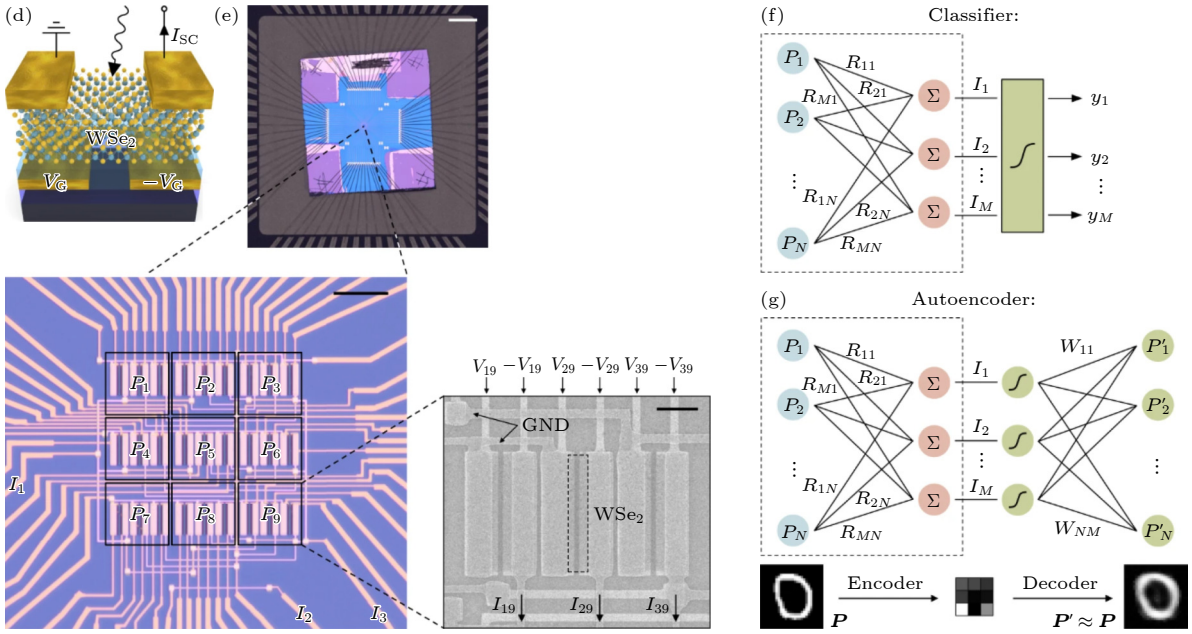


图 8 (a) $PdSe_2/MoTe_2$ 异质结构装置原理图. 插图显示了 $PdSe_2/MoTe_2$ 异质结构的光学图像[89]. (b) 在波长为 980 nm(由阴影区域表示) 下不同光强度下 $V_g = -10$ V 和 10 V 的正负光响应[89]. (c) 宽带卷积计算机制的示意图, 该机制从宽带光学输入中得出加权电输出. 宽带核值可以用光响应度 (R_j) 表示, 可通过 V_g 进行调节. 像素值相当于光功率 (P_j), 输出光电流可以用卷积运算 (P_j, V_g). 插图显示了每个像素的门控可调权重的概念, 该权重得出加权的正和负光响应度 (出自文献 [89], 已获得授权). (d) 单个 WSe_2 光电二极管的示意图. 该器件在短路条件下工作, 其光响应度通过向底部栅极电极施加一对电压 $V_G/-V_G$ 来设置[79]. (e) 安装在芯片载体上的整体芯片的宏观图像. 第一层放大图: 包含 3 pixel×3 pixel 的光电二极管阵列的显微镜图像. 第二层放大图: 某个像素的扫描电子显微镜图像. 每个像素由三个 WSe_2 光电二极管 (子像素) 组成, 其光响应度通过栅压设置[79]. 分类器 (f) 和自动编码器 (g) 的原理图 (出自文献 [79], 已获得授权)

Fig. 8. (a) Schematic of the $PdSe_2/MoTe_2$ heterostructure device. The inset shows an optical image of the $PdSe_2/MoTe_2$ heterostructure[89]. (b) Positive and negative photoresponses under different light intensities at a wavelength of 980 nm (indicated by shadow areas) at $V_g = -10$ V and 10 V, respectively[89]. (c) Schematic of the mechanism for the broadband convolution calculation that derives a weighted electrical output from broadband optical inputs. The broadband kernel values can be represented by photoresponsivity (R_j), which can be tunable by V_g. The input layer is represented by the incident light. The pixel values are equivalent to optical power (P_j), and the output photocurrent can be represented with convolution operation conv (P_j, V_g). The inset shows the concept of gate-tunable weights for each pixel that derives the weighted positive and negative photoresponsivity. Reproduced with permission from Ref. [89]. (d) Schematic of a single WSe_2 photodiode. The device is operated under short-circuit conditions and the photoresponsivity is set by supplying a voltage pair $V_G/-V_G$ to the bottom-gate electrodes[79]. (e) Macroscopic image of the bonded chip on the chip carrier. First magnification: microscope image of the photodiode array, which consists of 3 pixel×3 pixel. Second magnification: scanning electron microscopy image of one of the pixels. Each pixel consists of three WSe_2 photodiodes/subpixels with responsivities set by the gate voltages. Schematics of the classifier (f) and the autoencoder (g). Reproduced with permission from Ref. [79].

4.2 基于 SNN 的高级图像处理

在图像处理需求日益增长的背景下, 快速高效的计算框架的开发变得尤为重要[90,91]. 脉冲神经网络 (spiking neural network, SNN) 作为一种前景广阔的解决方案, 凭借其在模拟人脑事件驱动处理方面的天然优势, 已成功实现了节能和高效图像处理[92,93]. 然而, SNN 的独特性质要求原始图像必须通过尖峰编码进行处理, 而编码过程的质量和方式对网络的整体性能有着重要影响[94,95]. 基于 SNN 的图像处理系统往往将感知和编码功能分离开来[96], 这限制了整体效率的提升[97]. 因此, 在 SNN 硬件设备中集成图像感知与编码功能显得尤为重要, 在 28 nm CMOS 神经形态芯片中, 单次突触操作的能耗约 12.7 pJ[98], 而基于二维材料的人工突触器件已经能把能耗降低到 fJ 级[99].

SNN 主要通过两种方法编码信息: 速率编码和时间编码. 速率编码将信息嵌入单个或一组神经元的瞬时或平均尖峰生成速率中. 这产生了一个描述神经元活动的值, 该值与普通非尖峰人工神经元的激活值相当. 对于时间编码技术, 尖峰和尖峰之间的精确时间用于编码信息. 这包括与全局参考相关的绝对时间、不同神经元发出尖峰信号的相对时

间, 或者仅仅是神经元群产生特定尖峰信号的顺序. 基于二维材料的光电探测器利用器件的光电特性集成脉冲编码功能, 将光信息转化为脉冲序列.

速率编码是一种基本的神经编码机制, 其中视网膜刺激是根据特定编码窗口内发生的尖峰数量进行编码的, 更强的光刺激会导致更高的放电频率. 一种基于二维 b-AsP/$MoTe_2$ 异质结的中红外 (mid-infrared, MIR) 神经形态视网膜器件 [100], 能够在无电偏置条件下同时实现对 MIR 光信号的感知与脉冲速率编码 (图 9(a)). b-AsP 层作为主要的感光材料, 负责高灵敏度地捕获 MIR 光照强度并转化为光电流响应; $MoTe_2$ 层则响应随机变化的近红外 (near-infrared, NIR) 采样光, 作为调制信号引入到系统中. 在 MIR 激光照射下, 异质结的不平衡晶格温度分布形成正光电流. 在近红外激光下, b-AsP 和 $MoTe_2$ 层产生电子-空穴对, 然后被结处的内建电场分离. 该电场的方向从 b-AsP 侧指向 $MoTe_2$ 侧, 产生负光伏光电流. 两束光同步作用时, 器件输出呈现稳定可复现的电流波动; 当电流超过预设阈值即触发类神经元脉冲, 将连续的模拟光强映射为离散的尖峰序列, 从而实现速率编码. 进一步地, 编码性能可通过“采样-判别”两级参数协同调控: 调节 NIR 采样光高斯分布的均值 μ 与标准差 σ 可分别平移与拉伸有效工作区 (μ 决定范围位置、σ 决定范围宽度/分辨率权衡); 设置阈值电流 I_{TC} 以折中抗噪与灵敏度 (I_{TC} 越高越抑噪但低强信号更难触发); 选择采样周期 TS 与步数 N 来控制编码时窗与统计稳定度 (N 越大速率, 估

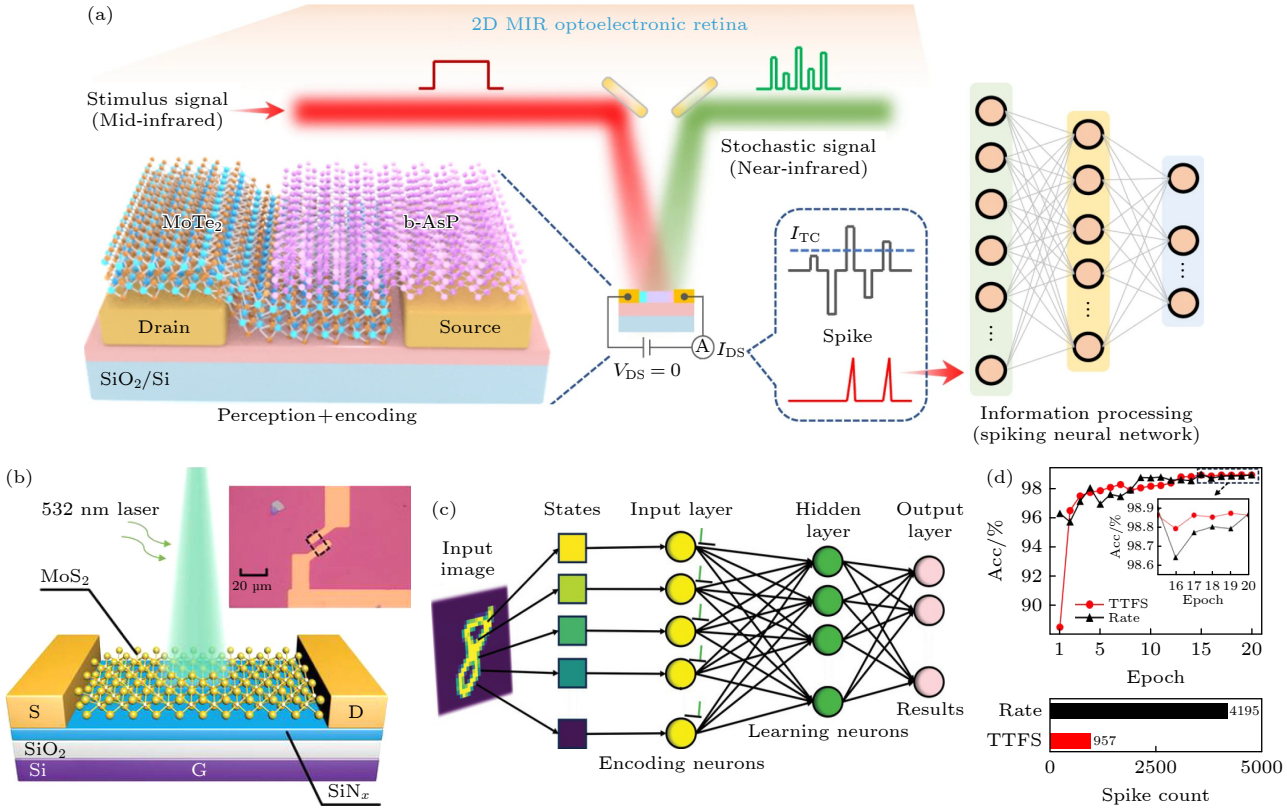


图 9 (a) 2D b-AsP/$MoTe_2$ vdWs 异质结构模拟视网膜, 在随机 NIR 光终端的帮助下实现 MIR 对象的集成感知和编码功能. 编码的尖峰信号可以从源极-漏极电流 (I_{DS}) 低于阈值电流 (I_{TC}) 用于脉冲神经网络的输入以进行信息处理 (出自文献 [100], 已获得授权); (b) 器件结构示意图, 从下到上依次为 p^{++}-Si, SiO_2, SiN_x, MoS_2; (c) 用于编码和训练的 SNN 基本结构; (d) 基于 TTFS 编码规则与速率编码规则, 对同一图像进行推理时, 识别准确率随训练轮次变化的比较, 以及总脉冲数的对比 (出自文献 [101], 已获得授权)

Fig. 9. (a) The 2D b-AsP/$MoTe_2$ vdWs heterostructure simulates the retina, enabling integrated perception and encoding of MIR objects with the help of random NIR light terminals. The encoded spike signals can be used as inputs for the spiking neural network by passing through the source-drain current (I_{DS}) below the threshold current (I_{TC}) for information processing. Reproduced with permission from Ref. [100]; (b) schematic diagram of the device structure, from bottom to top is: p^{++}-Si, SiO_2, SiN_x and MoS_2[100]; (c) basic structure of the SNN used for encoding and training[101]; (d) comparison of recognition accuracy evolution with training epochs and total spike counts for the inference of the same image based on the TTFS coding rule and rate coding rule. Reproduced with permission from Ref. [101].

计方差越小). 借助上述可调参数, 器件实现了在宽动态范围内对不同强度 MIR 场景的自适应速率编码与准确表征, 适配中红外图像感知与 SNN 识别任务.

此外, 首个脉冲时间编码 (time-to-first-spike, TTFS, 延迟编码) 是一种快速的时间编码方法, 具有对噪声的鲁棒性, 并且在尖峰计数方面效率最高, 其中刺激开始被精确地"锁定"到第一个尖峰时间. TTFS 编码在时间和功耗方面优于速率编码, 并且在紧急情况下更可靠, 例如避障和危险识别. Su 等[101] 受人眼"强刺激→更快响应"的机制启发, 在 SiN_x 基底上构建含陷阱态的 MoS_2 光电晶体管, 实现"图像感知+TTFS 编码"的一体化: 通过 PECVD 生长 Si 富集 SiN_x, 形成浅能级陷阱, 减慢光生载流子复合过程, 使沟道电导在光照射期随时间逐步上升; 将特定光电流值设置为脉冲发放阈值, 即当光电流逐步上升超过阈值时触发脉冲发放, 这样就建立了光强与脉冲发放时间的对应关系, 在 SNN 网络中器件实现了将光强映射为首个脉冲发放时间 (TTFS). 在应用层面, 输入图像先由编码单元依 TTFS 规则转化为脉冲序列, 再经隐藏层与输出层的 IF 神经元完成分类 (图 9(c)); 在 MNIST 数据集测试中, TTFS 与速率编码的最高准确率分别约为 98.86% 与 98.90%, 但前者单幅图仅需 957 个脉冲, 相比速率编码的>4000 个脉冲, TTFS 减少约 75%, 显著提升能效与推理速度. 此外, 5×5 阵列还可通过像素触发先后及其时间间隔变化, 感知运动方向与速度状态, 为静/动态场景的风险预警提供硬件基础.

总的来说, CNN 和 SNN 各有优势. CNN 适合高精度、大数据量的应用, 如图像处理, 但其计算复杂度和功耗限制了实时性, 尤其在边缘计算中. 而通过传感器内计算架构, CNN 的计算可以在传感器内完成, 从而减少数据传输, 提高实时性和能效. SNN 则在低功耗、低延迟的实时应用中具有显著优势, 适合边缘计算和事件驱动任务, 如自动驾驶和智能医疗, 但其精度不及 CNN, 尤其在处理复杂任务时. 选择两者的关键在于任务需求, 若强调实时性和低功耗, SNN 更为合适; 若要求高精度和处理能力, 则 CNN 更具优势.

5 应用、挑战与未来展望

本文重点介绍了二维材料器件在图像处理中的应用. 二维材料具有卓越的光电性能, 能够实现光强、光谱、偏振信息的高效感知, 这为图像处理提供了更丰富的多维度数据支持. 通过对感知的光信号进行预处理, 图像质量得到了显著的改善, 为后续更高层次的图像分析提供了坚实的基础. 此外, 智能图像传感器件与 CNN 或 SNN 的耦合, 使得图像编码、识别和分类等任务的效率得到了极大的提升, 特别是在处理复杂图像场景时表现出了强大的潜力. 传感器内计算作为一种新兴的计算模式, 极大地提高了感知与处理的协同效率, 推动了图像处理技术的发展. 接下来将总结基于二维材料的光电探测器在图像处理中的应用、挑战和未来愿景.

5.1 应 用

近年来, 基于二维材料的光电器件在传感器内计算技术领域取得了显著的进展. 这些传感器不仅具备高效的数据采集能力, 还能实现本地实时的数据处理与智能分析, 从而显著地提升系统的响应速度和自主决策能力. 此外, 二维材料的柔韧性和可调性使其非常适合用于紧凑、低功耗的器件, 如可穿戴传感器和智能相机等. 随着二维材料在光电特性和计算能力上的持续优化, 传感器内计算技术为未来智能系统的应用带来了广阔前景, 特别是在实时监测、智能反馈和自适应调整等领域, 展现出巨大的潜力.

5.2 挑 战

近些年, 基于二维材料的先进图像传感器在阵列制造方面取得了突出进展, 但在实际应用中仍然面临材料、器件和集成方面的挑战 (图 10). 这些挑战包括以下几点:

5.2.1 规模化制造

二维材料在晶圆级的合成和转移过程中容易出现质量不均匀、缺陷等问题, 这对光电探测器的性能造成了直接影响[104,110,111]. 二维材料的高质量和均匀性是确保探测器在图像处理中的准确性和稳定性的关键, 近年来, 晶圆级 TMD 和异质结构的制备技术和增长策略不断取得突破. Liu 等[112] 开发了三方堆叠 (3R)MoS_2 薄膜的大面积外延生长技术, 采用化学气相沉积 (CVD) 方法, 并探讨了其在功能性器件中的应用. 研究的重点是克服二维材料堆叠顺序控制的挑战, 这对设计多功能器件

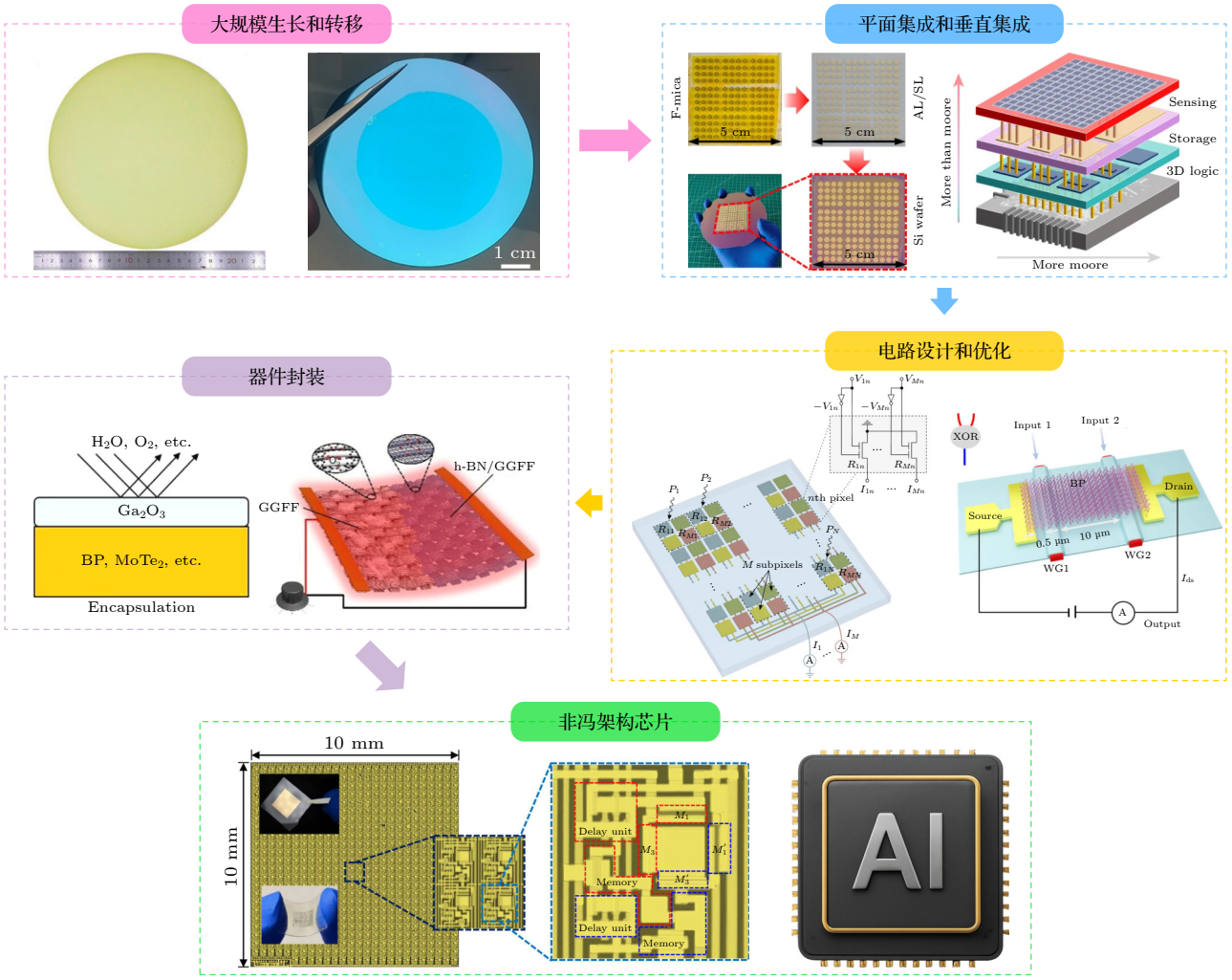


图 10 传感器中应用的挑战 (出自文献 [79,102–109], 已获得授权)

Fig. 10. Challenges in sensor applications. Reproduced with permission from Ref. [79,102–109].

至关重要. 作者提出的生长技术, 可以合成高相纯度的 3R-MoS_2. 除了合成, 在器件兼容的衬底上实现干净且完整的 2D 薄膜转移仍然是一个关键的挑战. Zhang 等 [103] 提出了一种基于硒的干转移方法, 用于大面积单层 MoS_2 的转移. 与传统方法相比, 硒介导的转移能更好地保持薄膜的质量和完整性, 避免污染和损伤, 且与现有半导体制造工艺兼容, 为二维材料在电子器件中的应用提供了可靠的解决方案. 表 2 总结了近年来二维材料阵列可扩展性与均匀性现状. 这些初步成果证明了二维材料光电探测器规模化集成的可能性, 为进一步制造高密度像素单元提供思路.

5.2.2 异质集成

考虑到 2D 材料的性能和制造能力尚不足以完全替代硅, 它们更可能通过与硅材料的异质集成来共同发挥作用 [115]. 这就要求 2D 材料及其加工方法与现有制造工艺的兼容性显得尤为重要. 随着新

表 2 二维材料阵列可扩展性与均匀性 (其中 σ/μ 表示标准差和均差的比值, 用于比较响应度是否均匀)

Table 2. Scalability and uniformity of 2D material arrays (where σ/μ represents the ratio of the standard deviation to the mean, and is used to compare whether the responsivity is uniform).

材料	阵列规模	制备规模	σ/μ	参考
PEA_2SnI_4	10×10	模板辅助压印	~0.1	[74]
WSe_2	3×3(共27子像素)	机械剥离WSe_2, (~70 μm×120 μm)	$\sigma \approx 0.205$ mA/W·V	[79]
MoS_2	30×30(统计$n = 720$)	MOCVD单层MoS_2, 2-inch衬底	~1.09	[113]
SnSe	5×5	6-inch	~0.05	[114]

型结构设计和加工技术的不断发展, 基于 2D 材料的光电探测器有望在与传统硅工艺的兼容性方面取得更大突破. 尤其是在图像处理和传感器应用中, 2D 材料能够提供更高效、更低功耗的解决方案.

基于此, Jayachandran 等[105] 实现了两层和三层 MoS_2 和 WSe_2 场效应晶体管的 3D 集成, 并展示了它们在存储和传感等多功能应用中的潜力. 该研究指出, 通过优化接触电阻、材料生长和互连等方面, 2D 材料可以与现有的集成电路和芯片技术兼容, 这将为 2D 材料在集成电路、芯片以及图像处理领域的广泛应用奠定基础. 此后, Huang 等[116] 介绍了一种完全集成的多模式光电忆阻器阵列, 用于多样化的传感器计算. 该系统将光电忆阻器与 CMOS 电路相结合, 实现了高效、低能耗的多功能处理, 适用于视觉任务, 包括图像预处理、目标追踪和人体运动识别. 与 Jayachandran 等[105] 的研究相似, 这项技术也展现了 2D 材料在视觉系统中的巨大潜力, 尤其是通过优化材料的集成与兼容, 推动了下一代人工视觉和传感器系统的发展.

5.2.3 阵列与电路级优化

在阵列级应用中, 未来可能通过优化设计和电路结构, 实现更高效的图像处理和功率管理. 一方面, 应将单个器件中的原型演示扩展到阵列级和电路级. 另一方面, 需要提出解决方案来抑制阵列中的泄漏和潜行路径电流. 对于传感器内计算阵列, 还需要精心设计外围电路, 以有效控制阵列中的权重. Mennel 等[79] 介绍了一种基于 WSe_2 构建的神经网络图像传感器, 能够在低延迟的情况下同时进行图像感知和处理. 该传感器利用二维光电二极管阵列, 通过设计外部电路调整光电响应度矩阵, 实现了高效的图像处理和神经网络训练.

5.2.4 器件封装

二维材料由于其原子级薄的结构, 若未进行封装, 极易受到外界环境的影响. 在化学方面, 暴露于空气和水汽中容易导致氧化、腐蚀或吸附杂质. 在机械方面, 二维材料容易受到摩擦、振动等物理作用的损伤, 出现褶皱或撕裂. 电学和光学性能也会因界面电荷积累及非辐射复合中心的引入而显著退化, 难以满足实际应用对长时间稳定性的要求. 封装这些二维材料最广泛且有效的方法包括氧化物的沉积 (如原子层沉积) 以及使用惰性二维晶体 (如 h-BN) 进行封装. Yi 等[108] 提出了一种新型封装方法, 采用超薄 Ga_2O_3(由液态镓氧化形成) 进行范德瓦耳斯封装. 这种方法能有效保护空气敏感材料 (如黑磷和 $MoTe_2$), 将其与氧气和水分隔离, 显著提高材料的稳定性. 与传统封装方法相比, Ga_2O_3 封装具有独特优势, 无需在器件制造后去除封装层, 从而避免了传统封装过程中可能导致的损伤和污染. 此外, Ga_2O_3 还可作为介电层, 直接在封装材料上制造器件, 简化了工艺并提升了器件性能的稳定性.

5.2.5 系统实现

芯片制备是将理论设计转化为实际应用的关键步骤, 尤其在图像传感器领域中, 硬件的有效实现面临着复杂的挑战. 首先, 随着集成度的提高, 如何平衡计算效率、功耗和系统复杂性成为了主要难题. 特别是在先进的图像传感器架构中, 芯片设计不仅要保证传感器的基本功能, 还要考虑到数据传输、处理速度和精度等因素. 例如, Wu 等[86] 介绍了一种基于铁电材料定义的可重构二维同质结架构, 用于实现内存感知与计算系统, 展现了神经形态计算能力, 但这也意味着设计者需要在硬件架构中解决如何高效地集成这些功能的问题. 人工智能的引入为硬件实现带来了更多可能性, 但同样带来了新的挑战. 人工智能算法的有效嵌入不仅要求硬件设计具有足够的计算能力, 还必须优化功耗并确保硬件与软件之间的协同工作. 以石墨烯光电探测器为例, 通过集成人工智能算法, 直接在传感器级别处理信息, 从而减少数据传输延迟和功耗[117]. 因此, 深度融合人工智能技术与图像传感器硬件, 不仅可以提升芯片的运算性能和功耗效率, 还能推动硬件架构的创新, 优化数据处理流程, 从而为智能成像系统在各个应用领域, 如自动驾驶和生物医学诊断等, 提供更高效、低功耗的硬件解决方案.

5.3 未来展望

展望未来, 传感器内计算具有巨大的发展潜力. 随着材料学、光电子学和人工智能等领域的协同进步, 二维材料智能图像传感器有望在稳定性、环境适应性和制造工艺方面得到进一步优化, 为基于二维材料器件的广泛应用奠定更加坚实的基础. 与此同时, 随着深度学习和人工智能技术的不断发展, 可能会出现更多结合二维材料光电探测器的图像处理算法, 进一步提升图像处理的精度、效率和

多样性. 从通用芯片向专用芯片的过渡过程中, 二维材料等新兴半导体技术将提供更多特色功能, 并通过异质集成方式, 为系统优化提供新的路径.

参考文献

[1] Tran T M, Bui D C, Nguyen T V, Nguyen K 2024 *IEEE Trans. Circuits Syst. Video Technol.* **34** 8292

[2] Yang Z Y, Wang T Y, Lin Y H, Chen Y G, Zeng H, Pei J, Wang J Z, Liu X, Zhou Y C, Zhang J Q, Wang X, Lü X H, Zhao R, Shi L P 2024 *Nature* **629** 1027

[3] Zhou F, Chai Y 2020 *Nat. Electron.* **3** 664

[4] Yang Y 2019 *Nat. Electron.* **2** 4

[5] Dudek P, Richardson T, Bose L, Carey S, Chen J, Greatwood C, Liu Y, Mayol Cuevas W 2022 *Sci. Rob.* **7** eabl7755

[6] He Y Z, Deng B Y, Wang H J, Cheng L, Zhou K, Cai S Y, Ciampa F 2021 *Infrared Phys. Technol.* **116** 103754

[7] Yang Q, Kang Y, Zhang C, Chen H H, Zhang T J, Bian Z, Su X W, Xu W, Sun J B, Wang P, Xu Y, Yu B, Zhao Y D 2024 *Adv. Sci.* **11** 2403043

[8] Kyuma K, Lange E, Ohta J, Hermanns A, Banish B, Oita M 1994 *nature* **372** 197

[9] Zhou F C, Zhou Z, Chen J W, Choy T H, Wang J L, Zhang N, Lin Z Y, Yu S, Kang J F, Wong H. S. P, Chai Y 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 776

[10] Zhu C G, Liu H W, Wang W Q, Xiang L, Jiang J, Shuai Q, Yang X, Zhang T, Zheng B Y, Wang H, Li D, Pan A L 2022 *Light Sci. Appl.* **11** 337

[11] 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

[12] Miao J L, Tian L, Zhang H, et al. 2025 *ACS Nano* **19** 18292

[13] Zhang H, Miao J L, Zhang C, Zeng X L, Zhang T J, Chen T T, Wu J J, Gao K G, Xu W, Zhang X W, Zhao Y D 2025 *Nano Lett.* **25** 2803

[14] Zhang T J, Miao J L, Huang C, Bian Z, Tian M X, Chen H H, Duan R H, Wang L, Liu Z, Qiao J S, Xu Y, Yu B, Zhao Y D 2023 *Mater. Des.* **231** 112035

[15] Miao J L, Wu L L, Bian Z, Zhu Q H, Zhang T J, Pan X, Hu J Y, Xu W, Wang Y L, Xu Y, Yu B, Ji W, Zhang X W, Qiao J S, Samori P, Zhao Y D 2022 *ACS Nano* **16** 20647

[16] Koppens F, Mueller T, Avouris P, Ferrari A, Vitiello M S, Polini M 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780

[17] Long M, Wang P, Fang H, Hu W 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1803807

[18] Chen X Q, Shehzad K, Gao L, Long M S, Guo H, Qin S C, Wang X M, Wang F Q, Shi Y, Hu W D, Xu Y, Wang X R 2020 *Adv. Mater.* **32** 1902039

[19] Liu H Y, Fu D Y, Li X, Han J B, Chen X D, Wu X F, Sun B F, Tang W Q, Ke C M, Wu Y P, Wu Z M, Kang J Y 2021 *ACS Nano* **15** 8244

[20] Lu D, Hao X, Luo G L, Yao M Q, Xie X M, Chen Q M, Tan C, Wang Z G 2024 *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **61** 060002 (in Chinese) [陆鼎, 郝昕, 罗国凌, 姚梦麒, 谢修敏, 陈庆敏, 谭超, 王泽高 2024 四川大学学报 (自然科学版) **61** 060002]

[21] Li T T, Guo W, Ma L, et al. 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201

[22] Zai H C, Yang P F, Su J, et al. 2025 *Science* **387** 186

[23] Xu X M, Guo T C, Kim H, Hota M K, Alsaadi R S, Lanza M, Zhang X X, Alshareef H N 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108258

[24] Dubey A, Mishra R, Hsieh Y H, Cheng C W, Wu B H, Chen L J, Gwo S, Yen T J 2020 *Adv. Sci.* **7** 2002274

[25] Hu W D, Li Q, Chen X S, Lu W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 120701 (in Chinese) [胡伟达, 李庆, 陈效双, 陆卫 2019 物理学报 **68** 120701]

[26] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126

[27] Gupta S, Shirodkar S N, Kutana A, Yakobson B I 2018 *ACS Nano* **12** 10880

[28] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308

[29] Liu X, Galfsky T, Sun Z, Xia F, Lin E C, Lee Y H, Kéna Cohen S, Menon V M 2015 *Nat. Photonics* **9** 30

[30] Yao W Q, Sun J Z, Chen J Y, Guo Y L, Wu B, Liu Y Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027901 (in Chinese) [姚文乾, 孙健哲, 陈建毅, 郭云龙, 武斌, 刘云圻 2021 物理学报 **70** 027901]

[31] Wu J F, Zhang J L, Jiang R Q, et al. 2025 *Nat. Commun.* **16** 564

[32] Wang C, Hao X, Yao M Q, Wang J, Liu Y, Lu Y L, Tan C, Wang Z G 2024 *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **61** 060001 [王超, 郝昕, 姚梦麒, 王江, 刘源, 卢彦岭, 谭超, 王泽高 2024 四川大学学报 (自然科学版) **61** 060001]

[33] Jang J S, Hong J P, Kim S J, et al. 2025 *Nat. Electron.* **8** 298

[34] Tian M X, Wang Y F, Zhang T J, et al. 2025 *Nat. Commun.* **16** 5824

[35] Tian Y, Liu H, Li J, Liu B D, Liu F 2025 *Nanomaterials* **15** 431

[36] Liu X, Deng C Y, Wei H, Fang M K, Yan B, Zhu T, Luo S F, Peng G, Cai W W, Long M S, Zhang X A 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2423102

[37] Wang S L, Wu Z T, Ruan H Z, Zheng L, Zhang Y 2024 *J. Alloys Compd.* **1006** 176379

[38] Li C Y, Wu Z M, Zhang C Y, Peng S L, Han J Y, He M Y, Dong X, Gou J, Wang J, Jiang Y D 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2300905

[39] Gui T H, Xia X, Wei B H, Zhang J N, Zhang K, Li Y, Chen W Q, Yu W Z, Cui N, Mu H R, Li Y, Pan S S, Lin S H 2024 *Mater. Des.* **238** 112722

[40] Kumar R, Singh B, Aggarwal V, Yadav A, Gautam S, Nallabala N K R, Ganesan R, Gupta G, Kushvaha S S 2025 *J. Alloys Compd.* **1014** 178813

[41] Shin D H, Lee H 2025 *Curr. Appl Phys.* **70** 69

[42] Bassi G, Wadhwa R, Kumar M 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2301899

[43] Che M Q, Wang B, Zhao X Y, Li Y H, Chang C L, Liu M X, Du Y, Qi L J, Zhang N, Zou Y T, Li S J 2024 *ACS Nano* **18** 30884

[44] Griffiths P R 1983 *Science* **222** 297

[45] Kong S H, Correia J H, de Graaf G, Bartek M, Wolffenbuttel R F 2001 *IEEE Instrum. Meas. Mag.* **4** 34

[46] Kita D M, Miranda B, Favela D, Bono D, Michon J, Lin H T, Gu T, Hu J J 2018 *Nat. Commun.* **9** 4405

[47] Yang Z Y, Albrow Owen T, Cui H X, et al. 2019 *Science* **365** 1017

[48] Meng J J, Cadusch J J, Crozier K B 2019 *Nano Lett.* **20** 320

[49] Bao J, Bawendi M G 2015 *Nature* **523** 67

[50] Zhu X X, Bian L H, Fu H, Wang L X, Zou B S, Dai Q H, Zhang J, Zhong H Z 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 73

[51] Yuan S F, Naveh D, Watanabe K, Taniguchi T, Xia F N 2021 *Nat. Photonics* **15** 601

[52] Yoon H H, Fernandez H A, Nigmatulin F, Cai W W, Yang Z Y, Cui H X, Ahmed F, Cui X Q, Uddin M G, Minot E D,

Lipsanen H, Kim K, Hakonen P, Hasan T, Sun Z P 2022 *Science* **378** 296
[53] Uddin M G, Das S, Shafi A M, Wang L, Cui X Q, Nigmatulin F, Ahmed F, Liapis A C, Cai W W, Yang Z Y, Lipsanen H, Hasan T, Yoon H H, Sun Z P 2024 *Nat. Commun.* **15** 571
[54] Mini spectrometers C12880MA Hamamatsu Photonics K. K. https://www.hamamatsu.com/sp/ssd/doc_en.html [2025-3]
[55] HR4 Spectrometer, Ocean Optics https://www.oceanoptics.com/spectrometer/hr4/ [2025-9-4]
[56] Liu J, Jin W Q, Wang X, Lu X T, Wen R J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 094201 (in Chinese) [刘敬, 金伟其, 王霞, 鲁啸天, 温仁杰 2016 物理学报 **65** 094201]
[57] Ma C, Yuan S F, Cheung P, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang F, Xia F N 2022 *Nature* **604** 266
[58] Xiong Y F, Wang Y S, Zhu R Z, Xu H T, Wu C H, Chen J H, Ma Y, Liu Y, Chen Y, Watanabe K, Taniguchi T, Shi M Z, Chen X H, Lu Y Q, Zhan P, Hao Y F, Xu F 2022 *Sci. Adv.* **8** eabo0375
[59] Wang F K, Zhu S, Chen W D, Han J Y, Duan R H, Wang C W, Dai M J, Sun F Y, Jin Y H, Wang Q J 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 455
[60] Lyu Q J, Li R F, Hu T X, Wu Y, Liu J L 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 106101 (in Chinese) [吕全江, 李容凡, 胡天喜, 吴勇, 刘军林 2025 物理学报 **74** 106101]
[61] Jiang H, Chen Y Z, Guo W Y, Zhang Y, Zhou R G, Gu M L, Zhong F, Ni Z H, Lu J P, Qiu C W, Gao W B 2024 *Nat. Commun.* **15** 8347
[62] Wang Z Q, Wan T Q, Ma S J, Chai Y 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 919
[63] Lee J J, Han S J, Choi C, et al. 2025 *Nat. Commun.* **16** 4624
[64] Seung H, Choi C, Kim D C, Kim J S, Kim J H, Kim J, Park S I, Lim J A, Yang J, Choi M K 2022 *Sci. Adv.* **8** eabq3101
[65] Liao F Y, Zhou Z, Kim B J, Chen J W, Wang J L, Wan T Q, Zhou Y, Hoang A T, Wang C, Kang J F, Ahn J H, Chai Y 2022 *Nat. Electron.* **5** 84
[66] 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
[67] Ouyang B, Wang J L, Zeng G, Yan J M, Zhou Y, Jiang X X, Shao B J, Chai Y 2024 *Nat. Electron.* **7** 705
[68] Tan Y L, Hao H, Chen Y B, Kang Y, Xu T, Li C, Xie X N, Jiang T 2022 *Adv. Mater.* **34** 2206816
[69] Hu Z Y, Zhang Y L, Pan C, Dou J Y, Li Z Z, Tian Z N, Mao J W, Chen Q D, Sun H B 2022 *Nat. Commun.* **13** 5634
[70] Zhang L, Zhan H Y, Liu X Y, Cao H J, Xing F, You Z 2024 *PhotoniX* **5** 21
[71] Xin W, Fu Y N, Dai F X, et al. 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** e08546
[72] Zhang Y N, Li L, Lin Y N, Miao X C, Lei H, Pan Y 2025 *Nano Energy* **133** 110511
[73] Fan W H, Yan H, Wang X Y, Tong L, Yan W, Su C, Wang Q G, Yin S G 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2416703
[74] Yang Y Q, Ran W H, Li Y, Chen Y C, Chen D, Shen G Z 2025 *Nat. Commun.* **16** 5665
[75] Ko H C, Stoykovich M P, Song J, Malyarchuk V, Choi W M, Yu C J, Geddes Iii J B, Xiao J L, Wang S D, Huang Y G, Rogers J A 2008 *Nature* **454** 748
[76] Ou Q F, Xiong B S, Yu L, Wen J, Wang L, Tong Y 2020 *Materials* **13** 3532
[77] Prezioso M, Merrikh Bayat F, Hoskins B D, Adam G C, Likharev K K, Strukov D B 2015 *Nature* **521** 61
[78] Xia Q F, Yang J J 2019 *Nat. Mater.* **18** 309
[79] Mennel L, Symonowicz J, Wachter S, Polyushkin D K, Molina Mendoza A J, Mueller T 2020 *Nature* **579** 62
[80] Choi C, Kim H, Kang J H, Song M K, Yeon H, Chang C S, Suh J M, Shin J, Lu K, Park B I 2022 *Nat. Electron.* **5** 386
[81] Lee S, Peng R M, Wu C M, Li M 2022 *Nat. Commun.* **13** 1485
[82] Zhang Z H, Wang S Y, Liu C S, Xie R Z, Hu W D, Zhou P 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 27
[83] Zhu Q B, Li B, Yang D D, Liu C, Feng S, Chen M L, Sun Y, Tian Y N, Su X, Wang X M, Qiu S, Li Q W, Li X M, Zeng H B, Cheng H M, Sun D M 2021 *Nat. Commun.* **12** 1798
[84] Moin A, Zhou A, Rahimi A, Menon A, Benatti S, Alexandrov G, Tamakloe S, Ting J, Yamamoto N, Khan Y 2021 *Nat. Electron.* **4** 54
[85] Zhang X Y, Song J H, Wang Y, Zhang Y W, Zhang Z D, Wang R S, Huang R *2019 IEEE 13th International Conference on ASIC (ASICON)* 2019 p14
[86] Wu G J, Zhang X M, Feng G D, et al. 2023 *Nat. Mater.* **22** 1499
[87] Zhu Y Y, Wang Y, Pang X C, Jiang Y B, Liu X X, Li Q, Wang Z, Liu C S, Hu W D, Zhou P 2024 *Nat. Commun.* **15** 6015
[88] Huang H X, Shi S H, Zha J J, Xia Y P, Wang H D, Yang P, Zheng L, Xu S C, Wang W, Ren Y, Wang Y J, Chan H P, Ho J C, Chai Y, Wang Z R, Tan C L 2025 *Nat. Commun.* **16** 3836
[89] Pi L, Wang P F, Liang S J, Luo P, Wang H Y, Li D Y, Li Z X, Chen P, Zhou X, Miao F, Zhai T Y 2022 *Nat. Electron.* **5** 248
[90] Liao F Y, Zhou F C, Chai Y 2021 *J. Semicond.* **42** 013105
[91] Shen J B, Cheng Z G, Zhou P 2022 *Nanotechnology* **33** 372001
[92] Davidson S, Furber S B 2021 *Front. Neurosci.* **15** 651141
[93] Deng L, Wu Y J, Hu X, Liang L, Ding Y F, Li G Q, Zhao G S, Li P, Xie Y 2020 *Neural Networks* **121** 294
[94] Auge D, Hille J, Mueller E, Knoll A 2021 *Neural Process. Lett.* **53** 4693
[95] Taherkhani A, Belatreche A, Li Y, Cosma G, Maguire L P, McGinnity T M 2020 *Neural Networks* **122** 253
[96] Subbulakshmi Radhakrishnan S, Sebastian A, Oberoi A, Das S, Das S 2021 *Nat. Commun.* **12** 2143
[97] Xie Y W, Ke X Y, Hong S H, Sun Y X, Song L J, Li H, Wang P, Dai D X 2025 *Sci. Adv.* **11** eads7475
[98] Frenkel C, Lefebvre M, Legat J D, Bol D 2018 *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* **13** 145
[99] Xu N Y, Duan M Y, Zhang K, Zhang W F, Jia C H 2025 *ACS Appl. Energy Mater.* **8** 6300
[100] Wang F K, Hu F C, Dai M J, et al. 2023 *Nat. Commun.* **14** 1938
[101] Su X W, Zhang B H, Liang C J, Tian M X, Zhang T J, Bian Z, Miao J L, Yang Q, Xu Y, Yu B, Chai Y, Lin P, Zhao Y D 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2315323
[102] Yu H, Huang L F, Zhou L Y, Peng Y L, Li X Z, Yin P, Zhao J J, Zhu M T, Wang S P, Liu J Y, Du H Y, Tang J, Zhang S G, Zhou Y C, Lu N P, Liu K H, Li Na, Zhang G Y 2024 *Adv. Mater.* **36** 2402855
[103] Zhang X C, Zhou L Y, Wang S P, Li T, Du H Y, Zhou Y C, Liu J Y, Zhao J J, Huang L F, Yu H, Chen P, Li N, Zhang G Y 2025 *Nat. Commun.* **16** 4468
[104] Zhang X D, Huang C X, Li Z Y, Fu J, Tian J R, Ouyang Z P, Yang Y L, Shao X, Han Y L, Qiao Z H, Zeng H L 2024 *Nat. Commun.* **15** 4619
[105] Jayachandran D, Pendurthi R, Sadaf M U K, Sakib N U,

Pannone A, Chen C, Han Y, Trainor N, Kumari S, Mc Knight T V, Redwing J M, Yang Y, Das S 2024 *Nature* **625** 276

[106] He T, Ma H, Wang Z, Li Q, Liu S N, Duan S K, Xu T F, Wang J C, Wu H T, Zhong F, Ye Y T, Wu J H, Lin S, Zhang K, Martyniuk P, Rogalski A, Wang P, Li L, Lin H T, Hu W D 2024 *Nat. Photonics* **18** 60

[107] Ma S L, Wu T X, Chen X Y, Wang Y, Ma J Y, Chen H L, Riaud A, Wan J, Xu Z H, Chen L, Ren J Y, Zhang D W, Zhou P, Chai Y, Bao W Z 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn9328

[108] Yi K Y, Wu Y, An L H, Deng Y, Duan R H, Yang J F, Zhu C, Gao W B, Liu Z 2024 *Adv. Mater.* **36** 2403494

[109] Jiang J, Cheng Y, Sun X C, Huang K W, Wang K, Cheng S T, Yuan H, Liu R J, Li W J, Zhang H, Li J L, Tu C, Yue Q 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 19889

[110] Zhu J D, Park J H, Vitale S A, et al. 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 456

[111] Hoang A T, Hu L, Kim B J, Van T T N, Park K D, Jeong Y, Lee K, Ji S, Hong J, Katiyar A K, Shong B, Kim K, Im S, Chung W J, Ahn J H 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 1439

[112] Liu L, Li T T, Gong X S, et al. 2025 *Nat. Mater.* **24** 1195

[113] Dodda A, Jayachandran D, Pannone A, et al. 2022 *Nat. Mater.* **21** 1379

[114] Jo H K, Kim J, Lim Y R, Shin S, Song D S, Bae G, Kwon Y M, Jang M, Yim S, Myung S, Lee S S, Kim C G, Kim K K, Lim J, Song W 2023 *ACS Nano* **17** 1372

[115] Zhao Y D, Gobbi M, Hueso L E, Samorì P 2021 *Chem. Rev.* **122** 50

[116] Huang H Y, Liang X P, Wang Y Y, et al. 2025 *Nat. Nanotechnol.* **20** 93

[117] Goossens S, Navickaite G, Monasterio C, Gupta S, Piqueras J J, Pérez R, Burwell G, Nikitskiy I, Lasanta T, Galán T, Puma E, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza A, Konstantatos G, Koppens F 2017 *Nat. Photonics* **11** 366

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

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

SHI Qi [1)2)#] TIAN Maoxin [2)#] YANG Quan [2)†]
ZHANG Xiaowei [1)‡] ZHAO Yuda [2)††]

1) (*College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo* 315000, *China*)

2) (*School of Integrated Circuit, Zhejiang University, Hangzhou* 310027, *China*)

(Received 14 August 2025; revised manuscript received 15 September 2025)

Abstract

This paper provides a comprehensive review of recent advances in high-performance photodetectors based on two-dimensional materials and in-sensor computing for intelligent image processing, aiming to address the challenges of the "memory wall" and "power wall" caused by the separation of sensing, storage, and computing in traditional image sensors. Traditional image processing relies on the von Neumann architecture, where a large volume of raw data generated at the sensing end must be transmitted to independent computing units or cloud platforms for processing, leading to high energy consumption, significant latency, bandwidth burden, and security risks. Owing to their atomic thickness, high carrier mobility, weak short-channel effects, and tunable optoelectronic properties, two-dimensional (2D) materials provide an ideal physical foundation for achieving function integration of perception and computation. This paper discusses the topic from three perspectives: optical signal perception, image preprocessing, and advanced image processing. In terms of optical signal perception, 2D materials and their heterostructures exhibit ultrahigh responsivity, broadband operation, and fast response in light-intensity detection, enable miniaturized spectrometers through bandgap modulation and computational spectroscopy, and achieve compact, full-polarization analysis via twisted layers and metasurface structures. In image preprocessing, 2D material devices can perform convolution and feature extraction at the sensing end through linear photoresponse, suppress noise and extend dynamic range via superlinear and sublinear responses, and mimic biological visual adaptation in spectral and polarization domains to enhance image quality and robustness. In advanced image processing, the tunable photoresponse and memristive characteristics of 2D materials enable sensor-level integration of sensing, storage, and computation, This allows for the realization of matrix-vector multiplication and convolution operations within convolutional neural networks, significantly reducing power consumption and improving efficiency. Meanwhile, by implementing spike-rate and temporal encoding of optical signals in spiking neural networks, 2D material devices can achieve event-driven image recognition and classification under low-power and low-latency conditions. Furthermore, this paper highlights the challenges faced by 2D material image sensors, including scalable fabrication, heterogeneous integration with silicon technology, array- and circuit-level optimization, environmental stability and encapsulation, and system-level implementation, while envisioning their broad application prospects in

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62090034, 62261160574, 62090030) and the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2022YFA1204303).

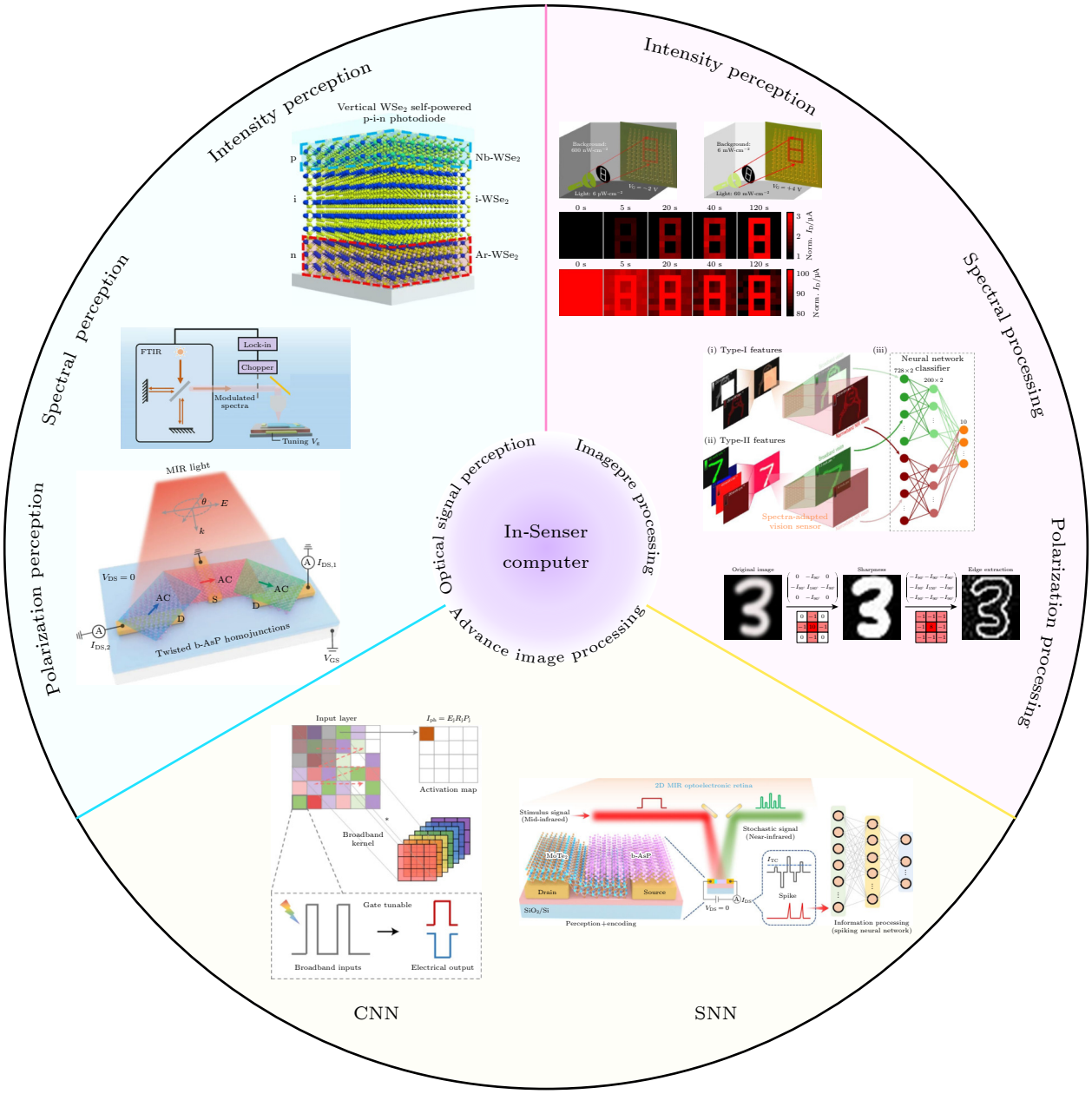
# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: yangquan@zju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangxiaowei@nbu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: yudazhao@zju.edu.cn

intelligent imaging, wearable electronics, autonomous driving, and biomedical diagnostics. It is concluded that with the joint progress in materials science, device engineering, and artificial intelligence, 2D materials are expected to drive the development of next-generation low-power, high-performance, intelligent image processing platforms, and to become an essential foundation for future information perception and processing technologies.



Keywords: two-dimensional materials, photodetectors, in-sensor computing, artificial neural networks

PACS: 85.35.–p, 85.60.–q, 42.79.Pw, 07.05.Mh **DOI:** 10.7498/aps.74.20251093

CSTR: 32037.14.aps.74.20251093

专题: 二维材料与未来信息器件

等离激元增强范德瓦耳斯光电探测器偏振性能研究进展*

菅佳玲[1)2)] 钱科宇[1)] 王子坚[1)] 苏雨辰[1)] 翁正进[1)]
肖少庆[1)2)] 南海燕[1)2)†]

1) (江南大学集成电路学院, 无锡 214122)

2) (江南大学集成电路学院, 物联网技术应用教育部工程研究中心, 无锡 214122)

(2025 年 8 月 28 日收到; 2025 年 9 月 24 日收到修改稿)

偏振探测是获取光矢量信息的重要手段, 广泛应用于光通信、智能感知与生物传感等领域. 二维范德瓦耳斯材料因其独特的各向异性与可调电学特性, 为实现高性能偏振探测提供了新的材料平台, 但这类材料存在本征吸收弱、响应效率有限等局限性. 等离激元结构可在微纳尺度实现强局域光场调控, 是突破上述局限性、提升探测性能的重要手段. 本文系统梳理了等离激元微纳结构与范德瓦耳斯材料的光学耦合机制, 分析了不同类型等离激元结构在各类偏振光探测中的作用与优势. 最后, 讨论了该方向在偏振敏感光通信、片上光计算与信息处理、仿真视觉与图像识别等前沿领域的应用前景, 展望了未来研究面临的机遇与挑战.

关键词: 偏振探测, 等离激元, 范德瓦耳斯材料, 表面等离激元极化, 局域表面等离激元共振

PACS: 85.60.Gz, 42.79.Pw, 95.55.Aq, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.74.20251165

CSTR: 32037.14.aps.74.20251165

1 引 言

光的偏振作为光的物理属性之一, 包含了电磁波振动方向的矢量信息, 在诸多应用场景中承担着不可替代的作用. 在光通信领域, 偏振态可以作为信息的调制维度, 辅助实现更高密度的数据传输与解码技术[1]; 在生物医学成像中, 偏振探测有助于区分组织结构、增强成像对比度, 从而提供丰富的组织光学特征[2]; 而在量子光学与遥感监测中, 偏振光更成为多维编码、量子纠缠态测量或目标识别的重要载体[3]. 然而, 目前主流的偏振光探测技术主要依赖外部偏振分光系统 (如偏振滤波器、波片、偏振、分束器等) 分析不同偏振态, 此类系统不仅设备体积大, 响应速度低, 而且不适用于面向多通道、多模式实时分析的集成场景, 难以满足片上集成化和低功耗的应用需求. 因此, 开发灵敏、可调谐、可集成的偏振光探测器, 正成为光电探测器件研究的关键方向.

近年来, 伴随着范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 材料的兴起, 一系列基于二维材料的光探测器被提出并逐步进入实验验证与应用阶段[4]. 范德瓦耳斯材料是一类由层间弱范德瓦耳斯力结合而成的层状材料, 这些材料在层内具有强的共价键或离子键, 而层间则通过较弱的范德瓦耳斯力相互作用. 代表性的二维范德瓦耳斯材料如石墨烯、黑磷

* 国家自然科学基金 (批准号: 62574101)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 52203356, 62364003)、江苏省高校自然科学研究基金 (批准号: 2011CB00000)、集成电路材料全国重点实验室 2024 年开放课题 (批准号: SKLJC-K2024-03) 和江南大学 2025 年度中央高校基本科研计划 (青年基金项目)(批准号: JUSRP202501033) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jnanhaiyan@jiangnan.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

(black phosphorus, BP)、过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs), 因其原子层厚度、无悬挂键的界面特性以及带隙的可调控性, 使其在低维光电探测中具有广泛的性能优势. 例如, 石墨烯具有超宽带响应和超快载流子迁移率, 可实现高速响应; 黑磷则因其强各向异性光学响应和本征带隙, 成为偏振敏感器件的重要候选材料; TMDs 材料则在光吸收率、激子结合能和层数依赖的光电调控方面具有多样性[5]. 这些二维材料不仅推动了光电探测器在灵敏度、波段响应、柔性化方面的跃升, 也为偏振探测的片上集成和功能可编程提供了平台基础[6,7]. 二维材料自身对偏振的响应虽然在某些异质结构中具有一定的方向选择性, 但其本征偏振选择性有限、响应带宽较窄, 且无法实现高方向性和主动调控. 因此, 亟需结合新的物理增强机制, 提升其偏振灵敏度、调控能力及多功能集成潜力.

在这一背景下, 等离激元增强机制因其局域光场增强、可调控谐振模式以及优异的亚波长操控能力, 被广泛引入到二维材料偏振探测器的研究中[8]. 等离激元 (plasmonics) 是金属自由电子在电磁波驱动下发生的集体振荡, 可以通过金属-介质界面的表面等离激元 (surface plasmon polaritons, SPPs)[9] 或金属纳米结构中局域谐振的局域表面等离激元 (localized surface plasmons resonance, LSPR)[10] 实现光场在亚波长尺寸内的局域增强[11]. 等离激元结构不仅能有效提升二维材料的光吸收效率, 还能通过各向异性结构提供对线偏振光或圆偏振光的选择性响应, 增强器件对偏振角度的探测灵敏度和分辨率[12]. 此外, 等离激元结构可以通过几何尺寸、排列方式、材料类型或堆叠方式的调节谐振频率, 使结构的偏振与二维材料带隙特征相匹配, 实现偏振探测器的性能增强[13]. 在此基础之上, 等离激元结构与二维-二维异质结器件相结合, 不仅能提升吸收率和内部电场强度, 还可通过激发极化激子、调控载流子迁移路径等方式进一步提升偏振探测器件的灵敏度、响应速度与信噪比[14,15].

因此, 等离激元增强的 vdW 材料偏振探测器, 可以改善传统偏振探测器尺寸大、效率低的问题, 也可以实现偏振探测器从单点响应到阵列成像、从静态探测到动态调控、从线偏振识别到全参数解算的性能提升[16]. 结合微纳光学、光神经网络与智能算法, 其应用有望拓展至光场识别、人机交互、自动驾驶、航天与量子信息等前沿领域[17]. 本综述将系统梳理基于 vdW 材料的偏振光探测器的最新进展, 主要内容如图 1 所示, 包括等离激元结构在偏振增强中的应用机制与集成方案, 偏振敏感光通信、片上光计算与信息处理、仿真视觉与图像识别等领域的应用潜力及面临的挑战.

2 等离激元与范德瓦耳斯材料的光学相互作用

等离激元因其能够将入射光限制于亚波长范围内并显著增强局域电磁场, 成为调控光-物质相互作用的重要手段. 当其与具有强光-电耦合特性的 vdW 材料相结合时, 不仅能突破二维材料本征吸光能力有限的瓶颈, 还可实现对其光电性能的多维度调控. 本节首先介绍等离激元的基本理论, 包括 Drude-Lorentz 模型、SPPs、LSPR 及 Mie 散射机制, 为理解其物理本质提供理论基础. 随后, 探讨局域与传播等离激元的增强效应、偏振选择性的光电调控, 以及对器件光谱响应与偏振灵敏度的影响, 阐述等离激元在提升 vdW 材料光电响应方面的作用机制, 从而为实现高性能光电器件提供理论支撑与设计依据.

2.1 等离激元基本理论

2.1.1 Drude-Lorentz 模型

Drude-Lorentz 模型在描述物质中电子行为及相关宏观性质方面具有举足轻重的地位. 1900 年, Drude[18] 首次提出了 Drude 模型, 该模型又被称为自由电子气模型, 用于解释电子在物质 (尤其是金属) 内的输运性质. 1905 年, Hendrik Antoon Lorentz 对 Drude 模型加以拓展, 形成了 Drude-Lorentz 模型. 该模型认为电子持续在相对固定的电荷质量较大的正离子发生相对位移, 带来电子密度的重新分布, 并且考虑了电子与晶格离子相互作用. 假如, 在金属与电介质界面上可以把表面等离激元简化为自由电子沿 x 传播的一维外界电场 E 的作用下的运动 (只考虑一维方向上的电场和材料响应), 下述方程和物理量表示为[19]

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}^2}{\mathrm{d}t^2}+m\gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=-e\boldsymbol{E}, \tag{1}$$

其中, m 为自由电子质量, x 为电子位移, γ 为电子间的碰撞频率, e 为电子电量. 假设 $\boldsymbol{E}$ 为一维简谐波,

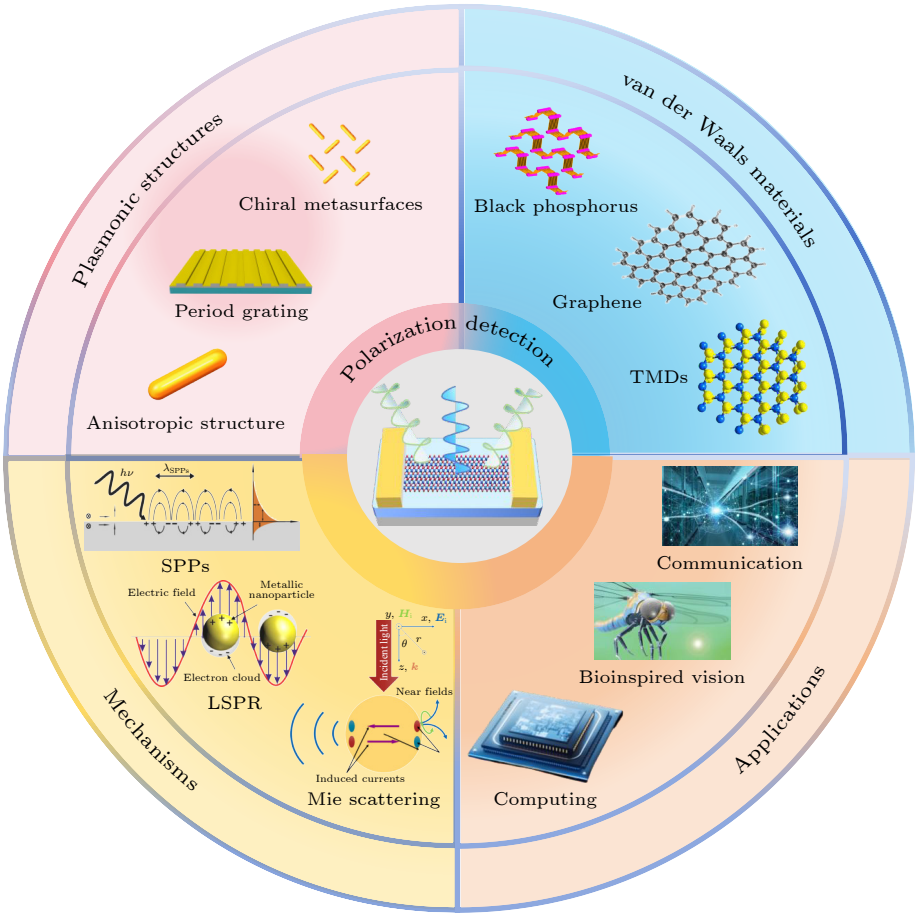


图 1 本文内容示意图, 共分为范德瓦耳斯材料、等离激元结构、等离激元的增强机制以及应用 4 个部分

Fig. 1. Schematic illustration of the main content of the article, divided into four parts: van der Waals materials, plasmonic structures, enhancement mechanisms of plasmons, and applications.

可以用 $\boldsymbol{E}(t)=x_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$ 表示, 将其代入 (1) 式中得到电子振荡的振幅:

$$\boldsymbol{x}(t)=\frac{e}{m\left(\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega\right)}\boldsymbol{E}(t), \tag{2}$$

其中, ω 为频率, 此时, 假设在金属中电子移动了一段距离 x, 带来了金属的极化, 其强度 $\boldsymbol{P}=-ne\boldsymbol{x}$, 金属中自由电子数密度为 n, 将 (2) 式代入可以得到诱导偶极矩的强度为

$$\boldsymbol{P}=\frac{ne^2}{m\left(\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega\right)}\boldsymbol{E}. \tag{3}$$

根据电位移与 $\boldsymbol{D}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 的关系 $\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P}$ (其中 ε_0 为真空中的介电常数) 可以得到:

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\left(1-\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega}\right)\boldsymbol{E}, \tag{4}$$

式中, ω_{p} 称为金属的等离激元频率, γ 为材料的阻尼系数, 其中 ω_{p} 可表示为

$$\omega_{\mathrm{p}}^2=\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}. \tag{5}$$

ω_{p} 对决定 LSPR 的频率起着关键作用. 其中金属的相对介电常数为

$$\varepsilon_{\mathrm{m}}(\omega)=\left(1-\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega}\right)+\mathrm{i}\frac{\gamma}{\omega}\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega}. \tag{6}$$

金属的相对介电常数是一个复数, 介电常数实部与虚部分别为

$$\begin{cases}\varepsilon_{\mathrm{rm}}(\omega)=1-\dfrac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2+\mathrm{i}\gamma\omega},\\ \varepsilon_{\mathrm{im}}(\omega)=\dfrac{\gamma\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega\left(\gamma^2+\omega^2\right)}.\end{cases} \tag{7}$$

当光子频率 ω 远大于电子间的碰撞频率 γ 时, (7) 式中的 $\varepsilon_{\mathrm{rm}}$ 可近似为 $1-\omega_{\mathrm{p}}^2/\omega^2$. 在可见光与近红外波段, 对于金、银和铝等金属来说, 满足频率关系 $\omega\leqslant\omega_{\mathrm{p}}$, 此时金属相对介电常数的实部是一个绝对值较大的负数, 虚部是一个较小的正数, 因此金、银和铝等金属可以看做理想的具有表面等离激元效应的金属. 方程 (4)—(7) 用于描述德鲁德-洛伦兹模型, 阐明入射光频率与材料介电函数之间的关系.

进一步地在光波段, 物质的光学性质由折射率来描述, 金属的折射率 n 可表示为 $n=\eta+\mathrm{i}\kappa$, 则

η 与 κ 分别为

$$\begin{cases} \eta = \left[\dfrac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}+\varepsilon_1\right)\right]^{1/2}, \\ \kappa = \left[\dfrac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}-\varepsilon_1\right)\right]^{1/2}. \end{cases} \tag{8}$$

当 $\gamma < \omega < \omega_{\rm p}$ 时, $\eta \ll \kappa$, 传播性质主要由波矢向量的虚部主导, 在此波段内, 金属波导表面的电磁波能量随着传播距离的增大产生指数级的衰减, 这也是等离激元光波导器件光插入损耗较大的原因.

2.1.2 表面等离激元极化

SPPs 是一种沿金属-电介质界面传播的、光与金属中自由电子集体振荡耦合而产生的电磁激发现象[20], 其电磁场随与表面的距离呈指数衰减[21], 其物理模型如图 2(a) 所示[22]. 图 2(b) 为 SPPs 在金属与空气 (灰色曲线) 及二氧化硅 (黑色曲线) 界面处的色散关系[23]. SPPs 是一种在优良导体 (金属) 表面形成的二维传播电磁模式, 其电磁场沿界面传播, 并垂直界面方向呈指数衰减. 横电模 (transverse electric, TE) 和横磁模 (transverse magnetic, TM) 是不同的电磁波传播模式. TE 模是指电场矢量与电磁波传播方向垂直的模式, 在传播方向上有磁场分量但无电场分量; TM 模是指磁场矢量与电磁波传播方向垂直的模式, 在传播方向上有电场分量而无磁场分量. SPPs 主要以 TM 模式传播, 可通过求解麦克斯韦方程及边界条件获得其场分布[16]. 由于其强束缚性和对介质环境高度敏感, SPPs 可通过减小波导横截面实现纳米尺度的模式压缩, 达到约亚波长的聚焦尺寸, 远超衍射极限[24]. 此外, SPPs 在传播过程中可在金属-介质界面附近形成显著增强的局域电磁场, 从而提高光与物质相互作用效率, 特别在偏振光选择性探测方面具有独特优势. 这一偏振依赖性也使 SPPs 在偏振光探测器设计中具有广泛应用潜力[25]. 通过实现周期性金属结构 (如光栅或超表面), 不仅可以有效激发 SPPs, 还可进一步调控其传播方向与共振特性. SPPs 作为一种高度可调控且与偏振特性紧密耦合的纳米光学模式, 正推动偏振光子器件、增强光电探测及结构色等方向的发展, 具有广阔的应用前景.

2.1.3 局域表面等离激元共振

局域表面等离激元共振 (localized surface plasmons resonance, LSPR) 是表面等离子体的另一种基本激发方式. 当电磁场施加于尺寸小于入射光的金属纳米结构时, 会发生电子集体振荡, 导致近场显著增强, 并在 LSPR 频率下增强光吸收[26], 其物理模型[19] 如图 2(c) 所示. 图 2(d) 是 LSPR 中亚波长金属纳米粒子的相位相对于驱动场频率的分布[23]. 当入射光子的频率与纳米颗粒表面自由电子的振动频率相匹配, 即激发光频率与具有负实部和正虚部介电常数材料中的电子振荡模式发生共振时[27], LSPR 现象尤为显著. LSPR 频率由多个参数决定, 包括自由电子密度、有效电子质量、金属纳米粒子的尺寸、几何形状和分布[28]. 此外, LSPR 峰值的位置和强度也受材料本征性质及周围介质介电常数的影响: 其中介电函数实部主要决定 LSPR 的消光峰位置, 而虚部则影响共振的阻尼强度与峰宽展宽[27]. 通常可以用准静态近似来处理亚波长纳米粒子的光学响应, 由于纳米粒子空间体积的相变可以忽略不计, 因此将电磁场视为静电场. 通过求解拉普拉斯方程来推导金属颗粒内外的电势分布, 计算出颗粒的偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 表达式:

$$\boldsymbol{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm m}a^3\frac{\varepsilon-\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon+2\varepsilon_{\rm m}}\boldsymbol{E}_0, \tag{9}$$

其中 $\varepsilon(\omega)$ 和 $\varepsilon_{\rm m}$ 分别是粒子的介电函数和介质的介电函数, E_0 是施加的电场强度, a 是球体的半径, 又因为偶极矩 $\boldsymbol{p} = \varepsilon_0\varepsilon_{\rm m}\alpha\boldsymbol{E}_0$, 因此, 极化率 α 通过下式计算:

$$\alpha = 4\pi a^3\frac{\varepsilon-\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon+2\varepsilon_{\rm m}}. \tag{10}$$

当满足共振条件 $\mathrm{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_{\rm m}$ 时, 此时 α 趋近于无穷, 该条件称为 Fröhlich 条件. 在共振波长下, LSPR 的激发将导致强烈的光散射、显著的表面等离激元吸收带出现, 以及局部电磁场的大幅增强. 因此, 结合 LSPR 机制的光电探测器能够通过提高光吸收效率, 显著增大光生载流子的生成量[29].

除此之外, LSPR 的共振频率 $\omega_{\rm lsp}$ 由多个参数共同决定, 具体表达式为

$$\omega_{\rm lsp} = \sqrt{\frac{n_{\rm e}e^2}{\varepsilon_0 m*(\varepsilon_\infty+2\varepsilon_{\rm m})}-\gamma^2}. \tag{11}$$

根据 (11) 式, 通过调节材料的金属中的自由电子密度、有效电子质量, 以及纳米颗粒的尺寸、几何形状与分布等参数调控 LSPR 共振频率[30], 且 LSPR 频率正比于材料中的自由电子密度. 贵金属如 Au, Ag, Cu, Al 具有高达~10^{23} cm^{-3} 的自由

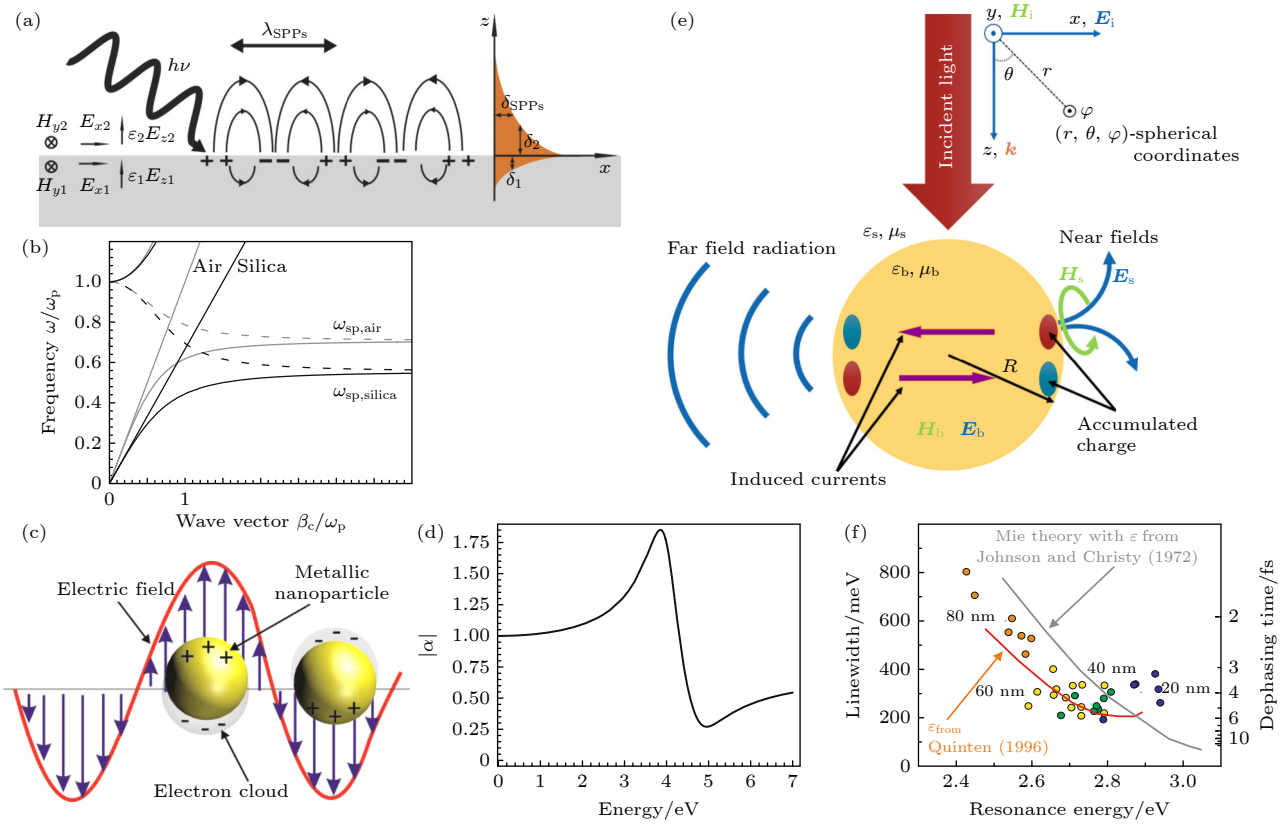


图 2 (a) SPPs 在两种介质界面处的物理模型示意图[22]; (b) SPPs 在金属与空气 (灰色曲线) 及二氧化硅 (黑色曲线) 界面处的色散关系[23]; (c) 纳米粒子中 LSPRs 的物理模型示意图[19]; (d) LSPR 中亚波长金属纳米粒子的相位相对于驱动场频率的分布[23]; (e) 在半径为 R 的球形散射体内部区域, 产生电磁辐射并形成各米氏散射的近场分布示意图[34]; (f) 基于 Mie 散射下不同尺寸的金纳米球共振能量与等离激元共振线宽的相关关系[23]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the physical model of SPPs at the interface between two media[22]; (b) dispersion relationship of SPPs at the interface between metal and air (gray curve) and silicon dioxide (black curve)[23]; (c) schematic diagram of the physical model of LSPRs in nanoparticles[19]; (d) phase distribution of subwavelength metal nanoparticles in LSPRs relative to the driving field frequency[23]; (e) near-field distribution within the spherical scattering body of radius R that generates electromagnetic radiation and forms Mie scattering[34]; (f) Correlation between Mie scattering resonance energy of gold nanospheres of different sizes and plasmon resonance linewidth[23].

电子浓度, LSPR 共振频率通常在紫外至可见光波段. 并且当金属颗粒尺寸远小于入射光波长时, 随着尺寸增大, 电荷分离增强, LSPR 峰位向长波方向红移[31]. 随着粒子结构对称性的降低, 其 LSPR 谱将由单峰向多峰演化[32]. 对于尺寸较大的粒子, 准静态近似不再适用, 需要采用 Mie 散射理论进行描述.

2.1.4 Mie 散射理论

Mie 散射是由 Gustav Mie[33] 于 1908 年在研究胶体金属溶液的光学性质时提出的经典电磁散射理论. 该理论通过求解麦克斯韦方程组, 描述了任意尺寸的均匀球形粒子对光的散射效率、吸收效率和消光效率等关键光学参数[34]. 当入射电磁波作用于尺寸与波长相近的粒子时, 会激发出偶极、四极甚至更高阶的多极响应模式, 统称为 Mie 模式, 这些多极模式共同决定了粒子的光学散射特性. Mie 散射的光谱特性和方向性强烈依赖于粒子的折射率、尺寸、形状以及周围介质的光学常数. 当散射粒子尺寸逐渐减小时, Mie 散射逐渐趋于瑞利散射; 而在纳米尺度下, Mie 模式可与光子或等离激元产生耦合, 进一步增强局部电磁场, 具有特定的偏振选择性和共振特性[35]. 图 2(e) 为产生电磁辐射并形成各米氏散射的特近场分布[34]. 基于 Mie 散射下的金纳米球等离激元共振线宽如图 2(f) 所示[23]. 近年来, Mie 散射与纳米结构设计相结合, 已被广泛应用于光学天线、颜色调控、光电探测和偏振选择性器件的研究中, 具有优异的方向调控与偏振响应能力, 成为超表面与光子结构设计的重要理论支撑.

2.2 等离激元对范德瓦耳斯材料光电性能的增强机制

通常而言, 光电探测器探测光信号的过程包括以下 3 个步骤: (i) 入射光激发产生载流子; (ii) 光生载流子的分离; (iii) 分离载流子的输运与提取, 输出为电信号. 等离激元增强 vdW 材料光电性能主要作用于载流子的激发及分离过程中, 主要通过典型共振模式 SPP, LSPR, Mie 散射进行作用. 接下来, 本节将对上述等离激元结构如何有效提升 vdW 材料的光吸收效率、光电流响应及偏振敏感性的光电性能的作用机制展开论述.

2.2.1 传播等离激元的增强机制

SPPs 作为一种沿金属-介质界面传播的共振模式, 具有长程传播和强亚波长场限的特点, 可在二维材料大面积区域增强光-物质相互作用. 其模式可延伸至数十微米, 同时保持纳米尺度的垂直方向能量压缩, 兼具深亚波长局域能力与远程传播特性, 适合用于对二维材料或窄带宽材料的增强耦合. SPP 模式在金属/半导体界面处形成局域高强度电场可以增强入射光与 vdW 的相互作用, 从而提升光生载流子的生成率; SPP 传播特性可引导光场在面内传输, 增大了光敏材料的光收发面积, 进而增强了探测信号输出的一致性和强度. 如各种类型的长程等离激元波导, 包括金属 V 型狭缝波导[36]、垂直金属-绝缘体-金属波导[37]、硅基混合金属包层波导[38]、等离激元狭缝波导[39] 和等离激元双狭缝波导[40].

用于实现 SPP 的高效率激发与光模场局域的结构主要包括以下几种: 金属周期性光栅结构用于增强探测器件的偏振特性, Echtermeyer 等[41] 研究了一种基于金属-石墨烯结构的 SPP 增强型探测器, 利用周期金属光栅实现了 SPP 模的高效激发, 在近红外波段实现了超过 300% 的吸收增强; 金属/二维材料异质结结构, 实现了 SPP 辅助吸收并增强载流子的分离; SPP 波导结构, 通常是金属-介质-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 集成波导结构, 利用局域光场实现探测器的高响应度, 利用窄沟道提升载流子收集速度.

MIM 结构利用了长程等离激元的倏逝波特性, 通过两层金属-电介质界面产生等离激元倏逝波的耦合, 实现了对光的束缚, 可以在光频率范围内传播数十微米, 是集成光学中用来增强光与物质相互作用的波导结构. 与传统的波导如光学频率下的介质波导及半导体狭缝波导、微波频率下的蝶形波导等相比, MIM 波导通过核心和包层之间的折射率差异引导光. Ma 等[42] 将金属 MIM 结构沉积在石墨烯上, 利用等离激元光场局域特性增强了硅介质波导上石墨烯对光的吸收, 提高了该探测器光电转换的效率. 该探测器在 1.55 μm 入射光波长下的响应度为 0.085 A/W, 但是这种不连续的结构带来的光吸收增强有限. 在此基础上, 将 15 nm 宽的等离激元狭缝波导完全沉积在石墨烯上[43], 与普通的石墨烯波导光电探测器相比, 单位长度下器件的响应率提升了 30 倍, 在波长为 1.55 μm 时该类型探测器的响应率为 0.67 A/W. 为了进一步提升该类探测器的响应度与带宽, 由 Au/Pd 和 Au/Ti 两个不对称的金属接触组成等离激元狭缝波导[44], 电位差导致了光生载流子的有效分离和光电流的形成. 这样的差异提升了载流子的收集效率. 该新型等离激元增强石墨光电探测器在 1.55 μm 下工作时响应度为 0.5 A/W, 数据传输速率为 100 Gbit/s, 该光电探测器性能在响应度和响应速度的提升, 充分展现了等离激元狭缝波导对探测器性能提升的作用.

2.2.2 局域等离激元 LSPR 的增强机制

等离激元结构在共振频率下具有良好的光场限制能力, 从而更有效地吸收入射光并激发更多的本征电子-空穴对. LSPR 对光探测器性能的提升主要通过两种机制实现: 近场增强以及等离激元诱导的热电子注入. 本节将对 LSPR 光电探测器中上述两种增强机制进行论述.

当金属纳米结构被共振频率的光激发时, 表面自由电子发生集体振荡, 形成 LSPR. 该振荡在亚波长尺度内产生极强电磁场, 称为近场增强. 其强度可比入射场高 2—3 个数量级, 显著提升邻近吸收层的光吸收效率. 近场增强的电场分布与金属的结构参数相关, 主要包括结构几何形状、纳米结构间的间距以及载流子浓度等. 通常在实验上使用光子诱导近场电子能谱 (photon-induced near-field electron microscopy, PINEM) 和在理论分析上使用时域有限差分法 (finite different time domain, FDTD) 对等离激元纳米结构周围电场分布进行分析. 利用 FDTD 方法对不同形状的纳米颗粒的电场分布进行模拟仿真, 图 3 分别展示了纳米球[45]、

纳米核壳结构[46]、纳米棒[47]、纳米三角[48]等结构的电场分布, 可以看出, LSPR 特性几何形貌对金属纳米颗粒 LSPR 特性具有关键调控作用, 主要调控包括粒子结构由对称向非对称演化可引入多阶共振模式, 从而使 LSPR 光谱由单峰拓展为多峰. 特别地, 金属纳米棒在长轴与短轴方向分别具有纵模与横模 LSPR 模式, 其峰位与粒子纵横比密切相关. 此外, 带有尖锐边角的结构如纳米三角形与立方体, 在 LSPR 响应中具有更丰富的模态与局域增强效应. Dravid 等[49]研究了基于 Au@MoS_2 核壳异质结构的 LSPR 增强光电晶体管, 如图 4(a) 所示. 该结构利用金属核产生的等离激元共振诱发局域电场增强, 并通过光散射增大光程, 提升包覆的 MoS_2 层对光的吸收, 如图 4(b) 所示, 图中的箭头 3 为光激发的路径; 同时还可能通过等离激元诱导界面电荷转移等非平衡过程促进载流子分离和

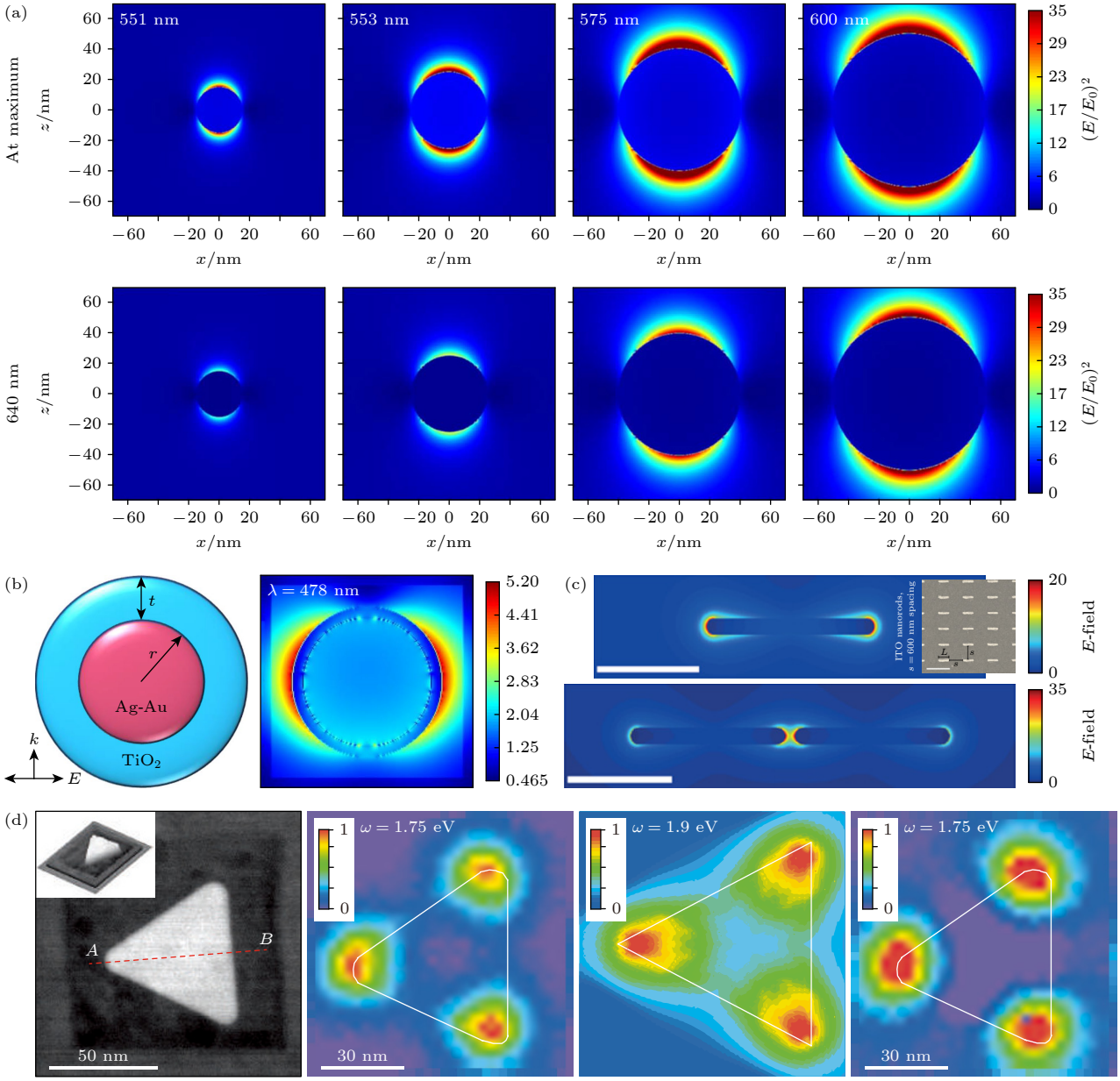


图 3 不同形状纳米颗粒的 FDTD 电场分布模拟仿真 (a) 直径为 30, 50, 80 和 100 nm 纳米球的电场分布[45]; (b) 核壳结构的电场分布[46]; (c) 微米 ITO 纳米棒天线与微米 ITO 二聚体天线的电场分布[47]; (d) 三角粒子光谱中分别以 1.75, 2.70 和 3.20 eV 为中心的电场分布[48]

Fig. 3. FDTD electric field distribution simulation of nanoparticles with different shapes: (a) Electric field distribution of spheres with diameters of 30, 50, 80, and 100 nm[45]; (b) electric field distribution of core-shell structure[46]; (c) electric field diagrams of micro-ITO nanorods and micro-ITO dimers antennas[47]; (d) electric field distribution centered at 1.75, 2.70, and 3.20 eV in the triangular particle spectrum[48].

迁移. 如图 4(c) 所示, 器件测试结果表明, 该结构光响应度是普通 MoS_2 晶体管的 10 倍, Si 支撑的无栅结构响应度高达 22.3 A/W, 且具备更快的响应速度, 体现出 LSPR 在 vdW 器件中的高增益潜力. 此外, Alamri 等[50] 研究了 WS_2 纳米圆盘/石墨烯异质结光电探测器, 如图 4(d) 所示, 利用 WS_2 纳米圆盘 (200—400 nm) 激发 LSPR 增强局部光吸收, 使得该结构在 550 nm 处的光响应度达到 6.4 A/W, 约为连续 WS_2 层结构 (0.91 A/W) 的 7 倍; 在极低光照强度 (3 μW/cm^2) 下仍实现了高达 8.05 A/W 的响应度与 2.8×10^{10} Jones 的探测率, 表明了 LSPR 对 vdW 光吸收效率的放大效果. 如图 4(e) 所示, 实验表明, 该结构相较于 WS_2 连续膜器件, 在 400—800 nm 范围内均具有更高响应度, 并在 500—550 nm 处呈现宽带响应峰, 显示出 LSPR 在中短波段的调控潜力. 这类各向异性的 LSPR 结构可对不同偏振方向的入射光具有差异化响应, 进而实现偏振调控.

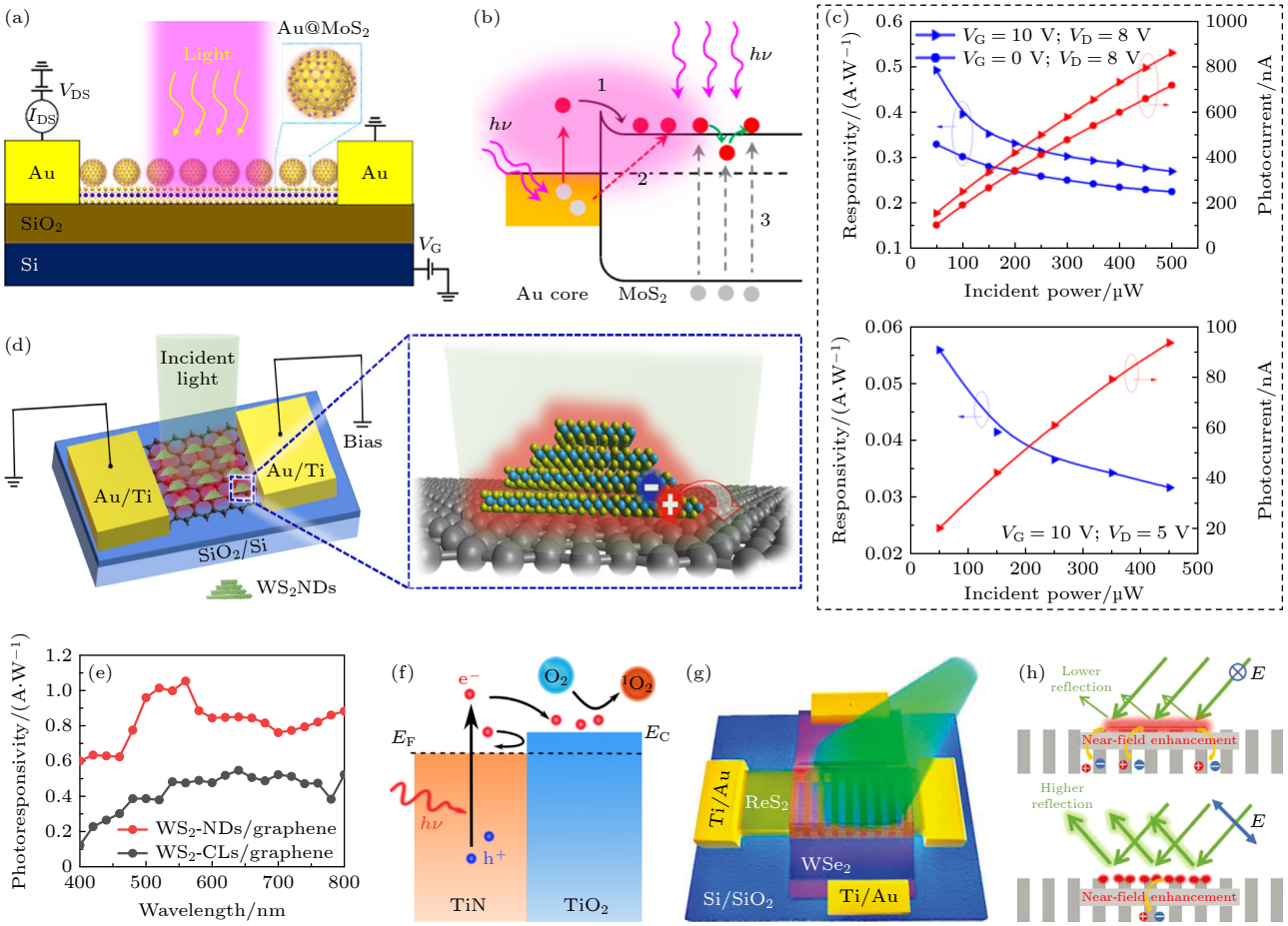


图 4 (a) 基于 Au@MoS_2 核壳异质结构的 LSPR 增强光电晶体管器件结构示意图[49]; (b) Au@MoS_2 异质结构中可能的光生载流子生成路径[49]; (c) Au@MoS_2 光电晶体管上光电流和响应度随入射功率的变化, 以及多层 MoS_2 光电晶体管上光电流和响应度随入射功率的变化[49]; (d) 基于 WS_2 纳米盘/石墨烯范德瓦耳斯异质结构的光电探测器示意图以及 WS_2 纳米盘/石墨烯光电探测器的放大视图, 图中展示了在范德瓦耳斯界面处的电荷转移过程[50]; (e) WS_2 纳米盘/石墨烯光电探测器 (红色) 和 WS_2 连续膜/石墨烯光电探测器 (黑色) 的光谱光响应性[50]; (f) 热电子的生成和转移过程[54]; (g) WSe_2/ReS_2 异质结构的示意图[59]; (h) 水平与垂直偏振下等离激元共振与光生载流子分离的相关示意图[59]

Fig. 4. (a) Schematic showing the Au core–multilayer MoS_2 shell structure.[49]; (b) the possible photocarrier generation paths in the Au@MoS_2 heterostructure[49]; (c) the variation of photocurrent and responsivity on the Au@MoS_2 phototransistor with incident power, as well as the variation of photocurrent and responsivity on the multilayer MoS_2 phototransistor with incident power[49]; (d) schematic diagram of a WS_2 nanodisk/graphene van der Waals heterostructure photodetector and an enlarged view of the WS_2 nanodisk/graphene photodetector, showing the charge transfer process at the van der Waals interface[50]; (e) spectral light responsivity of the WS_2 nanodisk/graphene photodetector (red) and the WS_2 continuous film/graphene photodetector (black)[50]; (f) generation and transfer process of hot electrons[54]; (g) schematic diagram of the heterostructure WSe_2/ReS_2[59]; (h) optical resonance phenomenon under horizontal and vertical polarization and its contribution to electron-hole generation[59].

当 LSPR 结构与各向异性的二维材料 (如 BP, ReS_2, In_2Se_3 等) 集成时, 近场增强可以在增强光-物质相互作用的同时, 实现对偏振态的方向选择性响应与调制, 为实现高灵敏、片上集成的偏振探测器提供了可行路径.

除近场增强效应外, 等离激元诱导的热电子注入机制是 LSPR 提升光电探测器性能的关键路径之一, 尤其在增强弱光条件下的偏振探测灵敏度等方面表现出独特优势. 当 LSPR 发生非辐射衰减时, 局部共振能量转化为高能电子 (热电子). 若其能量高于金属-半导体界面肖特基势垒, 则可注入半导体导带, 产生的热电子有可能跨越肖特基势垒注入到吸收层中产生光响应. 该机制甚至能够实现在入射光能量低于半导体带隙时的“亚带隙光响应”, 对红外偏振成像、低功耗偏振识别等应用具有重要意义[51].

在金属纳米结构中, LSPR 激发后可通过辐射衰减 (再发射光子) 或非辐射衰减 (Landau 阻尼) 耗散能量, 其中后者会产生具有高动能的“热电子”和“热空穴”. 当热电子动能足以克服金属-半导体界面的势垒 (如肖特基势垒 Φ_B), 便可注入至半导体吸收层形成附加光电流, 从而在低能长波条件下显著提升器件响应[52]. 该过程通常包括 4 个阶段: LSPR 激发、非辐射衰减产生热电子、超快载流子弛豫 (100 fs—1 ps) 以及界面注入. 由于注入需同时满足能量与动量匹配, 仅有一部分热电子可有效注入, 导致整体效率有限, 仍是当前提升器件性能的研究重点[53].

为提高该机制的效率, 研究者从材料、界面及结构设计等方面展开了大量探索. 例如, 贵金属 Au, Ag 因自由电子散射率低而广泛用于 LSPR 结构, 但其本征损耗及调控能力有限. 近年来, TiN 等新型等离激元材料受到关注, 其具有更高的热电子生成率及更长的平均自由程. 在 TiN/TiO_2 核壳结构中, 模拟结果显示其具备优异的热电子注入效率[54], 其能带图如图 4(f) 所示, 在脉冲辐照下, 当波长与 TiN@TiO2 NPs 的等离子体共振重叠时, 产生表面等离子体, 然后非辐射衰变成热电子/空穴对. 在结构方面, 实现具有能带调控能力的异质结结构 (如 Cu_{2x}Se-CdSe p-n 异质结) 可有效延长热电子寿命 (约 130 ps), 相较传统金属-半导体体系提高了两个数量级[55]. 这对提升偏振探测器在响应持续性与方向选择性方面具有重要意义. 在具有结构各向异性的等离激元纳米结构中, 不同偏振态的光可激发方向选择性的局域共振模式, 从而实现对热电子注入过程的偏振调控, 具有在偏振分辨探测与响应增强方面的应用潜力. 相较于依赖局域电场增强的近场增强机制, 热电子注入过程侧重于等离激元非辐射衰减后能量向载流子通道的转化与输运, 两者在增强光与物质相互作用的物理路径上具有显著差异; 前者主要提升吸收截面与激发效率, 后者则赋予器件亚带隙响应与偏振选择性电荷注入能力. 二者协同作用, 有望在低维偏振探测器件中实现高增益、宽光谱、高灵敏度等综合性能的优化.

Liu 等[56] 研究了一种基于 WSe_2 肖特基光探测器 MoS_2 场效应晶体管集成的宽谱偏振探测系统, 其偏振灵敏性来源于金属电极的 LSPR 诱导热电子注入而非材料本征各向异性. 入射偏振光在电极边缘激发的 LSPR 产生与偏振方向相关的局域电场, 非辐射衰减产生的热电子在皮秒尺度内跨越金属/WSe_2 肖特基势垒注入沟道, 从而在近红外波段实现显著的偏振依赖光响应. 集成 MoS_2 放大单元后, 各向异性比由约 2 提升至 60, 近红外区开关比达 4.4×10^3, 可见区达 5.7×10^5, 满足实际应用需求. Yu 等[57] 研究了利用 Al 掺杂氧化锌 (aluminum-doped zinc oxide, AZO) 纳米结构在中红外区的 LSPR 产生强局域电场, 非辐射衰减生成的高能电子可在皮秒尺度内跨越 AZO/石墨烯界面的势垒注入石墨烯沟道, 与石墨烯超高载流子迁移率与宽带吸收特性结合, 注入电子能够被快速收集, 从而实现极高的光电响应: 在室温下, 器件在 3—5 μm 波段的光响应度高达 4712 A/W, 比探测率 (specific detectivity, D^*) 达到 1.4×10^{11} Jones, 在同类二维材料中红外探测器中处于领先水平.

2.2.3 Mie 散射的增强机制

除了常见的 LSPR 增强机制外, Mie 散射效应在偏振调控型光电探测器中的作用同样具有重要价值. Mie 散射理论适用于描述尺寸与入射波长相当的金属纳米结构, 其散射响应中包含了高阶多极模态 (如偶极、四极、六极等), 可在不同偏振方向下激发具有方向选择性的电场分布, 通过调控金属纳米结构的几何形貌及其排列方式, 可有效控制局域“hot spot”位置与强度. 特别是对于几何形貌具有各向异性的纳米结构 (如纳米棒、纳米椭球、三角形纳米盘、双锥等), 其不同轴向上的谐振频率对

入射光偏振极为敏感, 能够显著提升在特定偏振方向下的近场增强效果. 通过合理设计结构参数 (如长宽比、尖端曲率、排列周期等), 可在二维光敏材料 (如 MoS_2, BP 等) 表面实现明显的偏振响应差异, 从而提升偏振消光比和光电转换效率.

Chen 等[58]研究了各向异性金属纳米结构阵列显著增强了 MoS_2 器件的偏振光响应, 最大偏振光电流响应比超过 200%, 显示了 Mie 散射增强机制在实际器件中的优越性能. Yan 等[59]合作研究了一种 TMDs 纳米狭缝嵌入式光电探测器, 如图 4(g) 所示. 该结构利用 ReS_2 材料本征的面内各向异性与狭缝诱导的几何各向异性协同, 激发强烈的各向异性米氏共振, 在 532 nm 波长下产生显著吸收增强. 如图 4(h) 所示, 其偏振响应与纳米狭缝方向密切相关, 当狭缝方向与 ReS_2 的晶格 b 轴以及光偏振方向对齐时, 可激发最强共振模式, 器件的各向异性比高达 12.6. 该工作强调了狭缝方向与深度在优化偏振灵敏度方面的关键作用, 为开发新型偏振灵敏光探测器提供了可行方案.

除此之外, 研究人员们会通过设计具有几何非对称性的多层异质结构 (如金属/介电体/二维材料), 实现 Mie 散射模与 LSPR 模之间的有效耦合. 为进一步突破传统 Mie 散射器件在光场调控能力方面的局限. Li 等[60]研究了一种基于多层 WS_2 纳米天线与 Au 耦合的混合型纳米天线系统, 实现了高 Q 因子的 Mie-LSPR 结构. 该结构中的 WS_2 纳米天线通过其高折射率引导 Mie 模激发, 同时与 Au 基底形成 Fabry-Perot 干涉腔模与 SPP 表面等离激元模耦合, 形成三模叠加增强体系. 在实验中, MP 模的品质因子最高提升至传统 Mie 模的 33 倍以上, 并在调控结构参数后进一步激发出类束缚态, 实现高达 260 的实验 Q 因子, 光提取增强超过 10^7 倍, 并实现了最高 50% 的辐射方向性, 为二维材料实现高 Q, 强局域场的纳米光电器件提供了新路径.

综上所述, SPP 模式更适用于实现片上长距离光能耦合、大面积吸收增强与可调谐宽谱响应, 而 LSPR 结构则因其强局域场特性, 尤其适配于二维材料的光场增强, 适用于实现灵敏度高、器件尺寸小的偏振探测器. 通过合理设计金属纳米结构的几何参数 (如形状、尺寸及排列方式), 可有效调控其对不同偏振态光的耦合效率, 显著提升偏振探测灵敏度, 是实现高性能偏振光电探测器的关键策略之一. 进一步与范德瓦耳斯材料异质结耦合, 有望实现光谱响应的可调控性与偏振选择性的协同增强, 为发展新型集成化偏振探测器提供重要支撑.

3 等离激元结构在范德瓦耳斯材料偏振光探测器中的应用

等离激元结构通过增强局域光场和引入结构各向异性, 为提升 vdW 材料光电探测器的偏振响应性能提供了多样化设计路径. 本节围绕三类典型等离激元结构的设计与应用展开讨论, 系统梳理其在偏振选择性增强中的作用机制与应用实例. LSPR 和 SPP 结构与 vdW 材料 (如石墨烯、MoS_2、WSe_2、BP 等) 相结合, 可以显著提高光探测器的性能, 主要体现在以下几个方面.

3.1 各向异性纳米结构提升偏振选择性

各向异性等离激元结构通过在几何形貌上引入方向不对称性, 可在特定偏振方向上显著增强局域电场, 进而提升光与材料相互作用的偏振选择性. 与 vdW 材料耦合时, 这类结构可利用定向 LSPR 模式对特定偏振光进行选择性增强, 从而提高器件的偏振对比度与灵敏度. 典型的几何各向异性金属纳米结构包括金纳米棒、蝶型天线、金属光栅[61]等, 它们在长轴方向对线偏振光具有更强的共振响应. 例如, 金纳米棒阵列在长轴方向与入射光偏振对齐时, 其 LSPR 模式显著增强该方向吸收[62], 从而提高光电探测响应苏州大学 Cao 等[63]研究了将 BP 晶体取向与银纳米线排布方向联合设计, 形成 BP/Ag 纳米线偏振探测器, 如图 5(a) 所示. 在 TM 偏振下, 银纳米线 LSPR 将光场强烈局域于 BP/Ag 界面并通过登伯效应产生高光电流, 而 TE 偏振仅激发泄漏模共振, 响应显著减弱. 该器件在 ZZ 构型下实现了 118.4 的偏振比、802.42 A/W 的响应度和 636 ps 的超快响应时间, 并应用于无密钥光通信偏振调控. 利用各向异性电场分布调控 vdW 材料的不同振动模式也是一种有效途径. Lu 等[64]研究了银纳米立方体-镜面腔体结构, 通过单层 MoS_2 将纳米立方体与超光滑银膜隔开形成约 1 nm 间隙, 如图 5(b) 所示. 该结构激发的磁偶极模式在垂直方向产生电场增强高达 934, 显著增强了 MoS_2 的 A_1g 模式拉曼信号, 而水平方向场强仅为 50 倍, 体现出优异的偏振选择性. 同时这类结构还可以在本征各向异性材料的基础上进一

步放大偏振效应, Venuthurumilli 等[65]研究了利用两种不同的蝶型等离激元结构以提升基于 BP 的偏振探测性能, 如图 5(c) 所示. 通过两种不同的蝶型等离激元结构增强 BP 的偏振响应, 其中蝶型孔径在 1550 nm 下选择性增强 Armchair 方向吸收并抑制 Zigzag 方向, 如图 5(d) 所示, 偏振比达 8.7. 再者, 可以调控结构的长轴-短轴比例改变 LSPR 的方向性. 2025 年, Li 等[66]利用溶剂辅助软光刻制备低对称性纳米纺锤体阵列, 实现厘米级有序排列与方向控制. 如图 5(e) 所示, FDTD 模拟表明, 该结构在长轴方向的 LSPR 响应强于短轴方向 33 倍, 且透射光谱随偏振角从 0°旋转至 90° 由绿色变为红色, 仅 TM 偏振可激发纵向共振. 典型如金纳米棒, 其长轴方向决定了纵向与横向等离激元模式的位置, 长径比调控使其共振波长覆盖从可见到近红外波段[67]. 将金纳米棒修饰于 MoS_2 表面后, 器件响应度从 2.4×10^{-3} A/W 显著提升至 0.484 A/W, 响应时间缩短至 20 ms, 且光谱响应范围有效扩展至近红外波段. 此外, Chu 等[68]研究了 MoS_2 光栅- In_2Se_3 异质结结构, 通过引入导模共振 (790 nm) 与表面等离激元共振 (960 nm), 实现了对近红外波段的多重光谱增强, 器件响应度达 28.5 A/W, 探测率高达 9.81×10^{12} Jones. 除吸收增强外, 各向异性结构还可调控发射方向性与发射偏振. Wen 等[69]研究了角堆叠 Au 纳米棒手性天线, 如图 5(f) 所示, 将单层 MoS_2 置于 5 nm 纳米间隙中, 实现室温谷极化度 47%、光致发光 (photoluminescence, PL) 强度提升 3 个数量级, 并在 640—800 nm 范围实现定向甚至单向发射调控.

综上, 各向异性等离激元结构通过形貌调控与本征各向异性材料协同耦合, 可实现偏振方向上的光场局域增强, 从而显著提升 vdW 材料光电探测器的偏振响应性能. 这类设计方法具有可调性强、可集成度高的优势, 为未来高灵敏、高选择性偏振光探测器的开发提供了重要思路.

3.2 周期性等离激元光栅增强 TM/TE 模式选择性

在 vdW 材料偏振光探测器中, 周期性等离激元光栅能够通过对入射光偏振状态的模式选择性增强, 显著提升器件的偏振灵敏度与光谱响应性能. 其核心机制是利用亚波长周期的金属/介质结构与入射光波矢的动量匹配, 激发 SPPs 或 LSPRs, 在特定偏振模式下产生强共振增强效应.

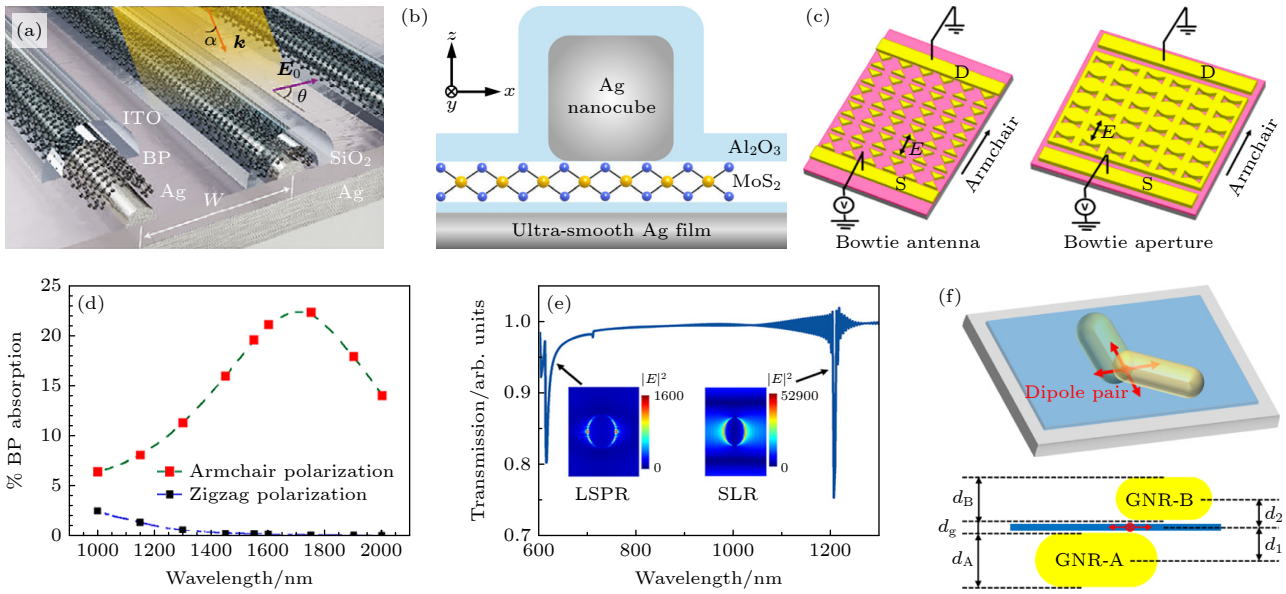
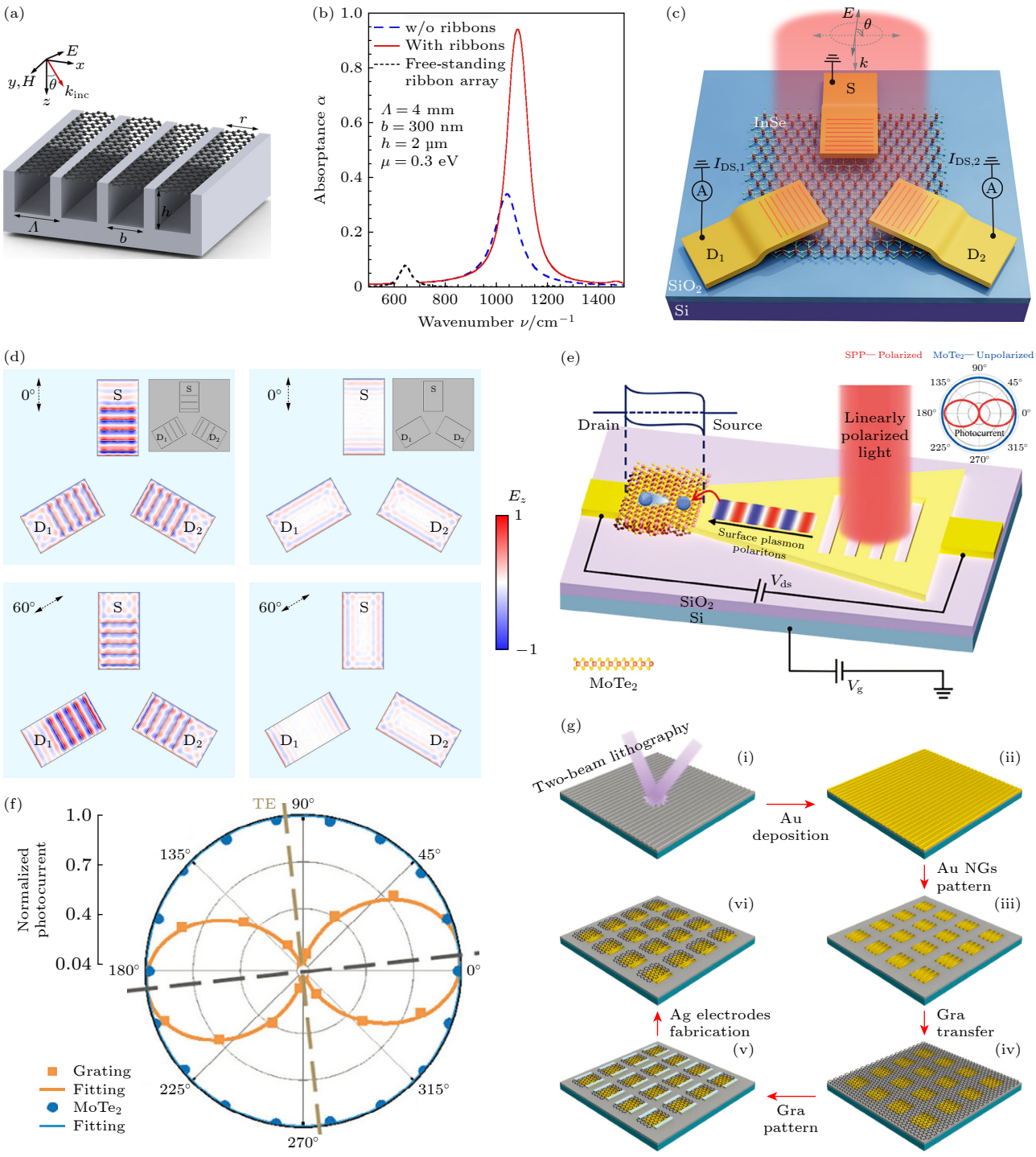


图 5 (a) BP 光子器件的结构示意图[63]; (b) 1L-MoS_2-NCOM 示意图[64]; (c) 两种设计的 BP 等离子体结构[65]; (d) 两种不同偏振 (扶手椅型和之字形) 下的吸收谱[65]; (e) LSPR 和 SLR 模式在整个单元格中的电场强度 $|E|^2$ 的模拟大小[66]; (f) 基于金属天线改进的远场定向辐射计算方案示意图, 黄色为 GNR 材料, 蓝色为 MoS_2 单层膜[69]

Fig. 5. (a) Schematic structure of BP photonic device[63]; (b) schematic diagram of 1L-MoS_2-NCOM[64]; (c) two designs of BP plasma structures[65]; (d) absorption spectra under two different polarizations (armchair and zigzag)[65]; (e) simulated size of electric field strength $|E|^2$ in LSPR and SLR modes throughout the entire cell[66]; (f) schematic diagram of far-field directional radiation calculation scheme based on antenna improvement, yellow represents GNR material, blue represents monolayer MoS_2 film[69].

光栅 TM 与 TE 模式的选择性源于其固有的电磁响应差异: TM 模式的电场分量垂直于金属条纹方向, 能够在金属-介质界面有效激发 SPPs, 在界面附近形成强局域电场以增强吸收与载流子激发; 而 TE 模式的电场平行于金属条纹, 难以激发等离激元模式, 从而抑制吸收[70]. 通过调节光栅的周期、线宽、厚度及材料参数, 可有效优化偏振的选择特性[68]. 早期的典型工作如 Zhao 和 Zhang[71] 研究了石墨烯 ribbon 阵列与周期性金属光栅组成的混合等离子体系统中 SPP 的增强效应, 如图 6(a) 所示. 单独的纳米金属棒阵列吸收率仅为 0.35, 而引入金属光栅后吸收率提升至 0.94, 如图 6(b) 所示, 这归因于金属中的磁极化子与石墨烯等离激元的强耦合.

Wang 等[72] 研究了一种旋转对称等离激元光栅电极结构, 将三重旋转对称的 620 nm 周期、



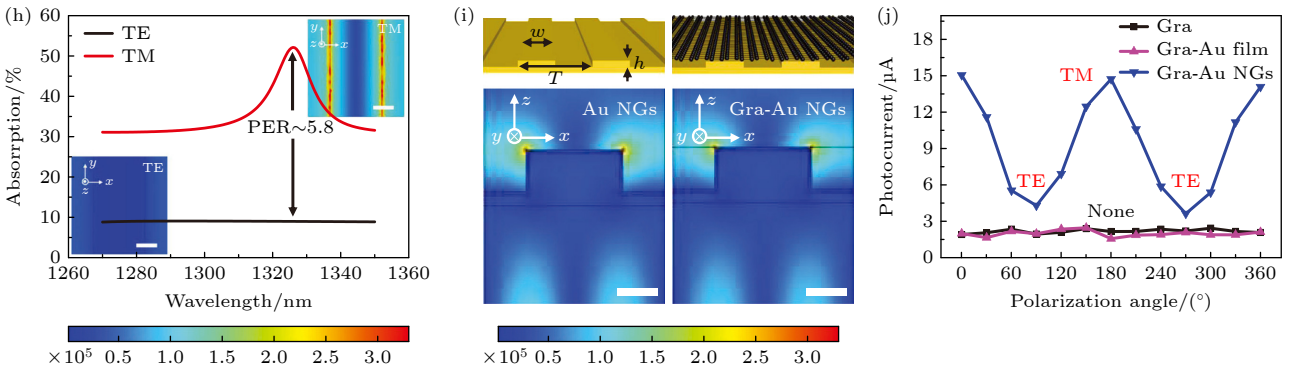


图 6 (a) 平面波入射下混合光栅-石墨烯结构示意图[71]; (b) 纯银光栅、独立石墨烯及覆盖石墨烯的光栅 ($r = b$) 的法向吸收光谱对比[71]; (c) 全线性偏振光探测器示意图[72]; (d) 旋转变焦透镜接触的近场分布, 在 0°和 60°偏振光照射下, 具有光栅结构的接触点的电场分布, 以及没有光栅结构的接触点的电场分布[72]; (e) 通过片上 SPP 介质波导的 $MoTe_2$ 基光电探测器[73]; (f) 归一化光电流作为入射偏振方向的函数, 橙色方块表示光栅上的入射, 蓝色圆圈表示 $MoTe_2$ 上的入射[73]; (g) 制备流程示意图[61]; (h) 石墨烯-Au 纳米光栅在 TE 偏振和 TM 偏振光照射下的模拟吸收光谱[61]; (i) 在 1327 nm 的波长下, 未偏振光在 Au NGs 和 Gra-Au NGs 上的电场分布[61]; (j) 器件光电流对偏振角的依赖性[61]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of mixed grating-graphene structure under plane wave incidence[71]; (b) comparison of normal absorption spectra for pure silver gratings, independent graphene, and gratings covered with graphene ($r = b$)[71]; (c) schematic diagram of the fully linear polarization light detector[72]; (d) near-field distribution when the focal plane lens is in contact. The electric field distribution at the contact point with and without grating structure under illumination of 0°and 60°polarized light[72]; (e) $MoTe_2$-based photodetector mediated by on-chip SPP[73]; (f) normalized photocurrent as a function of the incident polarization direction, the orange squares represent the incidence on the grating, and the blue circles represent the incidence on $MoTe_2$[73]; (g) schematic diagram of the preparation process[61]; (h) simulated absorption spectra of Graphene-Au nanogratings under TE and TM polarization light illumination[61]; (i) electric field distribution of unpolarized light on Au NGs and Gra-Au NGs at a wavelength of 1327 nm[61]; (j) dependence of the device photocurrent on the polarization angle[61].

40 nm 线宽光栅电极与二维 In_2Se_3 薄膜集成, 如图 6(c) 所示. 如图 6(d) 所示, 当入射光偏振方向与任一电极条纹垂直时, 满足 SPPs 激发条件, 在对应电极表面产生强局域电场; 而当平行于电极条纹时强效应消失. 该设计实现了不同偏振方向下电流方向与幅值的差异性, 通过两组源漏电流 (IDS, 1 与 IDS, 2) 的测量可解算线偏振角, 且可在零偏压下完成全向偏振探测. Li 等[73] 则研究了利用金光栅超表面与 $MoTe_2$ 实现近红外 (900—1200 nm) 偏振探测器, 通过等离激元激发与肖特基势垒电调谐实现动态响应, 如图 6(e) 所示. TM 偏振下, SPPs 沿光栅传播至 $MoTe_2$ 接触区, 局域场增强使能量传输效率高达 56%; TE 偏振下几乎无吸收增强. 电控调节可进一步改变势垒高度, 实现偏振灵敏度调控. 实验中, 带光栅器件在 TM 模式下偏振度为 0.9, 而无光栅时降为 0, 如图 6(f) 所示, 表明光栅是偏振增强的核心单元.

在大面积、低成本制备方面, Fan 等[61] 研究了基于晶圆级金光栅与单层石墨烯异质结构的光探测器, 如图 6(g) 所示. 双束全息光刻制备的光栅周期约 900 nm, 高度 220 nm, 其在 1327 nm 共振波长下对 TM 偏振的吸收强度为 TE 的 5.8 倍, 见图 6(h). TM 模式下器件响应度达 2.95 mA/W, 而 TE 模式仅为 0.44 mA/W, 偏振消光比为 6.65. 如图 6(i)—(j) 所示, FDTD 模拟表明, 仅在 TM 偏振下光栅边缘形成强局域场, 进一步证实了光栅在偏振选择性增强中的关键作用.

综上, 周期性等离激元光栅通过对 TM/TE 模式的差异化耦合, 实现了 vdW 材料偏振探测器在灵敏度、光谱响应和功能集成方面的显著提升. 其可调性与可扩展性为片上偏振控制器件在高性能成像、光通信和量子信息等领域的应用提供了坚实基础.

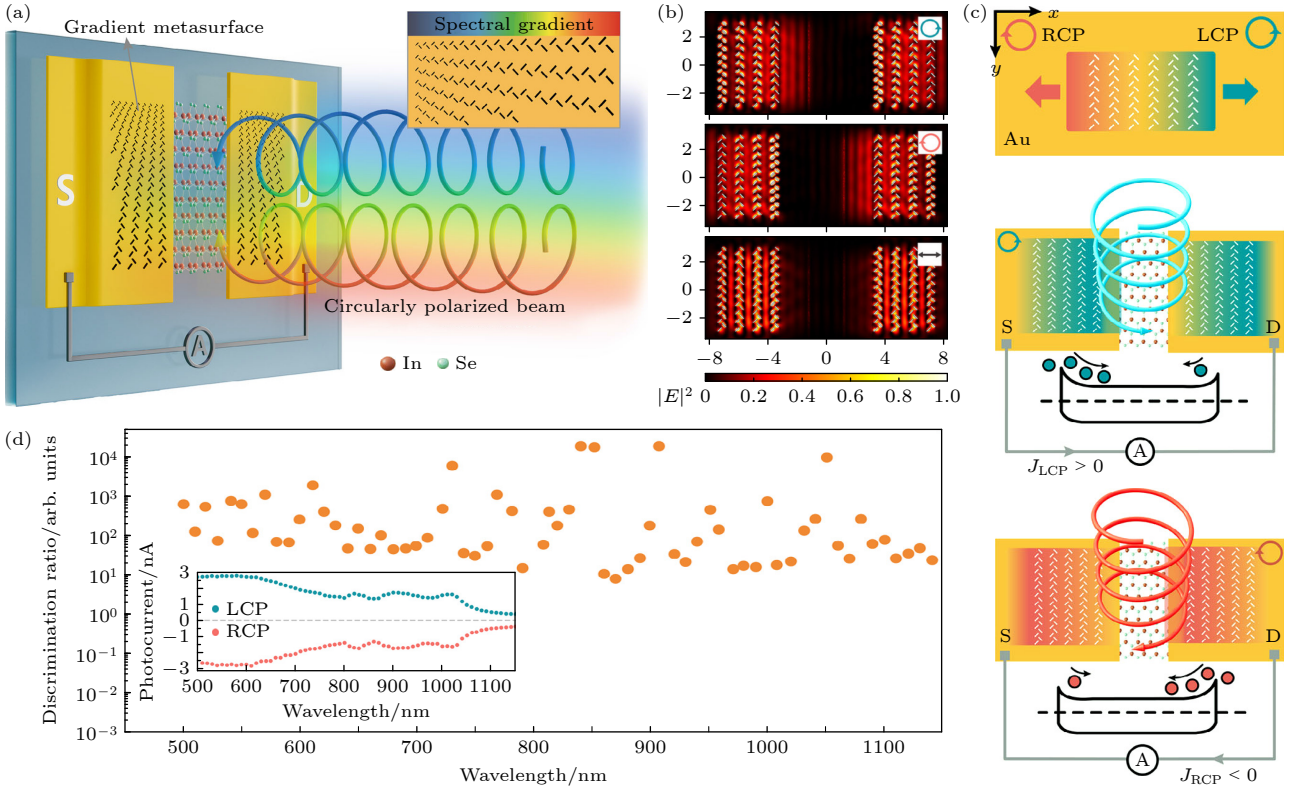
3.3 手性等离激元结构增强 vdW 材料圆偏振探测性能

在 vdW 材料偏振光探测器中, 手性等离激元结构通过引入几何手性或材料本征手性[74], 实现了对圆偏振光 (circular polarizer luminescence, CPL) 的高效响应与调控. CPL 探测在量子光学、生物医学成像及新一代光通信[75] 等领域具有重要应用价值. 然而, 传统紧凑型 CPL 探测器普遍存

在灵敏度低、工作带宽窄以及对非 CP 光干扰敏感等问题.

为突破性能瓶颈, He 等[76]研究了梯度手性超表面接触探测器. 将三重对称人工超表面与二维 In_2Se_3、集成, 如图 7(a) 所示. 该超表面由垂直交叉的纳米狭缝阵列组成, 狭缝尺寸与梯度分布经过优化, 可实现对左旋圆偏振光 (left circular polarization, LCP) 与右旋圆偏振光 (right circular polarization, RCP) 的差异化耦合. 入射 LCP/RCP 光激发单向传播的 SPPs, 并分别增强左/右电极处的局域电场, 如图 7(b) 所示; 在 In_2Se_3-金属电极的肖特基结中, 场分布不对称性导致光生载流子矢量分离, 产生方向相反的光电流, 实现 CPL 旋向区分, 如图 7(c) 所示. 该设计对线偏振光无响应, 确保了 CPL 探测纯度. 在 633 nm 波长下, 器件圆偏振鉴别率高, 约为 1.6×10^4, 如图 7(d) 所示, 且通过调节结构参数 P 与 M 可在 500—1100 nm 实现宽带、高对比的 CPL 响应, 如图 7(e) 所示. Wei 等[77]研究了利用金属纳米天线对的几何取向调控, 实现了石墨烯偏振探测器从单极到双极响应的可编程转换, 如图 7(f) 所示. 取向角为 θ_1, θ_2 的锥形纳米天线对集成在石墨烯晶体管上, 依靠界面热载流子效应, 在零偏压下产生局域光电流. 天线取向直接决定了器件对线性及圆偏振光的响应方向与强度, 如图 7(g), (h) 所示, 为可调谐 CPL 探测提供了潜在路径. Lee 等[12]研究了一种将胆甾相液晶网络手性层与 $MoTe_2/MoS_2$ 异质结相结合的 CPL 探测器, 用于偏振敏感的传感器内计算. CLCN 层凭借手性选择反射特性, 可在 300—1100 nm 波长范围区分 LCP 与 RCP, 其 R 型和 S 型结构的不对称因子分别达 1.89 和–1.88; 半垂直结构的 vdW 异质结则实现高效光生载流子分离, 使探测器光响应速度快至 4 μs, 线性动态范围最高 114.1 dB, 且在光伏模式下光电流线性度参数接近 1, 无复杂载流子俘获/复合过程. 无需重构电路, 该器件仅凭圆偏振态调控即可模糊/锐化/边缘检测多模态混合成像, 在单电路中实现 Sobel 算子的 0°—90° 连续切换.

除了对线偏振光的响应增强, 等离激元结构还可实现对 CPL 的选择性调控, 特别适用于 Valley 与量子光学等前沿领域. Yang 等[78]研究了 WSe_2 单层中的中性量子发射器与手性等离子体纳米腔的耦合行为, 如图 7(i) 所示. C_3 对称性的手性金纳米棒晶格通过手性等离激元共振显著增强局部光学手性 (8—14 倍), 调控 QEs 的发光偏振属性, 使输出偏振由纳米腔主导而非传统谷选择规则,



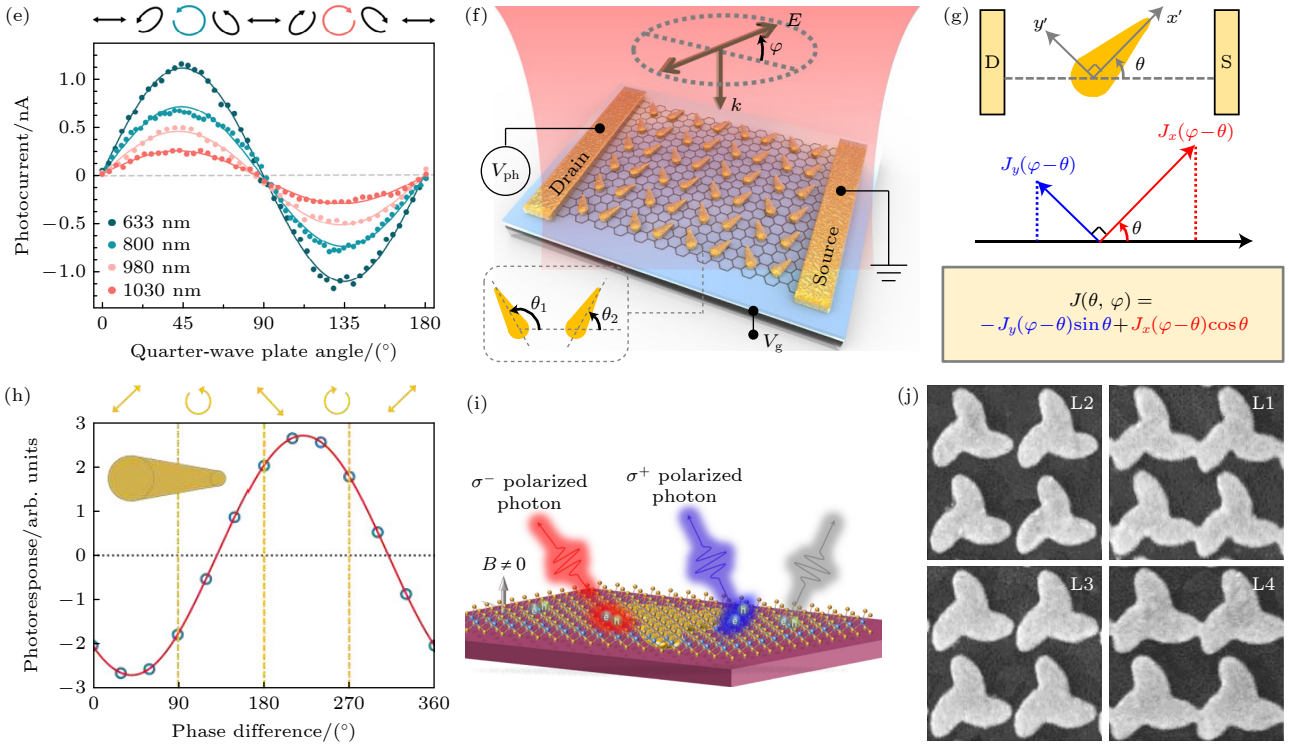


图 7 (a) 宽带 CPL 光电探测器的器件结构[76]; (b) 线偏振光和 CPL 照射下等离子体超表面接触的电场分布[76]; (c) LCP 和 RCP 照射下的光电流方向[76]; (d) 计算得到的波长依赖 CPL 探测率值, 插图为分别在 LCP 和 RCP 光照射下测得的波长扫描光电流[76]; (e) 不同波长的入射光下实验测量的 1/4 波片角度依赖零偏置光电流[76]; (f) 纳米天线介导半金属光电探测器示意图[77]; (g) 通过坐标变换计算取向角为 θ 的锥形纳米天线光响应的示意图[77]; (h) 圆偏振光 CPL 的模拟光响应[77]; (i) 在有限垂直磁场 B 下, 具有不同手性等离子体场的 WSe_2 中量子电子的腔依赖性偏振光子输出示意图[78]; (j) 等离子体晶格的扫描电子显微镜图像[78]

Fig. 7. (a) Device structure of a broadband CPL photodetector[76]; (b) electric field distribution of the plasma super surface under illumination with linearly polarized light and CPL[76]; (c) light current direction under LCP and RCP irradiation[76]; (d) calculated wavelength-dependent CPL detection rate values, the In_2Se_3 shows the wavelength-scanned photocurrent measured under LCP and RCP light illumination[76]; (e) experimental measurement of quarter waveplate angle-dependent zero bias photocurrent for different wavelengths of incident light[76]; (f) schematic diagram of a nanoscale antenna-mediated semimetal photodetector[77]; (g) schematic diagram for calculating the cone-shaped nanoscale antenna's light response at an orientation angle of θ[77]; (h) simulated light response of CPL[77]; (i) schematic diagram showing the cavity-dependent polarization photon output of quantum electrons in WSe_2 with different chiral plasma fields under a finite vertical magnetic field B[78]; (j) scanning electron microscope image of the plasma lattice[78].

如图 7(j) 所示, 实现了腔控的圆偏振单光子发射, 为片上手性量子光源与量子通信提供了新方案.

手性等离激元结构通过超构表面、纳米天线以及 NPoM 等多种设计途径, 在圆偏振探测中具有优异性能. 其通过手性近场调控与 vdW 异质结协同作用, 显著提升 CPL 探测器的灵敏度、对比度和带宽, 实现了偏振信息全解析的集成平台, 具有在量子信息、成像及可穿戴光电子器件中的广阔应用前景.

本节围绕三类等离激元结构与 vdW 材料的协同作用, 探讨了偏振光探测性能的提升机制与应用前景. 各向异性等离激元结构利用几何形貌的方向性, 与 vdW 材料 (如 BP, MoS_2, In_2Se_3) 本征的光学各向异性产生协同效应, 实现了对线偏振光的高灵敏度、快速响应与宽波段探测. 周期性等离激元光栅结构通过亚波长光栅的动量匹配机制, 显著增强了 TM 模式下的光-物质相互作用, 并在石墨烯、In_2Se_3、$MoTe_2$ 等 vdW 材料体系中实现了宽带 TM/TE 模式控制和大面积低成本集成. 手性等离激元结构依托几何或材料手性破缺, 与 In_2Se_3, WSe_2 等材料结合后可有效区分 LCP/RCP 旋向, 实现高对比度圆偏振探测, 甚至在量子发射器体系中实现了腔控圆偏振单光子发射. 表 1 总结了不同等离激元结构对范德瓦耳斯探测器偏振探测器件的增强机制、探测器性能指标以及偏振性能指标. 三类结构与 vdW 材料的结合不仅扩展了偏振探测

的维度 (从线偏振到圆偏振), 还通过局域电场增强、模式选择和手性调控等多种机制, 实现了高灵敏度、宽带、可集成的偏振探测器设计路径, 为光通信、偏振成像、安全传输及片上量子信息处理提供了技术基础.

4 应用前景与挑战

4.1 关键应用领域

随着现代光电子技术的快速发展, 高性能偏振敏感器件在光通信、偏振成像与生物传感以及片上光计算等关键领域的需求日益增长. 偏振作为光的基本属性, 承载丰富信息, 能够提供传统强度探测无法实现的多维数据. 然而, 传统偏振探测依赖复杂的光学组件, 限制了器件的小型化与集成度. vdW 材料凭借其独特的层状结构和优异的光电性能, 结合等离激元效应, 实现了对偏振光的高灵敏度响应和快速选择性探测, 具有广阔的应用前景和巨大的技术潜力.

4.1.1 偏振敏感光通信

在数据通信需求持续增长的背景下, 传统强度调制的光通信系统逐渐面临带宽受限和信号干扰等瓶颈问题[25]. 偏振敏感光通信技术是利用光的偏振态变化作为信息传输的媒介, 有效提升了通信系统的容量与抗干扰能力[79]. 尤其在长距离光纤通信中, 偏振模色散对信号质量构成严重威胁, 因而对偏振态的精确调控与实时监测变得尤为关键. 然而, 传统偏振探测方案通常依赖笨重的光学偏振组件, 难以满足现代通信对器件小型化、集成化的迫切需求. 等离激元-vdW 材料异质结构通过金属纳米结构的偏振选择性与 BP, ReS_2 等材料的光学各向异性协同作用, 在近红外波段实现了>20 dB 的消光比和微秒级响应速度, 为高速太赫兹相干通信提供了集成化硬件基础[80]. 同时, 该类结构具备解调轨道角动量等偏振编码新格式的能力, 有助于显著简化数字信号处理算法的复杂性, 推动偏振编码通信方案的实用化.

Wang 等[72] 研究了一种基于 In_2Se_3 与三重旋转对称光栅接触构型的全线性偏振光探测器, 利用偏振选择性 SPPs 诱导的不对称结界面, 在零偏压下实现对线偏振角的双极响应. 在可见光波段 (633 nm), 该器件可实现对线性偏振角与光强的同步探测, 光电流增强约 6 倍, 偏振比约为–1.1. 如图 8(a)—(d) 所示, 该器件通过空间光调制器 (spatial light modulators, SLM) 对图像偏振角进行灰度编码, 并可在解码过程中准确还原“love” “HNU”等目标图案, 展示了其在高速、图像级偏振通信中的应用潜力. 此外, Liu 等[81] 研究了将单层 $MoSe_2$ 直接集成于等离激元回路中, 实现了偏振角调控下的二次谐波 (second harmonic generation, SHG) 选择性路由. 如图 8(e), (f) 所示, 该器件在输入偏振调控下展现 14.86 dB 的消光比, 且 SHG 信号强度提升达 13.8 倍, 具备良好的相干性保持能力. 该混合电路结构在片上光频转换、光学逻辑与量子操作等方向具备直接应用潜力.

表 1 不同等离激元结构对范德瓦耳斯探测器偏振探测器件的增强机制、探测器性能指标、偏振性能指标对比

Table 1. Comparison of plasmonic structures for enhancing polarization-sensitive van der Waals photodetectors: mechanisms, detector metrics, and polarization metrics.

等离激元结构	二维材料	增强机制	响应度A/W	探测率D^*/Jones	响应时间	偏振比	响应光谱范围	文献
各向异性纳米结构	BP	LSPR	802.42	—	6.36 ps	118.4	615—740 nm 765—865 nm	[63]
	BP	LSPR	14.2	—	< 90 μs	8.7	1.55—4 μm	[65]
	MoS_2/In_2Se_3	SPPs	28.5	9.81×10^{12}	上升: 195 ns 下降: 222 ns	1.88	近红外波段	[68]
周期性光栅	ReS_2/WSe_2	Mie scattering	27.3	—	3.7 ms	12.6	405—532 nm	[59]
	石墨烯	SPPs	2.95	0.28×10^{7}	上升: 39 ms 下降: 32.1 ms	6.65	635—1550 nm	[61]
	In_2Se_3	SPPs	0.53	2.5×10^{10}	上升: 380 μs 下降: 300 μs	–1.1	633 nm至 近红外波段	[72]
手性结构	In_2Se_3	LSPR	0.19	—	上升: 320 μs 下降: 425 μs	1.6×10^{4}	500—1100 nm	[76]
	石墨烯	LSPR	15.6	—	< 667 ns	⩾ 1	中红外波段	[77]
	MoS_2	SPPs	$\sim1\times10^{-4}$	—	上升: 14 μs 下降: 11 μs	3	1200—1600 nm	[95]

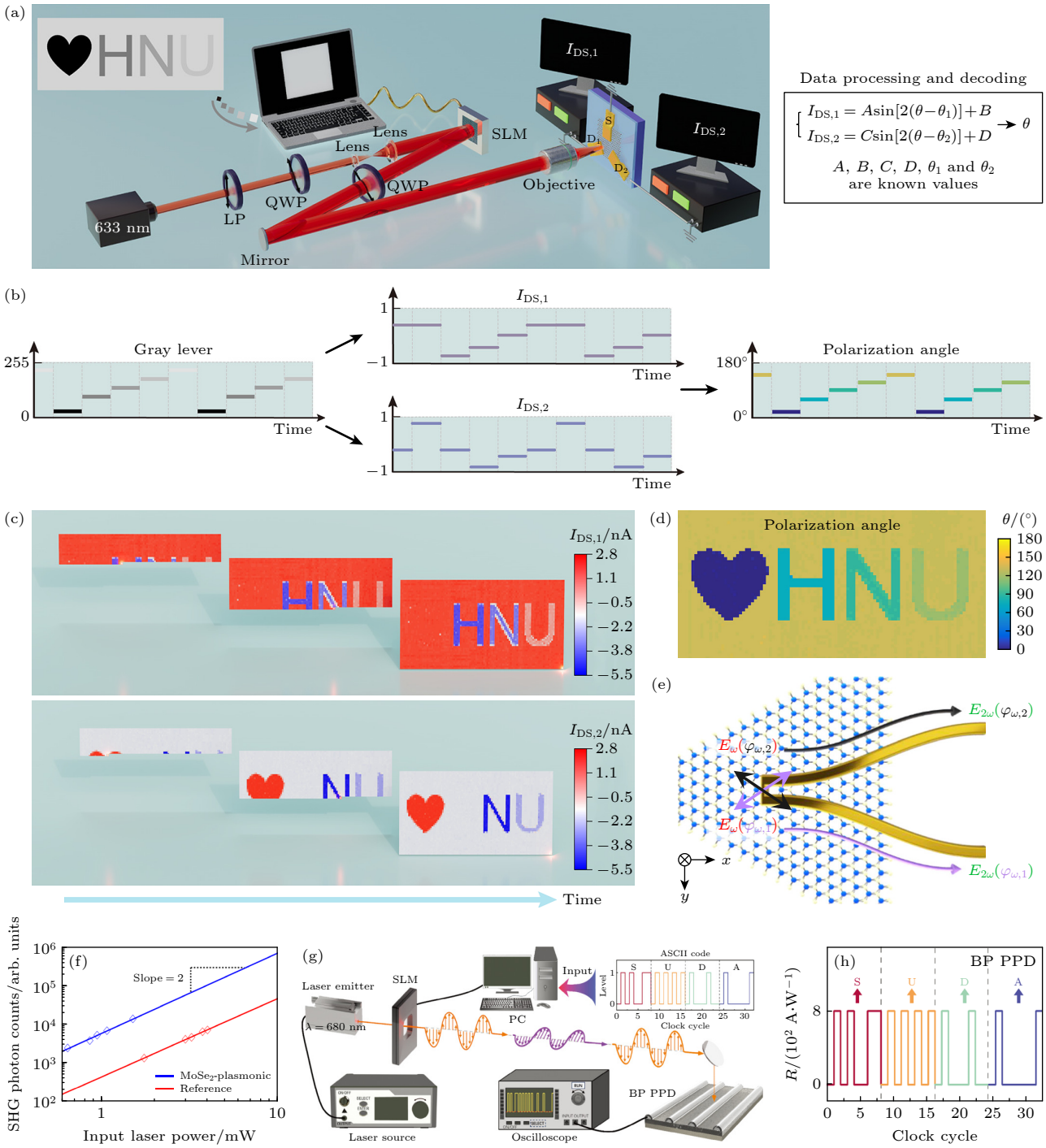


图 8 (a) 偏振信息编码与解码系统示意图[72]; (b) 输入灰度信号、检测到的光电流 (IDS, 1 和 IDS, 2) 与偏振角之间对应关系的时间依赖性解码过程[72]; (c) IDS, 1 和 IDS, 2 的实测光电流结果[72]; (d) 图案上重建的偏振角信息: 心形为 0°线性偏振; “H”字形为 75°线性偏振; “N”字形为 90°线性偏振; “U”字形为 120°线性偏振[72]; (e) $MoSe_2$ 等离子体杂化集成非线性路由器的功能示意图[81]; (f) 两种电路的二次谐波光子计数随输入激光功率变化的对数-对数曲线[81]; (g) 基于 BP 光电探测器的光加密通信原理示意图[63]; (h) BP 光电探测器对接收信号的响应特性[63]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of polarization information encoding and decoding system[72]; (b) time-dependent decoding process of the correspondence between input grayscale signal, detected photocurrent (IDS, 1 and IDS, 2), and polarization angle[72]; (c) measured photocurrent results of IDS, 1 and IDS, 2[72]; (d) reconstructed polarization angle information on the pattern: “Love” shape is 0° linear polarization; “H” shape is 75° linear polarization; “N” shape is 90° linear polarization; “U” shape is 120° linear polarization[72]; (e) functional schematic diagram of a $MoSe_2$ plasma hybrid integrated nonlinear router[81]; (f) log-log curve of second harmonic photon counting for two circuits with respect to input laser power[81]; (g) schematic diagram of the principle of light encryption communication based on BP photodetector[63]; (h) response characteristics of BP photodetector to received signal[63].

Hao 等[63] 研究了基于 BP 纳米线构型的偏振光探测器, 通过晶体各向异性与纳米结构引发的等离激元与泄漏模共振, 实现 PR ≈ 118.4, R ≈ 802.42 A/W、响应时间达 636 ps 的超高性能指标. 基于此, 该团队实现了无密钥光学加密通信系统, 开发出基于偏振识别能力的光学纠错编码方案, 如图 8(g), (h) 所示. 在该系统中, 发送端使用 SLM 调制输出偏振状态, 接收端探测器可直接解析偏振信息并输出电信号, 实现无需加密密钥的快速且安全的信息解码 (如“SUDA”字样的重构), 展示了偏振探测在高安全性通信系统中的应用前景.

综上, 基于等离激元增强的 vdW 材料器件在偏振敏感光通信系统中具有优异的性能与多样的功能, 成为推动下一代光通信技术发展的关键支撑技术.

4.1.2 片上光计算与信息处理

在传统片上光计算体系中, 偏振态作为一种独立的物理自由度, 可在不增加物理空间占用的前提下显著提升单位芯片面积的信息承载密度, 成为突破算力瓶颈的重要路径之一. vdW 材料 (如 BP[65], ReS_2[82]) 因其本征的面内各向异性, 具有对不同偏振方向的光吸收与载流子迁移率的差异性响应, 为偏振态信息编码提供了天然材料基础[83].

然而, 实现高效、集成的偏振信息处理仍面临光物质相互作用效率低的挑战. 引入金属纳米光栅、天线等等离激元结构, 可通过局域表面电场增强和偏振选择性共振机制, 放大材料对 TE/TM 偏振的响应差异[84]. 这种“材料本征各向异性-等离激元共振增强”的耦合机制, 使偏振态不仅能作为可控变量, 还可参与信息编码与逻辑操作. 例如, 不同偏振方向可映射为“0”与“1”两种逻辑状态, 用于实现偏振逻辑门, 从而理论上实现片上信息处理密度翻倍[85]. 片上光计算核心器件如全光与门、或门、非门等, 其性能高度依赖于材料的非线性光学响应能力[86].

Hou 等[87] 研究了一种具备片上逻辑处理与信息加密功能的超材料增强型近红外光电探测器. 该器件基于非对称等离激元结构与叉指电极设计, 在提升中红外吸收与响应度的同时, 实现了热电子自驱动功能. 相较传统结构, 该系统响应度提高一个数量级, 且能够基于光电输入输出执行逻辑运算 (AND, OR, XOR), 如图 9(a)—(c) 所示. 进一步地, 该探测器集成于中红外通信网络中, 通过 ASCII 码将信息转换为偏振光信号, 并利用等离激元增强探测器进行 XNOR 逻辑加密/解密操作, 如图 9(d), (e) 所示, 成功完成“HIAS”加密图像的传输与还原, 展示了该器件在高安全性、集成化通信系统中的巨大潜力.

此外, He 等[76] 研究了一种基于梯度超表面接触结构的零偏压 CPL 探测器. 该器件通过 In_2Se_3 薄片与 CPL 选择性超表面电极的集成, 在 500—1100 nm 波段实现了高达 1.6×10^4 的区分度, 并对非 CPL 信号表现出优异的免疫特性. 依托等离激元诱导的表面波单向传播效应, 该器件在无外加偏压下即可产生矢量化光电流. 进一步地, 该 CPL 探测器被应用于多值偏振光逻辑系统, 实现了圆偏振加密信息的解码, 如图 9(f), (g) 所示, 提供了低功耗、安全光逻辑平台的新路径. 基于 vdW 材料与等离激元结构协同设计的偏振调控器件, 为实现高密度、低功耗、安全可重构的片上光计算与信息处理系统提供了重要支撑, 推动了集成光子学在新一代信息处理与加密通信中的应用实现.

4.1.3 仿真视觉与图像识别

传统偏振成像技术成像系统体积较大、光谱响应范围受限、抗干扰能力弱, 难以满足高分辨率成像与实时识别的需求. 在生物医学中, 偏振光声成像受限于穿透深度和对比度, 不足以早期识别肿瘤微环境[88]; 在遥感领域, 雾霾天气下偏振信息提取精度明显下降[89]. 为应对上述挑战, 二维范德瓦耳斯材料 (如 TMDs, BP, In_2Se_3 等) 凭借原子级厚度、面内光学各向异性与可调控的电子带结构, 为实现高灵敏、高集成的偏振探测系统提供了全新路径. 然而, 由于二维材料吸收层极薄, 其本征光电响应仍有限, 需结合等离激元结构提升光-物质相互作用效率[56].

Che 等[90] 利用 $PdSe_2$/2H-$MoTe_2$ 异质结探测器, 实现对线偏振光与圆偏振光的探测, 1064 nm 下偏振比达 2, 同时具有优异的宽带自驱动光探测能力 (375—2200 nm), 在 532 nm 下响应度高达 7.3×10^3 A/W, 1310 nm 近红外仍可达 20 A/W, 响应时间分别为 45/71.5 μs. Liu 等[56] 进一步研究了一种基于全二维材料集成的片上偏振探测系统, 在红外波段具有高达 60 以上的各向异性比与 4.4×10^3 以上的开关比, 验证了该方案在高分辨

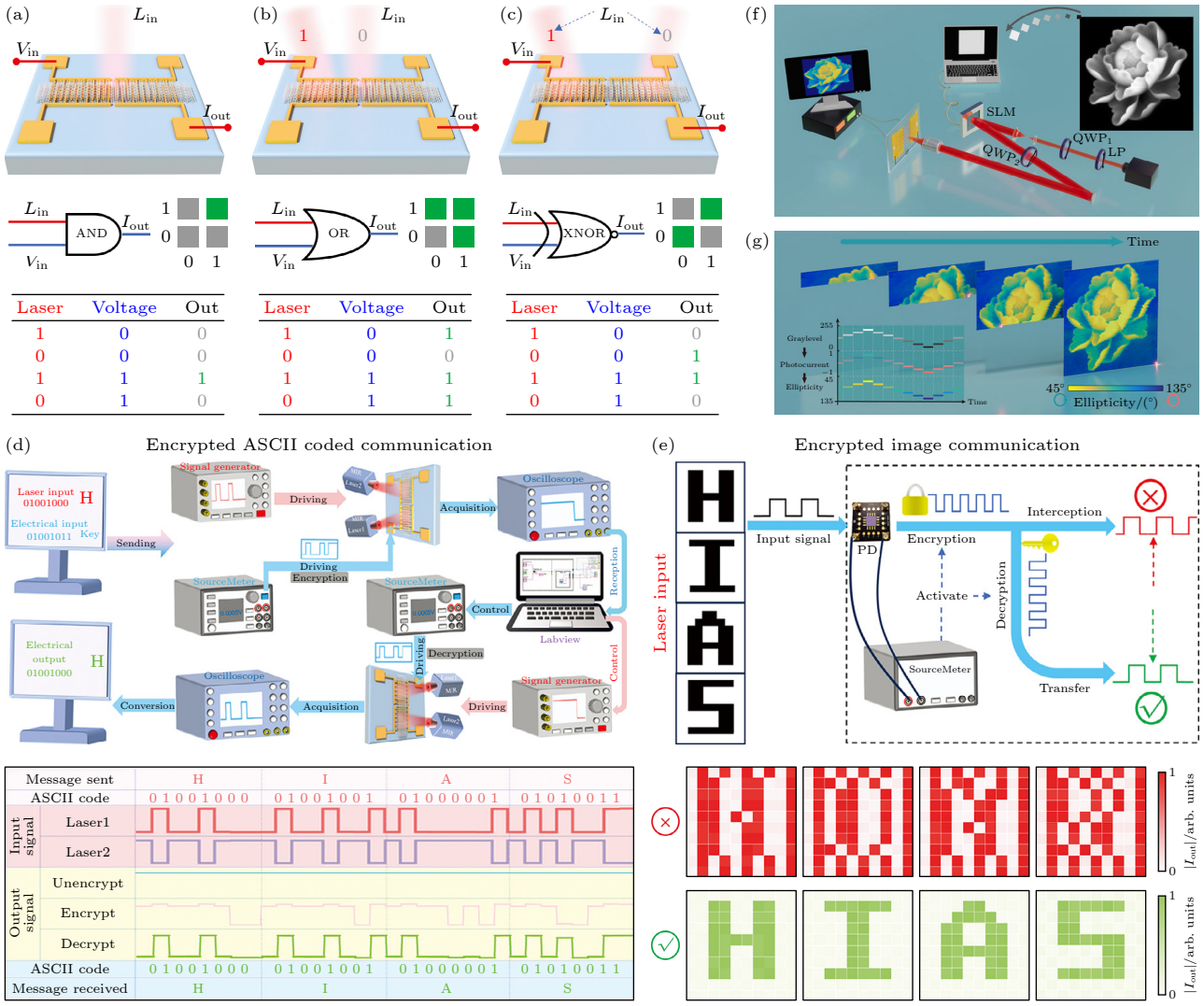


图 9 (a)—(c) 逻辑与、或及 XNOR 运算系统示意图, 包含混合光电信号输入, 以及逻辑与、或及 XNOR 运算的符号化示意图与真值表[87]; (d) 加密/解密光通信系统设计示意图[87]; (e) 加密图像传输演示[87]; (f) 偏振信息编码与解码的实验装置[76]; (g) 随时间变化的解码图像[76]

Fig. 9. (a)–(c) Schematic diagrams of logical AND, OR, and XNOR operation systems, including mixed photoelectric signal inputs, as well as symbolic schematic diagrams and truth tables for logical AND, OR, and XNOR operations[87]; (d) schematic diagram of an encrypted/decrypted optical communication system design[87]; (e) demonstration of encrypted image transmission[87]; (f) experimental device for encoding and decoding polarization information[76]; (g) decoded images over time[76].

偏振图像识别中的有效应用.

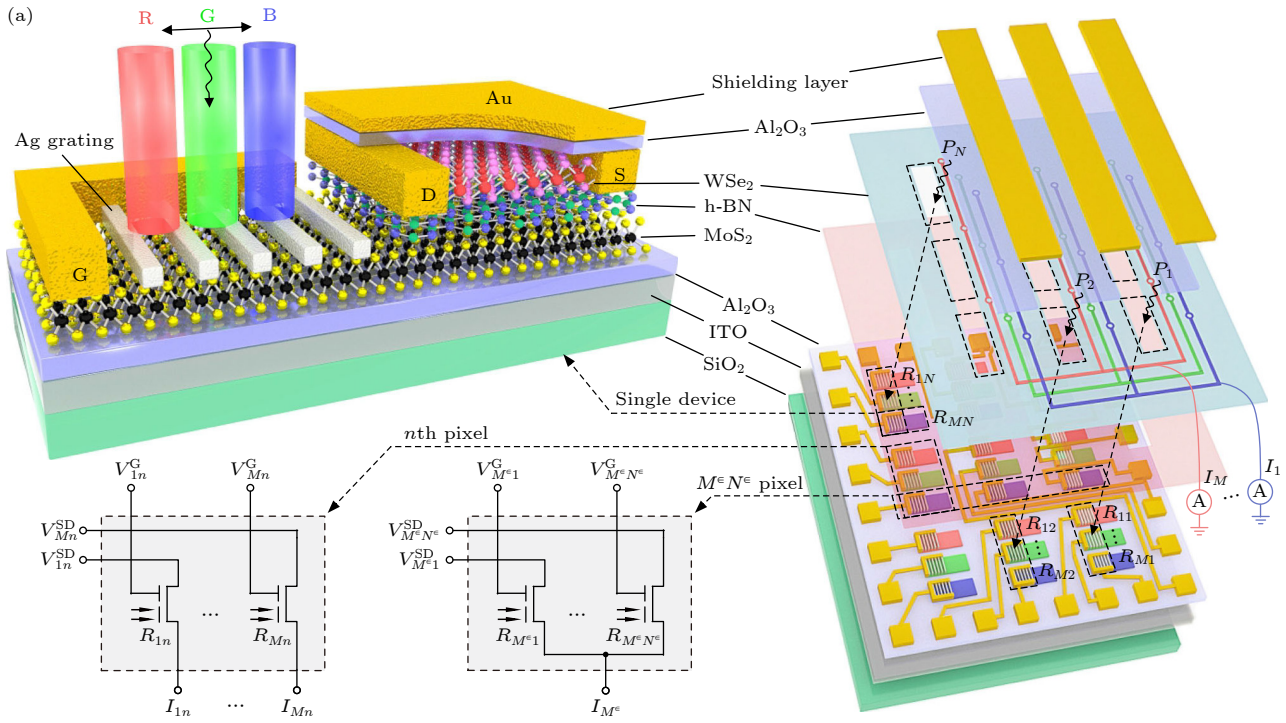
二维材料与等离激元结构的协同工作提升了仿生神经形态视觉处理系统的灵敏度. Wu 等[91] 报道了一种基于石墨烯的方向可调 SPP 波导光探测器. 该器件通过金属狭缝结构激发和调控 SPPs 传播方向, 近场增强效应有效提升了二维材料对弱光的吸收和响应速度, 在光电流中展现出高达 400% 以上的偏振对比度. 结合卷积神经网络 (convolutional neural network, CNN), 此类具方向选择性的偏振分辨输出可作为类“卷积核”信号输入, 用于目标识别和图像处理, 展示出在片上集成视觉感知与智能识别中的应用潜力. Zhang 等[92] 受人类视觉感知模块启发, 研究了 MoS_2-银纳米光栅阵列的光电晶体管神经网络架构, 如图 10(a) 所示, 系统可实现零延迟图像感知、预处理与识别, 在仿人眼视网膜与视觉皮层功能机制下具有大动态范围 (180 dB)、高速响应 (500 ns) 及极低能耗 (每脉冲 2.4×10^{-17} J). 该系统支持对含噪图像进行对比度增强、降噪等预处理, 如图 10(b) 所示, 通过调节每个像素栅压可逐步恢复图像特征, 如图 10(c) 所示, 最终输出的编码电流与图像字母高度一致, 证明其在仿真视觉系统中的实用性.

Bai 等[93]提出了一种基于单层 $MoSe_2$-H 型等离激元超构表面的多偏振敏感光探测器. 该结构利用几何手性与各向异性, 实现了对圆偏振光 (810 nm 下 CD = 0.35) 和线偏振光 (633 nm 下 LP = 0.4) 的同步探测, 性能优于传统手性或各向异性材料器件. 其偏振分辨光电流可直接作为具方向选择性的"光学卷积核", 在传感端完成特征预处理, 再结合 CNN 实现图像识别与场景理解. 该工作展示了二维材料与等离激元结构在多偏振探测及智能视觉应用中的集成潜力. Jiang 等[94]开发了一种等离激元超表面-石墨烯光电探测器, 如图 10(d) 所示, 利用该结构的双极性偏振极化功能, 通过图 10(e) 所示的极性与幅度各异的矢量光电流编码, 实现了偏振与波长等多维信息的解耦. 该器件能够同时探测并区分宽带光 (1—8 μm) 的各种偏振态和波长, 波长预测精度达 0.5 μm. 该研究进一步拓展了协同多端口超表面结构并结合机器学习技术, 实现了在极宽带范围内的精确自旋-波长分辨. 在此基础之上, Deng 等[95]提出了一种基于光电偏振的片上全斯托克斯偏振计, 如图 10(f), (g) 所示, 通过调控超表面的几何排列构成优化的光电转换矩阵, 将入射光的斯托克斯参数设置为不同幅度和极性的光电流, 实现了对任意光强下全偏振态误差<1% 的重建. 该设计利用超表面结构对光场偏振态高灵敏度的响应, 在无需传统分立光学元件的情况下完成偏振信息的提取与解码, 为仿生视觉传感器中模拟生物偏振视觉机制 (如昆虫复眼偏振导航) 的应用提供了有效路径.

二维范德瓦耳斯材料与等离激元增强机制的结合, 促使仿真视觉与图像识别技术向着高集成、高性能与类脑智能的方向发展, 将在自动驾驶、安防监控、脑机接口与医疗成像等关键应用场景中发挥核心作用.

4.2 挑战与展望

等离激元增强二维材料偏振探测器件实现了性能突破与应用拓展, 但其在器件性能、系统集成等方面仍面临挑战. 首先, 传统贵金属 (如 Au, Ag) 等离激元材料在可见-近红外波段具有强烈局域场增强效应, 但其自由载流子导致的欧姆损耗对器件的光电转换效率具有一定影响[96]. 研发低损耗二维等离激元材料 (如石墨烯、MXene[97]、氮化硼等) 以及设计拓扑等离激元结构[98], 可实现可调谐、高品质因子的偏振调控结构, 为低损耗偏振探测器的实现夯实基础. 其次, 需要对高性能偏振感知, 能带调控与光响应机制进行进一步研究. 研究各向异性二维材料 (如 ReS_2, $GeSe_2$) 与各类等离激元共振结构的耦合机制, 实现方向选择性吸收与偏振电导响应的增强[99]. 此外, 探索拓扑等离激元结构与范德瓦耳斯异质结构的协同调控机制, 使其



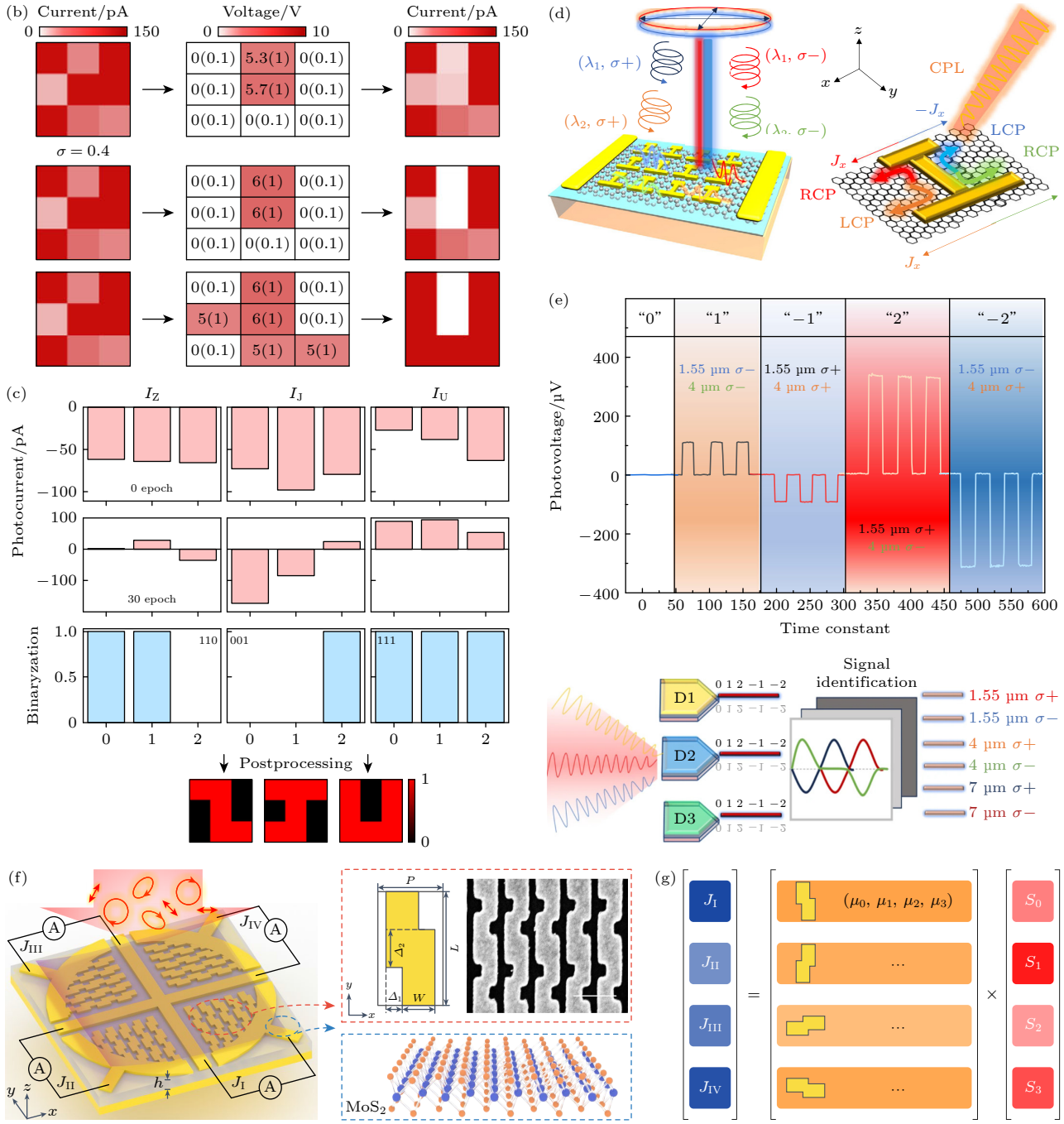


图 10 (a) MoS_2-Ag 纳米光栅阵列的光电晶体管神经网络架构示意图[92]; (b) 图像的预处理过程[92]; (c) 入射波长 1064 nm 时零偏压下偏振光响应率的极化图谱[92]; (d) 石墨烯上的双臂超表面结构实现圆偏振光、左旋圆偏振光和右旋圆偏振光探测矢量分离[94]; (e) 双光入射模式下对应的编码光电压输出信号及三波长圆偏振信号提取的示意图[94]; (f) 芯片级全斯托克斯偏振仪结构示意图, 插图展示 Z 形超表面的扫描电子显微镜图[95]; (g) 优化光电转换矩阵表示法[95]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of the MoS_2-Ag nanograting array structure[92]; (b) image preprocessing process[92]; (c) comparison of image recognition rates before and after preprocessing[92]; (d) the dual-arm metasurface structure on graphene can localize light of different wavelengths and handedness on either side of the dual arms, generating vectorial photocurrents[94]; (e) corresponding encoded photovoltage output signal in dual light incidence mode[94]; (f) schematic of the on-chip full-Stokes polarimeter[95]; (g) matrix representation of the OCM[95].

在偏振保持与高保真度信息传输的应用展现独特优势[100].

在器件性能与功能方面, 目前大多数偏振探测器仍集中于单波长、单偏振态识别, 限制其在多模感知场景中的应用. 通过实现多波长等离激元共振结构、异质层间带隙梯度调控机制, 可拓展器件的

光谱响应范围. 同时, 引入外加栅压、电场或光控机制 (如铁电调控或光致形变材料) 实现偏振角度与响应谱宽的动态调节, 完成对自适应偏振探测系统进一步探索[101]. 同时, 针对电控偏振调控存在功耗与延迟问题, 基于光控效应 (如光致色变[102]、光热调制[103]、光诱导载流子迁移[104] 等) 实现纯光偏振调控, 为实现无电驱、可穿戴、生物兼容偏振探测系统提供可能.

在系统的智能集成方面, 传统偏振器件主要承担感知功能, 但不具备信号识别与误差较准能力. 随着人工智能算法 (如 CNN 等) 与光电硬件的融合, 偏振探测系统可实现“感知-识别-反馈”闭环. 如阵列光电晶体管与神经网络耦合系统, 可实现图像去噪、偏振编码识别等前端智能化处理任务[105], 显著提升识别精度与处理速度. 未来大规模应用要求偏振探测器能与硅光、LNOI、III-V 等主流平台实现异质集成. 目前二维材料与 CMOS 兼容平台间的集成仍面临热稳定性差、界面污染、工艺适配性差等问题[106]. 需发展低温转移工艺、界面钝化层, 以及可重构光子结构等技术[107], 提升集成密度与互联能力, 推进高性能偏振探测器在边缘计算、感知网络与无人系统中的应用.

5 总 结

等离激元增强 vdW 材料的偏振探测器, 为新一代高性能偏振探测器的实现提供了重要的技术方案. 具有局域场增强与偏振选择性的等离激元结构与 vdW 材料优异的光电响应、可控的带隙与异质集成优势结合, 有效提升了器件对不同偏振态的分辨能力. 然而, 器件的实际应用仍面临材料特性、加工成本、响应带宽、系统智能化等多方面挑战. 未来研究应着重发展低损耗新型等离激元材料、提升与 CMOS 平台的兼容性, 并探索全光调控与机器学习辅助的智能偏振探测体系. 基于二维材料与等离激元增强机制的偏振探测技术有望在通信、成像、量子信息等领域发挥核心作用, 推动偏振探测从基础感知迈向智能认知的新阶段.

参考文献

[1] Sun Y L, Zhang X G, Cui T J, Jiang W X 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2421870

[2] Su C, Li M Y, Yan H, Zhang Y, Li H, Fan W H, Bai W J, Liu X J, Wang Q G, Yin S G 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 5213

[3] Wang F K, Fang S, Zhang Y, Wang Q J 2025 *Nat. Commun.* **16** 6791

[4] Wei Z M, Xia J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 163201 [魏钟鸣, 夏建白 2019 物理学报 **68** 163201]

[5] Li X, Liu K, Wu D, Lin P, Shi Z, Li X, Zeng L, Chai Y, Lau S P, Tsang Y H *Adv. Mater.* **24** 15717

[6] Wu J H, Wei M L, Mu J L, Ma H, Zhong C Y, Ye Y T, Sun C L, Tang B, Wang L C, Li J Y, Xu X M, Liu B L, Li L, Lin H T 2021 *ACS Nano* **15** 15982

[7] Wu J H, Ye Y T, Jian J L, Yao X P, Li J Y, Tang B, Ma H, Wei M L, Li W, Lin H T, Li L 2023 *Nano Lett.* **23** 6440

[8] Chang H, Hur W, Kang H, Jun B H 2025 *Light-Sci. Appl.* **14** 79

[9] Jian J L, Liu R Z, Ye Y T, Wu J H, Deng Q Y, Wei M L, Tang Y H, Tang R J, Sun B S, Ma H, Shi Y L, Zhong C Y, Sun C L, Lin H T, Li M, Li L 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2400281

[10] Im H, Bantz K C, Lee S H, Johnson T W, Haynes C L, Oh S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 2678

[11] Wei H, Xu H X 2014 *Mater. Today* **17** 372

[12] Lee J J, Han S J, Choi C, Seo C, Hwang S, Kim J, Hong J P, Jang J, Kyhm J, Kim J W, Yu B S, Lim J A, Wang G, Kang J, Kim Y, Ahn S K, Ahn J, Hwang D K 2025 *Nat. Commun.* **16** 4624

[13] Kwon S, Lee S Y, Choi S H, Kang J W, Lee T, Song J, Lee S W, Cho C H, Kim K K, Yee K J, Kim D W 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 44088

[14] Alamri M, Liu B, Sadeghi S M, Ewing D, Wilson A, Doolin J L, Berrie C L, Wu J 2020 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 7858

[15] Jian J L, Wu J, Zhong C, Ma H, Sun B, Ye Y, Luo Y, Wei M, Lei K, Liu R, Chen Z, Li G, Dai H, Tang R, Sun C, Li J, Li W, Li M, Lin H, Li L 2023 *ACS Photonics* **10** 3494

[16] Bai Q H, Huang X, Guo Y, Du S, Sun C, Hu L Y, Zheng R X, Yang Y, Jin A Z, Li J J, Gu C Z 2023 *Nano Res.* **16** 10272

[17] Zhong C Y, Liao K, Dai T X, Wei M L, Ma H, Wu J H, Zhang Z B, Ye Y T, Luo Y T, Chen Z Q, Jian J L, Sun C L, Tang B, Zhang P, Liu R N, Li J Y, Yang J Y, Li L, Liu K H, Hu X Y, Lin H T 2023 *Nat. Commun.* **14** 6939

[18] Drude P 1900 *Ann. Phys.* **306** 566

[19] Huang J A, Luo L B 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701282

[20] Tong J C, Suo F, Ma J H, Tobing L Y M, Qian L, Zhang D H 2019 *Opto-Electron. Adv.* **2** 180026

[21] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A 2005 *Phys. Rep.* **408** 131

[22] Grundmann M (Grundmann M ed) 2021 *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Cham: Springer International Publishing) pp339–350

[23] Maier S A (Maier S A ed) 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York, NY: Springer US) pp65–88

[24] He W D, Su D, Wang S J, Zhou H L, Chen W, Zhang X Y, Zhao N, Zhang T 2021 *Infrared and Laser Eng.* **50** 120 (in Chinese) [何伟迪, 苏丹, 王善江, 周桓立, 陈雯, 张晓阳, 赵宁, 张彤 2021 红外与激光工程 **50** 120]

[25] Wang J, Jiao H X, Chen Y, Wu S Q, Wang X D, Zhang S K, Chu H J, Wang JL 2024 *Acta Photonica Sin.* **53** 3 (in Chinese) [王菁, 焦韩雪, 陈艳, 伍帅琴, 王旭东, 张书魁, 褚君浩, 王建禄 2024 光子学报 **53** 3]

[26] Seied Ali Safiabadi T, Zhou W 2019 *Nanophotonics* **8** 1199

[27] Kasani S, Curtin K, Wu N 2019 *Nanophotonics* **8** 2065
[28] Hutter E, Fendler J H 2004 *Adv. Mater.* **16** 1685
[29] Zhang X N, Nie C B, Jiang X L, Zhu L, Wei X Z 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402794
[30] Su J T, Hou X Q, Dai N, Li Y 2024 *Front. Phys.* **19** 63501
[31] Amendola V, Pilot R, Frasconi M, Marago O M, Iati M A 2017 *J. Phys. Condes. Matter* **29** 203002
[32] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, Li W, Moran C H, Zhang Q, Qin D, Xia Y 2011 *Chem. Rev.* **111** 3669
[33] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **330** 377
[34] Dorodnyy A, Smajic J, Leuthold J 2023 *Laser Photon. Rev.* **17** 1
[35] Ge L X, Han D Z, Zi J 2015 *Opt. Commun.* **354** 225
[36] Kinsey N, Ferrera M, Shalaev V M, Boltasseva A 2015 *J. Opt. Soc. Am. B* **32** 121
[37] Oulton R F, Sorger V J, Genov D A, Pile D F P, Zhang X 2008 *Nat. Photonics* **2** 496
[38] Dai D X, He S L 2009 *Opt. Express* **17** 16646
[39] Zhu B Q, Tsang H K 2016 *J. Lightwave Technol.* **34** 2467
[40] Dai D X, He S L 2010 *Opt. Express* **18** 17958
[41] Echtermeyer T J, Milana S, Sassi U, Eiden A, Wu M, Lidorikis E, Ferrari A C 2016 *Nano Lett.* **16** 8
[42] Ma P, Salamin Y, Baeuerle B, Josten A, Heni W, Emboras A, Leuthold J 2019 *ACS Photonics* **6** 154
[43] Ma Z Z, Kikunaga K, Wang H, Sun S, Amin R, Maiti R, Tahersima M H, Dalir H, Miscuglio M, Sorger V J 2020 *ACS Photonics* **7** 932
[44] Ding Y H, Cheng Z, Zhu X L, Yvind K, Dong J J, Galili M, Hu H, Mortensen N A, Xiao S H, Oxenløwe L K 2020 *Nanophotonics* **9** 317
[45] Craciun A-M, Stoia D, Azziz A, Astilean S, Focsan M, Lamy de la Chapelle M 2025 *RSC Adv.* **15** 20848
[46] Alsawafta M 2025 *Plasmonics* **1** 1
[47] Abb M, Wang Y, Papasimakis N, de Groot C H, Muskens O L 2014 *Nano Lett.* **14** 346
[48] Nelayah J, Kociak M, Stéphan O, García de Abajo F J, Tencé M, Henrard L, Taverna D, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M, Colliex C 2007 *Nat. Phys.* **3** 348
[49] Li Y, DiStefano J G, Murthy A A, Cain J D, Hanson E D, Li Q, Castro F C, Chen X, Dravid V P 2017 *ACS Nano* **11** 10321
[50] Alamri M, Gong M, Cook B, Goul R, Wu J Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33390
[51] Khurgin J, Bykov A Y, Zayats A V 2024 *eLight* **4** 15
[52] Wang W H, Besteiro L V, Yu P, Lin F, Govorov A O, Xu H X, Wang Z M 2021 *Nanophotonics* **10** 1911
[53] Lei D Y, Su D, Maier S A 2024 *Light-Sci. Appl.* **13** 243
[54] Xu X H, Dutta A, Khurgin J, Wei A, Shalaev V M, Boltasseva A 2020 *Laser Photon. Rev.* **14** 1900376
[55] Yang W X, Liu Y W, Cullen D A, McBride J R, Lian T Q 2021 *Nano Lett.* **21** 4036
[56] Liu Z L, Liu M X, Qi L J, Zhang N, Wang B, Sun X J, Zhang R J, Li D B, Li S J 2025 *Light-Sci. Appl.* **14** 68
[57] Yuan F Y, Ye Z, Fan Z, Lin B, Hui L, Jun P L, Zhen H N 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 058501
[58] Chen S, Cao R, Chen X, Wu Q, Zeng Y H, Gao S, Guo Z N, Zhao J L, Zhang M, Zhang H 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1902179
[59] Yan J H, Yang X Z, Liu X Y, Du C, Qin F, Yang M M, Zheng Z Q, Li J B 2023 *Adv. Sci.* **10** 2207022
[60] Randerson S A, Zotev P G, Hu X, Knight A J, Wang Y, Nagarkar S, Hensman D, Wang Y, Tartakovskii A I 2024 *ACS Nano* **18** 16208
[61] Fan C R, Sun X J, Shi Z M, Lü B C, Chen Y, Li S J, Liu J M 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2202860
[62] Rizvi M H, Wang R, Schubert J, Crumpler W D, Rossner C, Oldenburg A L, Fery A, Tracy J B 2022 *Adv. Mater.* **34** 2203366
[63] Hao Y N, Hang T Y, Chen C H, Zhang C Z, Chen Y J, Yu C C, Wu S L, Yang J, Yang Z H, Li X F, Cao G Y 2024 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2416475
[64] Lu Z Y, Ji J M, Ye H M, Zhang H, Zhang S P, Xu H X 2024 *Nat. Commun.* **15** 8803
[65] Venuthurumilli P K, Ye P D, Xu X 2018 *ACS Nano* **12** 4861
[66] Li H Y, Zhao J Y, Wang Y Z, Liu H T, Chen Q Y, Bao Y L, Zhou M E, Li Y, Sang Y T, Yang F, Nie Z H 2025 *ACS Nano* **19** 7391
[67] Chen J B, Tang D X, Xie Y, Gu C J, Liu Z J, Lu P F, Shen X 2024 *Laser Technol.* **48** 867 (in Chinese) [程佳宝, 唐大秀, 谢颖, 顾辰杰, 刘自军, 芦鹏飞, 沈祥 2024 激光技术 **48** 867]
[68] Chu Y T, Chen P L, Huang S H, Yadav S N S, Syong W R, Mao C H, Lu Y J, Liu C H, Wu P C, Yen T J 2025 *ACS Nano* **19** 18545
[69] Wen T, Zhang W D, Liu S, Hu A Q, Zhao J Y, Ye Y, Chen Y, Qiu C W, Gong Q H, Lu G W 2020 *Sci. Adv.* **6** eaao0019
[70] Ray S K, Chandel S, Singh A K, Kumar A, Mandal A, Misra S, Mitra P, Ghosh N 2017 *ACS Nano* **11** 1641
[71] Zhao B, Zhang Z M 2015 *ACS Photonics* **2** 1611
[72] Wang C H, He C L, Liu L, Tang Z L, Wang Y F, Wang H L, Liu W Q, Wang X, Wang X X, Pan A L 2025 *Nano Lett.* **25** 5794
[73] Li R Z, Zhang X L, Zhong F, Yu Y F, Yan P D, Lei D Y, Lu J P, Ni Z H 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402668
[74] Huang T Y, Tu X C, Shen C Q, Zheng B J, Wang J Z, Wang H, Khaliji K, Park S H, Liu Z Y, Yang T, Zhang Z D, Shao L, Li X S, Low T, Shi Y, Wang X M 2022 *Nature* **605** 63
[75] Zhu Y, Zou K L, Qi D X, He J, Peng R W, Wang M 2025 *Nano Lett.* **25** 8680Y
[76] He C L, Tang Z L, Wang C H, Wang Y F, Hua Q Z, Liu L, Wang X, Schmidt O G, Maier S A, Ren H R, Wang X X, Pan A L 2025 *Adv. Mater.* **37** 2418405
[77] Wei J X, Xu C, Dong B W, Qiu C W, Lee C K 2021 *Nat. Photonics* **15** 614
[78] Yang L L, Yuan Y, Fu B W, Yang J N, Dai D J, Shi S S, Yan S, Zhu R, Han X, Li H C, Zuo Z C, Wang C, Huang Y, Jin K J, Gong Q H, Xu X L 2023 *Nat. Commun.* **14** 4265
[79] Gan W, Liu Y C, Liu X, Xiao R C, Ni K P, Jiang M, Han H, Zhou X Y, Li S J, Wu C Q, Li Y, Li H 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 24943
[80] Guo J X, Lin L, Li S D, Chen J B, Wang S C, Wu W J, Cai J, Liu Y, Ye J H, Huang W 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 587
[81] Wu P Y, Lee W Q, Liu C H, Huang C B 2024 *Nat. Commun.* **15** 1855
[82] Guo T, Li S S, Zhou Y N, Lu W D, Yan Y, Wu Y A 2024 *Nat. Commun.* **15** 6731
[83] Chen Y Z, Zheng X Y, Zhang X Y, Pan W K, Wang Z, Li S H, Dong S H, Liu F F, He Q, Zhou L, Sun S L 2023 *Nano Lett.* **23** 3326
[84] Liu Y X, Wang J J, Zhu B B, Wang X H, Zhang S, Liu W F, Shi L, Tao Z S 2025 *Nano Lett.* **25** 2864
[85] Wang S M, Cheng Q Q, Gong Y X, Xu P, Sun C, Li L, Li T, Zhu S N 2016 *Nat. Commun.* **7** 11490
[86] Pelgrin V, Yoon H H, Cassan E, Sun Z 2023 *Light Adv. Manuf.* **4** 311
[87] Hou S C, Han L, Zhang S, Zhang L B, Zhang K X, Xiao K

N, Yang Y, Zhang Y D, Wen Y F, Mo W Q, Tan Y R, Yao Y F, He J L, Tang W W, Guo X G, Zhu Y M, Chen X S 2025 *Adv. Sci.* **12** 2415518

[88] Brown E, Brunker J, Bohndiek S E 2019 *Dis. Model. Mech.* **12** 039636

[89] Jia Q L, Zhang Z D 2024 *Int. J. Remote Sens.* **45** 5224

[90] Che M Q, Wang B, Zhao X Y, Li Y H, Chang C L, Liu M X, Du Y, Qi L J, Zhang N, Zou Y T, Li S J 2024 *ACS Nano* **18** 30884

[91] Wu C H, Ku C J, Yu M W, Yang J H, Wu P Y, Huang C B, Lu T C, Huang J S, Ishii S, Chen K P 2023 *Adv. Sci.* **10** 1

[92] Zhang T, Guo X, Wang P, Fan X Y, Wang Z C, Tong Y, Wang D C, Tong L M, Li L J 2024 *Nat. Commun.* **15** 2471

[93] Bai Q H, Huang X, Du S, Guo Y, Li C S, Li W, Li J J, Gu C Z 2024 *Nanoscale* **16** 8907

[94] Jiang H, Chen Y Z, Guo W Y, Zhang Y, Zhou R G, Gu M L, Zhong F, Ni Z H, Lu J P, Qiu C W, Gao W B 2024 *Nat. Commun.* **15** 8347

[95] Deng J, Shi M D, Liu X S, Zhou J, Qin X Y, Wang R W, Zhen Y R, Dai X, Chen Y Z, Wei J X, Ni Z H, Gao W B, Qiu C W, Chen X S 2024 *Nat. Electron.* **7** 1004

[96] Maier S A (Maier S A ed) 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York, NY: Springer US) pp21–37

[97] Gogotsi Y, Anasori B 2019 *ACS Nano* **13** 8491

[98] Song Q H, Odeh M, Zúñiga-Pérez J, Kanté B, Genevet P 2021 *Science* **373** 1133

[99] Yang Y S, Liu S C, Wang X, Li Z B, Zhang Y, Zhang G M, Xue D J, Hu J S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900411

[100] Lu L, Joannopoulos J D, Soljačić M 2014 *Nat. Photonics* **8** 821

[101] Gan W, Ming L, Zhang C T, Peng G H, Cao Z Y, Chen Z, Li Y, Wu C Q, Liu X, Song L 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 34086

[102] Li H Y, Xiang Z Y, Wang T L, Naik M H, Kim W, Nie J H, Li S Y, Ge Z H, He Z H, Ou Y B, Banerjee R, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Zettl A, Louie S G, Zaletel M P, Crommie M F, Wang F 2024 *Nature* **631** 765

[103] Wan H, Yu S T, Lei Y, Zhao Q, Tao G Y, Luan S Y, Gui C Q, Zhou S J 2021 *Appl. Opt.* **60** 2783

[104] Yu D J, Cao F, Liao J F, Wang B Z, Su C L, Xing G C 2022 *Nat. Commun.* **13** 6229

[105] Wang Z J, Wan T, Ma S, Chai Y 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 919

[106] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699

[107] Yan Y J, Yan T, Wang F, Zhu Y H, Li S H, Cai Y C, Zhang F Y, Wang Y R, Liu X L, Xu K, He J, Zhan X Y, Lin J, Wang Z X 2025 *Nano Lett.* **25** 6125

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Research progress of polarization performance of plasmon-enhanced van der Waals photodetectors*

JIAN Jialing [1)2)] QIAN Keyu [1)] WANG Zijian [1)] SU Yuchen [1)]
WENG Zhengjin [1)] XIAO Shaoqing [1)2)] NAN Haiyan [1)2)†]

1) (*School of Integrated Circuits, Jiangnan University, Wuxi* 214122, *China*)

2) (*Engineering Research Center of IoT Technology Applications, Ministry of Education, School of Integrated Circuits, Jiangnan University* , *Wuxi* 214122, *China*)

(Received 28 August 2025; revised manuscript received 24 September 2025)

Abstract

Polarization detection is a fundamental way to obtain the vectorial nature of light, supporting advanced technologies in the fields of optical communication, intelligent sensing, and biosensing. Two-dimensional van der Waals materials have become a promising platform for high-performance polarization-sensitive photodetectors due to their inherent anisotropy and tunable electronic properties. Nevertheless, their intrinsically weak light absorption and limited photoresponse efficiency remain major bottlenecks. Plasmonic nanostructures, which can achieve strong localized field confinement and manipulation on a nanoscale, provide an effective strategy to overcome these limitations and substantially improve device performance. In this review, we systematically summarize the coupling mechanisms between plasmonic architectures and vdW materials, highlighting near-field enhancement, plasmon-induced hot-carrier generation, and mode-selective polarization coupling as key physical processes for enhancing photocarrier generation and polarization extinction. Representative devices including metallic gratings, hybrid nanoantennas, and chiral metasurfaces are compared in terms of responsivity, detection speed, operating bandwidth, and polarization extinction ratio, revealing consistent improvements of one to two orders of magnitude over bare vdW devices. We further survey emerging applications in the fields of high-speed polarization-encoded optical communication, on-chip optical computing and information processing, and bioinspired vision and image recognition systems, where plasmonic-vdW hybrid detectors demonstrate unique advantages in miniaturization and energy efficiency. Finally, we discuss current challenges such as large-scale fabrication of uniform plasmonic arrays, spectral bandwidth broadening, and seamless integration with complementary photonic circuits, and outline future opportunities for next-generation polarization-resolved optoelectronic platforms.

Keywords: polarization detection, plasmonics, van der Waals materials, surface plasmon polariton, localized surface plasmon resonance

PACS: 85.60.Gz, 42.79.Pw, 95.55.Aq, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.74.20251165

CSTR: 32037.14.aps.74.20251165

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62574101), the National Natural Science Foundation of China's Youth Science Fund (Grant Nos. 52203356, 62364003), the Natural Sciences Research Fundation of Jiangsu Province University, China (Grant No. 2011CB00000), the National Key Laboratory of Integrated Circuit Materials Open Project in 2024 (Grant No. SKLJC-K2024-03), and the Central University Basic Research Plan (Youth Fund Project) of Jiangnan University in 2025, China (Grant No. JUSRP202501033).

† Corresponding author. E-mail: jnanhaiyan@jiangnan.edu.cn

专题: 二维材料与未来信息器件

二维材料宽谱光电探测器研究进展*

崔月赢[1)] 宋俊明[1)] 赵伟玮[1)2)†] 杨昉[2)‡] 刘宏微[2)††]
倪振华[1)] 吕俊鹏[1)3)]

1) (东南大学物理学院, 南京 211189)
2) (南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210023)
3) (东南大学南通海洋高等研究院, 南通 226010)

(2025 年 6 月 20 日收到; 2025 年 9 月 10 日收到修改稿)

随着高速成像、航空航天及光通信等领域的快速发展, 对覆盖宽光谱范围且具备高性能的光电探测器需求日益迫切. 二维材料因其独特的结构维度、可调的电子结构以及优异的载流子输运特性等, 被视为宽谱光电探测的理想候选材料. 然而, 实现兼具高响应度与高速响应的宽谱探测器仍面临诸多挑战. 本文首先介绍了二维材料的光电特性基础, 包括带隙调控机制与光谱响应范围、载流子输运及复合过程、光吸收特性等, 为理解其宽谱探测能力奠定理论基础. 随后, 系统地梳理了窄带隙二维材料、二维拓扑材料以及二维钙钛矿材料体系在宽谱探测中的研究进展. 接下来重点探讨了异质集成、缺陷调控、光场增强以及应变调控等四类提升二维材料光电探测性能的有效途径. 最后, 对二维材料宽谱光电探测器在高性能、低功耗、多功能化及规模化应用方面的挑战与发展前景进行了展望, 指出多种策略的协同集成有望推动新一代宽谱光电探测器的实用化进程.

关键词: 二维材料, 宽谱光电探测, 异质集成, 调控策略
PACS: 85.60.Gz, 68.55.Ln, 68.65.–k, 73.40.Lq **DOI:** 10.7498/aps.74.20251115
CSTR: 32037.14.aps.74.20251115

1 引 言

在信息感知与智能系统快速演进的背景下, 光电探测技术作为连接物理世界与信息处理系统的核心环节, 其性能水平直接影响诸如遥感成像、环境监测、生命科学、智能安防、空间通信及量子信息等关键领域的系统精度与应用效率[1–5]. 特别是在复杂场景下的目标识别、多模态数据融合以及全天候监测等应用需求不断增长的背景下, 具有“宽光谱响应能力”的新型光电探测器成为未来发展的重要方向. 然而, 实现高性能宽光谱探测往往需要集成多种功能材料, 这不仅增加了光电系统的复杂性和体积, 还带来了高昂的制造成本[6]. 因此, 真正意义上的宽光谱探测器设计远非简单扩展响应波段, 而是需要在响应度、响应速度、信噪比、功耗、器件尺寸及集成能力等多个性能维度实现协同优化. 传统材料和结构体系往往无法同时满足这些复杂要求, 因此迫切需要探索具备结构灵活性、光电性能可调性及高度集成潜力的新型材料平台, 以推动宽光谱探测器技术的突破性发展.

二维材料, 作为一类由原子层堆叠构成的低维

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFB3211701)、山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题 (批准号: KF25)、国家自然科学基金 (批准号: 62404105, 12274234, T2222011) 和东南大学先进海洋研究院科研基金重点项目 (批准号: KP20010003) 资助的课题.
† 通信作者. E-mail: jianpiao1986@163.com
‡ 通信作者. E-mail: phyyf@nnu.edu.cn
†† 通信作者. E-mail: phylhw@njnu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

材料体系, 凭借其独特的结构维度与量子限域效应, 展现出一系列优异的光电特性, 包括可调带隙、高载流子迁移率、强光吸收系数和优良的柔性可塑性[7–10]. 特别是在光谱响应方面, 二维材料能够涵盖从紫外、可见、近红外直至中远红外乃至太赫兹波段, 展现出构建宽光谱探测器的巨大潜力[7,11–13]. 近年来, 包括石墨烯、黑磷、过渡金属硫族化合物(TMDCs)、拓扑绝缘体、二维钙钛矿等在内的多种二维材料体系被广泛研究, 其在高响应度、低噪声、高速度以及灵活器件集成方面的优越性能已初步验证.

此外, 二维材料的高度可设计性使其在构建异质结结构、缺陷调控、应力工程以及与其他维度材料协同集成方面展现出广阔的空间[6,12], 这为多功能、智能化、可穿戴和自驱动光电探测器的研发提供了新的思路与支撑平台. 通过材料工程与器件物理的交叉创新, 不仅有望突破单一材料性能的瓶颈, 也为实现功能集成化、高稳定性与低能耗的新一代探测器奠定了基础.

然而, 尽管二维材料在宽光谱光电探测领域取得了显著的进展, 仍面临诸如光谱响应连续性不足、响应速度与灵敏度难以兼顾、器件稳定性与一致性控制困难等挑战[14,15]. 系统地梳理该领域的研究现状、关键机制与性能调控策略, 对于推动相关技术走向实用化具有重要意义. 因此, 本文旨在综述近年来二维材料在宽光谱光电探测器领域的研究进展, 重点分析其光电响应特性、器件设计策略及优化路径, 并探讨未来可能的研究方向与面临的核心挑战, 以期为该领域的深入发展提供理论支持与研究参考.

2 二维材料的光电特性基础

二维材料因其原子级厚度所带来的量子限域效应, 展现出一系列区别于传统体材料的独特光电特性, 为其在宽光谱光电探测中的应用奠定了坚实基础. 理解这些基础物理特性对于材料选择、器件结构设计及性能调控具有重要指导意义.

2.1 带隙调控机制与光谱响应范围

二维材料的带隙特性在其光谱响应范围中起着决定性作用, 是实现宽光谱探测能力的物理基础. 二维材料具有带隙可调性, 进而在不同波段内表现出优异的光响应能力. 如图 1 所示, 不同类型的二维材料在其单层与块体状态下呈现出各异的能带结构与带隙分布, 决定了其本征的光谱响应范围[11]. 进一步地, 通过调控层数、应变应力、杂质掺杂、构建异质结或应用外场等方法, 可在单一材料或其复合结构中实现从紫外、可见、近红外、中红外甚至太赫兹波段的连续或跨波段探测. 因此, 带隙工程成为拓展二维材料光谱响应范围的关键路径. 通过构建异质结结构 (如石墨烯/TMDCs、黑磷/TMDCs、二维钙钛矿/石墨烯等), 可实现多波段协同响应[16]; 应力调控可调节能带边缘, 实现波长响应的调控[17,18]; 掺杂或缺陷工程可引入中间能级, 提高对长波光子的吸收效率[19,20]; 而外场调控则能动态改变二维材料的能带结构与载流子行为, 实现响应窗口动态可调[21,22].

综上所述, 二维材料的带隙调控机制不仅决定了其本征光谱响应边界, 也为构建跨波段、连续宽谱响应的高性能光电探测器提供了丰富的物理和结构设计手段, 是当前宽光谱探测技术发展的核心支撑之一.

2.2 载流子输运特性与复合机制

高载流子迁移率是提升光生载流子收集效率与响应速度的关键因素. 在光电探测器中, 光生载流子的输运效率、寿命及其复合行为直接决定了器件的响应速度、信噪比、灵敏度及暗电流水平等关键性能指标. 二维材料由于其独特的晶体结构和极低维度, 展现出一系列与传统体材料显著不同的载流子输运特性.

石墨烯具有极高的载流子迁移率, 通常在 10^4—10^5 $cm^2/(V·s)$ 范围内[23], 适合构建高速光电器件, 其载流子在皮秒 (ps) 甚至飞秒 (fs) 尺度内可完成迁移[24], 极大提升了器件的瞬时响应能力. 相比之下, TMDCs 虽然迁移率 (一般在 10—100 $cm^2/(V·s)$[25,26]) 较低, 但在高纯度合成与界面优化条件下仍可获得良好的电荷输运性能[26,27], 并且具备较高的光生电流增益特性[26], 适合构建高灵敏探测器. 黑磷在厚度优化条件下的迁移率可达 10^2—10^3 $cm^2/(V·s)$[28,29], 结合其带隙可调与各向异性导电特性[30], 在中红外高性能探测器中具有极大应用前景. 部分研究还表明, 通过低温或栅控等手段, 可进一步提升黑磷迁移率[31,32], 有助于降低暗电流并增强噪声抑制能力.

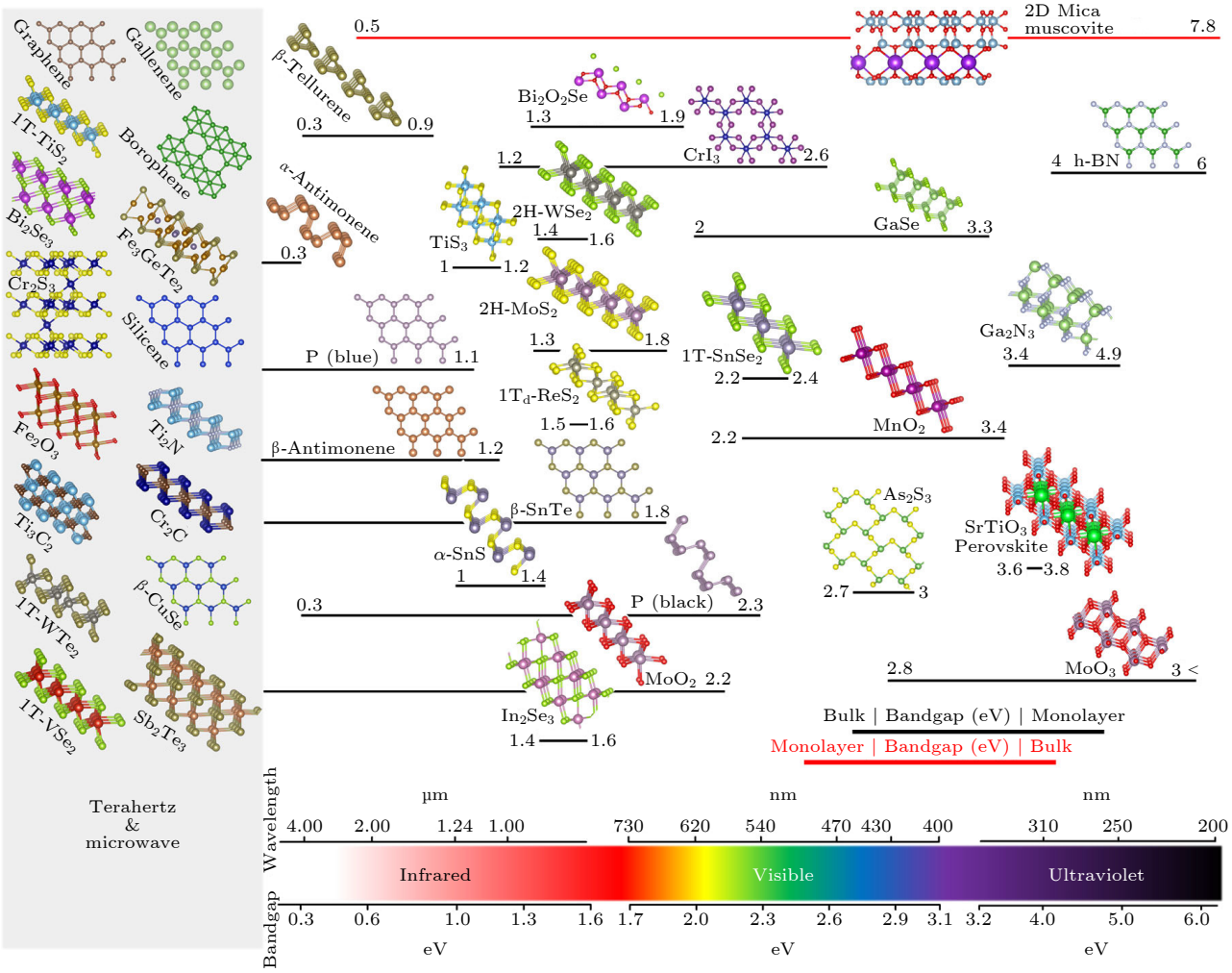


图 1 典型二维材料及其带隙范围[11]. 图中展示了多种二维材料及其晶体结构的侧视图, 并按带隙大小从左至右排列. 每种材料下方的线条表示其从块体到单层的带隙变化范围. 黑线表示单层带隙大于块体带隙, 红线则表示相反情况. 左侧灰框中为零带隙或近零带隙的金属或半金属材料. 下方带隙/波长坐标轴用于显示各材料对应的光谱响应能力

Fig. 1. Typical 2D materials and their bandgap ranges. Figure shows side views of a variety of 2D materials and their crystal structures, arranged from left to right by bandgap size. The lines below each material indicate the range of bandgap variation from bulk to monolayer. The black line indicates that the monolayer bandgap is larger than the bulk bandgap, and the red line indicates the opposite. The gray box on the left is a metal or semimetal material with zero or near-zero bandgap. The bandgap/wavelength coordinate axis below is used to show the spectral response capability of each material. Reproduced from Ref. [11], with the permission of Springer Nature.

在载流子复合行为方面, 二维材料因表面无悬挂键及界面平整性高, 天然具备较低的界面态密度, 理论上有利于降低非辐射复合率, 提高光生载流子寿命[33,34]. 然而, 其高表面积特性也导致其极易受到环境因素 (如氧、水分子) 的影响, 吸附层在表面形成杂质态或陷阱中心, 会加剧复合过程并引入额外暗电流路径[35,36]. 当前常采用界面钝化、缺陷修复、掺杂调控等优化策略来提升器件性能, 这些策略通过降低缺陷态密度与抑制非辐射复合, 延长载流子寿命并改善输运通道, 从而在不增大暗电流的前提下提升响应速度、灵敏度与环境稳定性[37–39].

2.3 光吸收特性

二维材料的原子层结构虽导致其几何厚度极薄, 但因其强烈的光-物质相互作用, 仍展现出显著的光吸收能力. 单层 TMDCs 如 MoS_2, WS_2 等在共振波长处具高激子结合能 (>0.5 eV), 导致其在光谱共振处表现出极高的吸收系数[40]. 黑磷由于其各向异性带隙[30], 展现出偏振相关的方向性吸收特性, 可用于开发偏振选择性探测器[41]. 石墨烯虽因零带隙结构吸收较弱, 但其吸收波段覆盖极广, 适合作为吸收增强结构或透明电极材料[42,43].

2.4 可调性与易集成

二维材料的可调性不仅体现在电子能带与光吸收特性上, 还包括其力学柔性与异质整合能力. 不同于传统半导体依赖晶格匹配, 二维材料可通过范德瓦耳斯力进行异质整合, 无需外延生长即可构建高质量界面[2,16,44–47]. 基于此特点, 研究人员已实现多种功能复合结构, 如图 2 所示, 包括二维-二维 (如石墨烯/MoS_2/石墨烯[48])、二维-三维 (如MoS_2/硅[46,49])、二维-零维 (如石墨烯/量子点[50,51]) 等多维集成结构, 拓展了器件的功能维度与探测光谱范围.

此外, 二维材料在柔性电子器件上的应用展现出巨大潜力. 其优异的力学柔性、低温制备兼容性以及与塑料基底的适配性, 使其可广泛应用于可穿戴系统、智能皮肤、电子视网膜等新兴方向[16,52]. 与此同时, 与 CMOS 兼容制程的二维材料 (如石墨烯、Bi_2O_2Se 等) 也被认为是实现片上集成光电探测模块的关键材料.

综上, 二维材料在带隙结构、迁移率、光吸收机制与系统兼容性等方面展现出的多重优势, 使其成为构建新型宽光谱光电探测器的理想材料体系. 深入地理解其基础光电特性, 有助于针对不同应用需求进行材料选择与器件结构优化.

3 二维材料宽光谱探测的材料体系

实现宽光谱高性能光电探测器的关键在于材料体系对不同波段光子的有效吸收与电信号转换能力. 二维材料因其原子级厚度、可调控的能带结构以及丰富的物理响应机制, 逐渐成为实现宽光谱探测的重要候选平台. 在此基础上, 相关研究已从传统的石墨烯、TMDCs 和黑磷等主流二维材料, 进一步拓展至诸如拓扑绝缘体、拓扑半金属及二维钙钛矿等新兴体系. 本节将围绕典型二维材料的光谱响应特性与器件性能, 系统地梳理其在宽光谱探测中的应用基础.

3.1 窄带隙二维材料

一般而言, 半导体材料的光吸收截止波长主要由其带隙宽度决定, 二者之间成反比. 这是因为能量低于带隙的光子 (即“带隙以下”光子) 无法直接激发价带电子跃迁至导带, 从而无法产生光电流. 因此, 带隙较窄的二维材料天然具备延伸光谱响应至近红外甚至中红外区域的潜力, 被广泛认为是构建宽光谱光电探测器的有力候选. 常见的窄带隙二维材料包括黑磷、二维碲基材料、贵金属硫族化物以及某些过渡金属单质化合物等. 这些材料通常具

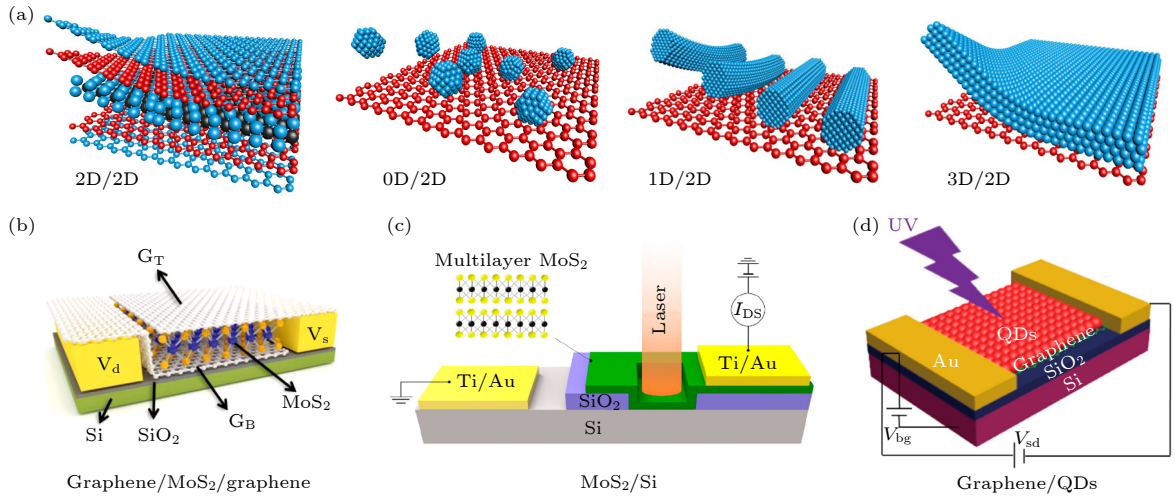


图 2 基于二维材料的复合结构示意图以及实例 (a) 二维材料与其他材料复合示意图[44]; (b) 全二维材料复合结构[48]; (c) 二维材料与体材料复合结构[49]; (d) 二维材料与量子点材料复合体系[50]

Fig. 2. Schematic diagrams of composite structures based on two-dimensional materials and examples: (a) Schematic diagram of two-dimensional materials composited with other materials (Reproduced from Ref. [44], with the permission of Springer Nature); (b) all two-dimensional material composite structure (Reproduced from Ref. [48], with the permission of John Wiley and Sons); (c) two-dimensional material and bulk material composite structure (Reproduced from Ref. [49], with the permission of American Chemical Society); (d) two-dimensional material and quantum dot material composite system (Reproduced from Ref. [50], with the permission of American Chemical Society).

有小于 1 eV 的带隙, 部分甚至可低至 0.3 eV, 可覆盖可见光、近红外、中红外等多个波段, 如下所述.

黑磷是一种天然存在的层状材料, 具有各向异性的晶体结构, 其带隙可通过层数、应变和外场等方式实现有效调控. 如图 3(a) 所示, 黑磷的光谱响应范围不仅可通过其本征层数结构实现调节, 还可通过多种外部手段进一步扩展, 包括杂质掺杂 (如砷、碳)、应变调控 (压应变或拉应变) 以及垂直电场调制等 [53]. 图 3(b) 显示了其带隙随层数变化的趋势 [54]: 从单层约 1.8 eV 降低至块体状态下的 0.3 eV, 从而涵盖可见光至中红外区 (0.68—4.00 μm). 上述多维带隙工程手段为构建响应范围广、性能可调的中远红外探测器提供了材料基础, 使黑磷成为宽谱光电器件中极具前景的候选材料. Xu 等 [55] 报道了一种基于少层黑磷的中红外光电探测器, 实现在 2.5—3.7 μm 波段内的有效光响应, 展现出良好的中红外探测能力. Suess 等 [56] 设计的器件通过利用黑磷在片内的导光特性, 实现了从近红外至中红外 (1.56—3.75 μm) 波段的宽谱探测. 此外, Chen 等 [57] 进一步揭示了垂直电场对黑磷光电响应行为的调控作用, 将厚度仅为 5 nm 的黑磷探测器的响应范围从 3.7 μm 动态拓展至超过 7.7 μm(图 3(d)), 实现在近中红外波段的宽域可调探测性能. Long 等 [58] 通过引入砷元素制备出黑砷磷 (b-AsP) 合金材料, 实现了带隙在 0.15—0.30 eV 范围内的连续可调, 从而将探测波长拓展至 8.5 μm (图 3(d) 和图 3(e)). 这些研究充分展示了黑磷在近红外至远红外宽谱探测中的可调性与应用潜力.

二维碲基材料及其衍生体系在宽光谱光电探测领域引起了广泛关注, 因其独特的能带结构和优异的电学性能, 展现出广阔的应用前景. Shen 等 [59] 构建了一种空气稳定型二维碲烯光电探测器, 实现在 520 nm—3.39 μm 波段内的超宽带高增益光电响应, 表现出良好的宽谱探测能力和 37 MHz 的高速响应特性. Amani 等 [60] 则通过溶液法合成出准二维碲纳米片, 构建了短波红外波段 (1.4—

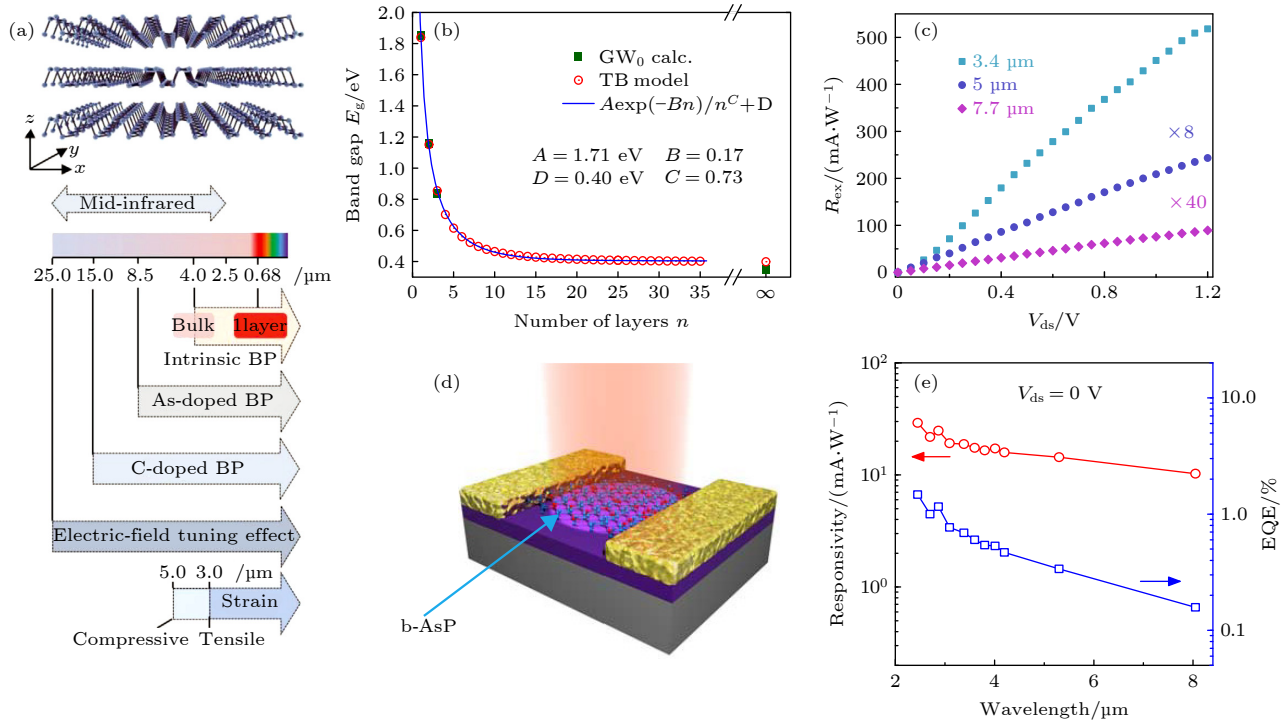


图 3 (a) 黑磷的晶体结构示意图和固有黑磷、砷 (As) 元素掺杂、碳 (C) 元素掺杂以及通过电场和应变调谐的中红外光响应 [53]; (b) 黑磷带隙的层数依赖性 [54]; (c) 黑磷光电探测器的光响应率 [57]; (d), (e) 砷掺杂黑磷光电探测器的示意图以及其光响应度和外量子效率 [58]

Fig. 3. (a) Schematic diagram of the crystal structure of BP and mid-infrared optical response of pristine BP, arsenic (As) element-doped, carbon (C) element-doped, and electric field and strain-tuned BP (Reproduced from Ref. [53], with the permission of John Wiley and Sons); (b) layer dependence of the bandgap of BP (Reproduced from Ref. [54], with the permission of American Physical Society); (c) photoresponsivity of BP photodetector (Reproduced from Ref. [57], with the permission of Springer Nature); (d), (e) schematic diagram of arsenic-doped BP photodetector and its photoresponsivity and EQE (Reproduced from Ref. [58], with the permission of the authors).

3.4 μm) 的光电探测器, 并借助光学腔增强手段显著提升了器件性能, 在 1.7 μm 波长下实现了 13 A/W 的响应度和 2×10^9 Jones 的比探测率. 此外, Niu 等[61] 报道了一种基于 $EuSbTe_3$ 的新型宽谱探测器, 在无需低温冷却的条件下实现了从紫外到太赫兹波段的直接光响应, 其在 532 nm 和 118.8 μm 波长下分别实现了约 150 pW·Hz$^{-1/2}$ 和 0.6 nW·Hz$^{-1/2}$ 的低噪声等效功率, 进一步拓展了二维层状碲化物在极端光谱范围探测中的应用边界. 这些研究成果充分地展示了碲基层状材料在构建高性能、超宽谱光电探测器方面的重要潜力, 为实现从可见光到太赫兹波段的一体化探测提供了材料基础与设计范式.

除常规 TMDCs 外, 近年来贵金属硫族化物 (如 $PtSe_2$, $PdSe_2$ 等) 及部分过渡金属单质化合物 (如 InSe, In_2Se_3, SnSe 和 SnSSe 等) 因其独特的能带结构与优异的光电性能, 成为宽谱光电探测领域的研究热点. Liang 等[62] 基于 $PdSe_2$ 构建的光电探测器实现了从可见光 (532 nm) 到中红外 (> 4 μm) 的宽带响应, 并表现出高响应度、偏振敏感性与栅控调节能力; 同时, 多层 $PdSe_2$ 还具备 1600 nm 至 8 μm 范围内的宽光吸收能力 (图 4(a)). Feng 等[63] 首次报道了基于化学气相沉积 (CVD) 法生长的 2D In_2Se_3 的高性能刚性与柔性光电探测器, 器件在 254—700 nm 范围内实现紫外至可见光的稳定响应 (图 4(b)), 且柔性器件在多次弯折下仍保持稳定光响应, 展现出其在柔性宽带光电器件中的应用潜力. 此外, Zhang 等[64] 采用外延磁控溅射方法制备大面积 SnS 薄膜, 构建了高性能宽谱光电探测器 (图 4(c)), 得益于光电导-辐射热 (bolometric) 耦合效应所形成的双机制工作模式, 探测器在 405—1920 nm 范围内实现宽谱响应, 响应度高达 95.5 A/W, 比探测率达 7.8×10^{11} Jones, 且具备优异的环境稳定性, 展现出 SnS 材料在高灵敏宽带探测中的应用潜力.

3.2 二维拓扑绝缘体与拓扑半金属

近年来, 拓扑半金属与拓扑绝缘体因其独特的电子拓扑结构和强自旋轨道耦合效应[65,66], 逐渐成为宽谱光电探测领域的重要候选材料. 图 5(a) 和图 5(b) 展示了其能带结构, 拓扑绝缘体拥有能带内部的拓扑保护表面态[65], 能够在维持体态绝缘特性的同时提供稳健的表面载流子通道, 适用于低噪声、中红外波段光响应; 而拓扑半金属则在其能带结构中存在无能隙的线性交叉点[65], 支持从可见光至太赫兹的超宽谱响应 (图 5(d)), 特别在热激发或光驱动条件下展现出独特的光电转换行为. 这些材料体系不仅扩展了传统半导体光探测器的响应边界, 也为构建新型低能耗、高带宽、多功能光电器件提供了新的物理平台与设计思路.

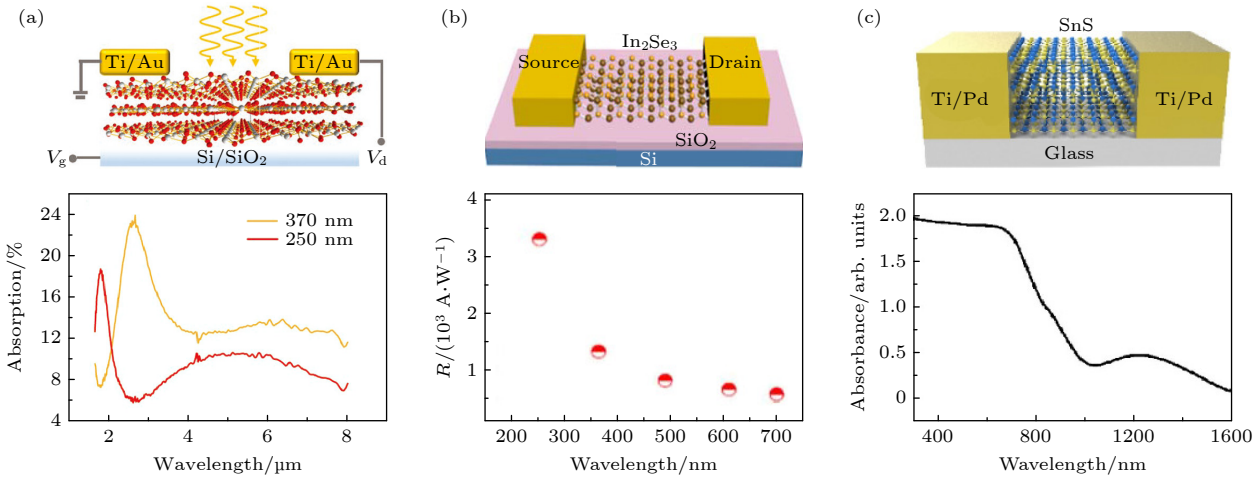


图 4 (a) $PdSe_2$ 光电探测器的结构示意图以及多层 $PdSe_2$ 的吸收光谱[62]; (b) In_2Se_3 光电探测器的结构示意图及其在不同波长下的响应度[63]; (c) SnS 光电探测器的结构示意图以及 SnS 薄膜的吸收光谱[64]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the $PdSe_2$ photodetector structure and absorption spectrum of multilayer $PdSe_2$ (Reproduced from Ref. [62], with the permission of John Wiley and Sons); (b) schematic diagram of the In_2Se_3 photodetector structure and its responsivity R at different wavelengths (Reproduced from Ref. [63], with the permission of IOP Publishing); (c) schematic diagram of the SnS photodetector structure and absorption spectrum of SnS film (Reproduced from Ref. [64], with the permission of IOP Publishing).

二维拓扑绝缘体具有可控能带结构与稳定的量子自旋霍尔态, 按发展阶段可分为三代, 其中第二代 (如 Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 等) 因其窄带隙与结构简单成为目前研究的主流方向[67]. 近年来, 基于这类材料构建的光电探测器已在紫外至中红外波段展现出良好的宽谱响应性能. 如图 5(c) 所示, 不同拓扑绝缘体材料的带隙分布覆盖多个光谱区间, 为宽带光电探测提供了丰富的材料选择. Sharma 等[69]研制的 Bi_2Te_3 纳米片和纳米线器件在紫外至近红外波段均表现出优良响应性能, 其中纳米片在 1550 nm 处响应度高达约 74 A/W. Jiang 等[70]则基于分子束外延生长的 SnTe 薄膜构建光电导型探测器, 实现在 405 nm—3.8 μm 波段内的稳定快速光响应, 并在 2003 nm 处获得 3.75 A/W 的高响应度, 进一步展现了第三代拓扑晶体绝缘体在中红外宽谱探测中的应用潜力.

根据费米能级附近的能带简并性质, 拓扑半金属可细分为狄拉克半金属 (石墨烯、$PtTe_2$ 和 $PdTe_2$ 等)、外尔半金属 (T_d-WTe_2, T_d-$MoTe_2$ 和 $NbIrTe_4$ 等) 和节点线半金属 ($CuSi_2$, AlB_4 等, 大多数属于三维体系)[71], 近年来因其在低能耗与高速宽谱探测中的独特优势而备受关注. 石墨烯作为典型的狄拉克半金属, 尽管具备从紫外至太赫兹的宽谱吸收潜力, 但由于其本征吸收率较低, 通常需借助异质结构设计以提升探测效率[72]. Dong 等[73]构建的 $PtTe_2$ 光电探测器阵列在 0.02—0.3 THz 范围内实现高效宽带响应, 具备约 4.7 μs 的快速响应速度、47 pW·Hz$^{-1/2}$ 的高灵敏度以及高分辨的太赫兹成像能力, 展示了其在大面积太赫兹探测领域的应用潜力. Yang 等[74]则利用分子束外延技术在柔性云母基底上生长出厘米级 type-II 外尔半金属 T_d-$MoTe_2$ 薄膜, 构建了无需天线的自驱动柔性探测器, 在 325 nm—2.52 THz 范围内实现室温宽谱响应, 进一步推动了可穿戴宽带光电器件的发展.

相关研究成果的主要器件参数可见表 1, 涵盖了不同二维拓扑材料及其异质结构在宽光谱探测中的代表性性能指标, 进一步印证了该类材料在构建高性能宽谱光电探测器方面的广阔潜力.

3.3 二维钙钛矿

二维钙钛矿材料具有典型的 ABX_3 构型晶体结构 (图 6(a)), 其中 A 通常为有机分子或碱金属

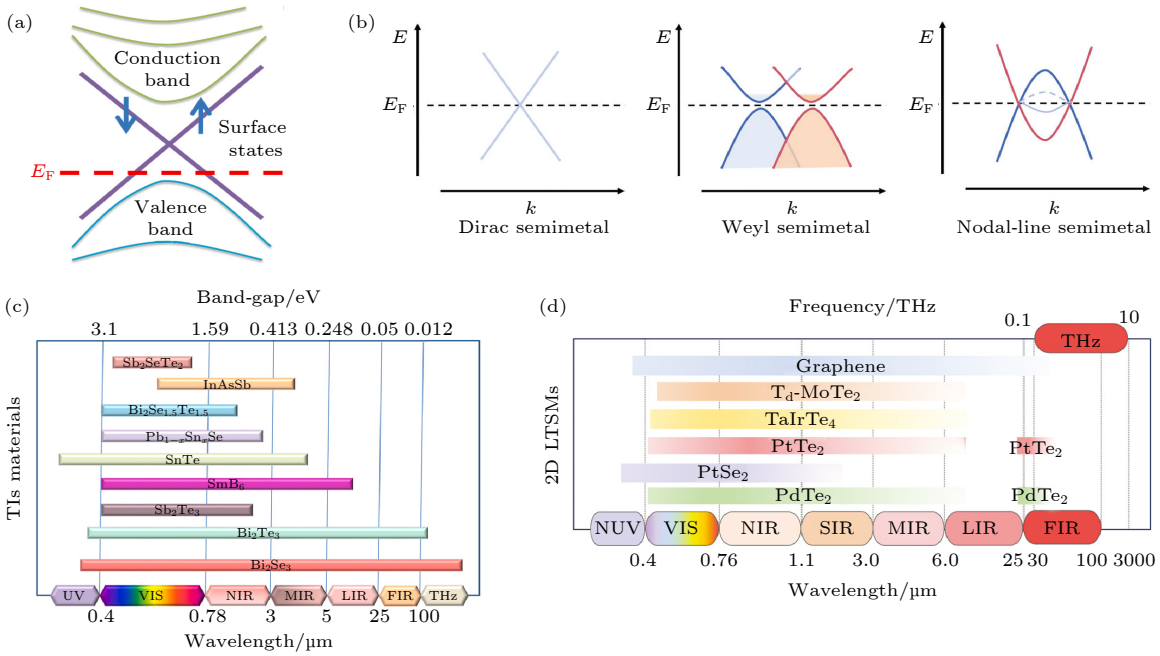


图 5 (a), (b) 拓扑绝缘体[67]和拓扑半金属 (狄拉克半金属、外尔半金属和节点线半金属)[68]的能带结构示意图; (c) 各种拓扑绝缘体的带隙值及其相应的检测范围[67]; (d) 部分二维层状拓扑半金属的检测范围[68]

Fig. 5. (a), (b) Schematic diagrams of energy band structures of topological insulator (Reproduced from Ref. [67], with the permission of Elsevier) and topological semimetals (Dirac semimetal, Weyl semimetal, and nodal line semimetal) (Reproduced from Ref. [68], with the permission of John Wiley and Sons); (c) bandgap values of various topological insulators (TI) and their corresponding detection ranges (Reproduced from Ref. [67], with the permission of Elsevier); (d) detection ranges of some 2D layered topological semimetals (LTSM) (Reproduced from Ref. [68], with the permission of John Wiley and Sons).

表 1 二维拓扑材料及其异质结构的光电性能

Table 1. Optoelectronic properties of two-dimensional topological materials and their heterostructures.

材料	探测波长	比探测率	响应度	参考文献
	λ/nm	D^*/Jones	R/(A·W^{-1})	
Bi_2Te_3	325—1500	3.8×10^{9}	74	[69]
SnTe	405—3800	—	3.75	[70]
$Pb_{1-x}Sn_xSe$	375—2000	1.14×10^{12}	0.21	[75]
SnTe/Si	254—1550	8.4×10^{12}	0.128	[76]
Bi_2Te_3/Si	370—118000	2.5×10^{11}	11	[77]
Graphene/Bi_2Te_3/GaAs	405—4500	3.1×10^{12}	0.67	[78]
$PtTe_2$	0.02—0.3 THz	—	1.98	[73]
T_d-$MoTe_2$	325 nm—2.52 THz	—	3.8×10^{-3}	[74]
$TaIrTe_4$	0.1—10 THz	—	18	[79]
$NbIrTe_4$/Graphene	0.02—0.3 THz	—	264.6 V/W	[80]
$TaIrTe_4$/WSe_2	405—808	3.09×10^{12}	9.1	[81]

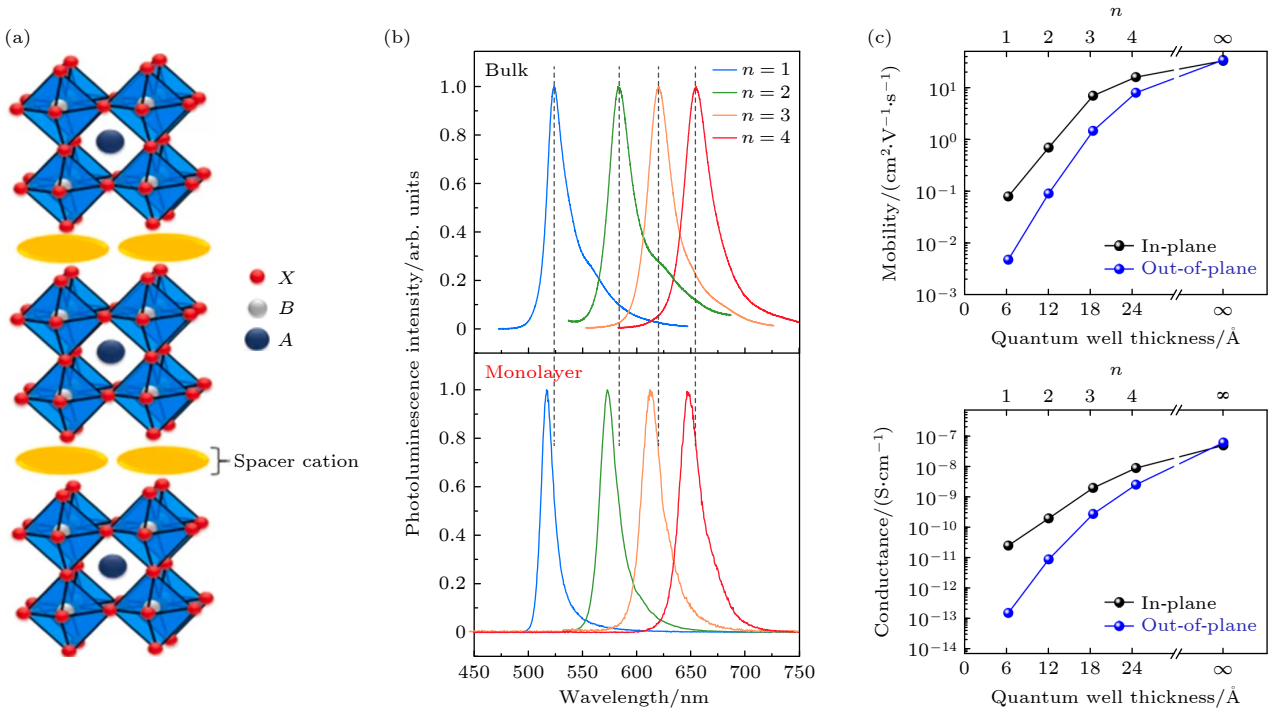


图 6 (a) 二维钙钛矿的结构示意图[82]; (b), (c) 在钙钛矿材料 $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 中, 通过改变 Pb 的含量 (n) 可以调控其带隙大小[83]; (c) 钙钛矿材料 $(C_4H_9NH_3)_n(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 的迁移率和电导随量子阱厚度的变化, 表明其潜在的高光电转换效率[84]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of the structure of two-dimensional perovskite (Reproduced from Ref. [82], with the permission of Elsevier); (b), (c) in perovskite material $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, the bandgap can be tuned by varying the Pb content (n) (Reproduced from Ref. [83], with the permission of Springer Nature); (c) mobility and conductance of perovskite material $(C_4H_9NH_3)_n(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ as a function of quantum well thickness, demonstrating its potential for high photoelectric conversion efficiency (Reproduced from Ref. [84], with the permission of American Chemical Society).

离子, B 为过渡金属离子, X 为卤素离子, 这种层状结构不仅决定了其能带特性, 也为带隙调控提供了可能性[82]. 在这一结构基础下, 二维钙钛矿材料展现出可调带隙 (图 6(b)) 和出色的电荷载流子性能 (图 6(c)) 等优异光电特性[83,84], 并在宽光谱光电探测中展现出广阔应用前景. 然而, 目前相关研究仍处于起步阶段, 亟需进一步探索其在不同波段和器件架构中的潜力.

Zha 等[85] 基于 DI-$(BA)_2PbI_4$/$CsPb(Br_x/I_{1-x})_3$ 异质结构构建光电探测器, 实现了 457—600 nm 的

稳定宽谱响应. Liu 等[86]将 N 型硅与准二维钙钛矿 $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$ 有机结合, 充分发挥钙钛矿在紫外-可见光区与硅在近红外区的高吸收优势, 获得了 350—808 nm 的宽带响应, 并在 450 nm 处获得 23.72 A/W 的高响应度和 2.1×10^{10} Jones 的高比探测率. Wei 等[87]构建的准二维钙钛矿/IGZO 异质结光电晶体管在 457—1064 nm 范围内实现宽带响应, 并兼具优异稳定性与柔性, 为高灵敏宽谱探测器提供了新思路. 此外, 通过将二维钙钛矿与石墨烯、TMDCs 等材料构建异质结构, 亦可进一步拓展其光谱响应并增强器件稳定性[88]. 总体来看, 二维钙钛矿在紫外至近红外的宽谱探测中已展现出优异的性能和多样的器件实现路径, 但其在中红外及更长波段的响应机制、稳定性提升策略以及与其他低维材料的协同效应, 仍有待深入地研究与优化.

4 器件结构与性能优化策略

在二维材料光电探测器的研究中, 合理的器件结构设计与性能优化策略对于实现宽光谱、高灵敏度、快速响应等综合性能至关重要. 通过材料异质集成、缺陷调控、光场增强和应变调控等方法, 可以在保证二维材料本征优势的同时, 进一步实现对光谱响应范围、灵敏度及功能维度的进一步提升. 因此, 结合材料本征性能与结构层级设计, 已成为提升宽谱探测器性能的核心策略. 本节将从几种典型的结构与性能优化策略展开介绍.

4.1 异质集成策略

得益于独特的范德瓦耳斯堆叠特性, 二维材料可与不同维度的材料灵活组装成异质结构. 通过界面能带工程实现能级匹配、借助载流子调控优化传输效率, 并利用结构设计增强光吸收, 这一策略已成为构建高性能、宽光谱光电探测器的重要途径. 不同维度的组合在能带匹配、载流子输运路径及光–物质相互作用方面各具特色, 为器件在响应波段、灵敏度、响应速度及柔性适配等方面提供了多样化的优化途径. 以下将分别介绍各类异质结构的典型研究成果与性能表现.

首先, 在全二维异质结构中, 不同类型的二维材料 (如石墨烯、TMDCs、黑磷等) 通过范德瓦耳斯力接触形成原子级平整界面, 既保留了各自的优异本征性能, 又可通过能带对接实现跨波段协同响应, 从而显著地拓展光谱探测范围并提升器件性能. Xue 等[89]报道了二维 $MoSe_2/WSe_2$ 范德瓦耳斯异质结的层间光响应特性, 这两种材料形成了 type-II 能带排列 (图 7(a)), 有利于光生载流子的分离与传输. 通过合理的栅控与偏压调节, 器件实现了覆盖 532—1550 nm 的高灵敏宽谱探测, 在 1550 nm 电信波段的光响应度可达 127 mA/W. Ahn 等[90]构建了在 405—1310 nm 波段具有宽谱响应的二维 $MoTe_2/ReS_2$ 范德瓦耳斯异质结光电二极管, 其清晰的 type-II 能带排列 (图 7(b)) 能够有效地促进界面载流子的分离与传输. 该器件在 638 nm 的红光照射下响应度达到 0.54 A/W, 同时具备高整流比 (10^4)、优异的线性度 ($\alpha = 0.94$) 以及超过 100 kHz 的快速光开关能力. 此外, 得益于 ReS_2 非对称晶体结构, 器件还具备线偏振光探测功能[90], 为二维范德瓦耳斯异质结构在多功能宽谱光电器件中的应用提供了新的思路. Tsai 等[91]设计了一种将石墨烯与交替条带超结构 WS_2-WSe_2 光敏层相结合的器件架构 (图 7(c)), 其中 n^+-WS_2 与 p^+-WSe_2 条带在石墨烯中形成交替的电子与空穴传输通道, 有效地解决了响应度与响应速度间的权衡问题. 该结构实现了覆盖 405—3000 nm 的宽谱探测, 在光照下获得高达 1.7×10^7 mA/W 的响应度和 3—4 μs 的响应时间[91], 展示了通过超结构光栅效应实现高响应与快速响应的独特光栅调制探测机制.

此外, 二维材料还可以与零维、一维和三维材料进行异质集成. Polumati 等[92]构建的 ReS_2/MoS_2 量子点 (QDs)(二维-零维) 异质结光电探测器 (图 8(a)) 利用两种材料的能带差异与功函数差异形成内建电场, 实现了从紫外 (360 nm) 到近红外 (780 nm) 的高效宽谱响应 (图 8(b)). 图 8(c) 为该异质结构的能带示意图, 其中 MoS_2 QDs 具备 3.3 eV 的宽带隙, 主要吸收紫外光; 单层 ReS_2 带隙约为 1.4 eV, 能有效吸收可见光并在近红外区仍保持一定响应. 在紫外光照射下, MoS_2 QDs 中产生的光生电子和空穴分别沿导带与价带迁移至 ReS_2; 在可见和近红外波段, 光生载流子直接在 ReS_2 中产生并被金属电极高效收集[92]. 两者的功函数差 (4.84 eV 与 4.16 eV) 不仅促进了载流子在界面的有效分离与传输, 还显著地提升了器件在各波段下的响应度 (紫外光 3.3×10^2 A/W、可见光

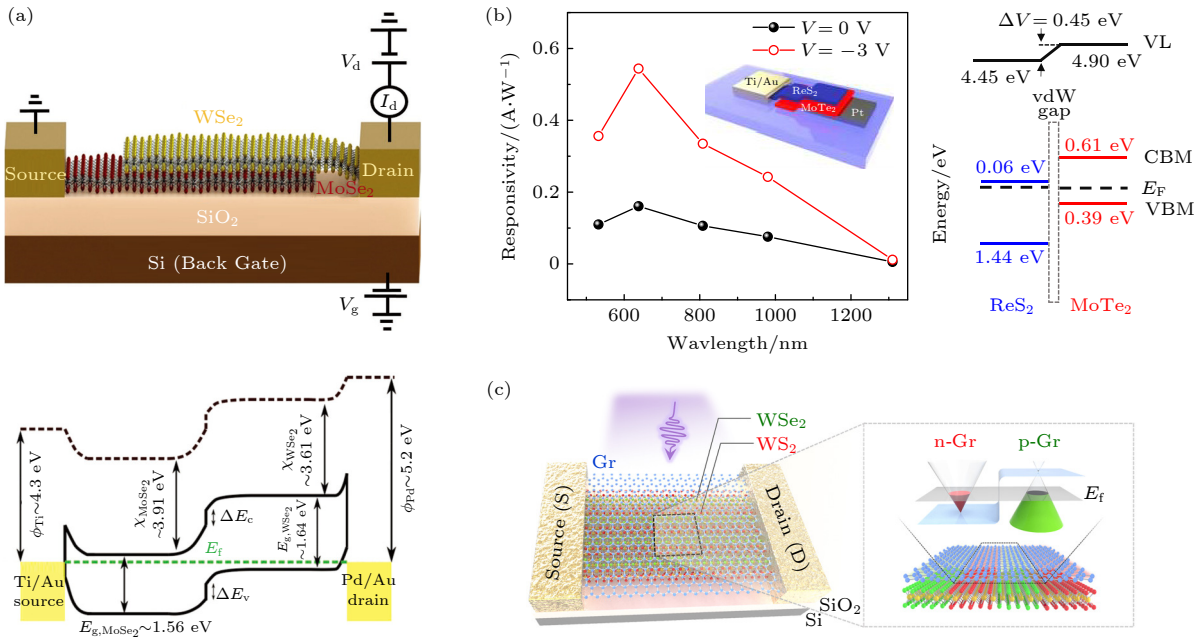


图 7 (a) $MoSe_2/WSe_2$ 异质结的器件结构与能带结构示意图[89]; (b) $MoTe_2/ReS_2$ 异质结构在不同波长下的响应度以及其器件结构与能带结构示意图[90]; (c) 石墨烯与 WS_2-WSe_2 超结构的器件结构与能带结构示意图[91]

Fig. 7. (a) Schematic diagrams of device structure and energy band structure of $MoSe_2/WSe_2$ heterostructure (Reproduced from Ref. [89], with the permission of John Wiley and Sons); (b) responsivity of $MoTe_2/ReS_2$ heterostructure at different wavelengths and schematic diagrams of device structure and energy band structure (Reproduced from Ref. [90], with the permission of American Chemical Society); (c) schematic diagrams of device structure and energy band structure of graphene and WS_2-WSe_2 superlattice (Reproduced from Ref. [91], with the permission of American Chemical Society).

5.4×10^2 A/W、近红外 2.6×10^2 A/W). Fu 等[93] 构建了 PbI_2/Sb_2S_3 纳米线 (二维/一维) 范德瓦耳斯异质结光电探测器 (图 8(d)), 实现了 400—750 nm 的宽谱响应, 器件在 445 和 730 nm 下分别获得高达 156.3 与 120.4 A/W 的响应度 (图 8(e)), 以及 3.16×10^{13} 与 2.45×10^{12} Jones 的高比探测率. 性能提升主要源于缺陷态介导的 type-II 异质结结构, 有效地促进了光生电子–空穴对的分离, 为新型混合范德瓦耳斯异质结的设计与应用提供了新思路. Jain 等[94] 构建了 MoS_2/GaN(二维/三维) 异质结构 (图 8(f)), 利用 MoS_2 在可见光区与 GaN 在紫外区的互补吸收特性及界面 type-II 能带排列, 实现了覆盖紫外-近红外波段的高灵敏宽谱探测. 该器件在响应度 (约 10^4 A/W) 与外量子效率方面显著优于单一 GaN 器件 (图 8(g)), 外量子效率提升约 500%[94], 为高性能宽谱光电探测器与成像应用提供了新型高效结结构设计思路.

综上所述, 基于二维材料的异质结构光电探测器在宽谱响应和性能提升方面展现出显著优势. 其中, 相当一部分研究聚焦于构建 type-II 能带排列的异质结. 这种能带结构能够在界面处形成内建电场, 有效促进光生电子与空穴的空间分离, 降低复合率, 从而显著地提升器件的响应度、探测率和光谱覆盖范围[93–97]. 此外, 不同维度材料的有机结合不仅进一步拓宽了吸收光谱, 还在能带匹配、载流子传输路径和光与物质相互作用等方面实现协同优化, 为实现高灵敏度、宽波段、快速响应及多功能一体化的光电探测器提供了多样化的设计思路与实现途径.

4.2 缺陷调控策略

二维材料的本征缺陷 (如空位、间隙原子和边界缺陷等) 以及外延引入的掺杂缺陷, 都会对其光电性能产生显著的影响[98]. 通过等离子体处理、化学修饰、离子注入或原子替代等手段, 可以对缺陷的类型与密度进行精确调控, 从而优化载流子复合速率、调节带隙结构, 并增强特定波段的吸收能力[35,99]. 这种缺陷调控不仅能够改善器件的光响应速度和稳定性, 还可赋予其多功能化响应特性. 在这方面, Wu 等[100] 构建了超宽带 WS_2/AlO_x/Ge 异质结光电探测器 (图 9(a)), 利用空位缺陷有效地调节 WS_2 的带隙, 并在界面引入超薄 AlO_x 层实现表面修饰, 结合垂直 n-n 异质结结构设计, 器件在 200 nm—4.6 μm 范围内实现了从深紫外到中波红

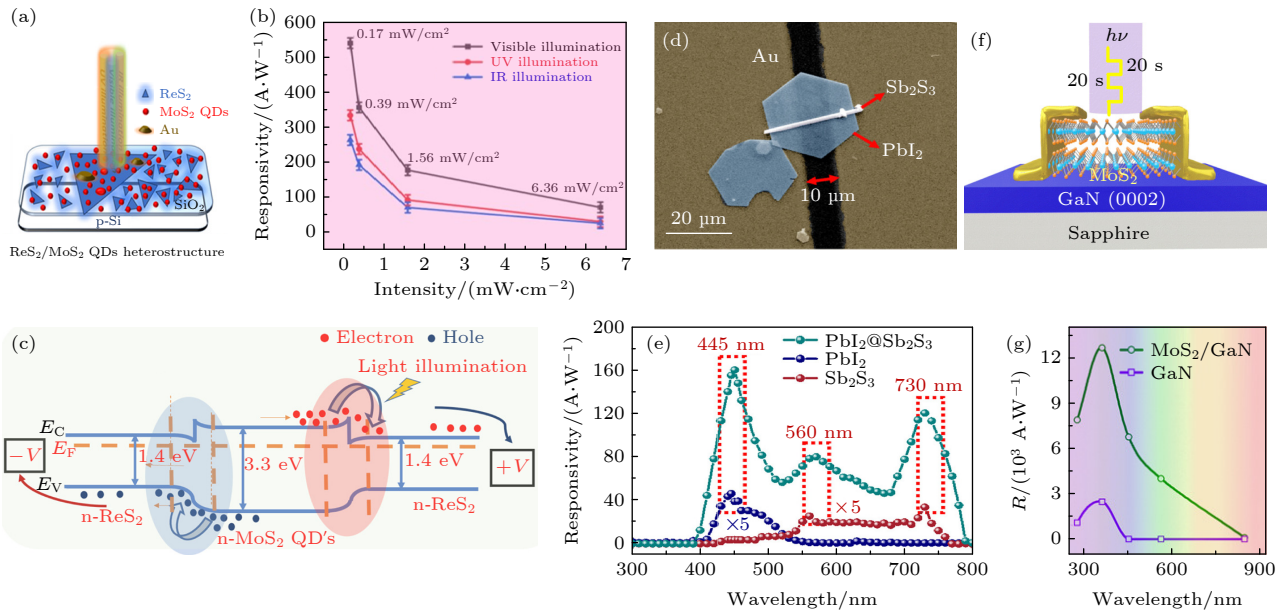


图 8 (a)—(c) ReS_2/MoS_2 量子点异质结构的示意图及其在不同探测波长下的响应度和能带结构示意图[92]; (d), (e) PbI_2/Sb_2S_3 纳米线的器件图及其在不同探测波长下的响应度[93]; (f), (g) MoS_2/GaN 异质结构的示意图及其在不同探测波长下的响应度[94]

Fig. 8. (a)–(c) Schematic diagram of ReS_2/MoS_2 quantum dot heterostructure and its responsivity at different detection wavelengths and energy band structure diagram (Reproduced from Ref. [92], with the permission of American Chemical Society); (d), (e) device diagram of PbI_2/Sb_2S_3 nanowires and their responsivity at different detection wavelengths (Reproduced from Ref. [93], with the permission of Royal Society of Chemistry); (f), (g) schematic diagram of MoS_2/GaN heterostructure and its responsivity at different detection wavelengths (Reproduced from Ref. [94], with the permission of American Chemical Society).

外的超宽谱响应, 响应度高达 634.5 mA/W, 比探测率达 4.3×10^{11} Jones, 并具备优异的室温 MWIR 成像能力. 后来, Zhou 等[101] 制备了二维空位半导体 α-Ga_2Se_3, 其空位结构在带隙中引入中间能级, 从而实现了紫外-可见-近红外超带隙响应 (图 9(b)), 并在 365 nm 处表现出 41.86 A/W 的响应度和 6.69×10^{11} Jones 的比探测率, 验证了利用内禀空位调控能带结构可以有效地拓展二维半导体的光谱响应范围. Sun 等[102] 则制备了二维 $LiInP_2Se_6$ 探测器 (图 9(c)), 并揭示其宽带光响应来源于材料中的内禀缺陷. 该器件在 532—1064 nm 波段实现宽谱探测, 表现出 9.48×10^{12} Jones 的高比探测率、10^2 的开关比以及 10^{-12} A 的超低暗电流, 为缺陷调控实现新一代高性能宽谱光电器件提供了新材料平台. 此外, Peng 等[103] 通过空气退火在 WSe_2/ReS_2 与 $MoTe_2/ReS_2$ 异质结中引入氧缺陷, 实现 n-p 型转变, 显著增强内建电场并降低接触电阻, 从而提升光伏性能. 退火后器件在 785 nm 光照下的比探测率最高达 6×10^{12} Jones, 且具备微秒级快速响应, 展现了氧缺陷调控在 TMDCs 异质结宽谱高速探测中的应用潜力.

综上, 缺陷工程已成为突破二维材料固有限制、实现宽谱高灵敏光电探测的重要策略, 为未来多波段融合、低功耗与高速响应的新型光电器件设计提供了坚实基础.

4.3 光场增强策略

光场增强策略旨在通过纳米结构设计或外部光学结构引入局域电磁场增强效应, 提高二维材料对入射光的吸收效率或者拓宽探测波长. 常用方法包括引入纳米结构实现表面等离激元共振[104–106] 和构建光学微腔[107–109] 等. 这些手段不仅能够弥补二维材料本征吸收截面的不足, 还为实现高灵敏、宽谱与快速光电探测提供了新的物理途径.

Zhang 等[106] 在 p-MoS_2/n-ZnO 异质结中引入具有局域表面等离激元效应的金纳米颗粒, 实现了在可见光与紫外波段的同步性能提升 (图 10(a)). 得益于金纳米颗粒与 MoS_2, ZnO 的直接共振耦合, 器件在 532 nm 光照下光电流提升了 14.8 倍, 显著地增强了响应度、外量子效率与比探测率. 同时, 金纳米颗粒在界面处形成的表面耗尽区有助于加速光生电子-空穴对的分离, 使可见光与紫外光下的响应速度均明显提升. 这项研究表明, 通过局域表面等离激元共振与多光敏材料的协同作用,

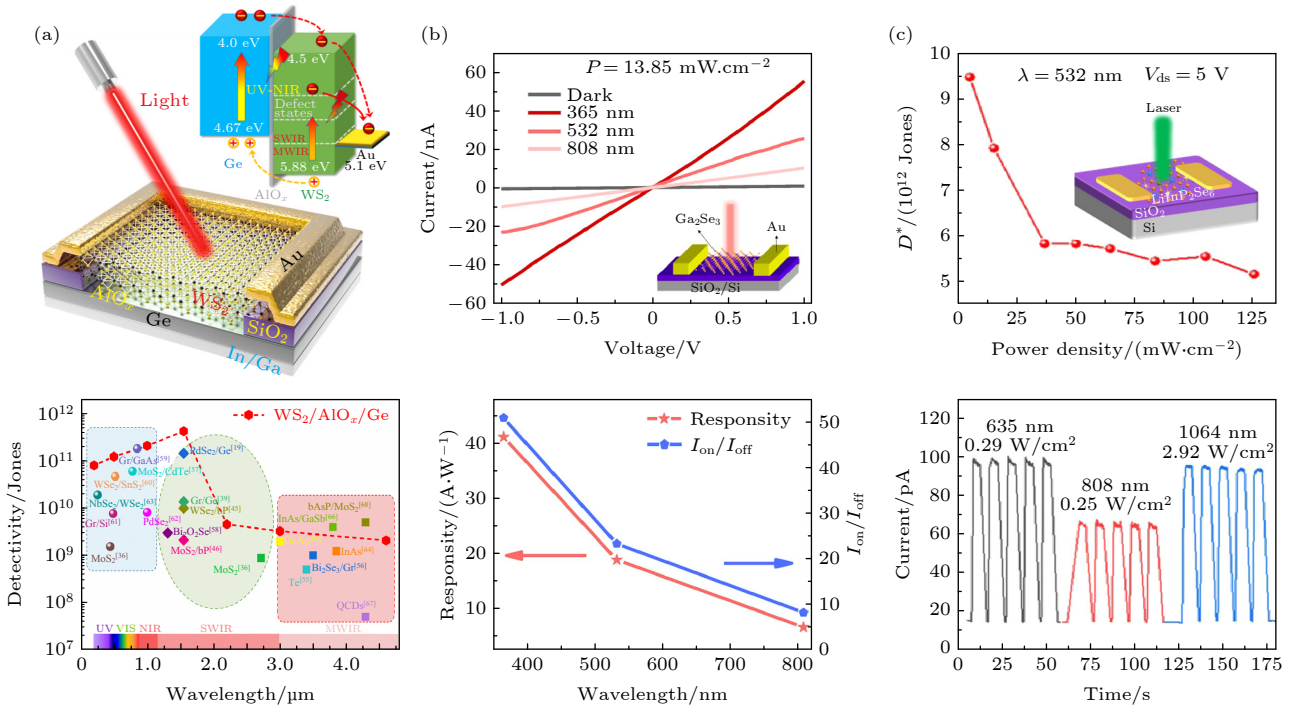


图 9 (a) 超宽带 $WS_2/AlO_x/Ge$ 异质结光电探测器的结构和能带示意图, 以及其在不同波长下的比探测率[100]; (b) 二维 α-Ga_2Se_3 器件结构示意图及其在不同探测波长和暗态条件下的 I–V 特性曲线, 以及相应的光响应度和开关比[101]; (c) 二维 $LiInP_2Se_6$ 器件结构示意图以及其 532 nm 下的比探测率和其他波长下的光响应[102]

Fig. 9. (a) Structure and energy band diagram of ultra-broadband $WS_2/AlO_x/Ge$ heterostructure photodetector and its specific detectivity at different wavelengths (Reproduced from Ref. [100], with the permission of American Chemical Society); (b) schematic diagram of two-dimensional α-Ga_2Se_3 device structure and its I-V characteristic curves under different detection wavelengths and dark conditions, along with the corresponding photoresponsivity and on/off ratio (Reproduced from Ref. [101], with the permission of John Wiley and Sons); (c) schematic diagram of two-dimensional $LiInP_2Se_6$ device structure and its specific detectivity at 532 nm and photoresponse at other wavelengths (Reproduced from Ref. [102], with the permission of American Chemical Society).

可突破单一共振频率的限制, 实现宽谱段光场增强探测. Zhang 等[109] 则利用自卷曲工艺构建了基于单壁碳纳米管/石墨烯异质结的三维光电探测器 (图 10(b)), 其中石墨烯作为导电通道, 单壁碳纳米管负责吸收可见至近红外波段的入射光. 与传统平面器件相比, 该三维结构天然形成光学微腔, 显著地增强了光场耦合效果. 器件在 470—940 nm 范围内实现宽谱探测, 在 590 和 940 nm 分别获得高达 4.9×10^4 与 1.9×10^4 A/W 的超高响应度, 响应时间仅 1.6 ms, 比探测率达 2.28×10^{11} Jones. 同时, 该结构还具备优异的室温中红外探测能力 (10.6 μm 处响应度为 3.08 A/W), 并实现了高质量成像. 综上, 表面等离激元共振增强与光学微腔设计是光场增强策略的两条重要实现路径, 前者适用于针对特定波段的强吸收优化, 后者则可在更宽波段范围内提升光场利用效率, 为二维材料宽谱高性能光电探测器的设计提供了有力工具.

4.4 应变调控策略

应变调控作为一种高效且可逆的能带调节手段, 能够在不引入额外化学杂质的情况下改变二维材料的晶格常数和电子结构[17,18], 从而显著地影响其光电性能. 通过外加机械拉伸、压缩、弯曲或构建应变梯度, 可以实现带隙宽度、能带排列及载流子有效质量的精确调控, 进而优化光吸收系数、载流子寿命与迁移率等关键参数[110–113]. 与化学掺杂或缺陷调控相比, 应变调控具有无损性、可动态调节及可空间选择性作用等优势, 非常适合柔性光电器件及可穿戴探测系统.

Sahatiya 等[114] 制备了柔性橡皮基底上的二维石墨烯/ZnO 异质结光电探测器, 实现了室温下从紫外到可见光的宽谱探测. 图 11(a) 和图 11(b) 显示了在不同的压缩应变下异质结光电流和响应度的变化, 在 30% 压缩应变作用下, 二维 ZnO 原子位移产生的压电势显著地增强了光生载流子分离效率, 使器件在紫外光下的光响应提升了 87%.

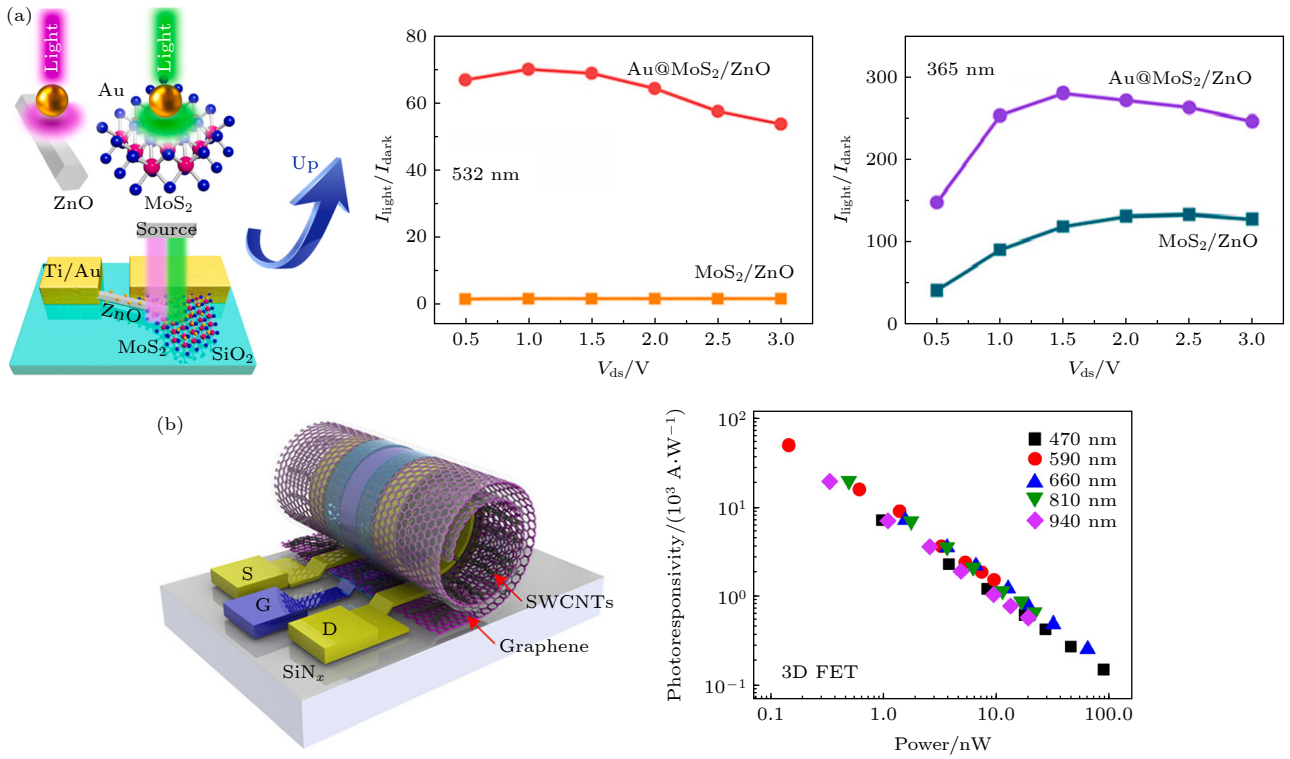


图 10 (a) 引入金纳米颗粒的 p-MoS_2/n-ZnO 异质结结构示意图及其在不同响应波长下的性能提升对比[106]; (b) 单壁碳纳米管/石墨烯异质结三维光电探测器结构示意图及其在不同探测波长下的响应度[109]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of p-MoS_2/n-ZnO heterostructure with incorporated gold nanoparticles and performance enhancement comparison at different response wavelengths (Reproduced from Ref. [106], with the permission of Elsevier); (b) schematic diagram of single-walled carbon nanotube/graphene heterostructure three-dimensional photodetector structure and its responsivity at different detection wavelengths (Reproduced from Ref. [109], with the permission of RSC Pub).

这一性能提升归因于压电势导致的导带能级下降与肖特基势垒高度升高, 从而促进了异质结中的电子-空穴对分离. Wang 等[115] 展示了一种基于 MoS_2/Sb_2Te_3 范德瓦耳斯 p-n 异质结的应变可调光电探测器 (图 11(c) 和图 11(d)), 实现了从可见光到近红外的宽谱响应. 该器件暗电流低至 4.3 pA, 在 0.12 A/W 的光响应度下仍保持 0.197 s 与 0.138 s 的上升和下降时间. 值得注意的是, 当对器件施加高达 0.3% 的压缩应变时, 异质结界面的应变调节会显著地影响材料的带隙, 从而改变其能带结构并引起光吸收特性的明显变化. 此外, 也有研究将应变调控与光场增强策略相结合[116], 通过同时利用应变引起的能带重构与局域电磁场效应, 实现对光吸收和载流子动力学的双重优化, 为下一代高性能、多功能光电探测器的发展开辟了新的方向.

5 总结与展望

近年来, 二维材料凭借优异的光电性能、可调的能带结构以及与不同维度材料构建异质结构的能力, 已在宽谱光电探测领域展现出巨大潜力. 本文系统地综述了二维窄带隙材料、二维拓扑材料和二维钙钛矿等光电探测器的研究进展, 并重点讨论了异质集成、缺陷调控及光场增强的性能优化策略, 阐述了它们在拓展光谱响应范围、提升灵敏度与响应速度方面的作用机制与代表性成果. 总体来看, 二维材料宽谱光电探测器的发展呈现出材料体系多元化、能带结构精细调控、多物理场协同增强以及柔性化与可穿戴化等趋势. 通过材料创新与结构设计的结合, 现有器件已实现了从深紫外到中红外甚至太赫兹的超宽谱响应, 并在灵敏度、响应速度与成像能力等方面取得显著的突破. 然而, 未来的发展仍面临诸多挑战, 包括如何实现大面积、高质量、低缺陷的二维材料可控生长与转移, 如何提升器件在空气、湿度及强光照等复杂环境下的稳定性, 以及如何将宽谱探测与偏振探测、光存储、神经形态视觉等功能集成化. 此外, 结合光通信、环境监测、生物成像和安防等领域的应用需求, 进一步评估与优化二维材料光电探测器在实际复杂场景下的性能, 将是推动其走向实用化的重要方向.

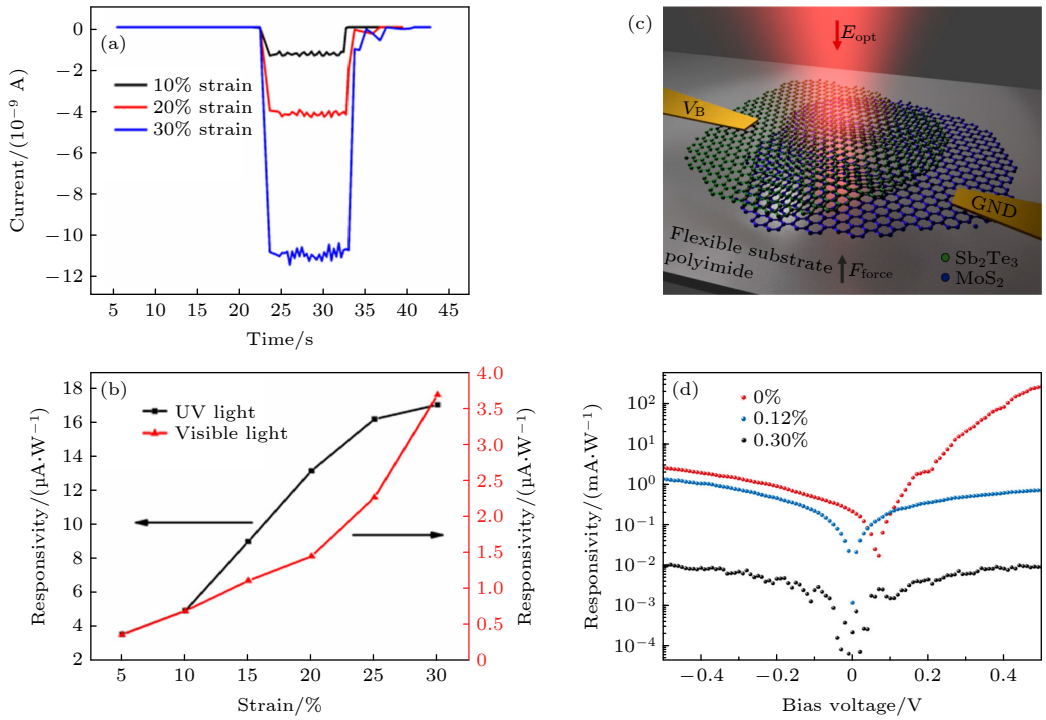


图 11 (a), (b) 不同应变条件下光电流变化的时间响应, 以及在紫外和可见光照射下光响应度随应变变化的关系图[114]; (c), (d) MoS_2/Sb_2Te_3 异质结的结构示意图及其在不同应变下的响应度变化[115]

Fig. 11. (a), (b) Temporal response of photocurrent changes under different strain conditions and the relationship between photoresponsivity and strain under ultraviolet and visible light illumination (Reproduced from Ref. [114], with the permission of IOP Publishing); (c), (d) schematic diagram of MoS_2/Sb_2Te_3 heterostructure and its responsivity variation under different strains (Reproduced from Ref. [115], with the permission of MDPI).

可以预见, 随着材料科学、纳米制造与光电子学的持续交叉融合, 基于二维材料的宽谱光电探测技术将在灵敏度、响应速度、功能多样性和稳定性方面取得新的突破, 并有望为新一代高性能、低功耗、智能化光电系统的构建提供坚实的技术支撑.

参考文献

[1] Guan R Q, Xu H, Lou Z, Zhao Z, Wang L L 2024 *Adv. Sci.* **11** 2402530

[2] Luo J Y, Selopal G S, Tong X, Wang Z M 2024 *Electron* **2** e30

[3] Mearaj T, Farooq A, Hafiz A K, Khanuja M, Zargar R A, Bhat A A 2024 *ACS Appl. Bio Mater.* **7** 3483

[4] Ma T J, Xue N, Muhammad A, Fang G, Yan J Y, Chen R K, Sun J H, Sun X G 2024 *Micromachines* **15** 1249

[5] Liu X Z, Yang X Z, Tang Q, Lü Y, Zhang G, Feng W L 2024 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **57** 373002

[6] Yao J D, Yang G W 2020 *Nanoscale* **12** 454

[7] Xia F N, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramaniam A 2014 *Nat. Photonics* **8** 899

[8] Long M S, Wang P, Fang H H, Hu W D 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1803807

[9] Shuck C E, Xiao X, Wang Z Y 2024 *Acc. Chem. Res.* **57** 3079

[10] Song J M, Yu Y F, Zheng T, Cui Y Y, Chen Q S, Zhao W W, Yang F, Lu J P, Liu H W, Ni Z H 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 043102

[11] Chaves A, Azadani J G, Alsalman H, da Costa D R, Frisenda R, Chaves A J, Song S H, Kim Y D, He D, Zhou J, Castellanos-Gomez A, Peeters F M, Liu Z, Hinkle C L, Oh S H, Ye P D, Koester S J, Lee Y H, Avouris P, Wang X R, Low T 2020 *npj 2D Mater. Appl.* **4** 29

[12] Tian Y, Liu H, Li J, Liu B D, Liu F 2025 *Nanomaterials* **15** 431

[13] Dhanabalan S C, Ponraj J S, Zhang H, Bao Q L 2016 *Nanoscale* **8** 6410

[14] Zulfiqar M W, Nisar S, Dastgeer G, Rabeel M, Ghazanfar H, Ali A, Imran M, Kim H, Kim D K 2025 *Nanoscale* **17** 17881

[15] Rani A, Verma A, Yadav B C 2024 *Mater. Adv.* **5** 3535

[16] Li X, Liu K X, Wu D, Lin P, Shi Z F, Li X J, Zeng L H, Chai Y, Lau S P, Tsang Y H 2025 *Adv. Mater.* **n/a** 2415717

[17] Hosseini M, Elahi M, Pourfath M, Esseni D 2015 *IEEE Trans. Electron Devices* **62** 3192

[18] Zhang R, Koutsos V, Cheung R 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 042104

[19] Xiang D, Han C, Zhang J L, Chen W 2014 *Sci. Rep.* **4** 4891

[20] Shu H B, Li Y H, Niu X H, Wang J L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 13150

[21] Yin C D, He S X, Fan X F, Xiao Y K, Zhao L C, Gao L M 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2401122

[22] Ouyang Y, Zhang C Y, Wang J, Guo Z, Wang Z G, Dong M D 2025 *Adv. Sci.* **12** 2416259

[23] Liao L, Peng H L, Liu Z F 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12194

[24] Tiwari S K, Sahoo S, Wang N N, Huczko A 2020 *J. Sci. : Adv. Mater. Devices* **5** 10

[25] Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazić P, Gibertini

M, Marzari N, Sanchez O L, Kung Y C, Krasnozhon D, Chen M W, Bertolazzi S, Gillet P, Fontcuberta i Morral A, Radenovic A, Kis A 2015 *ACS Nano* **9** 4611
[26] Rai A, Movva H C P, Roy A, Taneja D, Chowdhury S, Banerjee S K 2018 *Crystals* **8** 316
[27] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
[28] Xu Y J, Yuan J, Zhang K, Hou Y, Sun Q, Yao Y M, Li S J, Bao Q L, Zhang H, Zhang Y G 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702211
[29] Zhang M, Biesold G M, Lin Z Q 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 13346
[30] Mu X, Wang J, Sun M 2019 *Mater. Today Phys.* **8** 92
[31] Han F W, Xu W, Li L L, Zhang C, Dong H M, Peeters F M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115436
[32] Long G, Maryenko D, Shen J Y, Xu S G, Hou J Q, Wu Z F, Wong W K, Han T Y, Lin J X Z, Cai Y, Lortz R, Wang N 2016 *Nano Lett.* **16** 7768
[33] Sun Y H, Wang R M, Liu K 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 011301
[34] Zhang X L, Huang J C, Zuo H Z, Zhang Y F, Yang R Z, Chen J L, Li G J, Li W, Peng Z Y 2025 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **292** 113798
[35] Liu F, Fan Z X 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 1723
[36] Zhang X J, Shao Z B, Zhang X H, He Y Y, Jie J S 2016 *Adv. Mater.* **28** 10409
[37] Malik M, Iqbal M A, Choi J R, Pham P V 2022 *Front. Chem.* **10** 905404
[38] Xu Y J, Shen H L, Wu D, Zhao Q C, Wang Z H, Ge J W, Zhang W 2022 *J. Alloys Compd.* **902** 163878
[39] Shu Y T, Zhang Y W, Wang S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 177301 (in Chinese) [舒衍涛, 张有为, 王顺 2021 物理学报 **70** 177301]
[40] Hanbicki A T, Currie M, Kioseoglou G, Friedman A L, Jonker B T 2015 *Solid State Commun.* **203** 16
[41] Yuan H T, Liu X G, Afshinmanesh F, Li W, Xu G, Sun J, Lian B, Curto A G, Ye G J, Hikita Y, Shen Z X, Zhang S C, Chen X H, Brongersma M, Hwang H Y, Cui Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 707
[42] Xu Y H, Liu J Q 2016 *Small* **12** 1400
[43] Li Q, Lu J, Gupta P, Qiu M 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900595
[44] Liu Y, Huang Y, Duan X F 2019 *Nature* **567** 323
[45] Liu C Y, Guo J S, Yu L W, Li J, Zhang M, Li H, Shi Y C, Dai D X 2021 *Light Sci. Appl.* **10** 123
[46] Zhou J S, Yang J H, Wei Z M 2020 *J. Semicond.* **41** 080401
[47] Wang P Q, Jia C C, Huang Y, Duan X F 2021 *Matter* **4** 552
[48] Gao S, Wang Z Q, Wang H D, Meng F X, Wang P F, Chen S, Zeng Y H, Zhao J L, Hu H G, Cao R, Xu Z Q, Guo Z N, Zhang H 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2001730
[49] Shin G H, Park J, Lee K J, Lee G B, Jeon H B, Choi Y K, Yu K, Choi S Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 7626
[50] Gong M G, Liu Q F, Cook B, Kattel B, Wang T, Chan W L, Ewing D, Casper M, Stramel A, Wu J Z 2017 *ACS Nano* **11** 4114
[51] Mukherjee S, Bhattacharya D, Patra S, Paul S, Mitra R K, Mahadevan P, Pal A N, Ray S K 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 5775
[52] Dong T, Simões J, Yang Z C 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901657
[53] Zhang L, Wang B, Zhou Y H, Wang C, Chen X L, Zhang H 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000045
[54] Rudenko A N, Yuan S, Katsnelson M I 2015 *Phys. Rev. B* **92** 085419
[55] Xu M, Gu Y Q, Peng R M, Youngblood N, Li M 2017 *Appl. Phys. B* **123** 130
[56] Suess R J, Leong E, Garrett J L, Zhou T, Salem R, Munday J N, Murphy T E, Mittendorff M 2016 *2D Mater.* **3** 041006
[57] Chen X L, Lu X B, Deng B C, Sinai O, Shao Y C, Li C, Yuan S F, Tran V, Watanabe K, Taniguchi T, Naveh D, Yang L, Xia F N 2017 *Nat. Commun.* **8** 1672
[58] Long M S, Gao A Y, Wang P, Xia H, Ott C, Pan C, Fu Y J, Liu E, Chen X S, Lu W, Nilges T, Xu J, Wang X M, Hu W D, Miao F 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700589
[59] Shen C F, Liu Y H, Wu J B, Xu C, Cui D Z, Li Z, Liu Q Z, Li Y R, Wang Y X, Cao X, Kumazoe H, Shimojo F, Krishnamoorthy A, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P D, Amer M R, Abbas A N, Wang H, Wu W Z, Zhou C W 2020 *ACS Nano* **14** 303
[60] Amani M, Tan C L, Zhang G, Zhao C S, Bullock J, Song X H, Kim H, Shrestha V R, Gao Y, Crozier K B, Scott M, Javey A 2018 *ACS Nano* **12** 7253
[61] Niu Y Y, Wu D, Su Y Q, Zhu H, Wang B, Wang Y X, Zhao Z R, Zheng P, Niu J S, Zhou H B, Wei J, Wang N L 2018 *2D Mater.* **5** 011008
[62] Liang Q J, Wang Q X, Zhang Q, Wei J X, Lim S X, Zhu R, Hu J X, Wei W, Lee C, Sow C, Zhang W J, Wee A T S 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807609
[63] Feng W, Gao F, Hu Y X, Dai M J, Li H, Wang L F, Hu P A 2018 *Nanotechnology* **29** 445205
[64] Zhang B, Liu Y J, Hu B, Guo F H, Zhang M C, Li S Q, Yu W Z, Hao L Z 2024 *2D Mater.* **11** 025024
[65] Yan B H, Felser C 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 337
[66] Kou L Z, Ma Y D, Sun Z, Heine T, Chen C F 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1905
[67] Yang M, Zhou H X, Wang J 2022 *Mater. Today Commun.* **33** 104190
[68] Yu H H, Zeng H R, Zhang Y Z, Liu Y H, ShangGuan W, Zhang X K, Zhang Z, Zhang Y 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2412913
[69] Sharma A, Srivastava A K, Senguttuvan T D, Husale S 2017 *Sci. Rep.* **7** 17911
[70] Jiang T, Zang Y Y, Sun H H, Zheng X, Liu Y, Gong Y, Fang L, Cheng X A, He K 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1600727
[71] Li Y, Yu W Z, Zhang K, Cui N, Yun T H, Xia X, Jiang Y, Zhang G Y, Mu H R, Lin S H 2024 *Mater. Horiz.* **11** 2572
[72] Liu C H, Chang Y C, Norris T B, Zhong Z H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 273
[73] Dong Z, Yu W Z, Zhang L B, Yang L, Huang L Y, Zhang Y, Ren Z Q, Mu H R, Chen C, Zhang J R, Li J, Wang L, Zhang K 2023 *InfoMat* **5** e12403
[74] Yang Q, Wang X M, He Z H, Chen Y J, Li S W, Chen H J, Wu S X 2023 *Adv. Sci.* **10** 2205609
[75] Wang Q S, Wen Y, Yao F R, Huang Y, Wang Z X, Li M L, Zhan X Y, Xu K, Wang F M, Wang F, Li J, Liu K H, Jiang C, Liu F Q, He J 2015 *Small* **11** 5388
[76] Gu S H, Ding K, Pan J, Shao Z B, Mao J, Zhang X J, Jie J S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11171
[77] Yao J D, Shao J M, Wang Y X, Zhao Z R, Yang G W 2015 *Nanoscale* **7** 12535
[78] Zhang X C, Liu X C, Zhang C Y, Peng S L, Zhou H X, He L, Gou J, Wang X R, Wang J 2022 *ACS Nano* **16** 4851
[79] Xi T R, Jiang H T, Li J X, He Y C, Gu Y C, Fox C, Primeau L, Mao Y L, Rollins J, Taniguchi T, Watanabe K, van der Weide D, Rhodes D, Zhang Y, Wang Y, Xiao J 2025 *Nat. Electron.* **8** 578

[80] He Y, Yang L, Hu Z, Zhang L B, Pan X K, Wei Y, Guo S G, Lü X Y, Jiang M J, Han L, Wang D, Lan S Q, Sun X, Chen X S, Zhang K, Wang L 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2311008

[81] Ye Q J, Lu J T, Yi H X, Zheng Z Q, Ma C R, Du C, Zou Y C, Yao J D, Yang G W 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 181104

[82] Kim E B, Akhtar M S, Shin H S, Ameen S, Nazeeruddin M K 2021 *J. Photochem. Photobiol. , C* **48** 100405

[83] Leng K, Abdelwahab I, Verzhbitskiy I, Telychko M, Chu L Q, Fu W, Chi X, Guo N, Chen Z H, Chen Z X, Zhang C, Xu Q H, Lu J, Chhowalla M, Eda G, Loh K P 2018 *Nat. Mater.* **17** 908

[84] Wang K, Wu C C, Yang D, Jiang Y Y, Priya S 2018 *ACS Nano* **12** 4919

[85] Zha Y F, Wang Y, Sheng Y H, Zhang X W, Shen X Y, Xing F J, Liu C H, Di Y S, Cheng Y C, Gan Z X 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 191904

[86] Liu Y, Wu C J, Guan X N, Lu P F, Chen W, Zhao F Y, Gu C J, Shen X 2025 *ACS Appl. Electron. Mater.* **7** 2128

[87] Wei S L, Wang F, Zou X M, Wang L M, Liu C, Liu X Q, Hu W D, Fan Z Y, Ho J C, Liao L 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907527

[88] Li Z Q, Hong E L, Zhang X Y, Deng M, Fang X S 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 1215

[89] Xue H, Wang Y D, Dai Y Y, Kim W, Jussila H, Qi M, Susoma J, Ren Z Y, Dai Q, Zhao J L, Halonen K, Lipsanen H, Wang X M, Gan X T, Sun Z P 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804388

[90] Ahn J, Kyhm J H, Kang H K, Kwon N, Kim H K, Park S, Hwang D K 2021 *ACS Photonics* **8** 2650

[91] Tsai M Y, Tsai T H, Gandhi A C, Lu H L, Li J X, Chen P L, Chen K W, Chen S Z, Chen C H, Liu C H, Lin Y F, Chiu P W 2023 *ACS Nano* **17** 25037

[92] Polumati G, Kolli C S R, Flores M, Kumar A, Sanghvi A, Bugallo A D L, Sahatiya P 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 19261

[93] Fu S L, Liu X H, Man J X, Ou Q H, Zheng X L, Liu Z Y, Zhu T, Wang H E 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 3353

[94] Jain S K, Low M X, Taylor P D, Tawfik S A, Spencer M J S, Kuriakose S, Arash A, Xu C L, Sriram S, Gupta G, Bhaskaran M, Walia S 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 2407

[95] Jia Y F, Wei X, Zhang Z H, Liu J, Tian Y, Zhang Y, Guo T T, Fan J B, Ni L, Luan L J, Duan L 2021 *CrystEngComm* **23** 1033

[96] Wu E P, Wu D, Jia C, Wang Y G, Yuan H Y, Zeng L H, Xu T T, Shi Z F, Tian Y T, Li X J 2019 *ACS Photonics* **6** 565

[97] Wu T, Yao M L, Long M Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 056301 (in Chinese) [吴甜, 姚梦丽, 龙孟秋 2021 物理学报 **70** 056301]

[98] Jiang J, Xu T, Lu J P, Sun L T, Ni Z H 2019 *Research* **2019** 4641739

[99] Song J M, Zheng T, Wei X, Zhao X W, Cui Y Y, Sun C D, Zhang Y, Wei Z Y, Zhao W W, Lu J P, Ni Z H 2024 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 1598

[100] Wu D, Guo J W, Wang C Q, Ren X Y, Chen Y S, Lin P, Zeng L H, Shi Z F, Li X J, Shan C X, Jie J S 2021 *ACS Nano* **15** 10119

[101] Zhou N, Li H R, Li X B, Dang Z W, Sun Z D, Deng S J, Li J H, Xie Y, Xu H, Xia F F, Zhai T Y 2024 *Small Struct.* **5** 2400062

[102] Sun L J, Wang S L, Ma C, Wei L M, Tao X T, Wang S P 2024 *ACS Appl. Opt. Mater.* **2** 679

[103] Peng L S, Zheng T, Wu Z T, Zheng L, Zhang Y 2025 *J. Alloys Compd.* **1011** 178338

[104] Li L, Wu Q Q, Wang C L, Cai Z Y, Lin L L, Gu X F, Ostrikov K K, Nan H Y, Xiao S Q 2024 *ACS Photonics* **11** 2615

[105] Alamri M, Gong M G, Cook B, Goul R, Wu J Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33390

[106] Zhang J, Zhang X L, Li J, Ma Z Y, Leng B, Xia Q X, Shen L H, Song Y D, Fu Z W, Feng S Y, Feng L Z, Liu Z T, Yuldashev S, Jiang X, Liu B D 2022 *Opt. Mater.* **124** 111997

[107] Noori Y J, Cao Y M, Roberts J, Woodhead C, Bernardo-Gavito R, Tovee P, Young R J 2016 *ACS Photonics* **3** 2515

[108] Jiang F Q, Shi M D, Zhou J, Bu Y, Ao J P, Chen X S 2021 *Adv. Photonics Res.* **2** 2000187

[109] Zhang Y, Li Y N, You Q, Sun J Y, Li K, Hong H, Kong L B, Zhu M Q, Deng T, Liu Z W 2023 *Nanoscale* **15** 1402

[110] Suk J W, Piner R D, An J, Ruoff R S 2010 *ACS Nano* **4** 6557

[111] Manzeli S, Allain A, Ghadimi A, Kis A 2015 *Nano Lett.* **15** 5330

[112] Desai S B, Seol G, Kang J S, Fang H, Battaglia C, Kapadia R, Ager J W, Guo J, Javey A 2014 *Nano Lett.* **14** 4592

[113] Hosseini M, Elahi M, Pourfath M, Esseni D 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 375104

[114] Sahatiya P, Solomon Jones S, Thanga Gomathi P, Badhulika S 2017 *2D Mater.* **4** 025053

[115] Wang H, Dong C B, Gui Y L, Ye J, Altaleb S, Thomaschewski M, Movahhed Nouri B, Patil C, Dalir H, Sorger V J 2023 *Nanomaterials* **13** 1973

[116] Lu D L, Chen Y, Kong L, Luo C B, Lu Z Y, Tao Q Y, Song W J, Ma L K, Li Z W, Li W Y, Liu L T, Li Q Y, Yang X D, Li J, Li J, Duan X D, Liao L, Liu Y 2022 *Small* **18** 2107104

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Research progress of broadband photodetectors based on two-dimensional materials*

CUI Yueying [1)] SONG Junming [1)] ZHAO Weiwei [1)2)†] YANG Fang [2)‡]
LIU Hongwei [2)††] NI Zhenhua [1)] LYU Junpeng [1)3)]

1) (*School of Physics, Southeast University, Nanjing* 211189, *China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *China*)

3) (*Advanced Ocean Institute, Southeast University, Nantong* 226010, *China*)

(Received 20 June 2025; revised manuscript received 10 September 2025)

Abstract

The increasing demands for high-speed imaging, aerospace, and optical communication have driven in-depth research on broadband photodetectors with high sensitivity and fast response. Two-dimensional (2D) materials have atomic-scale thickness, tunable bandgaps, and excellent carrier transport properties, making them ideal candidates for next-generation optoelectronics. However, their limited light absorption and intrinsic recombination losses remain key challenges. This paper provides an overview of recent progress of 2D-material-based broadband photodetectors. First, the fundamental optoelectronic properties of 2D materials, including bandgap modulation, carrier dynamics, and light–matter interactions, are discussed to clarify their broadband detection potential. Representative material systems, such as narrow-band gap semiconductors, 2D topological materials, and perovskites, are summarized, showing the detection ability from the ultraviolet to the mid-infrared regions. To overcome intrinsic limitations, four optimization strategies are highlighted: heterostructure engineering for efficient charge separation and extended spectral response; defect engineering to introduce mid-gap states and enhance sub-bandgap absorption; optical field enhancement through plasmonic nanostructures and optical cavities to improve responsivity; strain engineering for reversible band structure tuning, particularly suited for flexible devices. These strategies have achieved significant improvements in responsivity, detectivity, and bandwidth, with some devices implementing ultrabroadband detection and multifunctionality. In summary, 2D materials and their hybrids have shown great potential in broadband photodetection, with progress made in material innovation and device architecture optimization. The reviewed strategies, including heterostructure integration, defect modulation, optical field enhancement, and strain engineering, collectively demonstrate the different ways of overcoming intrinsic limitations and improving device performance. Looking ahead to the future, the reasonable combination of these methods is expected to further expand the detection window, improve sensitivity, and achieve multifunctional operations, thereby paving the way for the multifunctional applications of the next-generation broadband photodetectors in imaging, sensing, and optoelectronic systems.

Keywords: two-dimensional materials, broadband photodetectors, heterostructure integration, regulatory strategies

PACS: 85.60.Gz, 68.55.Ln, 68.65.–k, 73.40.Lq **DOI:** 10.7498/aps.74.20251115

CSTR: 32037.14.aps.74.20251115

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFB3211701), the Open Project of the State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, China (Grant No. KF25), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62404105, 12274234, T2222011), and the Key Program of the Research Fund for Advanced Ocean Institute of Southeast University, China (Grant No. KP20010003).

† Corresponding author. E-mail: jianpiao1986@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: phyyf@nnu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: phylhw@njnu.edu.cn

专题: 二维材料与未来信息器件

层数依赖 3R 相 MoS_2 的拉曼光谱研究*

陈炳烨# 蒋彬# 黄伟洋 罗鑫†

(中山大学物理学院, 广东省磁电物性分析与器件重点实验室, 广东省磁电物性基础学科研究中心, 广州 510275)

(2025 年 9 月 7 日收到; 2025 年 9 月 20 日收到修改稿)

本文系统研究了过渡金属二硫化物 3R 相 MoS_2 的声子性质, 并与常见的 2H 相进行了对比. 研究通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型和键极化模型, 对不同堆垛结构的振动模式、峰位及强度演化规律进行了深入分析. 结果表明, 高频拉曼光谱难以有效区分两种相, 但二次谐波对晶体对称性极为敏感, 可清晰实现堆垛相的鉴别; 在低频区域, 线性链模型能够刻画剪切模与呼吸模的层数依赖性, 而力常数模型因引入层内和层间的力常数后能更准确地拟合实验趋势; 键极化模型进一步解释了不同堆垛结构下拉曼散射强度的差异; 在高频区域, 3R 相的峰位差对层数变化更加敏感, 因而在层数判定中具有更高的可靠性, 同时表面效应在其高频声子行为中起着更为关键的作用. 综上所述, 本文全面揭示了 3R 相 MoS_2 的独特声子特征及层数依赖性, 为低维材料的堆垛结构识别和物性调控提供了重要依据, 并为其在光电器件、量子器件中的应用奠定了基础.

关键词: 3R 相 MoS_2, 线性链模型, 力常数模型, 键极化模型

PACS: 63.20.–e, 63.22.Np, 78.30.–j, 42.65.Ky **DOI:** 10.7498/aps.74.20251222

CSTR: 32037.14.aps.74.20251222

1 引 言

过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 作为典型的二维层状材料, 由于具有优异的电子、光学及力学特性而在基础研究与器件应用中受到广泛关注. MoS_2 是其中最具代表性的材料之一, 凭借合适的带隙特征以及良好的稳定性, 被广泛应用于场效应晶体管[1–3]、光电探测器以及非线性光学器件等领域[4]. 在这些性质的研究中, 声子作为晶格振动的基本激发, 不仅直接影响材料的热输运和光学响应, 还能够揭示层间耦合、结构对称性以及电子能带特征, 因此对声子性质的深入研究具有重要意义.

研究声子性质的实验手段主要包括中子散射、红外光谱和拉曼光谱等, 其中拉曼光谱因具有高效、无损且空间分辨率高的特点, 已成为研究二维材料声子行为最常用的方法. 通过拉曼光谱, 可以直接获得材料的振动模式及其层数依赖性, 从而为理解层间相互作用与对称性效应提供关键信息[5].

在常见的堆垛方式中, MoS_2 主要存在 2H 相和 3R 相. 与传统的 2H 相相比, 3R 相具有非中心对称的堆垛结构, 因而展现出包括滑移铁电、压电效应、能带调控以及潜在拓扑性质在内的一系列独特物性[6–9]. 这些优异特性赋予 3R 相 MoS_2 在新型光电子和量子器件中的应用潜力, 使其成为值得深

* 国家自然科学基金 (批准号: 12572131, 12172386, 12132020, 12427803)、广东省磁电物性分析与器件重点实验室 (批准号: 2022B1212010008)、广东省磁电物性基础学科研究中心 (批准号: 2024B0303390001)、广州市基础与应用基础研究 (批准号: 2025A04J7093) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 24XKJC012) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: luox77@mail.sysu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

入研究的重要体系. 然而, 现有关于 MoS_2 的声子与拉曼光谱的研究主要集中于 2H 相, 针对 3R 相的系统探索仍较为有限.

早期的线性链模型 (linear chain model, LCM) 在描述层间剪切模与呼吸模等低频模式方面取得了良好效果[10–13], 但在高频层内振动模式的解释上存在不足. 随后, 力常数模型 (force constant model, FCM) 被提出并得到广泛应用, 它在原子尺度上引入了最近邻与次近邻的相互作用, 并结合表面效应修正, 从而能够更精确地刻画高频峰的层数演化规律[14]. 此外, 为进一步解释拉曼散射中不同振动模的强度差异, 键极化模型 (bond polarization model, BPM) 被引入, 并在低波数平行偏振下剪切模的强度预测中展现出良好的适用性[15]. 这些理论方法已在 2H 相 MoS_2 的研究中得到成功应用, 但针对 3R 相的系统性研究仍然缺乏.

基于上述背景, 本文系统研究了 3R 相 MoS_2 的声子性质: 通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型以及键极化模型, 对其层数依赖的振动模式和峰位、强度的演化规律进行了分析, 并与 2H 相进行了对比; 同时利用二次谐波信号对堆垛相进行了有效区分. 上述研究不仅揭示了 3R 相 MoS_2 与 2H 相在声子特性上的差异, 也进一步凸显了拉曼光谱在理解和调控低维材料物性中的重要作用.

2 研究方法

本文中的拉曼光谱和非线性二次谐波的实验测量均是采用 WITec 共聚焦拉曼显微镜在室温中对机械剥离转移到硅衬底上的样品完成的, 其中拉曼光谱的测量采用 532 nm 波长的激光, 积分次数为 10 次, 积分时间为 0.5 s, 激光功率为 3 mW; 非线性二次谐波的测量采用 1064 nm 波长的激光, 积分次数为 1 次, 积分时间为 0.2 s, 激光功率为 14.24 mW; 偏振拉曼和偏振非线性二次谐波的测量则是在光路中引入起偏器和检偏器测量得到的.

理论计算部分, 振动拉曼光谱的计算是采用基于密度泛函理论的 Quantum-Espresso 软件完成的. 在整个计算过程中, 采用了范数守恒 (NC) 的局域密度近似 (LDA) 赝势, 波函数和电荷密度的平面波能量截止分别设置为 75 Ry 和 600 Ry. 在二维材料结构的建模中, 垂直于二维平面的方向上采用 16 Å的真空层来避免层间相互作用的影响. 结构优化和自洽计算的能量收敛标准分别为 10^{-6} Ry 和 10^{-10} Ry, 每个原子上力的收敛阈值为 10^{-6} Ry/Bohr. 结构优化方面是通过 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 准牛顿算法进行优化, 并在优化过程中对块体和薄膜体系施加了 C_{3v} 对称性约束. 在布里渊区采样方面, 选取 $17\times17\times5$ 以及 $17\times17\times1$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格, 分别用于块体和薄膜体系. 在得到优化后的结构和自洽波函数后, 利用密度泛函微扰理论 (DFPT) 计算了拉曼强度. 对于 DFPT 自洽迭代, 采用 0.2 的混合因子以及 10^{-19} eV 的高精度收敛阈值.

3 结果与讨论

块体 MoS_2 常见的结构类型为 2H 相和 3R 相, 均属于六角晶格[16,17], 本质上均由 1H 相通过不同堆叠方式形成. 对于 2H 相, 层间原子呈反平行排列, 上下层的 S 原子与 Mo 原子彼此正对; 而在 3R 相中, 每一层相对于下层平移一个键长, 使下层 S 原子正对上层六元环中心, 上层 S 原子则正对下层 Mo 原子 (图 1(a)). 拉曼光谱作为一种基于非弹性光散射的表征技术, 能够反映材料的分子或晶格振动模式. 图 1(b) 展示了单层 MoS_2 的声子模式, 其中面内模式为二重简并, 振动模式的不可约表示为 $\Gamma=2E'+E''+A_1'+2A_2''$. 对单层、三层及块体的 2H 与 3R 相 MoS_2 进行拉曼测试的结果见图 1(c), (d), 两种堆叠结构的主要特征峰均大致位于 383 cm^{-1} 和 408 cm^{-1} 附近. 单层样品中谱线的一致性进一步表明, 两相均由相同的 1H 单层结构堆叠而成. 两相在拉曼光谱的微小区别导致仅凭拉曼光谱难以有效区分 MoS_2 的不同堆叠相.

与拉曼光谱不同, 非线性二次谐波 (SHG) 对晶体对称性极为敏感, 因此能够有效区分 2H 与 3R 相 MoS_2. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 2H 相在偶数层时整体保持反演对称性, 其 SHG 信号会显著减弱甚至完全消失; 而 3R 相在任意层数下均缺乏反演对称性, 因而始终能够产生明显的 SHG 响应. 基于这一特性, 通过测量 SHG 信号的强度及其随层数的演变规律, 可以实现对不同堆叠相的有效鉴别, 为鉴别拉曼光谱难以分辨的 2H 与 3R 相提供了可靠手段[18].

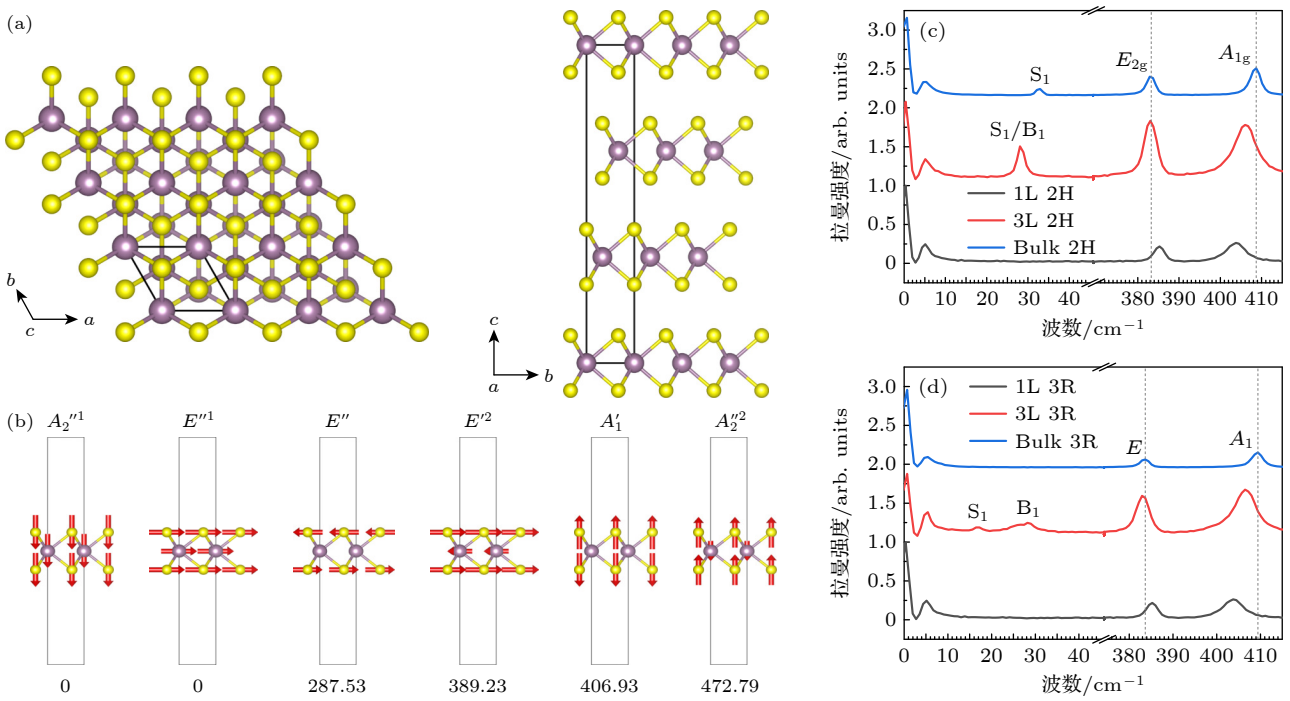


图 1 (a) 3R 相 MoS_2 俯视图与侧视图; (b) 单层 MoS_2 的 6 种声子模式, 峰位采用 cm^{-1} 为单位; 单层、三层和块体的 (c) 2H 相和 (d) 3R 相 MoS_2 拉曼谱线

Fig. 1. (a) Top view and side view of 3R-phase MoS_2; (b) six phonon modes of monolayer MoS_2, peak positions in cm^{-1}; Raman spectra of (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS_2 for monolayer, trilayer, and bulk.

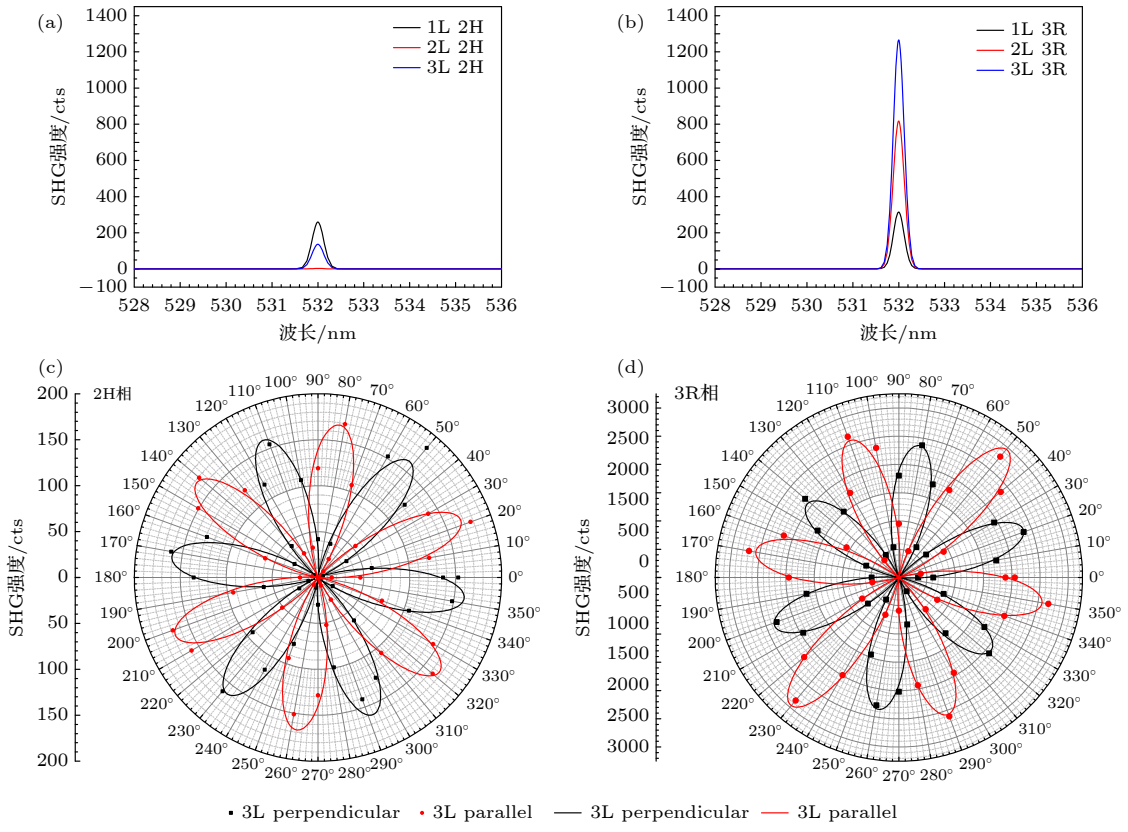


图 2 1—3 层 (a) 2H 相和 (b) 3R 相 MoS_2 的 SHG 响应; 3 层 (c) 2H 相和 (d) 3R 相 MoS_2 的偏振 SHG 极图

Fig. 2. SHG responses of 1–3 layer (a) 2H-phase and (b) 3R-phase MoS_2; polarization-dependent SHG polar plots of trilayer (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS_2.

进一步地, 2H 相 MoS_2 的 SHG 信号在奇数层样品中虽可观测, 但强度会随层数增加而逐渐减弱. 这一现象主要归因于吸收效应: 相邻反向排列的两层可视作一对, 其 SHG 信号相互抵消, 仅剩余的单层贡献有限的 SHG 信号; 随着层数增加, 激发光的吸收加剧, 最终导致整体 SHG 强度衰减[19]. 相较之下, 3R 相 MoS_2 的 SHG 强度则随层数增加呈显著增强趋势. Zeng 等[18] 在 2019 年的研究表明, 这一现象源于层间堆叠方式的平移偏移, 使体系保留了面内的净非线性偶极矩并赋予非零的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$. 不同层的非线性偶极子可相干叠加, 产生更强的 SH 场, 从而导致 SHG 信号随层数单调增强.

偏振分辨二次谐波产生是 SHG 技术的重要拓展, 通过调控入射光偏振并分析输出 SHG 信号的偏振依赖性, 可以获取关于材料对称性及晶轴取向的关键信息. 对于 TMDs 材料体系, 在平行偏振条件下, SHG 强度满足 $I_{2\omega} \propto \cos^2(3\phi+\phi_0)$, 其中 ϕ 为出射光偏振方向 $e_{2\omega}$ 与样品坐标系 x 轴的夹角, ϕ_0 为样品坐标系 (x,y) 与实验室坐标系 (x',y') 的初始夹角, 说明此时 SHG 信号的最大强度对应于材料的 Armchair 方向; 相应地, 在垂直偏振条件下, 强度满足 $I_{2\omega} \propto \sin^2(3\phi+\phi_0)$, 其最大值对应材料的 Zig-zag 方向[18,20–23]. 由于 MoS_2 在 z 轴方向具有三重旋转对称性, 2H 与 3R 相在平行与垂直偏振条件下均会呈现六瓣花状特征分布, 且两者在 Armchair 与 Zig-zag 方向的关系使得六瓣图案在平行与垂直偏振下相差 30°并互为补充 (图 2(c), (d)). 值得注意的是, 相较于 2H 相 MoS_2 的对称且均匀的六瓣分布, 3R 相在平行偏振下会出现两瓣显著增强, 而在垂直偏振下则表现为四瓣增强, 这源于其交错堆叠方式导致的放大不对称结构[17].

低波数峰主要反映层间振动、层数依赖及堆叠结构差异, 是研究层状材料层间相互作用的重要光谱特征. 图 3(a) 展示了平行偏振下 2—5 层 2H 与 3R 相 MoS_2 的低波数拉曼谱, 两相的特征峰均集中分布在 5—50 cm^{-1} 范围内. 该区域的拉曼峰主要来源于层间的剪切 (shear, S) 和呼吸 (breathing, B) 振动, 而层内表现为同相振动. 对于 N 层二维材料体系, 理论上存在 $(N-1)$ 种层间剪切模与 $(N-1)$ 种层间呼吸模. 峰位的命名规则为: S 与 B 分别表示剪切与呼吸模式, 下标 0, 1, 2, ⋯, $(N-1)$ 区分不同分支, 其中 0 对应声学支, 1 至 $(N-1)$ 对应光学支, 且频率随分支序号逐渐升高. 实验结果表明, 低波数部分, 2H 相 MoS_2 主要表现为 S_{N-1} 与 B_1 两个特征峰, 且随层数增加分别发生红移与蓝移; 相比之下, 3R 相 MoS_2 主要表现为 S_1 与 B_1 峰, 且两者均随层数增加发生红移.

线性链模型可用于理解和定量描述层状材料中的低波数层间振动. 该模型将每一层二维原子视作一个刚性单元, 相邻层之间通过等效的力常数, 从而近似为一维的原子链 (图 3(b)). 通过求解这一简化体系的动力学方程, 可以得到剪切模和呼吸模的解析频率关系和位移关系[13] 如下:

$$u_j^{\alpha} \propto \cos\left[\frac{\alpha(2j-1)\pi}{2N}\right], \tag{1}$$

$$\omega_{\alpha} = \sqrt{\frac{K}{2\mu\pi^2c^2}\left[1-\cos\left(\frac{\alpha\pi}{N}\right)\right]}, \tag{2}$$

其中, N 为材料的层数; u_j^{α} 表示第 α 种振动模式 ($\alpha = 0, 1, 2, \cdots, N-1$, 其中 $\alpha=0$ 表示声学支, 其余为光学支) 在第 j 层 ($j = 1, 2, \cdots, N$) 的振动位移; ω_{α} 表示第 α 个振动模式的频率 (单位: cm^{-1}); μ 为单位面积质量 ($kg{\cdot}m^{-2}$); c 为光速 ($cm{\cdot}s^{-1}$); K 为剪切或呼吸模的力常数 ($N{\cdot}m^{-3}$)[13]. 通过对双层体系的频率进行 LDA 计算并代入 (2) 式, 可反推出剪切与呼吸的力常数, 并进一步外推至多层体系以预测其振动模式与频率. 对于 MoS_2, 其单位面积质量为 $\mu = 3.05\times10^{-6}$ $kg{\cdot}m^{-2}$. 在 2H 相中, 剪切力常数 $K_{//}$ 为 3.30×10^{19} $N{\cdot}m^{-3}$, 呼吸力常数 $K_{\perp}$ 为 8.99×10^{19} $N{\cdot}m^{-3}$; 而在 3R 相中, 剪切力常数 $K_{//}$ 为 4.16×10^{19} $N{\cdot}m^{-3}$, 呼吸力常数 $K_{\perp}$ 为 8.85×10^{19} $N{\cdot}m^{-3}$.

图 3(c) 和图 3(d) 分别给出了线性链模型对 2H 相与 3R 相 MoS_2 低波数拉曼峰的预测结果. 该模型在简化假设下能够较好地再现实验中峰位随层数的演化趋势, 并与 LDA 计算结果在一定程度上保持一致, 从而验证了其合理性. 然而, 由于线性链模型仅考虑相邻层之间的耦合, 忽略了更远程的相互作用及层内细微结构差异, 其描述仍较为简化.

力常数模型是对线性链模型的重要拓展. 与将每一层视为刚体并仅考虑层间最近邻力常数的线性链模型不同, 二阶力常数模型在原子尺度上引入了最近邻和次近邻的力常数, 通过描述原子间位移

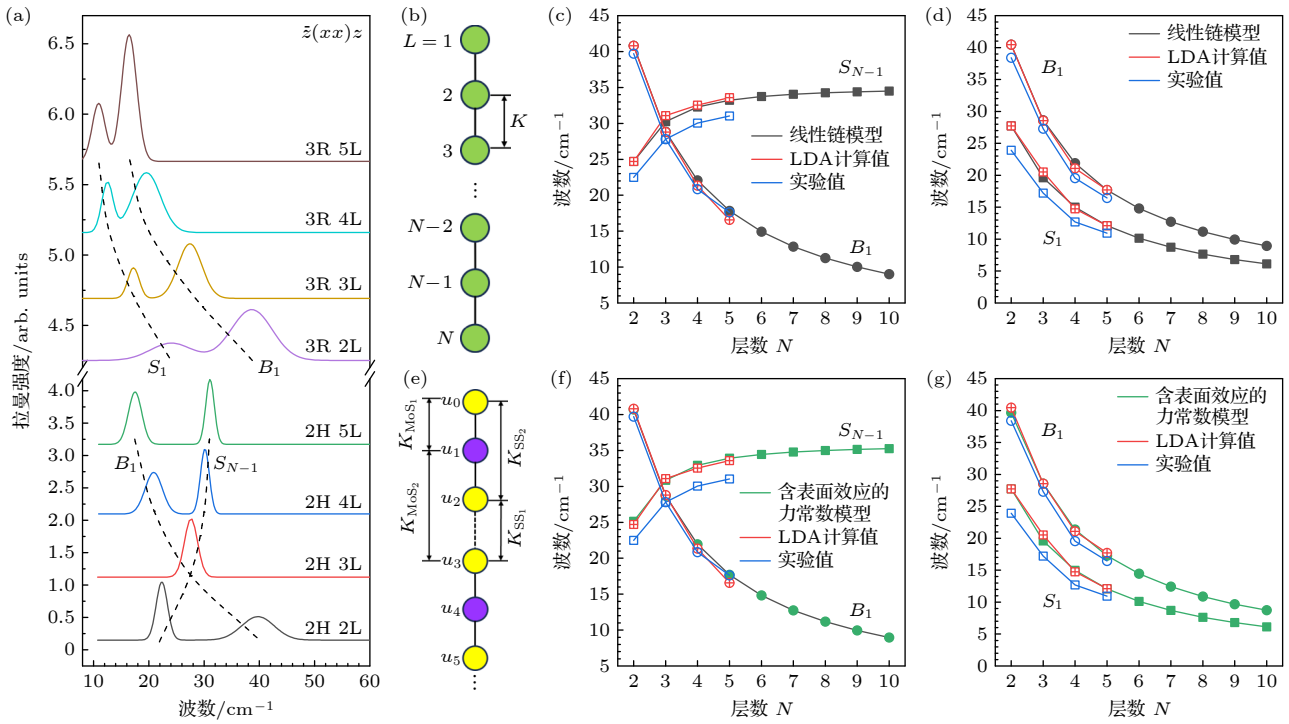


图 3 (a) 平行偏振下 2—5 层 2H 和 3R 相 MoS_2 低波数拉曼谱线; (b) 线性链模型; 线性链模型对 (c) 2H 相和 (d) 3R 相的低波数峰拟合结果; (e) 力常数模型; 力常数模型对 (f) 2H 和 (g) 3R 相的低波数峰拟合结果

Fig. 3. (a) Low-frequency Raman spectra of 2–5 layer 2H- and 3R-phase MoS_2 under parallel polarization; (b) linear chain model; fitting results of low-frequency peaks for (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS_2 using the linear chain model; (e) force constant model; fitting results of low-frequency peaks for (f) 2H-phase and (g) 3R-phase MoS_2 using the force constant model.

与恢复力之间的二阶线性关系来刻画体系的动力学行为, 在解释层间振动模式及预测不同相结构的频率演化规律方面具有更高的精度与可靠性. 就 MoS_2 材料体系而言, 其二阶力常数模型如图 3(e) 所示, 其中 u_n 表示第 n 个原子的位移. 模型中共包含 4 类力常数: K_{MoS_1}, K_{SS_1}, K_{SS_2} 和 K_{MoS_2}. 下标标识了相互作用的原子类型, 数字 1, 2 分别表示最近邻与次近邻相互作用.

$$-M_n\,\lambda\,u_n=\sum_m K_{nm}\,(u_m-u_n). \tag{3}$$

表 1 总结了 1H(单层)、2H(块体) 和 3R(块体) MoS_2 的振动模式实验频率及 LDA 计算结果. 基于 LDA 计算所得频率, 可以进一步求解力常数模型以获得原子间相互作用力常数. 力常数模型的动力学方程如 (3) 式所示, 其中 M_n 表示第 n 个原子的质量, λ 为频率 ω 的平方, u_n 为第 n 个原子的位移, K_{nm} 则表示第 n 与第 m 个原子之间的相互作用力常数.

结合图 1(b), 单层 MoS_2 的振动模式可分解为两类位移关系. 将其代入力常数模型的动力学方程 (3), 可得到如下频率表达式:

位移关系 1 ($u_0=u_2$):

$$\lambda_1(E'^1;A_2''^1)=0, \tag{4}$$

$$\lambda_2\left(E'^2;A_2''^2\right)=\frac{K_{MoS_1}\,(M_{Mo}+2M_S)}{M_{Mo}M_S}, \tag{5}$$

其中, M_{Mo} 和 M_S 分别为 Mo 和 S 原子的相对原子质量.

位移关系 2 ($u_0=-u_2,\ u_1=0$):

$$\lambda_3\left(E'';A_1'\right)=\frac{K_{MoS_1}+2K_{SS_2}}{M_S}. \tag{6}$$

同理可对 3R 相块体 MoS_2 进行求解, 其振动模式示意图见附录 A 中图 A1. 块体 3R 相 MoS_2 属于 C_{3v} 对称性, 其拉曼活性振动模式的不可约表示为 $\Gamma=9A_1+9E$. 与 2H 相 MoS_2 显著不同的是, 3R 相中部分模式表现出近简并现象 (如面内模式的 E^2 和 E^3, E^4 和 E^5, E^8 和 E^9; 以及面外模式的 A_1^2 和 A_1^3, A_1^4 和 A_1^5, A_1^8 和 A_1^9). 下面给出几类位移关系及其对应的频率解:

位移关系 1 ($u_0=u_2=u_3=u_5=u_6=u_8$, $u_1=u_4=u_7$)

$$\lambda_1(E^1;A_1^1)=0, \tag{7}$$

表 1 MoS_2 体系振动模式的不可约表示、实验测量频率和理论计算频率汇总

Table 1. Summary of the force constant values for 3R phase MoS_2.

Phase	Irr. rep.	Exp.	LDA	LDA	Exp.	Irr. rep.	Phase
2H	E_{1u}(I)	—	0	0	—	A_1(I+R)	3R
	A_{2u}(I)	—	0	0	—	E (I+R)	
	E_{2g}(R)	33.29487	35.686900	34.037372	—	E (I+R)	
	B_{1g}	—	57.941155	34.037596	—	E (I+R)	
	E_{2u}	—	285.155367	48.724024	—	A_1(I+R)	
	E_{1g}(R)	—	287.775743	48.724325	—	A_1(I+R)	
	E_{2g}(R)	384.917714	384.976788	285.957612	—	E (I+R)	
	E_{1u}(I)	—	385.716750	285.958139	—	E (I+R)	
	B_{2u}	—	404.033206	290.072680	—	E (I+R)	
	A_{1g}(R)	409.04906	408.106024	385.242202	383.66260	E (I+R)	
	A_{2u}(I)	—	465.182502	386.741898	—	E (I+R)	
	B_{1g}	—	468.960303	386.742311	—	E (I+R)	
1H	E'(I+R)	—	0	405.420245	—	A_1(I+R)	
	A_2''(I)	—	0	405.420515	—	A_1(I+R)	
	E''(R)	—	287.529971	409.217160	409.42571	A_1(I+R)	
	E'(I+R)	385.28101	389.234675	464.326446	—	A_1(I+R)	
	A_1'(R)	403.77329	406.934400	469.500655	—	A_1(I+R)	
	A_2''(I)	—	472.790370	469.501212	—	A_1(I+R)	

注: I表示具有红外活性, R表示具有拉曼活性, 频率均以cm^{-1}为单位

$$\lambda_2\left(E^7;A_1^7\right)=\frac{\left(K_{MoS_1}+K_{MoS_2}\right)\left(M_{Mo}+2M_S\right)}{M_{Mo}\,M_S}. \quad (8)$$

位移关系 2 ($u_0=u_3=u_6=-u_2=-u_5=-u_8$, $u_1=u_4=u_7=0$)

$$\lambda_3(E^6;A_1^6)=\frac{K_{MoS_1}+K_{MoS_2}+2K_{SS_1}+2K_{SS_2}}{M_S}. \quad (9)$$

位移关系 3 ($u_6=-u_0-u_3$, $u_7=-u_1-u_4$, $u_8=-u_2-u_5$)

$$\begin{aligned}&\lambda_4\left(E^2,E^3;A_1^2,A_1^3\right)\\&=A+\frac{2^{1/3}B}{3\cdot\left(C+\sqrt{4B^3+C^2}\right)^{1/3}M_{Mo}M_S^2}\\&\quad-\frac{\left(C+\sqrt{4B^3+C^2}\right)^{1/3}}{3\cdot2^{1/3}M_{Mo}M_S^2},\end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}&\lambda_5\left(E^4,E^5;A_1^4,A_1^5\right)\\&=A-\frac{\left(1+\mathrm{i}\sqrt{3}\right)B}{3\cdot2^{2/3}\cdot(C+\sqrt{4B^3+C^2})^{1/3}M_{Mo}M_S^2}\\&\quad+\frac{\left(1-\mathrm{i}\sqrt{3}\right)\left(C+\sqrt{4B^3+C^2}\right)^{1/3}}{6\cdot2^{1/3}M_{Mo}M_S^2},\end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}&\lambda_6\left(E^8,E^9;A_1^8,A_1^9\right)\\&=A-\frac{\left(1-\mathrm{i}\sqrt{3}\right)B}{3\cdot2^{2/3}\cdot(C+\sqrt{4B^3+C^2})^{1/3}M_{Mo}M_S^2}\\&\quad+\frac{\left(1+\mathrm{i}\sqrt{3}\right)\left(C+\sqrt{4B^3+C^2}\right)^{1/3}}{6\cdot2^{1/3}M_{Mo}M_S^2},\end{aligned} \quad (12)$$

其中, A, B 和 C 为原子质量和力常数的组合参数, 具体形式见附录 A (A1)—(A3) 式. 需要指出的是, 近简并的模式在二阶力常数模型内无法被完全区分. 在利用卡尔达诺公式求解三次方程时, 虚数单位 i 会在 (11) 式和 (12) 式的解析解中出现. 需要强调的是, 这些虚数项并不意味着体系存在真实的“虚频”或动力学不稳定, 而仅仅源于代数解析式在形式上的不完美. 经过进一步化简, 虚数部分将相互抵消, 最终保留下来的实部才对应具有物理意义的频率平方. 此外, 由于同一材料体系中的各类力常数差异极小, 当以 2H 相 MoS_2 的二阶力常数代入估算时可以发现, 虚部相较实部小约 10^{15} 个量级, 其影响完全可以忽略.

表 2 呈现了 MoS_2 的各阶力常数系数, 其中力

常数的数值是基于 LDA 计算得到的块体和单层振动频率求解得到的, 因此后续的频率预测会比较贴近 LDA 计算得到的结果. 倘若实验测试数据足够多能够满足求解力常数模型需要, 则利用实验值拟合的力常数模型对频率预测的结果会更加符合具体实验情况. 值得注意的是, 表中 3R 相 MoS_2 的 K_{MoS_2} 与 K_{SS_1} 数值均大于 2H 相, 这意味着在平衡位置附近的小位移近似下, 3R 相的面内力常数耦合更强, 表现为更高的局域刚度和振动频率. 然而, 这并不与实验上普遍观察到的"3R 相较 2H 相更易发生层间滑移"的现象矛盾. 原因在于, 力常数仅反映体系在平衡位置附近的局部曲率, 而层间滑移难易程度主要取决于整体滑移势能面的能垒高度. 由于 3R 堆垛缺乏中心对称性, 层间原子配准关系更为松弛, 使得全局滑移势能面更平坦、能垒更低. 因此, 尽管 3R 相在局域小振幅范围内表现出更高的耦合刚度, 但在大位移条件下其层间滑移却更容易发生. 关于 3R 相 MoS_2 二阶力常数模型的具体推导与求解细节可参见附录 A. 进一步地, 将所求得的力常数代入 N 层体系的动力学方程, 并在第一层与第 N 层通过单层力常数修正以引入表面效应 (相关讨论见后文), 即可对低波数峰位进行预测. 所得结果如图 3(f), (g) 所示, 力常数模型在峰位拟合的精确性上明显优于线性链模型, 并且能够在原子尺度上准确刻画不同堆叠方式、层数效应与表面效应对振动模式的综合影响.

表 2 MoS_2 力常数模型各阶力常数系数汇总

Table 2. Summary of the force constant values for 3R phase MoS_2.

力常数类型	面内模式/(N·m^{-1})			面外模式/(N·m^{-1})		
	2H块体	3R块体	单层	2H块体	3R块体	单层
K_{MoS_1}	4.236801	4.21876	4.34525	6.18676	6.15929	6.41101
K_{MoS_2}	0.03023	0.03780	—	0.01955	0.02427	—
K_{SS_1}	0.01571	0.01715	—	0.16477	0.14432	—
K_{SS_2}	–0.188220	–0.18916	–0.19479	0.80216	0.77007	0.75612

虽然力常数模型能够在原子尺度上精确刻画层间相互作用并较好地拟合低波数振动模式, 但该模型主要关注的是振动频率本身, 对振动模式的拉曼强度解释仍显不足. 为进一步理解不同振动模式在拉曼散射中信号的强弱, 有必要引入键极化模型. 键极化模型将晶体或分子的整体极化率变化视为由各个化学键在振动过程中引起的极化率改变的矢量叠加, 从而通过键的取向与对称性来解释和预测不同振动模的拉曼活性. 在 Placzek 近似下非共振拉曼强度的计算主要是依照 (13) 式, 其中 η 和 η' 为入射光和散射光偏振的单位矢量, $\widetilde{R}^k$ 为第 k 个振动模式的拉曼张量, ω_k 是第 k 个振动模式的频率, $n_k=[\exp(\hbar\omega_k/k_BT)-1]^{-1}$ 为占据数, $P_{\alpha\beta,k}=\sum_l\left[\dfrac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_{l\gamma}}\right]_0\chi^k_{l\gamma}$ 是电极化率张量 $P_{\alpha\beta}$ 对原子位移 $u_{l\gamma}$ 的导数. 其中, $u_{l\gamma}$ 表示第 l 个原子在第 k 个振动模式下沿 γ (即 x, y 或 z) 方向的位移, $\chi^k_{l\gamma}$ 是声子模 k 的本征矢量在第 l 个原子和方向 γ 上的分量[24].

$$\begin{aligned} I^k &\propto \left|\eta\cdot\widetilde{R}^k\cdot\eta'\right|^2\frac{(n_k+1)}{\omega_k} \\ &\propto \frac{(n_k+1)}{\omega_k}\left|\sum_{\alpha\beta}\eta_\alpha\eta'_\beta P_{\alpha\beta,k}\right|^2. \end{aligned} \tag{13}$$

将电极化率张量导数简化到 xx 分量, 得到 (14) 式. 其中, $\boldsymbol{R}(l,B)$ 是连接原子 l 与其最近邻原子 l' (通过键 B 相连) 的键向量, 且该向量已归一化为单位长度. $\alpha_{/\!/}$ 和 $\alpha_\perp$ 分别表示静态纵向和垂直方向的键极化率, 并假设它们仅依赖于键长 R. $\boldsymbol{R}_0(l,B)$ 表示在平衡构型下的键向量, 已归一化为单位长度, $R_{0\beta}$ 是 $\boldsymbol{R}_0(l,B)$ 的第 β 分量, R_0 是平衡时的键长. $\alpha'_\perp$ 和 $\alpha'_{/\!/}$ 分别是键极化率关于键长的径向导数[15].

$$\begin{aligned} P_{xx,k} = -\sum_{lB}\Bigg\{ &\underbrace{\frac{\alpha'_{/\!/}+2\alpha'_\perp}{3}\boldsymbol{R}_0\cdot\boldsymbol{\chi}^k_l}_{\mathrm{I}}+\underbrace{\left(\alpha'_{/\!/}-\alpha'_\perp\right)R^2_{0x}\boldsymbol{R}_0\cdot\boldsymbol{\chi}^k_l}_{\mathrm{II}}-\underbrace{\frac{1}{3}\left(\alpha'_{/\!/}-\alpha'_\perp\right)\boldsymbol{R}_0\cdot\boldsymbol{\chi}^k_l}_{\mathrm{III}} \\ &\underbrace{+2R_{0x}\chi^k_{lx}\frac{\alpha_{/\!/}-\alpha_\perp}{R_0}}_{\mathrm{IV}}\underbrace{-2\frac{\alpha_{/\!/}-\alpha_\perp}{R_0}R^2_{0x}\boldsymbol{R}_0\cdot\boldsymbol{\chi}^k_l}_{\mathrm{V}}\Bigg\}. \end{aligned} \tag{14}$$

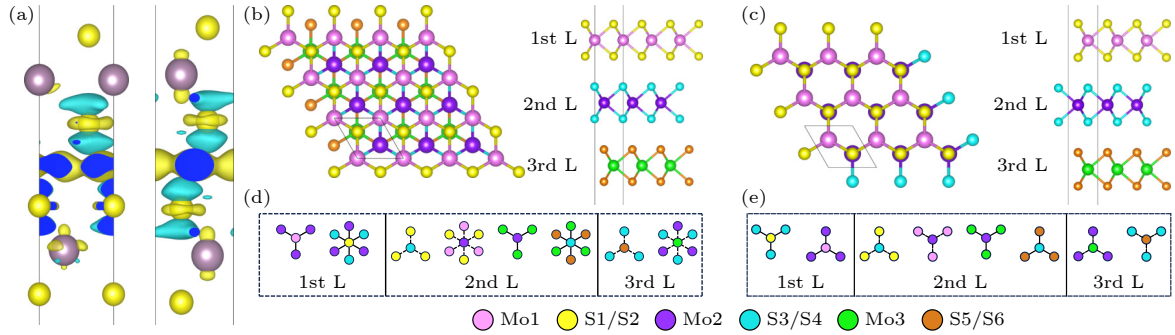


图 4 (a) 双层 3R 相 (左) 和 2H 相 (右)MoS_2 的差分电荷图; 三层 (b) 3R 相和 (c) 2H 相 MoS_2 的俯视图和侧视图; 三层 (d) 3R 相和 (e) 2H 相 MoS_2 的键极化分析图, 其中虚线表示向上连接的键, 实线表示向下连接的键, S_{2i-1}, Mo_i 和 S_{2i} 分别表示第 i 层从上至下的 S, Mo 和 S 原子

Fig. 4. (a) Differential charge density maps of bilayer 3R-phase (left) and 2H-phase (right) MoS_2. Top and side views of trilayer (b) 3R-phase and (c) 2H-phase MoS_2. Bond polarization analysis of trilayer (d) 3R-phase and (e) 2H-phase MoS_2, where dashed lines denote upward bonds and solid lines denote downward bonds. S_{2i-1}, Mo_i, and S_{2i} represent the S, Mo, and S atoms in the ith layer from top to bottom, respectively.

这里将键极化模型应用于低波数的层间剪切模式. 图 4(a) 展示了双层 2H 相与 3R 相 MoS_2 的差分电荷分布, 可以看到在层间区域存在明显的电荷积累, 表明层间范德瓦耳斯相互作用同时具有电荷转移并重新分布的弱共价特征. 这些键中积累的电荷在外加电场作用下能够诱导偶极矩, 其大小取决于键的取向 (即堆叠顺序), 从而影响拉曼散射强度. 这也解释了实验中观察到的堆叠顺序对拉曼强度的显著影响. 进一步比较可见, 3R 相的电荷分布呈现明显的不对称性, 而 2H 相则相对对称. 这种不对称的电荷转移削弱了层间相互作用的均匀性, 并导致 3R 相中层间结合能减小. 计算结果显示, 2H 相双层 MoS_2 的结合能为 0.113 eV, 而 3R 相仅为 0.111 eV. 结合能的降低意味着层间滑移所需的势垒能量减小, 因此 3R 相 MoS_2 更容易发生层间滑移.

下面先将键极化模型应用到 3 层 3R 相 MoS_2 中进行分析 (图 4(b)): 由于本文考虑的是低波数剪切模式, 此时层内原子为同相振动, 不会对极化率的变化产生影响, 因此只需要考虑层间原子键的贡献. 考虑每层沿 x 方向移动的层间剪切模式, 此时只有 χ^k_{lx} 非零, 导致 (14) 式中 $\boldsymbol{R}_0\cdot\boldsymbol{\chi}^k_l$ 均需取为 $R_{0x}\cdot\chi^k_{lx}$, 此时可以将 (14) 式简化为

$$P_{xx,k}=-\sum_{lB}\left[A(r)R_{0x}+B(r)R^3_{0x}\right]\chi^k_{lx}, \tag{15}$$

其中, 两项均只与键长 r 有关:

$$A(r)=\frac{\alpha'_{//}+2\alpha'_{\perp}}{3}-\frac{1}{3}\left(\alpha'_{//}-\alpha'_{\perp}\right)+2\frac{\alpha_{//}-\alpha_{\perp}}{R_0},$$

$$B(r)=\left(\alpha'_{//}-\alpha'_{\perp}\right)-2\frac{\alpha_{//}-\alpha_{\perp}}{R_0}.$$

对第一层而言, 有三种不等价的原子 Mo_1, S_1 和 S_2, 图 4(d) 呈现了这三种不等价的原子位置与第二层所有原子的键. 考虑第一层内所有原子:

$$\begin{aligned}
&\sum_{lB}A(r)\chi^k_{lx}R_{0x}=A(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})\Delta_1\left[\frac{a}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}-\frac{a}{2R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}-\frac{a}{2R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}\right]+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}A(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})\\
&\times\Delta_1\left[\frac{a}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}-\frac{a}{2R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}-\frac{a}{2R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}\right]+\sum_{i=\{1,2\}}A(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2})\Delta_1\left[-\frac{a}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}+\frac{a}{2R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}+\frac{a}{2R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}\right]=0,\\
&\sum_{lB}B(r)\chi^k_{lx}R^3_{0x}=B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})\Delta_1\left[\frac{a^3}{R^3_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}-\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}-\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}\right]+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})\\
&\times\Delta_1\left[\frac{a^3}{R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}-\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}-\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}\right]+\sum_{i=\{1,2\}}B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2})\Delta_1\left[-\frac{a^3}{R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}+\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}+\frac{a^3}{8R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}\right]\\
&=\frac{3}{4}a^3\Delta_1\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R^3_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}}-\sum_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2})}{R^3_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo}_2}}\right].
\end{aligned}\tag{16}$$

这里, Δ_i 表示第 i 层原子 x 方向的位移, $a=r\sin\lambda$ 表示键长 r 在 x 方向上的投影, R_{AB} 表示 A 原子向 B 原子连接的键的键长. 需要注意的是, 由于本文考虑的 R_{0x} 是键长在水平方向的投影, 因此在面内方向上位置相同而 z 方向上位置不同的原子 (如 $\mathrm{Mo_1}$ 和 $\mathrm{S_3}$), 因为键矢量沿着 z 轴方向而导致对平行偏振下的拉曼强度没有贡献. 由 (16) 式可见, 考虑到具体的晶格结构, 一阶项 $\sum_{lB}A(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}$ 对拉曼强度的贡献为 0, 只有三阶项 $\sum_{lB}B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3}$ 才会存在非 0 贡献, 因此在后文不再计算一阶项.

对第二层而言, 有三种不等价的原子 $\mathrm{Mo_2}$, $\mathrm{S_3}$ 和 $\mathrm{S_4}$, 先计算与第一层相关联的键. 图 4(d) 中 2nd L 左半部分呈现了这三种不等价的原子位置与第一层原子连接的键, 对比 1st L 的键可发现, 此时对键求和存在重复 (例如在第一层考虑了 $\mathrm{Mo_1}$ 原子对 $\mathrm{Mo_2}$ 原子向下的键, 此时又考虑 $\mathrm{Mo_2}$ 原子对 $\mathrm{Mo_1}$ 原子向上的键), 观察 (15) 式即可得出答案, 其中 χ_{lx}^{k} 也包含 l 指标, 意味着即使是相同的键, 对于不同层的极化强度变化求和而言也是有贡献的. 考虑第二层内所有原子:

$$\begin{aligned}
\sum_{lB}B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} &= B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})\Delta_2\left[-\frac{a^3}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}\right]+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})\\
&\times\Delta_2\left[-\frac{a^3}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}\right]+\sum_{i=\{1,2\}}B(R_{\mathrm{Mo_2S}_i})\Delta_2\left[\frac{a^3}{R_{\mathrm{Mo_2S}_i}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2S}_i}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2S}_i}^3}\right]\\
&= -\frac{3}{4}a^3\Delta_2\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}-\sum_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2S}_i})}{R_{\mathrm{Mo_2S}_i}^3}\right].
\end{aligned}\tag{17}$$

考虑到键长 R_{AB} 对下指标具有交换对称性 (即 $R_{\mathrm{AB}}=R_{\mathrm{BA}}$), 将第一层和第二层的三阶项求和可得:

$$\begin{aligned}
\sum_{lB}B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} &= \frac{3}{4}a^3\Delta_1\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}-\sum_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}}^3}\right]\\
&-\frac{3}{4}a^3\Delta_2\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}-\sum_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2S}_i})}{R_{\mathrm{Mo_2S}_i}^3}\right]\\
&= \frac{3}{4}a^3\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}-\sum_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}}^3}\right](\Delta_1-\Delta_2)\\
&= C_{12}(\Delta_1-\Delta_2).
\end{aligned}\tag{18}$$

这里, C_{12} 表示第一层与第二层的键极化系数:

$$C_{12}=\frac{3}{4}a^3\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum\nolimits_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}-\sum\nolimits_{i=\{1,2\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{Mo_2}}^3}\right].$$

同理对第二层与第三层的键极化进行计算, 可以得到 $\sum_{lB}B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3}=C_{23}(\Delta_2-\Delta_3)$. 需要注意的是, C_{12} 与 C_{23} 内部虽然在键长 R 的下指标上有所不同, 但是考虑到具体的堆叠结构 (图 4(b)) 便可得出 $C_{12}=C_{23}=C$ 的结论. 因此对于 3 层 3R 相 $\mathrm{MoS_2}$,

$$\sum\nolimits_{lB}B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3}=C(\Delta_1-\Delta_2)+C(\Delta_2-\Delta_3)=C(\Delta_1-\Delta_3),$$

考虑到 $C\neq 0$, 可见对平行偏振低波数拉曼强度起主要作用的项是 $(\Delta_1-\Delta_3)$.

接下来对 3 层 2H 相 $\mathrm{MoS_2}$ 进行计算, 图 4(e) 呈现了第一层三种不等价的原子位置与第二层原子的键, 考虑第一层内所有原子:

$$\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} = B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})\Delta_1\left[-\frac{a^3}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}\right]+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})$$

$$\times\Delta_1\left[\frac{a^3}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}\right]=\frac{3}{4}a^3\Delta_1\left[-\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}\right]. \tag{19}$$

考虑第二层内所有原子, 并先只考虑与第一层相关的键:

$$\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} = B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})\Delta_2\left[\frac{a^3}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}-\frac{a^3}{8R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}\right]+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})$$

$$\times\Delta_2\left[-\frac{a^3}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}+\frac{a^3}{8R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}\right]=\frac{3}{4}a^3\Delta_2\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}-\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}\right]. \tag{20}$$

对第一层与第二层的三阶项求和, 并考虑键长下指标的交换对称性可得:

$$\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} = \frac{3}{4}a^3\Delta_1\left[-\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}\right]+\frac{3}{4}a^3\Delta_2\left[\frac{B(R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}})}{R_{\mathrm{Mo_2Mo_1}}^3}\right.$$

$$\left.-\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i})}{R_{\mathrm{S}_j\mathrm{S}_i}^3}\right]=\frac{3}{4}a^3\left[-\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}\right](\Delta_1-\Delta_2)=D_{12}(\Delta_1-\Delta_2). \tag{21}$$

这里, D_{12} 表示第一层与第二层的键极化系数:

$$D_{12}=\frac{3}{4}a^3\left[-\frac{B(R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}})}{R_{\mathrm{Mo_1Mo_2}}^3}+\sum\nolimits_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}}\frac{B(R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j})}{R_{\mathrm{S}_i\mathrm{S}_j}^3}\right].$$

同理对第二层与第三层的键极化进行计算, 可以得到 $\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3}=D_{23}(\Delta_2-\Delta_3)$. 需要注意的是, 考虑到具体的反平行堆叠结构 (图 4(c)), $D_{12}=-D_{23}=D$. 因此对于 3 层 2H 相 MoS_2,

$$\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^{k}R_{0x}^{3} = D(\Delta_1-\Delta_2)-D(\Delta_2-\Delta_3)$$

$$= D(\Delta_1-2\Delta_2+\Delta_3),$$

考虑到 $D\neq 0$, 可见对平行偏振低波数拉曼剪切峰强度起主要作用的项是 $(\Delta_1-2\Delta_2+\Delta_3)$.

利用前文结果, 可以将模型推广至 N 层的 TMDs 材料体系以预测平行偏振低波数剪切峰强度. 对于 3R 相材料而言, 强度正比于 $C(\Delta_1-\Delta_N)$; 对于 2H 相材料而言, 强度正比于 $D\sum_{i=1}^{N-1}(\Delta_i-\Delta_{i+1})(-1)^{i+1}$. 利用线性链模型得到的频率 ((2) 式) 和层间位移 ((1) 式), 可以计算得到 1—10 层平行偏振下低波数剪切峰的峰位和相对强度, 如图 5 所示. 实际上, (15) 式—(21) 式对于呼吸模式的分析同样适用. 之所以在此举例说明剪切模式的计算, 是因为我们特别关注到在低波数区域中, 2H 相与 3R 相 MoS_2 的剪切峰随层数变化呈现出不同趋势.

在 2H 相 MoS_2 中, E_{2g} 和 A_{1g} 拉曼峰随层数增加分别呈现红移和蓝移趋势, 峰位差常被用作层数判断的依据 (图 6(a)). 相比之下, 3R 相 MoS_2 中的 E 和 A_1 峰虽然也表现出类似的层数依赖关系 (图 6(b)), 但峰位差对层数变化的响应更加显著, 因此在层数表征中具有更高的灵敏度, 相较于 2H 相更具实用价值.

尽管线性链模型在层间振动模式的研究中取得了一定成果, 但在描述层内振动模式时其适用性显得有限. 相比之下, 引入力常数模型则成为解决这一问题的关键. 该模型能够在考虑原子尺度相互作用的基础上, 更准确地刻画层内振动模式的动态行为. 尤其是在结合表面效应的情况下, 力常数模型能够有效解释高频峰的峰位偏移, 从而展现出更强的适用性与精确性.

表面效应是指在有限层数的层状材料中, 最外层原子由于缺乏对称的邻近环境, 其局域受力条件与体相存在差异, 从而引起动力学行为与振动频率的修正. 在力常数模型中, 表面效应通常通过对两个最外层原子层的力常数进行修正来体现, 用以描述表面原子在缺少一侧相互作用时的振动特征.

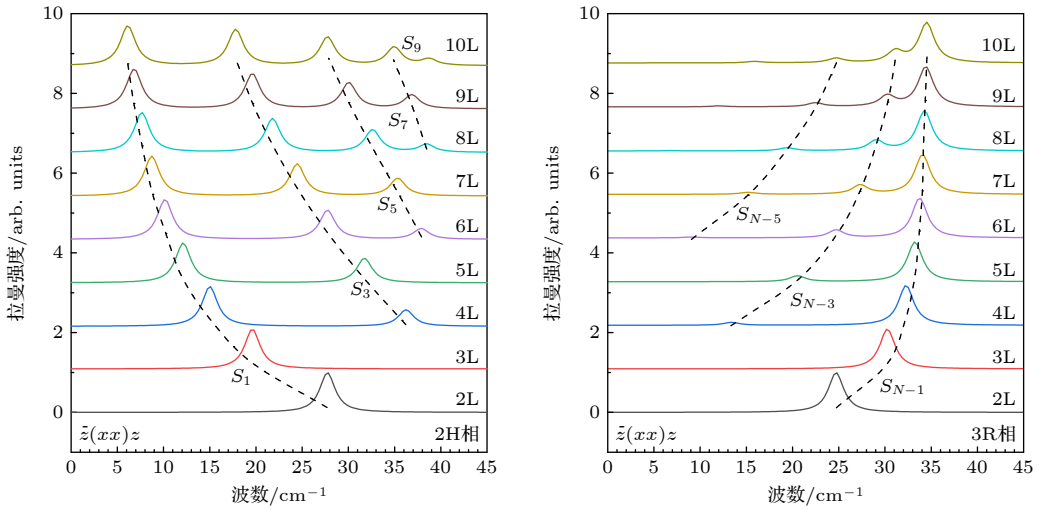


图 5 键极化模型得到的 2H(左) 和 3R(右) 堆叠方式层间拉曼强度图

Fig. 5. Interlayer Raman intensity maps obtained from the bond polarization model for 2H (left) and 3R (right) stacking configurations.

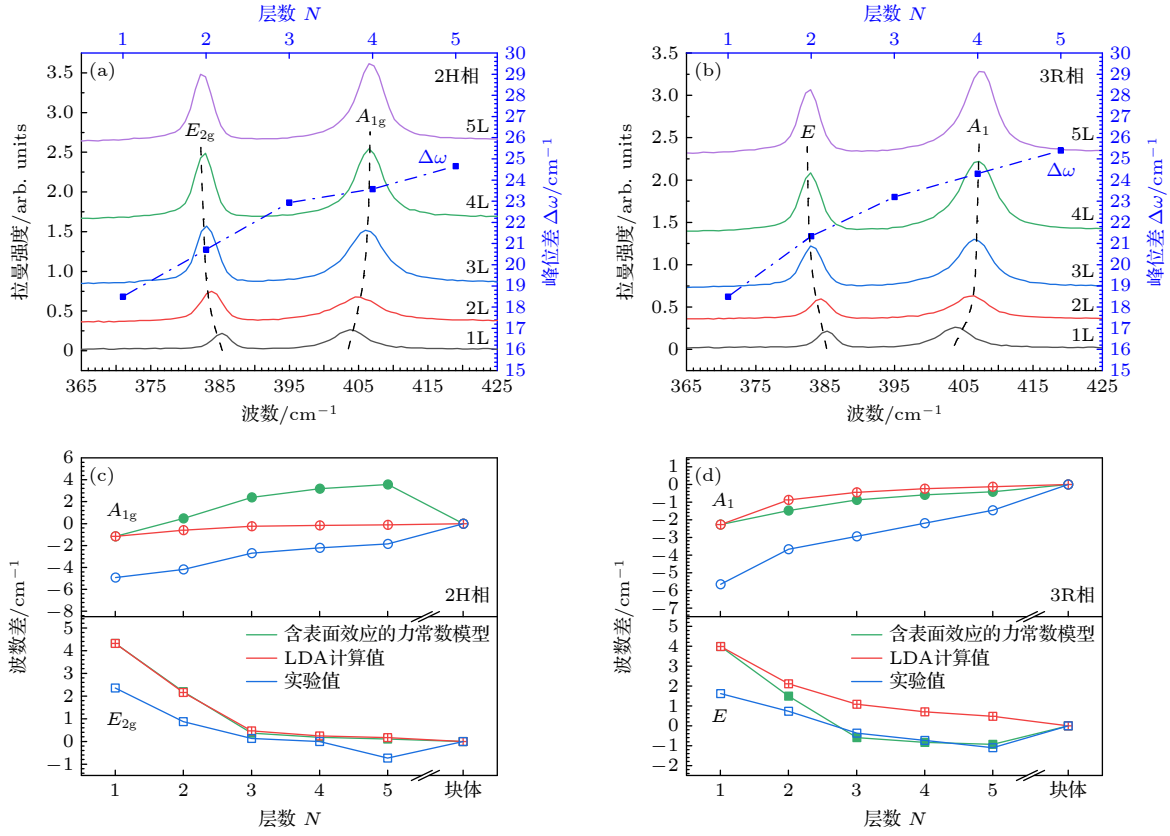


图 6 (a), (b) 2H 相和 3R 相 MoS_2 高频峰位及其峰位差; (c), (d) 为引入表面效应的力常数模型对高频峰位的拟合, 其中峰位差均是通过块体的频率计算得到的

Fig. 6. (a), (b) High-frequency peak positions of 2H-phase and 3R-phase MoS_2, together with their peak differences; (c), (d) the fitting of high-frequency peak positions using the force constant model with surface effects included, where the peak differences are obtained from the calculated bulk frequencies.

对于 N 层 MoS_2 体系, 表面区域起主要作用的键力常数 K_{MoS_1} 一般较大, 对应更强的恢复力和更高的振动频率. 随着层数减小, 表面键在整体中所占比例增加, 导致频率升高, 即所谓的表面效应; 另一方面, 层数减小也会导致体系相互作用减少, 使得累积的力变小, 导致频率减小, 这就是厚度效应.

两种效应的竞争共同决定了拉曼特征峰的层数依赖行为. 在高频的面内模式 (如 E_{2g} 与 E 模) 中, 表面效应通常占据主导作用; 而在高频的面外模式 (如 A_{1g} 与 A_1 模) 中, 厚度效应则更为显著[14].

对于 N 层材料, 表面效应的力常数修正通常通过在第 1 层和第 N 层引入单层 MoS_2 的力常数来实现. 图 6(c) 和图 6(d) 展示了 2H 相与 3R 相 MoS_2 两个主要特征峰随层数变化的峰位. 对比结果可以发现, 在考虑表面效应后, 3R 相的拟合曲线与实验结果的符合程度更高. 这表明, 表面效应在 3R 相 MoS_2 的高频声子模拟中起到更为关键的作用. 原因可能在于 3R 堆垛方式下层间耦合较弱, 使得表面层对整体振动行为的影响更加显著. 因此, 合理引入表面效应修正对于精确描述 3R 相 MoS_2 的高频拉曼峰位演化具有重要意义.

4 结 论

本文系统研究了 3R 相 MoS_2 的拉曼声子性质, 并与 2H 相进行了系统对比. 通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型和键极化模型, 全面揭示了不同堆垛方式在振动模式、频率演化及强度选择性上的差异. 结果表明, 二次谐波技术能够有效区分堆垛相, 力常数模型在拟合低频和高频模式方面具有更高的精确度, 而键极化模型则合理解释了堆垛结构对拉曼强度的影响. 此外, 高频峰位差在 3R 相中对层数变化更加敏感, 凸显了表面效应在其声子行为中的关键作用. 这些发现不仅为理解和调控 3R 相 MoS_2 的物理特性提供了新的视角, 也为低维材料在光电器件、量子器件中的应用奠定了重要基础. 未来, 相关研究可进一步拓展至外场调控和非平衡动力学过程, 例如电场、应变、压力和光场作用下的声子响应, 以及超快泵浦-探测技术揭示的非平衡声子演化与能量弛豫机制, 从而更全面地理解 3R 相 MoS_2 的声子特性, 并为其在可调谐光电器件、柔性电子学以及量子功能材料中的应用提供更坚实的理论与实验基础.

附录 A

频率特征值的求解方法是: 将各类位移关系代入力常数模型的动力学方程, 并整理为齐次方程形式, 得到相应的系数矩阵. 根据未知量的个数, 选取与之同阶的所有子式, 并令其行列式为零, 使系数矩阵降秩, 从而保证齐次方程存在非零解. 对于块体 3R 相 MoS_2 的位移关系 3, 得到的频

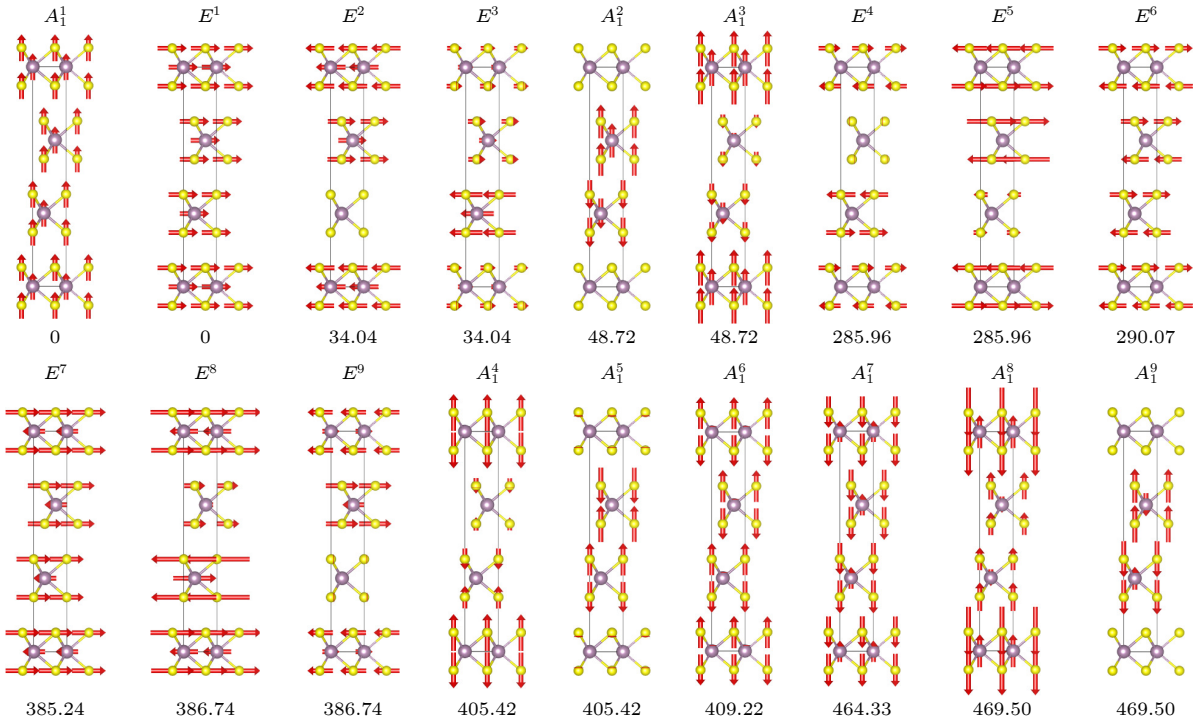


图 A1 3R 相 MoS_2 的 18 种声子模式, 峰位采用 cm^{-1} 为单位

Fig. A1. The 18 phonon modes of 3R-phase MoS_2, with peak positions given in cm^{-1}.

率表达式 (9)—(11) 中 A, B 和 C 的具体形式如下:

$$A=\frac{2}{3}\left(\frac{K_{\mathrm{MoS_1}}+K_{\mathrm{MoS_2}}}{M_{\mathrm{Mo}}}+\frac{K_{\mathrm{MoS_1}}+K_{\mathrm{MoS_2}}+K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}}}{M_{\mathrm{S}}}\right), \tag{A1}$$

$$\begin{aligned}B=M_{\mathrm{S}}^2\Big(&-4\left[(K_{\mathrm{MoS_1}}+K_{\mathrm{MoS_2}}+K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}+(K_{\mathrm{MoS_1}}+K_{\mathrm{MoS_2}})M_{\mathrm{S}}\right]^2+3M_{\mathrm{Mo}}\Big\{3K_{\mathrm{SS_1}}K_{\mathrm{SS_2}}M_{\mathrm{Mo}}+K_{\mathrm{MoS_1}}^2(M_{\mathrm{Mo}}+2M_{\mathrm{S}})\\&+K_{\mathrm{MoS_2}}^2(M_{\mathrm{Mo}}+2M_s)+2K_{\mathrm{MoS_2}}(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})(M_{\mathrm{Mo}}+2M_{\mathrm{S}})+2K_{\mathrm{MoS_1}}\left[(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})(M_{\mathrm{Mo}}+2M_{\mathrm{S}})+K_{\mathrm{MoS_2}}(M_{\mathrm{Mo}}+5M_{\mathrm{S}})\right]\Big\}\Big),\end{aligned} \tag{A2}$$

$$\begin{aligned}C=M_{\mathrm{S}}^3\Big(&-2(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})(8K_{\mathrm{SS_1}}^2-11K_{\mathrm{SS_1}}K_{\mathrm{SS_2}}+8K_{\mathrm{SS_2}}^2)M_{\mathrm{Mo}}^3-6K_{\mathrm{MoS_2}}(K_{\mathrm{SS_1}}-2K_{\mathrm{SS_2}})(2K_{\mathrm{SS_1}}-K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}^2(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})\\&+2K_{\mathrm{MoS_1}}^3(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})(M_{\mathrm{Mo}}+M_{\mathrm{S}})(M_{\mathrm{Mo}}+4M_{\mathrm{S}})+2K_{\mathrm{MoS_2}}^3(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})(M_{\mathrm{Mo}}+M_{\mathrm{S}})(M_{\mathrm{Mo}}+4M_{\mathrm{S}})\\&+3K_{\mathrm{MoS_2}}^2(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}(2M_{\mathrm{Mo}}^2-11M_{\mathrm{Mo}}M_{\mathrm{S}}+8M_{\mathrm{S}}^2)+6K_{\mathrm{MoS_1}}\Big[-(K_{\mathrm{SS_1}}-2K_{\mathrm{SS_2}})(2K_{\mathrm{SS_1}}-K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}^2(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})\\&+K_{\mathrm{MoS_2}}^2(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})^3+K_{\mathrm{MoS_2}}M_{\mathrm{Mo}}\Big[2(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}^2+(7K_{\mathrm{SS_1}}-20K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}M_{\mathrm{S}}+8(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{S}}^2\Big]\\&+3K_{\mathrm{MoS_1}}^2\Big\{2K_{\mathrm{MoS_2}}(M_{\mathrm{Mo}}-2M_{\mathrm{S}})^3+M_{\mathrm{Mo}}\Big[2(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}^2+(-11K_{\mathrm{SS_1}}+16K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{Mo}}M_{\mathrm{S}}+8(K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}})M_{\mathrm{S}}^2\Big]\Big\}\Big).\end{aligned} \tag{A3}$$

下面对 3R 相块体 MoS_2 的力常数求解过程作简要说明. 由 λ_2 的表达式 (8) 可得

$$K_{\mathrm{MoS_1}}+K_{\mathrm{MoS_2}}=\frac{\lambda_2\,M_{\mathrm{Mo}}M_{\mathrm{S}}}{M_{\mathrm{Mo}}+2M_{\mathrm{S}}}. \tag{A4}$$

将 (A4) 式代入 λ_3 的表达式 (9), 得到

$$K_{\mathrm{SS_1}}+K_{\mathrm{SS_2}}=\frac{M_{\mathrm{S}}\,(-\lambda_2M_{\mathrm{Mo}}+\lambda_3M_{\mathrm{Mo}}+2\lambda_3M_{\mathrm{S}})}{2\,(M_{\mathrm{Mo}}+2M_{\mathrm{S}})}. \tag{A5}$$

由此可见, 四个力常数已被约化为两个独立变量. 进一步结合其余特征值表达式 (9)—(11), 通过数值方法即可完整求解出所有力常数.

参考文献

[1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147

[2] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805

[3] Li L, Zhang Y K, Shi D X, Zhang G Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 108102 (in Chinese) [李璐, 张养坤, 时东霞, 张广宇 2022 物理学报 **71** 108102]

[4] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263

[5] Jiang B, Ding Y L, Zhao F L, Luo X 2022 *Physics and Engineering* **32** 24 (in Chinese) [蒋彬, 丁宇龙, 赵福利, 罗鑫 2022 物理与工程 **32** 24]

[6] Meng P, Wu Y Z, Bian R J, Pan E, Dong B, Zhao X X, Chen J G, Wu L S, Sun Y Q, Fu Q D, Liu Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 7696

[7] Hallil H, Cai W F, Zhang K, Yu P, Liu S, Xu R, Zhu C, Xiong Q H, Liu Z, Zhang Q 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2101131

[8] Akashi R, Ochi M, Bordács S, Suzuki R, Tokura Y, Iwasa Y, Arita R 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 014002

[9] Wu J D, Yang D Y, Liang J, Werner M, Ostroumov E, Xiao Y H, Watanabe K, Taniguchi T, Dadap J I, Jones D, Ye Z L 2022 *Sci. Adv.* **8** eade3759

[10] Wieting T 1973 *Solid State Commun.* **12** 931

[11] Luo N, Ruggerone P, Toennies J P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5051

[12] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Pugno N 2012 *Nat. Mater.* **11** 294

[13] Zhao Y Y, Luo X, Li H, Zhang J, Araujo P T, Gan C K, Wu J, Zhang H, Quek S Y, Dresselhaus M S, Hua X Q 2013 *Nano Lett.* **13** 1007

[14] Luo X, Zhao Y Y, Zhang J, Xiong Q H, Quek S Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075320

[15] Luo X, Lu X, Cong C X, Yu T, Xiong Q H, Ying Quek S 2015 *Sci. Rep.* **5** 14565

[16] Van Baren Jeremiah, Ye G H, Yan J An, Ye Z P, Rezaie Pouyan, Yu P, Liu Z, He R, Lui C H 2019 *2D Mater.* **6** 025022

[17] Shi J, Yu P, Liu F C, He P, Wang R, Qin L, Zhou J B, Li X, Zhou J D, Sui X Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701486

[18] Zeng Z X S, Sun X X, Zhang D L, Zheng W H, Fan X P, He M, Xu T, Sun L, Wang X, Pan A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806874

[19] Balla N K, O' brien M, McEvoy N, Duesberg G S, Rigneault H, Brasselet S, McCloskey D 2018 *ACS Photonics* **5** 1235

[20] Li Y L, Rao Y, Mak K F, You Y M, Wang S Y, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329

[21] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403

[22] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, Mak K F, De Paula A M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 201401

[23] Khan A R, Zhang L, Ishfaq K, Ikram A, Yildrim T, Liu B, Rahman S, Lu Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2105259

[24] Lazzeri M, Mauri F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 036401

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Layer-dependent Raman spectroscopy study of 3R-phase MoS_2*

CHEN Bingye # JIANG Bin # HUANG Weifeng LUO Xin †

(*Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices of Guangdong Province, School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou* 510275, *China*)

(Received 7 September 2025; revised manuscript received 20 September 2025)

Abstract

Layered transition metal dichalcogenides (TMDs) have aroused extensive interest due to their remarkable electronic, optical, and mechanical properties. Among them, molybdenum disulfide (MoS_2) exhibits two main stacking polytypes: the centrosymmetric 2H phase and the non-centrosymmetric 3R phase. The latter has recently received attention due to its spontaneous polarization, piezoelectricity, band modulation, and possible topological features, but its lattice dynamics and phonon-related properties are still poorly understood. To address this gap, in this work, we comprehensively study the layer-dependent Raman phonon characteristics of 3R-phase MoS_2 and systematically compare them with those of the 2H phase.

Experimentally, we employ confocal Raman spectroscopy and polarization-resolved second-harmonic generation (SHG) to probe vibrational modes and stacking-dependent nonlinear responses of samples ranging from monolayer to bulk. The SHG measurements provide a clear method for distinguishing stacking orders: although the SHG signals disappear in even-layer 2H samples due to inversion symmetry, they strongly exist in 3R samples of any thickness. The Raman spectra in the low-frequency region reveal different shear and breathing modes, and the evolution of these modes with layer number is analyzed using a linear chain model (LCM) and a more refined force constant model (FCM). Although the LCM qualitatively captures the layer-dependent shifts of interlayer vibrations, the FCM provides quantitative agreement with experiments by explicitly combining the nearest neighbors and the next-nearest-neighbor interactions as well as surface corrections.

To further explain the relative intensities of interlayer Raman modes, we introduce the bond polarization model (BPM), which links mode-dependent scattering strength to the symmetry and orientation of chemical bonds. Our BPM analysis reveals the pronounced asymmetry in charge redistribution for 3R stacking, leading to weaker interlayer binding energy than 2H (0.111 eV *vs.* 0.113 eV), and consequently a lower sliding barrier, which is consistent with the observed propensity of 3R crystals for interlayer slip. In the high-frequency region, both stacking types show characteristic in-plane and out-of-plane modes. However, the peak separation in 3R-phase MoS_2 demonstrates stronger sensitivity to the layer number, making it a more reliable spectroscopic fingerprint for thickness identification. Importantly, it is found that surface effects play a critical role in reproducing experimental high-frequency shifts in 3R samples, reflecting their weaker interlayer coupling and enhanced surface contributions.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12572131, 12172386, 12132020, 12427803), the Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices of Guangdong Province, China (Grant No. 2022B1212010008), the Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, China (Grant No. 2024B0303390001), the Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangzhou, China (Grant No. 2025A04J7093), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 24XKJC012).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: luox77@mail.sysu.edu.cn

In summary, this work establishes a complete picture of the phonon behavior in 3R-phase MoS_2, effectively bridging experiment and theory. Our results indicate that Raman spectroscopy combined with SHG provides a powerful toolkit for identifying stacking order and thickness in layered MoS_2. By benchmarking LCM, FCM, and BPM models, we clarify the roles of interlayer coupling, stacking symmetry, and surface effects in shaping vibrational properties. These insights not only deepen the fundamental understanding of lattice dynamics of non-centrosymmetric TMD polytypes, but also lay the foundation for the development of 3R-phase MoS_2 in next-generation optoelectronic, piezoelectric, and quantum devices.

Keywords: 3R-phase MoS_2, linear chain model, force constant model, bond polarization model

PACS: 63.20.–e, 63.22.Np, 78.30.–j, 42.65.Ky **DOI:** 10.7498/aps.74.20251222

CSTR: 32037.14.aps.74.20251222

专题: 二维材料与未来信息器件

基于单层交错磁体实现巨大的谷极化效应*

谢伟锋[1)] 王利波[1)] 许雄[2)] 乐云亮[3)] 夏华艳[1)] 贺龙辉[1)] 王辉[2)†]

1) (湖南工商大学微电子与物理学院, 长沙 410205)

2) (中南大学物理学院, 长沙 410083)

3) (扬州大学信息工程学院, 扬州 225127)

(2025 年 8 月 7 日收到; 2025 年 9 月 28 日收到修改稿)

稳定且显著的谷极化效应是谷自由度在谷电子器件中应用的关键. 基于第一性原理计算, 本文发现单层交错磁体 V_2Se_2O 在单轴应变下的谷极化效应关联磁性原子 V 之间的净磁矩, 提出了实现巨大谷极化效应的两种策略. 其一, 利用 Cr 原子替换 V_2Se_2O 单层中的一个 V 原子形成亚铁磁单层 $VCrSe_2O$, 使磁性原子之间的净磁矩足够大, 实现巨大的谷极化效应. 通过在 a 轴或 b 轴方向施加单轴应变能显著地提升谷极化值, 且谷极化值与磁性原子之间的净磁矩呈近线性关系. 其二, 构建 V_2Se_2O 单层和 α-SnO 单层的范德瓦耳斯异质结, 镜面对称破缺的堆垛方式使 V 原子之间出现净磁矩, 从而实现显著的谷极化效应. 通过压缩异质结的层间距离可以引起 V 原子之间净磁矩的增加, 能将谷极化值提升至近 400 meV. 本工作在单层交错磁体的基础上提出了实现巨大谷极化的两种策略, 为基于交错磁体构筑的亚铁磁单层和异质结材料在谷电子学领域的应用提供理论指导.

关键词: 谷自由度, 单层交错磁体, 谷极化, 亚铁磁, 范德瓦耳斯异质结

PACS: 75.50.Pp, 75.70.Ak, 85.75.–d, 61.50.Ah **DOI:** 10.7498/aps.74.20251066

CSTR: 32037.14.aps.74.20251066

1 引 言

随着现代电子器件正在朝着小型化和集成化的方向发展, 传统半导体器件由于尺寸微缩带来的不可规避的量子效应, 以及电荷传输带来的能耗高、散热难等问题日渐突出. 类似于传统的电荷、自旋自由度, 谷自由度作为信息的新型载体, 能够将电子在不同能谷的占据状态用于编码信息, 使得数据的存储、传输和处理无需涉及电荷流, 从而为后摩尔时代半导体器件和谷电子器件的发展开辟新途径[1,2].

体系具有谷极化效应是谷自由度应用的前提. 谷极化可表示为不同能谷之间的能量差, 即

$$\Delta E_{\mathrm{v(c)}} = E^{K}_{\mathrm{v(c)}} - E^{K'}_{\mathrm{v(c)}}, \tag{1}$$

其中 v 和 c 分别表示导带和价带; K 和 K' 分别标记两个谷点. 探寻具有巨大谷极化效应的谷材料并探究谷极化的形成机理一直以来都是谷自由度得以应用的关键[3]. 非磁性过渡金属二硫化物 (MoS_2 和 WSe_2 等) 由于其破缺的空间反演对称性和较大的自旋轨道耦合 (spin-orbital coupling, SOC) 效应使得不同谷点处出现大的自旋劈裂, 从而引起人们广泛的关注[4,5]. 然而, 时间反演对称的保护使不同能谷之间的能量简并[6]. 目前, 一些外界手段, 如外加磁场[6–9]、磁性原子掺杂[10,11]、磁近

* 国家自然科学基金 (批准号: 12504071, 12174450, 11874429)、长沙市自然科学基金 (批准号: kg2502211)、湖南省科技创新计划 (批准号: 2024RC1013) 和湖南省自然科学基金重点项目 (批准号: 2024JJ3029) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huiwang@csu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

邻效应[12–15]、圆偏振光激发[16–18]等方法用于消除谷间简并, 从而形成有利于谷自由度应用的谷极化特征. 但是这些外界手段实施条件苛刻, 使得人们期待寻找一种具有大谷极化的本征谷材料. 2016 年, Tong 等[19]在铁磁性过渡金属二硫化物 2H-VSe_2 中发现由垂直磁化强度在 SOC 下自发形成谷极化的现象, 并首次提出了铁谷性的概念. 铁谷材料的哈密顿量可以表示为

$$\hat{H}(k)=\hat{H}_0(k)+\hat{H}_{\mathrm{SOC}}(k)+\hat{H}_{\mathrm{ex}}(k), \tag{2}$$

其中 $\hat{H}_{\mathrm{SOC}}(k)$ 表示 SOC 项的哈密顿量; $\hat{H}_{\mathrm{ex}}(k)$ 表示本征磁交换相互作用的哈密顿量. 铁谷材料具有内禀破缺的空间和时间反演对称性, 在合适的载流子掺杂和面内电场下会出现反常谷霍尔效应, 更有利于谷自由度的利用[19–24]. 至此, 一系列的二维铁磁和反铁磁材料被证明具有铁谷性[25–29]. 然而, 一般铁谷材料需要依靠 SOC 形成谷极化, 而 SOC 诱发的谷极化值不会很大, 大部分低于 100 meV[30,31], 寻找大谷极化值的谷材料仍然是谷电子学领域的研究热点.

最近, 融合铁磁体和反铁磁体优势的新型共线磁性材料-交错磁体[32–36]被人们所关注. 交错磁体具有类似反铁磁体补偿的反平行磁序, 而其特有的旋转对称和不同子晶格的镜面对称, 以及破缺的时间反演对称使具有能谷的交错磁体在谷点处存在由晶体对称性而非常规时间反演对称引起的自旋-谷锁定现象[37], 效果等同于非磁性谷材料在时间反演对称保护下由 SOC 诱发的自旋劈裂现象. 值得注意的是, 交错磁体中存在的巨大自旋劈裂可比 SOC 诱发的自旋劈裂值大一个量级[38]. 目前, 许多的单层交错磁性半导体及谷相关的物理特性相继在理论上被预测[37,39–47]. 研究表明, 大多数单层交错磁性半导体具有单轴应变诱发的非 SOC 谷极化效应, 且谷极化值随单轴应变呈近线性增长, 在–5% 的单轴应变下能产生显著的谷极化 (>100 meV), 该现象称之为压谷效应[37]. 交错磁体中的压谷效应打破了常规铁谷材料中需要考虑 SOC 产生谷极化的前提条件, 通过施加单轴应力打破相应的晶体对称性即可出现谷极化效应[37,39–45]. 那么除了单轴应变, 我们自然地会想到是否还有其他打破交错磁体中晶体对称性的策略?

本文通过替换磁性原子和构建范德瓦耳斯异质结的方法, 来打破交错磁体中不同磁性原子之间的镜面对称. 通过第一性原理计算发现单轴应变能改变 V_2Se_2O 单层中磁性原子之间的净磁矩, 并伴随着谷极化的变化. 基于谷极化值与净磁矩之间存在的关联, 采用 Cr 原子替换 V_2Se_2O 单层中的一个 V 原子, 使磁性原子之间形成大的净磁矩. 计算发现 $VCrSe_2O$ 单层为亚铁磁半导体, 无需考虑 SOC 即可出现巨大的谷极化, 类似于单层交错磁体中的压谷效应[37,39]. 分别在 $VCrSe_2O$ 单层的 a 轴和 b 轴施加单轴应力时, 发现拉伸 a 轴和压缩 b 轴能明显地增加谷极化的大小, 并伴随着磁性原子之间净磁矩的变化. 另一种改变 V_2Se_2O 单层中 V 原子之间净磁矩的策略是构建范德瓦耳斯异质结, 我们发现 V_2Se_2O 单层和 α-SnO 单层构建的异质结中, 破坏镜面对称的堆垛结构能改变 V 原子之间的净磁矩, 从而形成显著的谷极化. 通过控制层间距离的变化, 发现压缩层间距离能同时增大净磁矩和谷极化的大小, 在压缩 0.5 Å时, 谷极化大小达到近 400 meV. 该工作在单层交错磁体的基础上提出了实现巨大谷极化的两种策略, 为基于交错磁体构筑的亚铁磁单层和异质结材料在谷电子学领域的应用提供理论指导.

2 研究方法

本工作采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)[48] 计算软件包完成. 其中采用投影缀加平面波方法[49]和基于广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函[50]. 计算统一采用 560 eV 的平面波截断能, 垂直于二维平面的方向采用大于 15 Å的真空层来避免层间相互作用对计算结果的影响. 结构优化和自洽计算的能量收敛标准统一为 1×10^{-7} eV, 每个原子上力的收敛阈值统一为 0.005 eV/Å. 对于 K 网格的选取, 计算 V_2Se_2O 单层时, 采用 $25\times25\times1$ 以 Γ 点为中心的 Monkhorst-Pack 方法. 计算 $VCrSe_2O$ 单层时, 采用 $24\times25\times1$ 的 K 点网格. 计算 V_2Se_2O/SnO 异质结时, 采用 $25\times25\times1$ 的 K 点网格. 除此之外, 为了进一步考虑 V, Cr 原子 d 电子的强关联效应, 计算统一采用 PBE+U 的方法[51], 其中 V 的 U_{eff} 设为 4 eV[39], Cr 的 U_{eff} 设为 3.55 eV[41,42]. 同时使用 DFT-D3 方法[52]修正 V_2Se_2O/SnO 异质结中的层间范德瓦耳斯相互作用.

3 结果与讨论

V_2Se_2O 单层是一种典型的二维交错磁体[37], 具有 $P4/mmm$ 空间群, 晶体结构如图 1(a) 所示. 由于 V_2Se_2O 单层是平面内晶格常数 $a = b = 4.044$ Å的四方晶系, 因而不同子晶格具有沿对角线方向的垂直镜面对称, 如图 1(a) 和图 1(b) 中的镜面 M_ϕ 所示. 除了镜面对称, V_2Se_2O 单层还具有独特的旋转对称, 这也是交错磁体区别于反铁磁体的显著特征[32,33]. 从图 1(c) 的两个 V 原子的局部结构中可以看出, V 位于畸变八面体的中心, 且两个 V 原子具有镜面对称. 定义 V 原子之间的净磁矩 $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 为

$$\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2}) = |M_{\mathrm{V_1}}| - |M_{\mathrm{V_2}}|. \tag{3}$$

第一性原理计算结果表明 V_2Se_2O 单层的 $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 为零. 从图 1(d) 的能带图中可以看出 M-X-Γ-Y-M 高对称路径上具有自旋劈裂的能带特性, 整个体系为直接带隙半导体, 带隙值 $E_g = 0.738$ eV. 前人从理论上论证了 V_2Se_2O 单层具有单轴应变诱发的显著谷极化效应, 且该谷极化无需考虑 SOC 效应, 只需施加 a 轴 (或 b 轴) 方向的单轴应变 (图 1(e)), 即可出现谷极化现象, 该现象称为压谷效应[37]. 我们统一定义具有四方晶系的单层交错磁体的谷极化值 $\Delta E_{c(v)}$ 的计算公式:

$$\Delta E_{c(v)} = E_{c(v)}(X) - E_{c(v)}(Y), \tag{4}$$

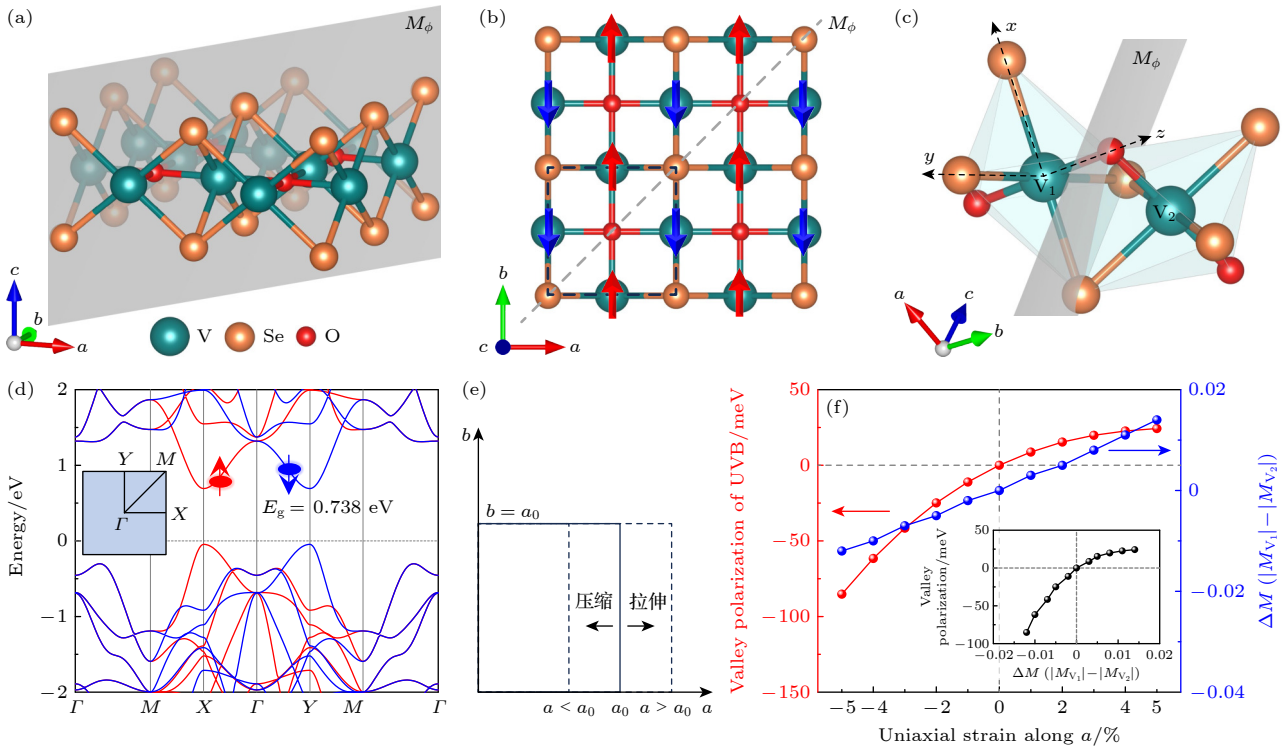


图 1 V_2Se_2O 单层的几何结构和能带结构, 以及谷极化、净磁矩和沿 a 轴方向的单轴应变三者之间的关系 (a) V_2Se_2O 单层的晶体结构, 其中垂直方向的灰色平面为不同子晶格沿对角线方向的镜面对称平面 M_ϕ; (b) V_2Se_2O 单层的俯视图, 其中黑色虚线框表示原胞, 灰色虚线为沿对角线方向的镜面 M_ϕ; (c) 两个 V 原子的局域八面体结构, 其中 xyz 为其中一个 V 原子的八面体局域坐标; (d) PBE+U ($U = 4$ eV) 计算的自旋分解的能带结构, 其中内嵌图为第一布里渊区中的高对称点路径; (e) 沿 a 轴方向的单轴应变示意图; (f) UVB 的谷极化和 V 原子之间的净磁矩 $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 随 a 轴应变的变化, 其中内嵌图为谷极化随 $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 的变化图

Fig. 1. Geometric and band structures of the V_2Se_2O monolayer, and the relationship among valley polarization, net magnetic moment, and uniaxial strain along the a-axis direction: (a) Crystal structure of monolayer V_2Se_2O, where the gray planes in the vertical direction represent the mirror symmetry planes M_ϕ of different sublattices along the diagonal direction; (b) top view of the monolayer V_2Se_2O, where the black dashed box indicates the unit cell, and the gray dashed lines represent the mirror planes M_ϕ along the diagonal direction; (c) local octahedral structure of two V atoms, where xyz represent the local octahedral coordinates of one V atom; (d) spin-polarized band structure calculated by PBE + U ($U = 4$ eV), where the inset shows the high-symmetry points and paths in the first Brillouin zone; (e) schematic illustration of uniaxial strain along the a-axis; (f) valley polarization of UVB and the net magnetic moment $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ between V atoms as a function of a-axis strain, where the inset shows the variation of valley polarization with $\Delta M(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$.

其中 c 和 v 分别表示最低导带 (lowermost conduction band, LCB) 和最高价带 (uppermost valence band, UVB), X 和 Y 标记高对称路径上的两个谷点, 如图 1(d) 的内嵌图所示. 第一性原理计算结果表明, 沿 a 轴施加近 5% 的压缩应变可使 V_2Se_2O 单层中的 UVB 产生大小为 85.203 meV 的谷极化. 有趣的是, 通过计算发现, 虽然 V_2Se_2O 单层中的总磁矩不随单轴应变的变化而变化, 但是单轴应变会改变 $\Delta M(V_1-V_2)$, 使得 $\Delta M(V_1-V_2)$ 随单轴应变呈线性变化, 如图 1(f) 蓝色线所示. 因而, UVB 的谷极化值随 $\Delta M(V_1-V_2)$ 的变化趋势与其随单轴应变的变化趋势一致, 如图 1(f) 的内嵌图所示. 从该现象中, 我们可以归纳出单轴应变对谷极化的调控能力会反映在交错磁体中磁性原子之间净磁矩随应变的变化上, 这也就为单层交错磁体中谷极化的调控提供了一种新的思路, 即通过外界手段来改变磁性原子之间的净磁矩.

前人的研究结果表明 [37], 压谷效应的产生源于单轴应变使 V_2Se_2O 单层的镜面对称破缺. 我们发现单轴应变对谷极化的调控间接地反映在 $\Delta M(V_1-V_2)$ 的变化上. 单轴应变作为一种调控手段可改变 $\Delta M(V_1-V_2)$, 并伴随着谷极化的形成. 我们自然地会想到可通过元素替换的策略替换掉 V_2Se_2O 单层中的一个 V 原子, 既能打破不同子晶格的镜面对称, 又能使磁性原子之间出现大的净磁矩. 基于 V_2Se_2O 单层在单轴压缩应变下, 谷极化的大小随 $\Delta M(V_1-V_2)$ 的大小增加而增大的变化趋势, 我们推断通过磁性原子 1:1 比例替换的方法能使替换后的体系产生显著的谷极化效应. 我们分别测试了与 V 原子同族和不同族之间的元素替换, 发现 Cr 原子通过 1:1 比例替换掉 V_2Se_2O 单层中的一个 V 原子形成的 $VCrSe_2O$ 单层具有稳定的几何结构. 首先, 采用第一性原理计算 $VCrSe_2O$ 单层的形成能 E_f. 形成能的计算公式为

$$E_f = (E_{VCrSe_2O} - \mu_V - \mu_{Cr} - 2\times\mu_{Se} - \mu_O)/5,$$

其中 E_{VCrSe_2O} 为单层 $VCrSe_2O$ 的能量, μ_V 为体心立方 V 单晶中 V 的化学势、μ_{Cr} 为体心立方 Cr 单晶中 Cr 的化学势、μ_{Se} 为三方晶系 Se 单晶中 Se 的化学势、μ_O 为 O_2 分子中 O 的化学势. 计算得到的 $VCrSe_2O$ 的形成能为–1.677 eV, 是 $CrWI_6$ 单层形成能 (–0.474) 的近 4 倍, $CrWGe_2Te_6$ 单层 (–0.216 eV) 的近 8 倍 [53]. 其中, 形成能计算结果的负值表明其为放热反应, 在实验上更有利于化合物的稳定形成. 同时, 我们列举了在 $VCrSe_2O$ 单层的 2×2 超胞中, V 和 Cr 原子以 1:1 比例可能存在的 6 种不同位点替换结构, 如图 2(a) 所示. 同时, 计算出了这 6 种结构的相对能量, 如图 2(b) 所示. 可以看出 P1 替换结构对应的能量最低, 且相比于其他结构, 每一个化学式单元的能量差至少有 120 meV, 比 $CrWI_6$ 和 $CrWGe_2Te_6$ 单层不同替换位点的能量差要大近 4 倍 [53]. 图 2(c) 为 $VCrSe_2O$ 单层 P1 结构的俯视图和侧视图, 由于晶格常数 $a\neq b$, 镜面对称 M_ϕ 破缺, 理论上能产生无需考虑 SOC 效应的显著谷极化现象.

首先分析 $VCrSe_2O$ 单层 P1 结构的稳定性, 图 2(d) 中无虚频的声子谱表明 $VCrSe_2O$ 单层具有动力学稳定性, 图 2(e) 为 300 K 下的从头算分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 模拟结果, 从图中可以看出 $VCrSe_2O$ 单层在 6 ps 时间内依然能保持结构不变形, 从而具有热力学稳定性. 以上分析使得 $VCrSe_2O$ 单层在实验上具有合成的可能. 第一性原理计算结果表明 V 原子的局域磁矩为 $2.093\mu_B$, Cr 原子的局域磁矩为 $-3.263\mu_B$, 两者的局域磁矩朝相反的方向. 整个体系具有 $-1\mu_B$ 的净磁矩, 这种亚铁磁结构比铁磁结构的能量要低 388.427 meV, 表明 $VCrSe_2O$ 单层的磁基态为亚铁磁态. 从 V 原子近 $2\mu_B$ 的局域磁矩和 Cr 原子近 $-3\mu_B$ 的局域磁矩可以看出, $VCrSe_2O$ 单层类似于 V_2Se_2O 单层, V 原子和 Cr 原子各失三个电子, V 原子由 $3d^34s^2$ 变为 $3d^2$ 的电子结构, Cr 原子由 $3d^54s^1$ 变为 $3d^3$ 的电子结构. 由于是 Cr 原子替换 V_2Se_2O 单层中的一个 V 原子, 所以 $VCrSe_2O$ 单层中的 V 和 Cr 原子都处于局域八面体中, 类似于图 1(c). 正八面体结构能使 5 个 d 轨道劈裂成二重简并的 e_g 和能量更低的三重简并 t_{2g}. 又由于 V 原子周围的 4 个 Se 原子和两个 O 原子形成的局域八面体中, V—O 键比 V—Se 键短 0.655 Å. Cr 原子周围的 4 个 Se 原子和两个 O 原子形成的局域八面体中, Cr—O 键比 Cr—Se 键短 0.576 Å. 以 V 原子和 4 个 Se 原子构建 xy 平面, V—O 键方向为 z 轴, 形成类似于图 1(c) 中的虚线局域坐标, 所以 V 和 Cr 构成的局域畸变八面体相当于正八面体沿 z 轴方向压缩形成的. 晶体场的最终结果导致二重简并的 e_g 劈裂成 d_{z^2} 和能量更低的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 三重简并的 t_{2g} 劈裂成二重简并的 d_{xz}, d_{yz} 和

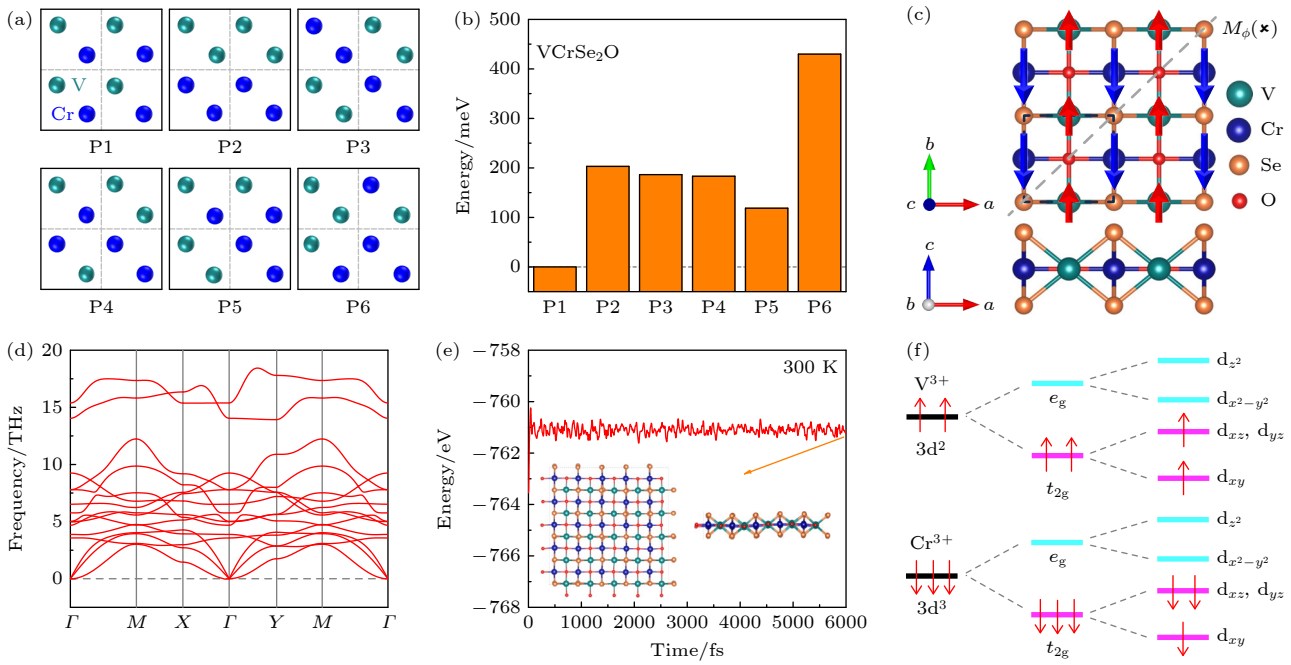


图 2 $VCrSe_2O$ 单层的稳定性分析和电子排列示意图 (a) 在 $VCrSe_2O$ 单层的 2×2 超胞中, V 和 Cr 原子以 1∶1 比例可能存在的不同位点替换结构, 图中只标记出了 V 和 Cr 原子; (b) 不同替换结构的相对能量, 其中 P1—P6 对应图 (a) 中的 6 种结构, 以 P1 结构的能量作为参考点; (c) $VCrSe_2O$ 单层 P1 结构的俯视图和侧视图, 其中灰色虚线为不同子晶格沿对角线方向的垂直镜面 M_ϕ, 此时镜面对称破缺; (d) $VCrSe_2O$ 单层的声子谱; (e) $VCrSe_2O$ 单层在 300 K 下的 AIMD; (f) 磁性原子 V 和 Cr 在局域畸变八面体下的能级分布和电子排列

Fig. 2. Stability analysis and schematic electronic configuration of the monolayer $VCrSe_2O$: (a) Different substitution configurations in a 2×2 supercell of the $VCrSe_2O$ monolayer, where V and Cr atoms are located at different sites with a 1∶1 ratio, only V and Cr atoms are labeled; (b) relative energies of the different substitution configurations, where P1–P6 correspond to the six structures in panel (a), with the energy of the P1 structure taken as the reference; (c) top and side views of the P1 structure of monolayer $VCrSe_2O$, where the gray dashed lines represent the vertical mirror planes M_ϕ of different sublattices along the diagonal direction, here the mirror symmetry is broken; (d) phonon spectrum of the monolayer $VCrSe_2O$; (e) AIMD simulation of the monolayer $VCrSe_2O$ at 300 K; (f) distribution of energy levels and electrons of the magnetic atoms V and Cr in the local distorted octahedra.

能量更低的 d_{xy} 轨道, 示意图如图 2(f) 所示. 对于 V 原子, 两个自旋向上的 d 电子根据泡利不相容原理和洪特定则填充 d_{xy} 和 d_{xz} (d_{yz}) 轨道, 形成高自旋态, 贡献 $2\mu_B$ 的局域磁矩. 对于 Cr 原子, 三个自旋向下的 d 电子填充 d_{xy}, d_{xz} 和 d_{yz} 轨道, 形成高自旋态并贡献–$3\mu_B$ 的局域磁矩. 最终的结果使得 $VCrSe_2O$ 单层为总磁矩为–$1\mu_B$ 的亚铁磁体.

$VCrSe_2O$ 单层的自旋密度图如图 3(a) 和图 3(b) 所示, V 原子和 Cr 原子的自旋密度不再具有镜面对称和旋转对称, 两者自旋密度的符号正好相反, 且 Cr 原子自旋密度的大小大于 V 原子自旋密度的大小, 正好符合第一性原理的计算结果. $VCrSe_2O$ 单层的自旋极化能带图如图 3(c) 所示, 很明显 $VCrSe_2O$ 单层为间接带隙的亚铁磁半导体, 带隙值为 632.137 meV. 并且 UVB 在高对称点 X 和 Y 处存在巨大的谷极化, 谷极化值达到 161.824 meV, 是 V_2Se_2O 单层在 5% 单轴压缩应变下谷极化值的近 2 倍. 图 3(d) 计算了 SOC 对能带的微扰, 相比于对称性破缺诱发的巨大谷极化, SOC 对谷极化的影响非常微小, 在后续谷极化的调控中, 我们忽略 SOC 对谷极化的影响. 通过元素分解的能带结构发现 (图 3(e) 和图 3(f)), X 谷点处的电子态是由自旋向上的 V 原子和自旋向上 Se 原子贡献, 而 Y 谷点处的电子态是由自旋向下的 Cr 原子和自旋向下的 Se 原子贡献, 因而 V 原子和 Cr 原子之间的净磁矩能影响到谷极化的大小.

类似于 V_2Se_2O 单层, 单轴应变依然可以作为一种调控手段用来调控 $VCrSe_2O$ 单层中的谷极化值. 首先定义 $VCrSe_2O$ 单层中 V 原子和 Cr 原子之间的净磁矩 ΔM (V – Cr) 为

$$\Delta M\,(\mathrm{V}-\mathrm{Cr}) = |M_\mathrm{V}| - |M_\mathrm{Cr}|\,. \tag{5}$$

通过第一性原理分别计算了 $VCrSe_2O$ 单层沿 a 轴和 b 轴在–5%—5% 单轴应变下谷极化和 ΔM (V – Cr) 的变化情况, 计算结果如图 4(a) 和图 4(d) 所示.

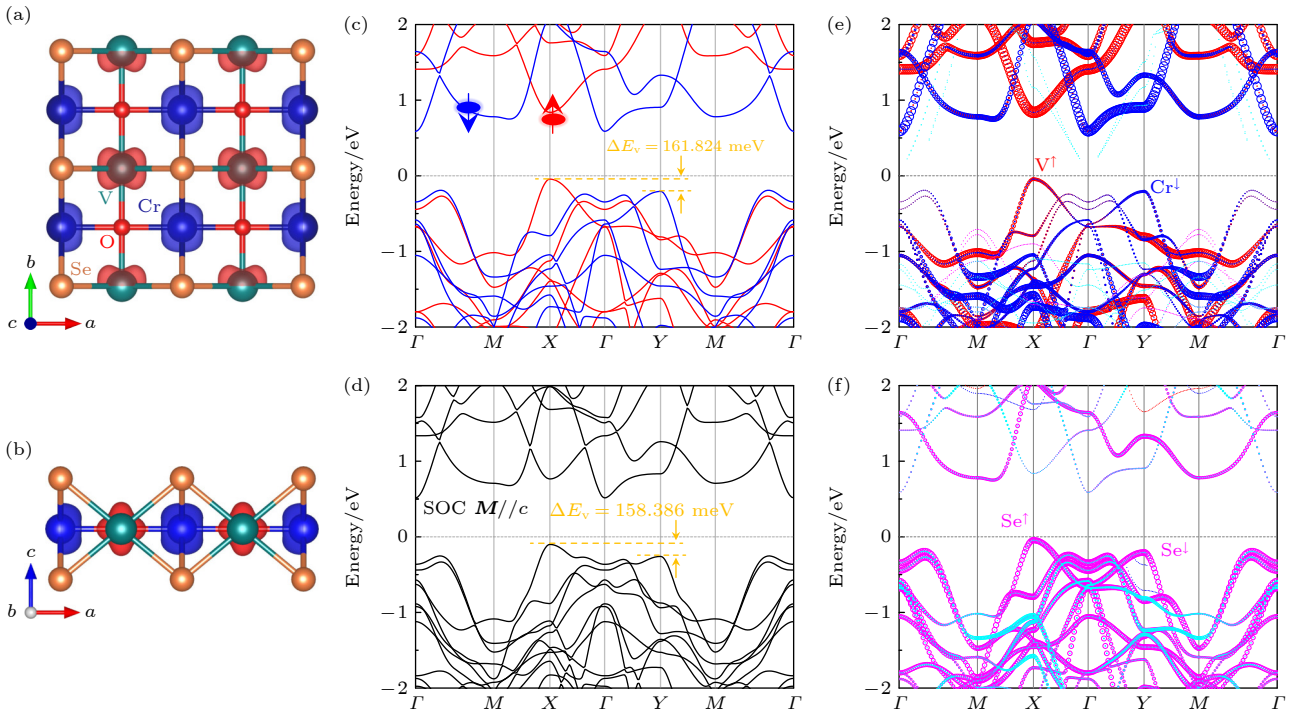


图 3 $VCrSe_2O$ 单层的电子结构和轨道分布 (a) $VCrSe_2O$ 单层的自旋密度俯视图和 (b) 侧视图, 其中等值面设为 0.05 $e/Å^3$; (c) 自旋分解的能带结构和 (d) SOC 微扰后的能带结构, 其中磁化强度 M 平行于 c 轴, 黄色字体标记出了 UVB 的谷极化值; (e) V 原子和 Cr 原子贡献的能带成分, 其中圆圈的大小表示权重; (f) Se 原子贡献的能带成分

Fig. 3. Electronic structure and orbital distribution of the $VCrSe_2O$ monolayer: (a) Top view and (b) side view of spin density of monolayer $VCrSe_2O$, where the isosurface is set to 0.05 $e/Å^3$; (c) spin-resolved band structure and (d) SOC-perturbated band structure, where the magnetization M is parallel to c-axis and the value of valley polarization of the UVB is marked in yellow; (e) contributions of V and Cr atoms on band structure, where the size of the circles indicates the weight; (f) contributions of Se atoms on band structure.

从图 4(a) 中的红色线可以看出 a 轴压缩应变降低谷极化值, 拉伸应变先缓慢增加谷极化值, 在 3% 以后趋于平稳. 从图 4(a) 中的蓝色线可以看出, 除了 3% 以后的拉伸应变, ΔM (V – Cr) 随应变趋于近线性变化. 从图 4(a) 中可以总结出 $VCrSe_2O$ 单层中 UVB 的谷极化随 ΔM (V – Cr) 的大小增加而增加, 变化趋势类似于 V_2Se_2O 单层中单轴应变下的情况. 我们分别画出了沿 a 轴压缩 5% 和拉伸 5% 情况下的能带图, 如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 5% 的压缩应变使谷极化值降低到 85.798 meV, 5% 的拉伸应变能使谷极化值增大到 177.755 meV, 但此时价带的极大值点并不在 X 和 Y 高对称点上, 不利于谷极化的应用.

图 4(d) 显示了 b 轴应变对 UVB 的谷极化和 ΔM (V – Cr) 的影响, 可以看出压缩应变能明显增大谷极化值, 拉伸应变降低谷极化值. ΔM (V – Cr) 与单轴应变仍成近线性关系. 不同于 a 轴应变的情况, b 轴应变诱发的谷极化值随 ΔM (V – Cr) 的大小增加而减少. 这可以从 a 轴和 b 轴之间的相对比例变化来解释, 在 V_2Se_2O 单层中, 单轴压缩或者拉伸都提高了 a 轴和 b 轴之间的相对比例, 相应地增大了谷极化值. 而对于 $VCrSe_2O$ 单层来说, a 轴和 b 轴的晶格常数分别为 4.099 Å和 4.010 Å, a 轴拉伸提高了 a 轴和 b 轴之间的相对比例, 产生了更大的谷极化. 类似地, 当沿 b 轴压缩时, a 轴和 b 轴之间的相对比例提高, 因而诱发更大的谷极化值. 沿 b 轴 5% 的压缩应变对应的自旋极化能带结构如图 4(e) 所示, 此时的谷极化值达到 268.016 meV. 5% 的拉伸应变的能带图如图 4(f) 所示, 此时的谷极化值降低为 114.33 meV. 有趣的是, 沿 b 轴 5% 的拉伸应变使得价带上 Γ-X 和 Γ-Y 高对称路径上的两个谷点更为突出, 计算结果表明, 谷间的能量差达到了 28.636 meV. 因而, 在沿 b 轴 5% 的拉伸应变下, $VCrSe_2O$ 单层中出现双谷极化效应, 这点明显不同于常规的谷极化体系, 从而使得 $VCrSe_2O$ 单层在谷电子学领域具有特殊的应用价值.

为了打破交错磁体中不同子晶格的镜面对称, 并使不同磁性原子之间出现净磁矩, 另一种可行的

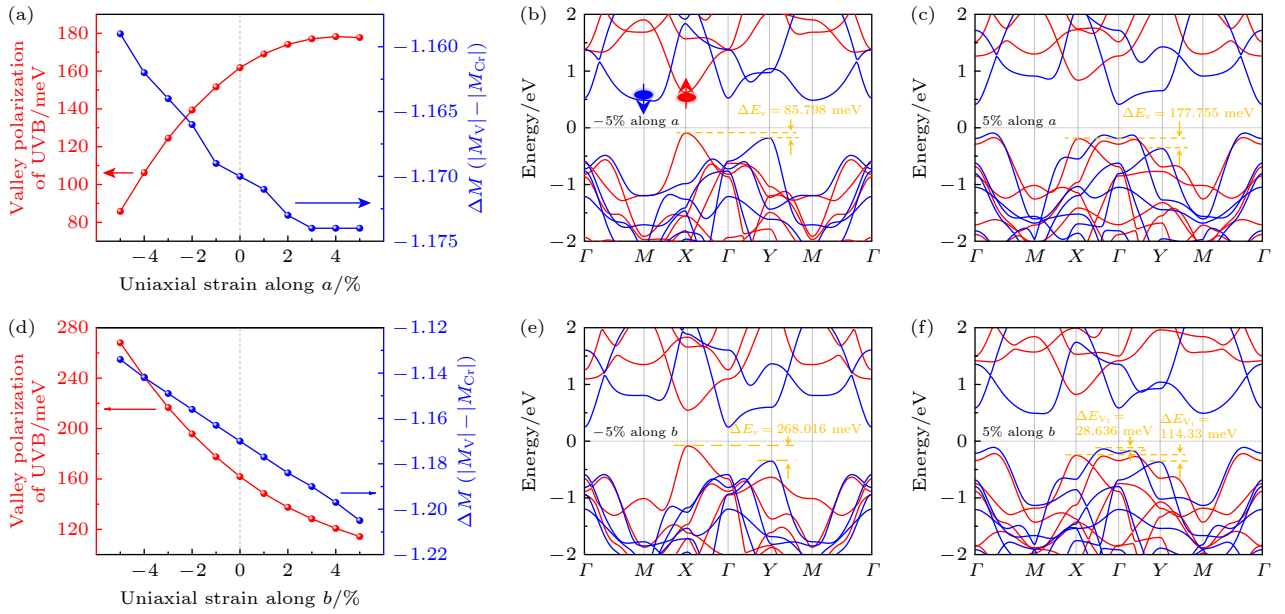


图 4 $VCrSe_2O$ 单层沿 a 轴和 b 轴应变下的谷极化、净磁矩和能带结构 (a), (d) $VCrSe_2O$ 单层沿 a 轴和 b 轴应变下, UVB 的谷极化和 $\Delta M\,(\mathrm{V}-\mathrm{Cr})$ 随单轴应变的变化; (b), (e) a 轴和 b 轴在–5% 压缩应变下自旋分解的能带结构; (c), (f) a 轴和 b 轴在 5% 拉伸应变下自旋分解的能带结构. 能带图中用黄色字体分别标记出了对应单轴应变下的谷极化值

Fig. 4. Valley polarization, net magnetic moment and band structure of $VCrSe_2O$ monolayer under uniaxial strain along a-axis and b-axis directions: (a), (d) Variation of valley polarization of the UVB and $\Delta M\,(\mathrm{V}-\mathrm{Cr})$ with uniaxial strain along the a-axis and b-axis, respectively, for the monolayer $VCrSe_2O$; (b), (e) the spin-resolved band structures under –5% compressive strain along the a-axis and b-axis, respectively; (c), (f) the spin-resolved band structures under 5% tensile strain along the a-axis and b-axis, respectively. On the band structures, the values of valley polarization corresponding to the relevant uniaxial strains are marked in yellow.

策略是构建范德瓦耳斯异质结[54], 通过控制层间的堆垛方式来改变不同磁性原子的局域环境, 同时伴随着镜面对称的破缺, 从而产生显著的谷极化效应. 通过研究发现, α-SnO 单层具有与 V_2Se_2O 单层同样的四方晶系[55], 它们单胞的晶格失配率在 5% 左右, 因而可以形成稳定的异质结构. 通过控制 α-SnO 中上层 Sn 原子的位置, 我们构建了 3 种具有高对称性的堆垛结构, 分别为上层 Sn 原子位于 V_2Se_2O 单层的 O 原子下面, 得到的堆垛结构命名为 VSH1 (van der Waals stacked heterojunctions 1); 上层的 Sn 原子位于 Se 原子下面, 命名为 VSH2; 上层的 Sn 原子位于 V 原子下面, 命名为 VSH3. 这三种堆垛结构的基态对应的俯视图和侧视图如图 5 所示. 计算发现 VSH1 为最稳定的堆垛结构. 相比之下, VSH2 的能量比 VSH1 高出 19.878 meV, VSH3 的能量与 VSH2 近似. 我们计算了三种堆垛情况的能带图和层分解的能带结构, 如图 6 所示. 计算发现 VSH1 和 VSH2 并无谷极化现象的出现, 主要原因在于这两种堆垛方式没有破坏不同子晶格的镜面对称, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 有趣的是, 通过层分解的能带结构 (图 6(d), (e)), 发现完全由 α-SnO 层贡献的能带结构在高对称路径 M-X-Γ-Y-M 上出现较小的自旋劈裂. 我们可以总结为非磁体系 α-SnO 单层与交错磁体 V_2Se_2O 单层形成异质结时, 由于 V_2Se_2O 单层的磁近邻效应, 使得非磁性体系 α-SnO 层出现自旋劈裂, 从而具有交错磁性.

VSH3 不同于 VSH1 和 VSH2, 由于两个 V 原子所处的局域环境不一致, 导致 a 轴和 b 轴方向的晶格常数存在差异, 分别为 $a = 3.975$ Å, $b = 3.989$ Å. 镜面对称破缺必然使得 $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 不为零, 因而产生显著的谷极化现象. 如图 6(c) 和图 6(f) 所示, 第一性原理计算的能带图和层分解的能带结构表明在 VSH3 中, 由于 α-SnO 与 V_2Se_2O 单层特殊的堆垛方式, 使得 V_2Se_2O 单层贡献的能带中出现显著的谷极化现象, LCB 的谷极化大小达到 99.463 meV.

理论上, 通过控制异质结的层间距离可以有效地调控异质结的电子状态, 并反映在能带结构的变化上[56]. 本文通过第一性原理计算了 VSH3 中的谷极化和 $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 随层间距离的变化, 如图 7(a) 所示. 计算发现 VSH3 平衡状态下的层间距离 $d_0 = 3.016$ Å (图 5(f)). 降低层间距离能显著

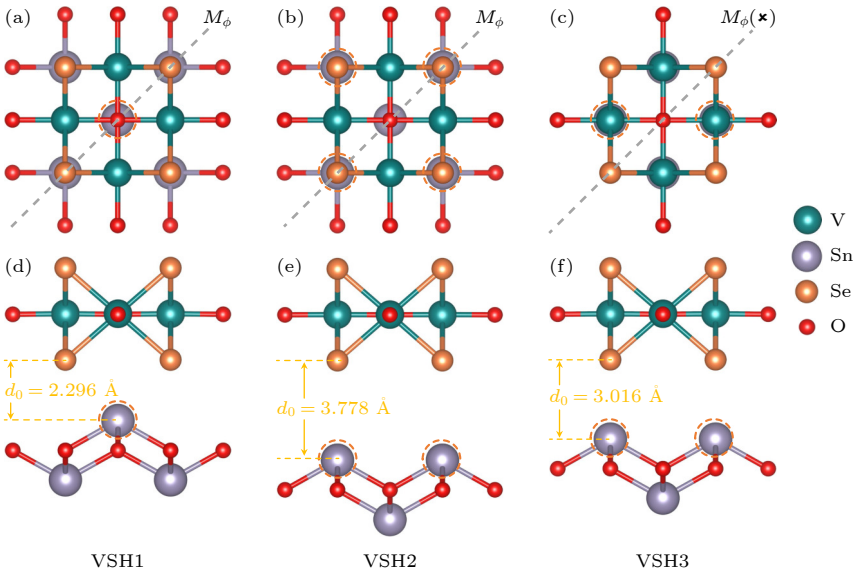


图 5 V_2Se_2O/SnO 异质结的三种堆垛结构 (a) 和 (d), (b) 和 (e), (c) 和 (f) 分别对应 V_2Se_2O/SnO 异质结三种堆垛结构的俯视图和侧视图, 其中虚线圆圈表示 α-SnO 层中上层的 Sn 原子, 黄色字体标记了不同堆垛方式下异质结的层间距离

Fig. 5. Three stacked configurations of V_2Se_2O/SnO heterojunctions: (a) and (d), (b) and (e), (c) and (f) correspond to the top and side views of three stacked structures of the V_2Se_2O/SnO heterojunction, respectively, where the dashed circles indicate the upper Sn atoms in the α-SnO layer and the interlayer distances of the heterojunctions under different stacked models are marked in yellow.

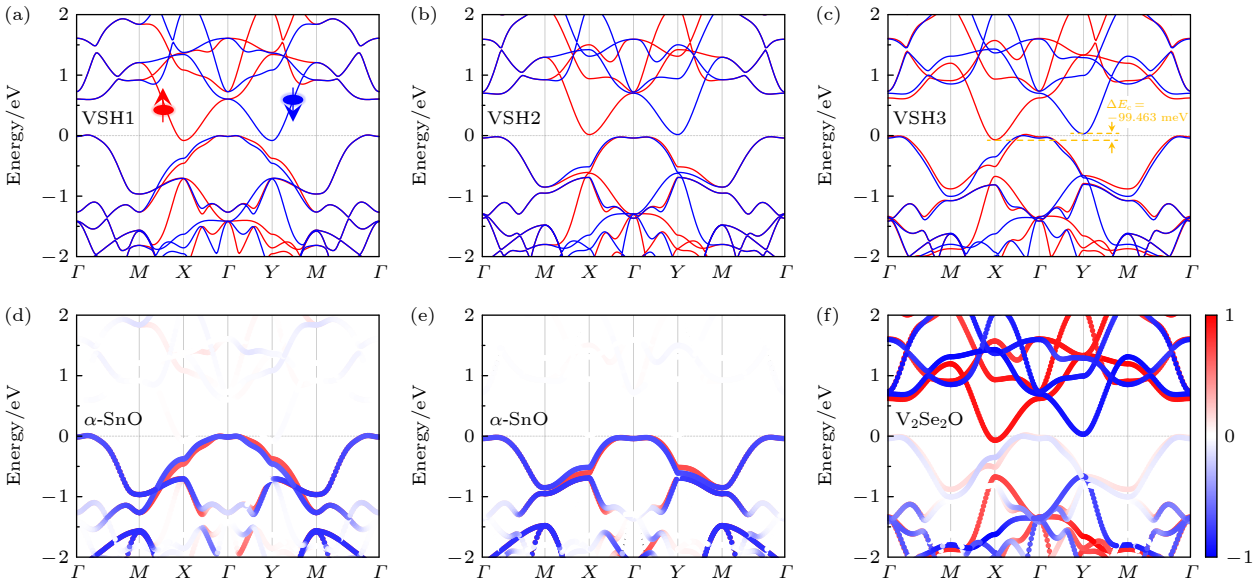


图 6 V_2Se_2O/SnO 异质结三种堆垛方式下层分解的能带结构 (a)—(c) V_2Se_2O/SnO 异质结三种堆垛方式下自旋分解的能带结构, 其中黄色字体标记了 VSH3 异质结 LCB 的谷极化值; (d)—(f) 对应三种堆垛方式下层分解的能带结构, 其中色阶带表示相应层中自旋向上 (红色) 和自旋向下 (蓝色) 的电子在能带上的投影权重

Fig. 6. Layer-resolved band structures of V_2Se_2O/SnO heterojunctions corresponding to three stacked configurations: (a)–(c) The spin-resolved band structures of the V_2Se_2O/SnO heterojunction under three different stacked structures, respectively, where the values of valley polarization of the LCB in the VSH3 are marked in yellow; (d)–(f) correspond to the layer-resolved band structures for the three stacked structures, respectively, where the chromatic bands represent the weights of projected spin-up (red) and spin-down (blue) electrons on the bands in the relevant layers.

地提高 V_2Se_2O 层的谷极化值, 在 d_0 – 0.3 Å时, 谷极化大小达到 220.804 meV, 此时 V_2Se_2O 层的能带和 SnO 层的能带并无交叠, 如图 7(b) 所示. 在 d_0 – 0.5 Å时, 谷极化大小达到巨大的 379.189 meV. 虽然此时 V_2Se_2O 层的能带和 SnO 层的能带存在交叠, 但通过层分解的能带结构发现谷点处的能带主要由 V_2Se_2O 层贡献, 因而谷极化来自上层的交错磁体 V_2Se_2O 层. 增大层间距离会降低谷极化的

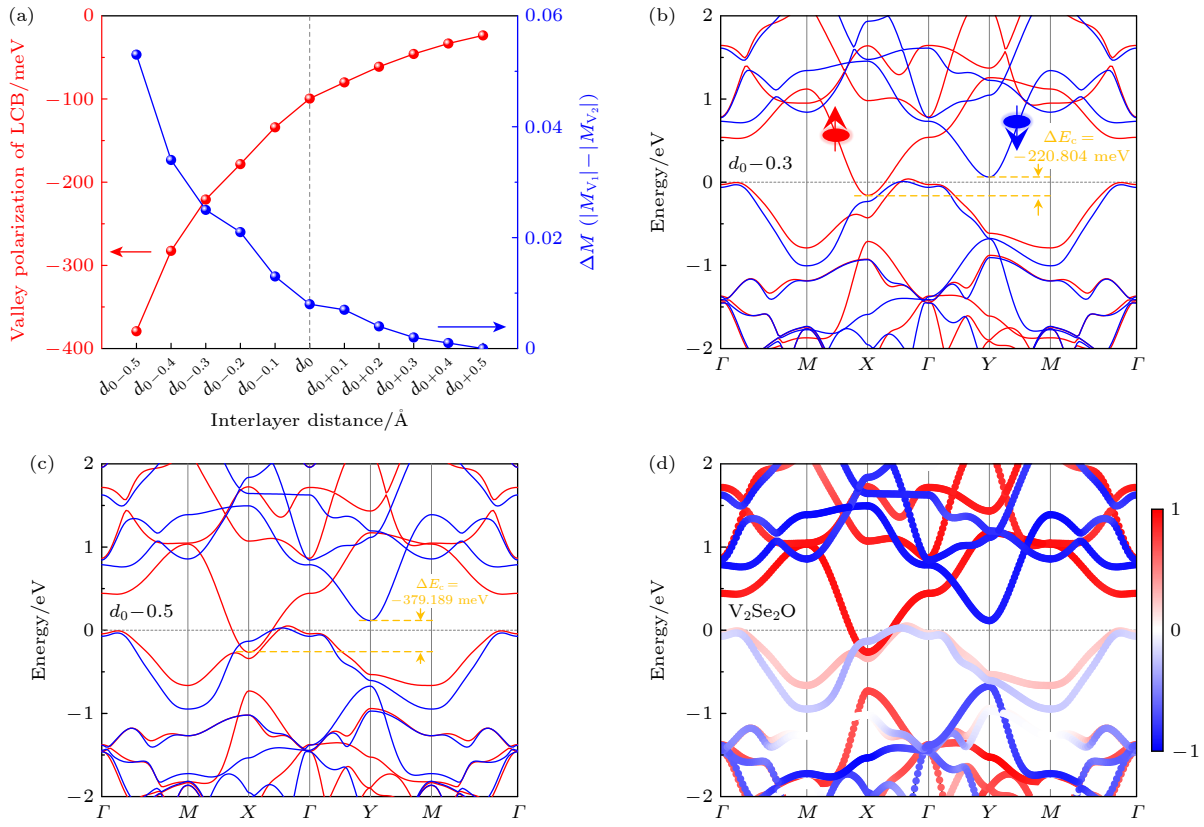


图 7 VSH3 的谷极化和净磁矩随层间距离的变化, 以及层分解的能带结构 (a) VSH3 中, LCB 的谷极化和 $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 随层间距离的变化; (b), (c) 层间距离压缩 0.3 和 0.5 Å时, 自旋分解的能带结构, 其中黄色字体为 LCB 中谷极化值; (d) 层间距离压缩 0.5 Å时, $\mathrm{V_2Se_2O}$ 层贡献的能带结构, 其中色阶带表示自旋向上 (红色) 和自旋向下 (蓝色) 的电子在能带上的投影权重

Fig. 7. Valley polarization and net magnetic moment versus interlayer distance, and layer-resolved band structures in VSH3: (a) Variation of the valley polarization of the LCB and $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ with interlayer distance in VSH3; (b), (c) the spin-resolved band structures under interlayer compression of 0.3 and 0.5 Å, respectively, where the values of valley polarization of the LCB are marked in yellow; (d) contribution of band from the $\mathrm{V_2Se_2O}$ layer under interlayer compression of 0.5 Å, where the chromatic bands represent the weights of projected spin-up (red) and spin-down (blue) electrons on the bands.

大小, 在 $d_0+0.5$ Å时, 谷极化大小趋近于零. 图 7(a) 蓝色的线显示 $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 随层间距离的增大而减小, 在 $d_0+0.5$ Å时, $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 趋于零. 由于谷极化的大小随着 $\Delta M\,(\mathrm{V_1}-\mathrm{V_2})$ 的减小而减小, 在净磁矩为零时, 谷极化值也就趋近于零, 如图 7(a) 红线所示. 这一现象也进一步证实了谷极化与交错磁体磁性原子之间净磁矩的关系.

4 结 论

本文在交错磁体 $\mathrm{V_2Se_2O}$ 单层中发现, 单轴应变能改变 V 原子之间净磁矩的大小, 并伴随着谷极化的变化. 基于净磁矩与谷极化存在的关联, 在单层交错磁体的基础上提出了实现巨大谷极化的两种策略, 分别为磁性原子的替换和构建范德瓦耳斯异质结. 通过 Cr 原子替换 $\mathrm{V_2Se_2O}$ 单层中的一个 V 原子形成亚铁磁单层 $\mathrm{VCrSe_2O}$, 大的净磁矩使 $\mathrm{VCrSe_2O}$ 出现巨大的谷极化. 此外, a 轴和 b 轴应变能显著地提升 $\mathrm{VCrSe_2O}$ 单层的谷极化值, 同时伴随着净磁矩的变化. 通过构建 $\mathrm{V_2Se_2O/SnO}$ 范德瓦耳斯异质结, 发现镜面对称破缺的堆垛方式能使 V 原子之间出现净磁矩, 并使异质结出现显著的谷极化. 压缩层间距离 0.5 Å能实现近 400 meV 的巨大谷极化, 并伴随着 V 原子之间净磁矩的增大. 本工作发现了单层交错磁体中磁性原子之间净磁矩与谷极化的关联, 提出了两种实现巨大谷极化的策略, 为基于交错磁体构筑的亚铁磁单层和异质结材料在谷电子学领域的研究奠定基础.

参考文献

[1] Li L, Shao L, Liu X, Gao A, Wang H, Zheng B, Hou G, Shehzad K, Yu L, Miao F, Shi Y, Xu Y, Wang X 2020 *Nat.*

Nanotechnol. **15** 743
[2] Sun Z H, Guan H M, Fu L, Shen B, Tang N 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027302 (in Chinese) [孙真昊, 管鸿明, 付雷, 沈波, 唐宁 2021 物理学报 **70** 027302]
[3] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16055
[4] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
[5] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
[6] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, Anderson Z, Kormányos A, Zólyomi V, Park J, Ralph D C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 037401
[7] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arefe G, Kim Y D, Van Der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804
[8] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
[9] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoğlu A 2015 *Nat. Phys.* **11** 141
[10] Peng R, Ma Y, Zhang S, Huang B, Dai Y 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3612
[11] Zhou J, Lin J, Sims H, Jiang C, Cong C, Brehm J A, Zhang Z, Niu L, Chen Y, Zhou Y, Wang Y, Liu F, Zhu C, Yu T, Suenaga K, Mishra R, Pantelides S T, Zhu Z, Gao W, Liu Z, Zhou W 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906536
[12] Matsuoka H, Habe T, Iwasa Y, Koshino M, Nakano M 2022 *Nat. Commun.* **13** 5129
[13] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Fu K M C, Xiao D, Yao W, Xu X 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 187
[14] Abdollahi M, Tagani M B 2023 *Phys. Rev. B* **108** 024427
[15] Zhang W, Zhu H, Zhang W, Wang J, Zhang T, Yang S, Shao B, Zuo X 2024 *Appl. Surf. Sci.* **647** 158986
[16] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
[17] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 494
[18] Hsu W T, Chen Y L, Chen C H, Liu P S, Hou T H, Li L J, Chang W H 2015 *Nat. Commun.* **6** 8963
[19] Tong W Y, Gong S J, Wan X, Duan C G 2016 *Nat. Commun.* **7** 13612
[20] Xie W, Zhang L, Yue Y, Li M, Wang H 2024 *Phys. Rev. B* **109** 024406
[21] Pan W 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125122
[22] Zhao J, Zhang T, Peng R, Dai Y, Huang B, Ma Y 2022 *J Phys. Chem. Lett.* **13** 8749
[23] Feng X, Xu X, He Z, Peng R, Dai Y, Huang B, Ma Y 2021 *Phys. Rev. B* **104** 075421
[24] Xie W, Xu X, Li M, Wang H 2023 *J Magn. Magn. Mater.* **573** 170662
[25] Zhao P, Ma Y, Lei C, Wang H, Huang B, Dai Y 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 261605
[26] Sheng K, Zhang B, Yuan H K, Wang Z Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** 195312
[27] Cheng H X, Zhou J, Ji W, Zhang Y N, Feng Y P 2021 *Phys. Rev. B* **103** 125121
[28] Liu Y, Feng Y, Zhang T, He Z, Dai Y, Huang B, Ma Y 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2305130
[29] Zhang D, Li A, Chen X, Zhou W, Ouyang F 2022 *Phys. Rev. B* **105** 085408
[30] Li P, Liu B, Chen S, Zhang W X, Guo Z X 2024 *Chin. Phys. B* **33** 017505
[31] Luo C, Huang Z, Qiao H, Qi X, Peng X 2024 *J. Phys. Mater.* **7** 022006
[32] Šmejkal L, Sinova J, Jungwirth T 2022 *Phys. Rev. X* **12** 031042
[33] Šmejkal L, Sinova J, Jungwirth T 2022 *Phys. Rev. X* **12** 040501
[34] Šmejkal L, González-Hernández R, Jungwirth T, Sinova J 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaz8809
[35] Leeb V, Mook A, Šmejkal L, Knolle J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 236701
[36] Reimers S, Odenbreit L, Šmejkal L, Strocov V N, Constantinou P, Hellenes A B, Jaeschke Ubiergo R, Campos W H, Bharadwaj V K, Chakraborty A, Denneulin T, Shi W, Dunin-Borkowski R E, Das S, Kläui M, Sinova J, Jourdan M 2024 *Nat. Commun.* **15** 2116
[37] Ma H Y, Hu M, Li N, Liu J, Yao W, Jia J F, Liu J 2021 *Nat. Commun.* **12** 2846
[38] Yang G, Li Z, Yang S, Li J, Zheng H, Zhu W, Pan Z, Xu Y, Cao S, Zhao W, Jana A, Zhang J, Ye M, Song Y, Hu L H, Yang L, Fujii J, Vobornik I, Shi M, Yuan H, Zhang Y, Xu Y, Liu Y 2025 *Nat. Commun.* **16** 1442
[39] Zhu Y, Chen T, Li Y, Qiao L, Ma X, Liu C, Hu T, Gao H, Ren W 2024 *Nano Lett.* **24** 472
[40] Wu Y, Deng L, Yin X, Tong J, Tian F, Zhang X 2024 *Nano Lett.* **24** 10534
[41] Chen X, Wang D, Li L, Sanyal B 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 022402
[42] Guo S D, Guo X S, Cheng K, Wang K, Ang Y S 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 082401
[43] Li J Y, Fan A D, Wang, Y K, Zhang Y, Li S 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 222404
[44] Jiang Y, Zhang X, Bai H, Tian Y, Zhang B, Gong W J, Kong X 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 053102
[45] Tan C Y, Gao Z F, Yang H C, Liu Z X, Liu K, Guo P J, Lu Z Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 094411
[46] Zhang R W, Cui C, Li R, Duan J, Li L, Yu Z M, Yao Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 056401
[47] Xie W, Xu X, Yue Y, Xia H, Wang H 2025 *Phys. Rev. B* **111** 134429
[48] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
[49] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
[50] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
[51] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
[52] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
[53] Huang C, Feng J, Wu F, Ahmed D, Huang B, Xiang H, Deng K, Kan E 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11519
[54] Li X Y, Li Z H, Cao S G, Han J N, Fan Z Q, Zhang Z H 2024 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **54** 126811 (in Chinese) [李鑫焱, 李占海, 曹胜果, 韩佳凝, 范志强, 张振华 2024 中国科学: 物理学 力学 天文学 **54** 126811]
[55] Seixas L, Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 206803
[56] Liu S Q, Li S Z, Si J S, Zhang W B 2023 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **53** 117311 (in Chinese) [刘水青, 李树宗, 司君山, 张卫兵 2023 中国科学: 物理学 力学 天文学 **53** 117311]

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Realizing giant valley polarization effect based on monolayer altermagnets*

XIE Weifeng [1)] WANG Libo [1)] XU Xiong [2)] YUE Yunliang [3)]
XIA Huayan [1)] HE Longhui [1)] WANG Hui [2)†]

1) (*School of Microelectronics and Physics, Hunan University of Technology and Business, Changsha* 410205, *China*)

2) (*School of Physics, Central South University, Changsha* 410083, *China*)

3) (*College of Information Engineering, Yangzhou University, Yangzhou* 225127, *China*)

(Received 7 August 2025; revised manuscript received 28 September 2025)

Abstract

Stable and remarkable valley polarization effect is the key to utilizing valley degree of freedom in valleytronic devices. Recently, a novel collinear magnetic material known as altermagnet, which is different from ferromagnets and antiferromagnets, has attracted widespread attention. Theoretical studies have revealed that the monolayer altermagnet V_2Se_2O exhibits spin-valley locking induced by crystal symmetry rather than traditional time-reversal symmetry. Uniaxial strain can break the corresponding crystal symmetry, leading to a remarkable non-relativistic valley polarization effect. Therefore, beyond uniaxial strain, are there alternative strategies to break the crystal symmetry in altermagnets and achieve remarkable valley polarization? According to first-principles calculations and symmetry analysis, we reveal that valley polarization effect in monolayer V_2Se_2O altermagnet is correlated with the net magnetic moment between magnetic V atoms under uniaxial strain, thereby proposing two strategies for achieving giant valley polarization effect. Firstly, substituting one V atom in V_2Se_2O with Cr to construct a ferrimagnetic monolayer $VCrSe_2O$ enhances the net magnetic moment between magnetic atoms, thereby realizing a giant valley polarization effect. Applying uniaxial strain along either the a-axis or b-axis significantly increases the value of valley polarization, which exhibits a nearly linear relationship with the net magnetic moments between the magnetic atoms. Secondly, constructing a van der Waals heterostructure composed of V_2Se_2O and α-SnO monolayers breaks mirror symmetry, thereby inducing a net magnetic moment, which in turn causes a remarkable valley polarization effect. Compressing the interlayer distance of the heterostructure can increase the net magnetic moment between V atoms, thereby enhancing the value of valley polarization to nearly 400 meV. This work reveals that valley polarization in monolayer altermagnet is correlated with the net magnetic moment between magnetic atoms. Finally, we propose two strategies to achieve giant valley polarization based on monolayer altermagnets, providing theoretical guidance for the potential applications of ferrimagnetic monolayers and altermagnet-based heterostructures in valleytronics.

Keywords: valley degree of freedom, monolayer altermagnets, valley polarization, ferrimagnetic, van der Waals heterostructure

PACS: 75.50.Pp, 75.70.Ak, 85.75.–d, 61.50.Ah **DOI:** 10.7498/aps.74.20251066

CSTR: 32037.14.aps.74.20251066

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12504071, 12174450, 11874429), the Changsha Natural Science Foundation, China (Grant No. kg2502211), the Science and Technology Innovation Program of Hunan Province, China (Grant No. 2024RC1013), and the Key Project of Hunan Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. 2024JJ3029).

† Corresponding author. E-mail: huiwang@csu.edu.cn

专题: 二维材料与未来信息器件

低温化学气相沉积法可控合成二维铁电 α-In_2Se_3*

汪成阳[1)] 李月鑫[1)] 何沿沿[1)] 李美[1)] 钟轮[2)] 接文静[1)†]

1) (四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

2) (华南理工大学电子与信息学院, 广州 511442)

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

二维铁电半导体 α-In_2Se_3 在新型电子器件中具有重要应用前景. 然而采用化学气相沉积法 (CVD), 该材料通常需要高于 650 ℃ 的高温. 本研究提出一种低温合成策略, 通过引入 KCl/LiCl/NH_4Cl 三元催化剂体系, 在 400—460 ℃ (优化条件 440 ℃) 制备 α-In_2Se_3 薄膜, 该工艺较传统方法降低温度 200 ℃ 以上. 扫描电子显微镜 (SEM) 表征显示材料形貌可通过温度与气体流速协同调控, 从六边形薄片转变为连续均匀薄膜; 能量色散谱仪 (EDS) 分析表明元素比例接近理想化学计量比 (In∶Se = 36.38∶63.62); 拉曼光谱 (特征峰 103/180/195 cm^{-1}) 与 X 射线光电子能谱 (XPS) (In∶Se = 1.92∶3.00) 共同证实材料为纯 α 相、化学计量比接近理想值. 基于此材料构建的阻变器件表现出模拟阻变的特性, 模拟了生物突触的长时程增强/抑制行为. 在人工神经网络仿真中, 对 MNIST 数据集的图像识别准确率均在 90% 以上. 该低温合成工艺突破高温限制, 为 α-In_2Se_3 在硅基神经形态计算芯片中的规模化集成提供可行路径.

关键词: α-In_2Se_3, 化学气相沉积, 忆阻器, 突触器件

PACS: 81.15.Gh, 77.84.Nh, 87.18.Sn, 73.63.Bd **DOI:** 10.7498/aps.74.20251070

CSTR: 32037.14.aps.74.20251070

1 引 言

具有可切换极化特性的二维 (2D) 铁电半导体, 为新型应用提供了多功能平台, 例如: 铁电场效应晶体管 (FE-FET)[1]、非易失性存储器 (NVM)[2,3]、内存集成传感器[4]. 在已报道的二维铁电半导体中 (如 In_2Se_3[5], SnTe[6], $CuInP_2S_6$[7]), α-In_2Se_3 具备显著突出的载流子迁移率、合适的带隙以及室温下兼具面内与面外的铁电性 (可延伸至单层极限)[8]. 尽管块体 In_2Se_3 的结构已被长期研究[9,10], 但直到 2017 年 Ding 等[11] 等通过第一性原理计算发现其最低能量结构, α-In_2Se_3 的晶体结构才被完全阐明. 他们证明单层 In_2Se_3 由 5 个亚原子层按 Se-In-Se-In-Se 的顺序排列而成, 其 α 相的一个显著特征是两个 In 亚层具有两种不同的局域配位构型: 一个是四面体配位 (顶部 In 位点), 另一个是八面体配位 (底部 In 位点). 正是这种不对称性使得这些偶极子能够在外加电场的作用下发生定向排列, 从而产生铁电效应[11]. 这种原子排列后来通过高角度环形扫描透射电子显微镜 (STEM)、选区电子衍射 (SAED) 和拉曼光谱的实验观察得到进一步证实[12].

目前, 想要获得 α-In_2Se_3 材料可以通过以下几种方法. 首先, 由于其是层状材料, 因此可以采用传统机械剥离的方法获得其单层或少层结构的材料, 例如 Zhou 等[5] 采用机械剥离制备了 α-In_2Se_3. 但是机械剥离所得的材料其尺寸随机性很大, 只适合用于实验室研究, 不能够用于大面积制备. 化学气相沉积法 (CVD) 是大面积制备二维材料的常用

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

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

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

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

表 1 不同条件合成 α-In_2Se_3

Table 1. Synthesis of α-In_2Se_3 under different conditions.

In源	Se源	催化剂	衬底	文献
In_2O_3 (650—750 ℃)	Se粉(300 ℃)	无	mica	[17]
In_2O_3 (680—750 ℃)	Se粉(250 ℃)	无	mica	[18]
In_2O_3 (700—900 ℃)	Se粉	无	mica	[19]
In_2O_3 (630 ℃)	Se粉(250 ℃)	无	mica	[20]
In_2O_3 (850 ℃)	Se粉(270 ℃)	无	SiO_2/Si	[14]
In_2O_3 (550/650 ℃)	Se粉(270 ℃)	无	SiO_2/Si	[21]
In_2O_3 (670 ℃)	Se粉(250 ℃)	无	mica	[22]
In_2Se_3 (850 ℃)	—	无	SiO_2/Si	[23]
In_2O_3 (660 ℃)	Se粉(350 ℃)	无	mica	[24]
In_2O_3 (660 ℃)	Se粉(300 ℃)	无	mica	[25]
$InCl_3$ (400—460 ℃)	Se粉(300 ℃)	KCl/NaCl/NH_4Cl	SiO_2/Si	本工作

针对上述研究与问题, 本文提出了一种 α-In_2Se_3 的低温 CVD 合成策略, 通过引入三元催化剂体系 (KCl/LiCl/NH_4Cl), 将 α-In_2Se_3 的生长温度降至 400 ℃ (优化条件为 440 ℃), 较文献报道温度降低 200 ℃ 以上 (参见表 1 对比[14,17–25]). 该低温工艺的核心优势在于其工艺兼容性: 低温条件与硅基工艺兼容, 可有效避免高温对衬底及预集成电路的损伤. 基于此低温合成的 α-In_2Se_3, 本文制备了 Au/In_2Se_3/Au 三明治结构阻变器件. 电学测试表明, 该器件表现出优异的模拟阻变特性, 模拟了生物突触的长时程增强/抑制特性 (LTP/LTD) 循环. 尤其重要的是, 低温合成的材料在人工神经网络仿真中手写数字识别准确率均超过了 90%. 本工作不仅为 α-In_2Se_3 的低温可控制备提供了可行性方案, 更通过材料器件协同优化, 为铁电材料在神经形态计算中的规模化应用奠定了技术基础.

2 实 验

2.1 化学气相沉积法合成 α-In_2Se_3

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

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

$$2InCl_3 + 3Se + 3H_2 \xrightarrow{LiCl+KCl+NH_4Cl} In_2Se_3 + 6HCl,$$

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

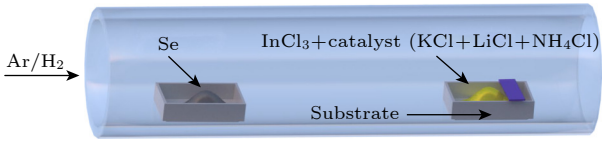


图 1 CVD 法制备二维 α-In_2Se_3 材料的示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the CVD synthesis of two-dimensional α-In_2Se_3 material.

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

2.2 Au/α-In_2Se_3/Au 器件制备

Au/α-In_2Se_3/Au 器件的制备流程如下: 首先, 将所合成的 α-In_2Se_3 薄膜通过机械剥离技术贴附于胶带上备用, 将硅片切割成适宜尺寸后, 使用匀胶机 (北京中科科仪 KW-4A 型) 旋涂光刻胶 (正性胶 AZ5124), 参数设置为低速 500 rad/min 持续 20 s. 后转为高速 3000 rad/min 持续 30 s. 随后在 100 ℃ 下烘烤 1 min 以固化光刻胶. 采用紫外光刻系统 (中国科学院光电技术研究所 URE-2000/35 型) 与定制电极图案的掩模版制备底电极和顶电极, 将旋涂好光刻胶的硅片放在光刻机载物台上, 放上掩模版, 设定曝光时间为 16 s, 曝光后的样品在显影液 (ZX-238 型) 中显影约 1 min, 去离子水冲洗后形成清晰电极图案, 并于 60 ℃ 烘干 2 min. 随后使用离子溅射仪 (北京中科科仪 SCB-12 型) 沉积金电极. 溅射前先将腔体抽至 2 mmHg 低真空, 再充入 Ar, 反复 3 次确保溅射腔体内处于无水无氧的环境. 溅射条件控制在电流低于 10 mA, 时间约 120 s. 溅射完成后, 将器件放置丙酮溶液中浸泡 5 min, 实现电极图形化, 便可以得到具有特定形状的 Au 底电极和顶电极. 借助聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 从胶带上转移出 α-In_2Se_3 材料, 并精确定位在底电极上. 再使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 辅助将顶电极转移到 α-In_2Se_3 材料上方, 在 120 ℃ 下进行烘干, 用丙酮溶解洗去 PMMA, 即可得到 Au/α-In_2Se_3/Au 器件. 器件电学性能测试使用 Keithley 2636 B 型数字源表和探针台完成.

3 结果与讨论

3.1 α-In_2Se_3 材料表征

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

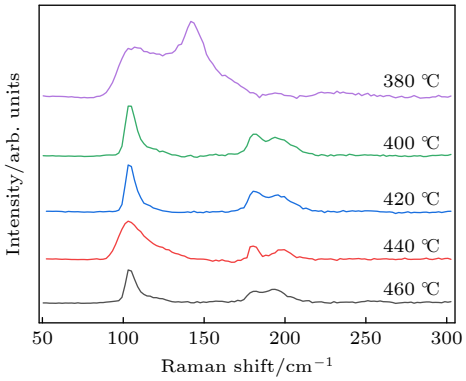


图 2 不同生长温度下制备得到的 α-In_2Se_3 的拉曼光谱图

Fig. 2. Raman spectra of α-In_2Se_3 synthesized at different growth temperatures.

接着探究了温度和气体流速对 α-In_2Se_3 生长的影响. 在气体流速为 20 mL/min (标准状况) 的条件下, 首先研究了温度对生长调控的影响, 如图 3 的光学显微图像所示. 在 400 ℃ 的相对较低生长温度下, 大多数薄片呈现三角形和六边形如图 3(a) 所示. 当温度升高到 420 ℃ 时, 薄片开始进行横

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

图 4(a)—(d) 展示了不同温度下生长的 α-In_2Se_3 的 SEM 图像. 可以清晰地看到当生长温度较低时, 材料呈现规则的六边形, 随着生长温度的升高, 逐渐形成大面积的薄膜, 并且也能看到在薄膜上具有六边形的痕迹. 当生长温度达到 460 ℃ 时, α-In_2Se_3 可以形成完整且均匀的大面积薄膜. 图 4(e) 为 α-In_2Se_3 薄膜中各元素的百分含量, 结果表明, In 元素和 Se 元素的原子百分比为 36.38∶63.62, 接近 2∶3 的化学计量比, 进一步证明了 α-In_2Se_3 薄膜的制备.

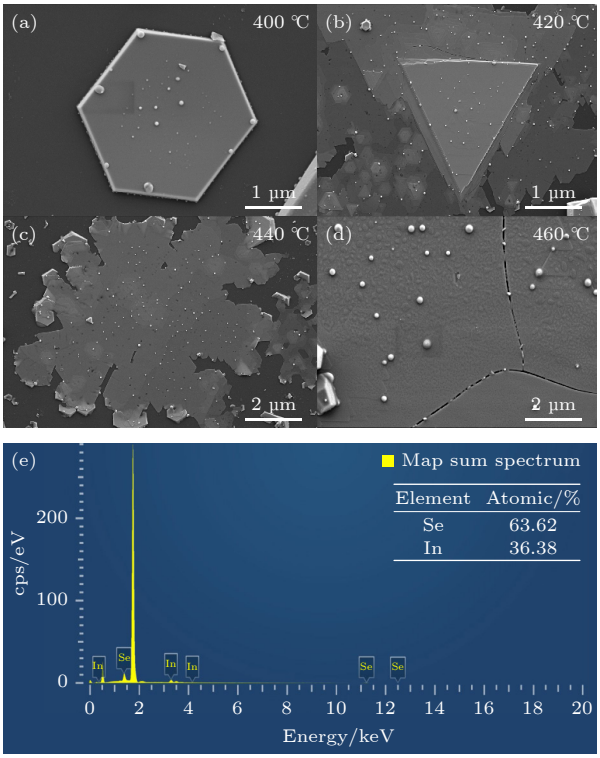


图 4 (a)—(d) 各个温度生长的 In_2Se_3 的 SEM 图; (e) 各元素百分比含量

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

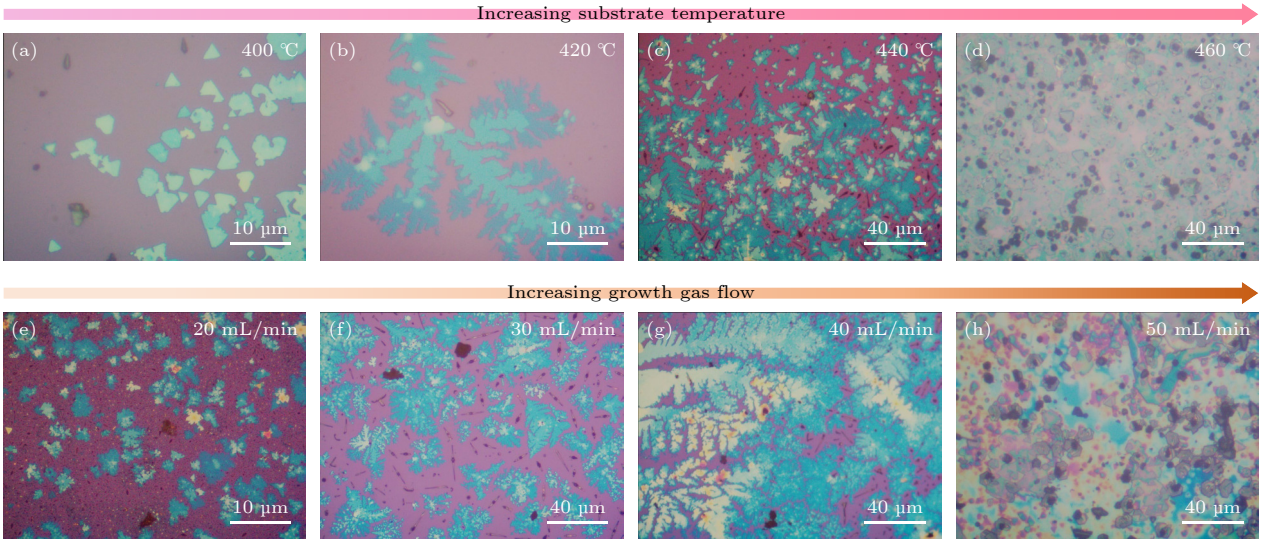


图 3 (a)—(d) 在 20 mL/min (标准状况) 气体流量、不同生长温度下, 生长的 In_2Se_3 薄片光学显微图; (e)—(h) 在 440 ℃、不同气体流量 (标准状况) 下, 生长的 In_2Se_3 薄片光学显微图

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

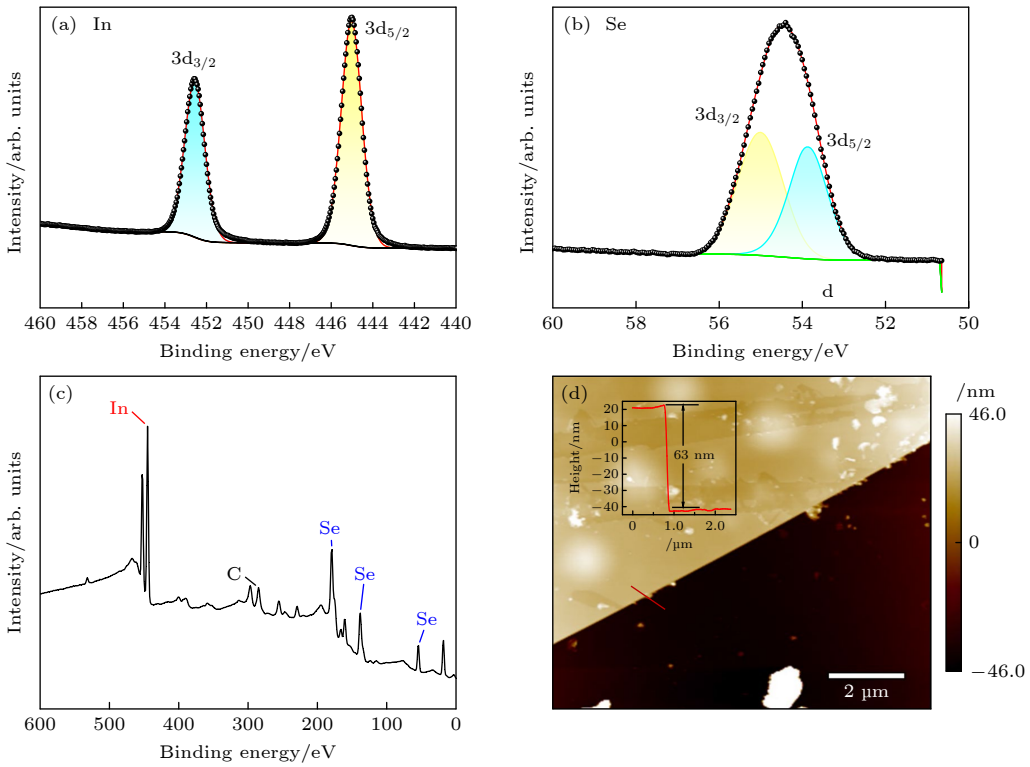


图 5 (a) In $3d_{3/2}$ 和 In $3d_{5/2}$ 的 XPS 能谱; (b) Se $3d_{3/2}$ 和 Se $3d_{5/2}$ 的 XPS 能谱; (c) 合成 α-In_2Se_3 的 XPS 能谱; (d) α-In_2Se_3 AFM 图像及对应的高度剖面图

Fig. 5. (a) XPS spectra of In $3d_{3/2}$ and In $3d_{5/2}$; (b) XPS spectra of Se $3d_{3/2}$ and Se $3d_{5/2}$; (c) XPS spectrum of synthesized α-In_2Se_3; (d) AFM image of the α-In_2Se_3 and corresponding height profile.

图 5 为在选取的 440 ℃ 温度下所合成 α-In_2Se_3 的 XPS 能谱. 从图 5(a) 可见, In 3d 的 XPS 谱峰位于 445.00 eV(In $3d_{5/2}$) 和 452.55 eV(In $3d_{3/2}$), 对应于 In^{3+}的化学态, 图 5(b) 中 Se 3d 的谱峰位于 53.85 eV(Se $3d_{5/2}$) 和 55.00 eV(Se $3d_{3/2}$), 归属于 Se^{2-}, 与文献 [30] 中报道机械剥离得到的 α-In_2Se_3 结合能数据一致. 根据 XPS 强度拟合计算得到的 In∶Se 原子比约为 1.92∶3.00, 接近理想状态的比值. 如图 5(d) 所示, 选取 440 ℃ 合成的 α-In_2Se_3, 通过机械剥离转移至 Si/SiO_2 衬底后, 经 AFM 表征, 该 α-In_2Se_3 的厚度约为 63 nm.

尽管化学气相沉积法合成 α-In_2Se_3 有多种条件, 但是在一个相对低温的条件下合成 In_2Se_3 仍然具有挑战性, 表 1 对比了不同条件下化学气相沉积法所需要的反应条件. 从表中数据可见, 本工作将合成温度降低约 200 ℃, 显著提升了与硅基半导体工艺的兼容性, 为 α-In_2Se_3 在现有集成电路技术平台上的集成打下基础.

3.2 Au/α-In_2Se_3/Au 器件性能的研究

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

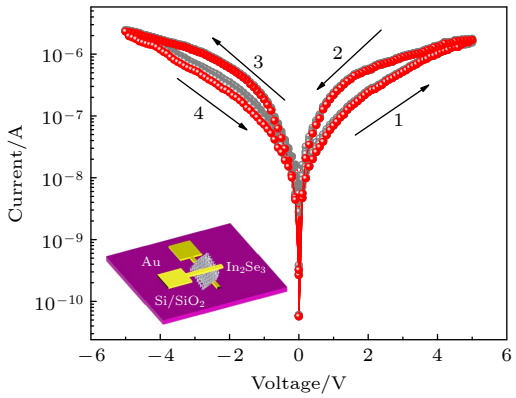


图 6 Au/α-In_2Se_3/Au 忆阻器的 10 个循环周期的 *I-V* 特性曲线 (插图为器件结构示意图)

Fig. 6. *I-V* characteristic curves of the Au/α-In_2Se_3/Au memristor for 10 cycles (inset shows a schematic diagram of the device structure).

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

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

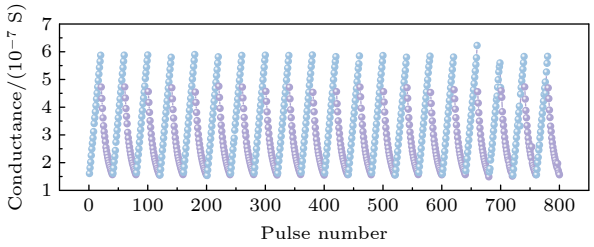


图 7 20 组重复的相同大小的电脉冲诱导的 LTP/LTD 行为

Fig. 7. LTP/LTD behavior induced by 20 sets of repetitive identical-sized electrical pulses.

图 8(a) 为一个 3 层人工神经网络示意图, 包含输入 (input) 神经元、隐藏 (hidden) 神经元和输出 (output) 神经元[33]. 该程序通过 Python 编写, 在 Anaconda 下的 Spyder 环境下运行, 识别的数据集为 MNIST 数据集, 在训练时通过将目标图像数据输入到输入层, 然后在隐藏层进行计算, 最后在输出层输出. 具有高线性和对称性的可重复 LTP/LTD 循环可以用于图像识别, 将图 7 的数据输入到该仿真系统中, 输出的识别准确率随着训练次数的增加发生细小的波动. LTP/LTD 中的电导可作为 ANN 权重变化过程中的相应的调整参数. 图 8(b) 展示了 8×8 像素图像下, 识别准确率与训练次数的关系, 随着训练次数逐渐增加到 40 次, 准确率稳步增大, 测试集准确率可达 94.3%. 图 8(c) 展示了 28×28 像素图像下识别准确率达 91.7%. 识别准确率均超过 90% 的仿真模拟结果, 证明了本实验所制造的基于 α-In_2Se_3 的忆阻器, 在对突触可塑性的模拟和神经计算中的潜在应用.

4 结 论

本研究通过引入 KCl/LiCl/NH_4Cl 三元催化剂体系, 实现了 α-In_2Se_3 的低温化学气相沉积合成 (最低 400 ℃), 较传统方法降低反应温度约 200 ℃ (文献对比). 系统研究揭示了低温合成的多重优势及其对器件性能的增益效应. 材料质量与形貌可控性: SEM 表征显示材料形貌可通过温度与气体流速协同调控, 从六边形薄片转变为连续均匀薄膜; EDS 分析表明元素比例接近理想化学计量比 (In∶Se = 36.38∶63.62); 拉曼光谱 (特征峰 103/180/195 cm^{-1}) 与 XPS (In∶Se = 1.92∶3.00) 共同证实材料为纯 α 相、化学计量比接近理想值. 基于低温合成材料构建的 Au/In_2Se_3/Au 忆阻器表现出模拟阻变特性, 模拟突触的增强/抑制特性. 神经形态计算应用验证: 器件在 LTP/LTD 循环中展现出高线性度与重复性 (10 次循环具有良好一致性), 对于 28×28 像素图像和 8×8 像素图像, 识别准确率均大于 90%. 低温工艺的产业价值: 400—460 ℃ 合成窗口与硅基工艺兼容, 避免高温对预集成电路的损伤, 为铁电材料在高密度神经形态芯片中的集

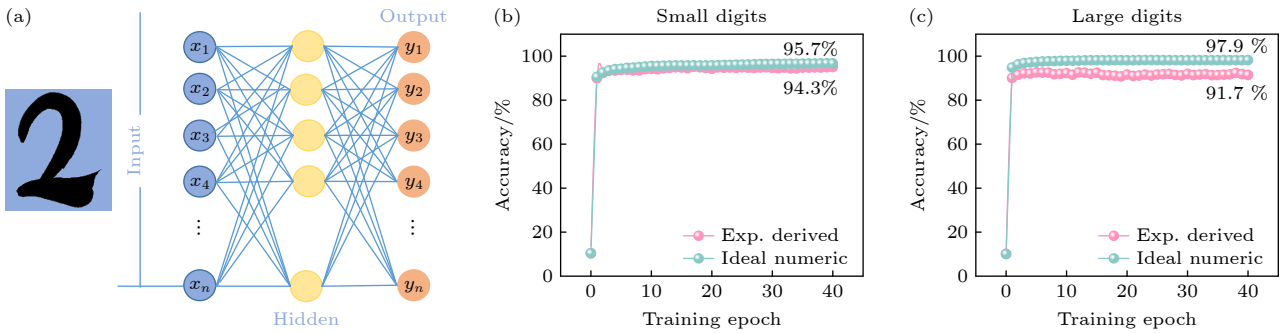


图 8 (a) 3 层神经网络 ANN 示意图; (b) 8×8 像素的识别精度; (c) 28×28 像素的识别精度

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

成提供可行性路径.

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

参考文献

[1] Wu J B, Chen H Y, Yang N, Cao J, Yan X D, Liu F X, Sun Q B, Ling X, Guo J, Wang H 2020 *Nat. Electron.* **3** 466

[2] Wang S Y, Liu L, Gan L R, Chen H W, Hou X, Ding Y, Ma S L, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Commun.* **12** 53

[3] Wang X W, Zhu C, Deng Y, Duan R H, Chen J Q, Zeng Q S, Zhou J D, Fu Q D, You L, Liu S, Edgar J H, Yu P, Liu Z 2021 *Nat. Commun.* **12** 1109

[4] Dai M J, Wang Z G, Wang F K, Qiu Y F, Zhang J, Xu C Y, Zhai T Y, Cao W W, Fu Y Q, Jia D C, Zhou Y, Hu P A 2019 *Nano Lett.* **19** 5410

[5] Zhou Y, Wu D, Zhu Y H, Cho Y J, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z D, Han Y, Downer M C, Peng H L, Lai K J 2017 *Nano Lett.* **17** 5508

[6] Chang K, Liu J W, Lin H C, Wang N, Zhao K, Zhang A M, Jin F, Zhong Y, Hu X P, Duan W H, Zhang Q M, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274

[7] Li M D, He Y Y, Wang C Y, Io W F, Guo F, Jie W J, Hao J H 2025 *Small* 2412314

[8] Si M W, Saha A K, Gao S J, Qiu G, Qin J K, Duan Y Q, Jian J, Niu C, Wang H Y, Wu W Z, Gupta S K, Ye P D 2019 *Nat. Electron.* **2** 580

[9] Popović S, Čelustka B, Bidjin D 1971 *Physica Status Solidi (a)* **6** 301

[10] Osamura K, Murakami Y, Tomiie Y 1966 *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 1848

[11] Ding W J, Zhu J B, Wang Z, Gao Y F, Xiao D, Gu Y, Zhang Z Y, Zhu W G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956

[12] Cui C J, Hu W J, Yan X X, Addiego C, Gao W P, Wang Y, Wang Z, Li L Z, Cheng Y C, Li P, Zhang X X, Alshareef H N, Wu T, Zhu W G, Pan X Q, Li L J 2018 *Nano Lett.* **18** 1253

[13] Han W, Zheng X D, Yang K, Tsang C S, Zheng F Y, Wong L W, Lai K H, Yang T F, Wei Q, Li M J, Io W F, Guo F, Cai Y, Wang N, Hao J H, Lau S P, Lee C S, Ly T H, Yang M, Zhao J 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 55

[14] Liu L X, Dong J Y, Huang J Q, Nie A M, Zhai K, Xiang J Y, Wang B C, Wen F S, Mu C P, Zhao Z S, Gong Y J, Tian Y J, Liu Z Y 2019 *Chem. Mater.* **31** 10143

[15] Li J, Wang X T, Ma Y, Han W, Li K X, Li J T, Wu Y, Zhao Y H, Yan T, Liu X, Shi H L, Chen X Q, Zhang Y Z 2025 *ACS Nano* **19** 13220

[16] Jiang Y X, Ning X K, Liu R H, Song K P, Ali S, Deng H Y, Li Y Z, Huang B H, Qiu J H, Zhu X F, Fan Z, Li Q K, Qin C B, Xue F, Yang T, Li B, Liu G, Hu W J, Li L J, Zhang Z D 2025 *Nat. Commun.* **16** 7364

[17] Xu L, Wu Z H, Han Y T, Wang M Z, Li J, Chen C, Wang L, Yuan Y K, Shi L, Redwing J M, Zhang X T 2025 *Nano Lett.* **25** 8423

[18] He Q M, Tang Z Y, Dai M Z, Shan H L, Yang H, Zhang Y, Luo X 2023 *Nano Lett.* **23** 3098

[19] Zhou S Y, Liao L C, Chen J H, Yu Y Y, Lü Z Q, Yang M, Yao B W, Zhang S, Peng G, Huang Z Y, Liu Y Y, Qi X, Wang G 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 23613

[20] Mukherjee S, Dutta D, Mohapatra P K, Dezanashvili L, Ismach A, Koren E 2020 *ACS Nano* **14** 17543

[21] Zhang Z, Shi L, Wang B, Qu J Y, Wang X L, Wang T, Jiang Q T, Xue W H, Xu X H 2025 *Chin. Chem. Lett.* **36** 109687

[22] He Q M, Jiang B, Ma J Y, Chen W J, Luo X, Zheng Y 2025 *Small Methods* **9** 2401549

[23] Zhou J D, Zeng Q S, Lü D H, Sun L F, Niu L, Fu W, Liu F C, Shen Z X, Jin C H, Liu Z 2015 *Nano Lett.* **15** 6400

[24] Feng W, Zheng W, Gao F, Chen X S, Liu G B, Hasan T, Cao W W, Hu P A 2016 *Chem. Mater.* **28** 4278

[25] Io W F, Yuan S, Pang S Y, Wong L W, Zhao J, Hao J 2020 *Nano Res.* **13** 1897

[26] Sangster J, Pelton A D 1987 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 509

[27] Li Z L, Zhou J Y, Wang Z P, Gu J H, Zhang Y W, Wei Y X 2012 *Adv. Mater. Res.* **567** 41

[28] Won Y S, Kim Y S, Kryliouk O, Anderson T 2008 *Physica Status Solidi c* **5** 1633

[29] Yang K M, Wang J P, Wu L, Yan Y F, Tang X, Gan W, Li L, Li Y, Han H, Li H 2023 *Results Phys.* **51** 106643

[30] Kim J H, Kim S H, Yu H Y 2024 *Small* **20** 2405459

[31] Wang D, Yin J, Li Y, Li H, Wang M, Guo F, Jie W, Song F, Hao J 2025 *Aggregate* **6** e70099

[32] Zhong Y N, Wang T, Gao X, Xu J L, Wang S D 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800854

[33] Guo F, Song M L, Wong M C, Ding R, Io W F, Pang S Y, Jie W J, Hao J H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108014

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

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

WANG Chengyang [1)] LI Yuexin [1)] HE Yanyan [1)] LI Mei [1)]

ZHONG Lun [2)] JIE Wenjing [1)†]

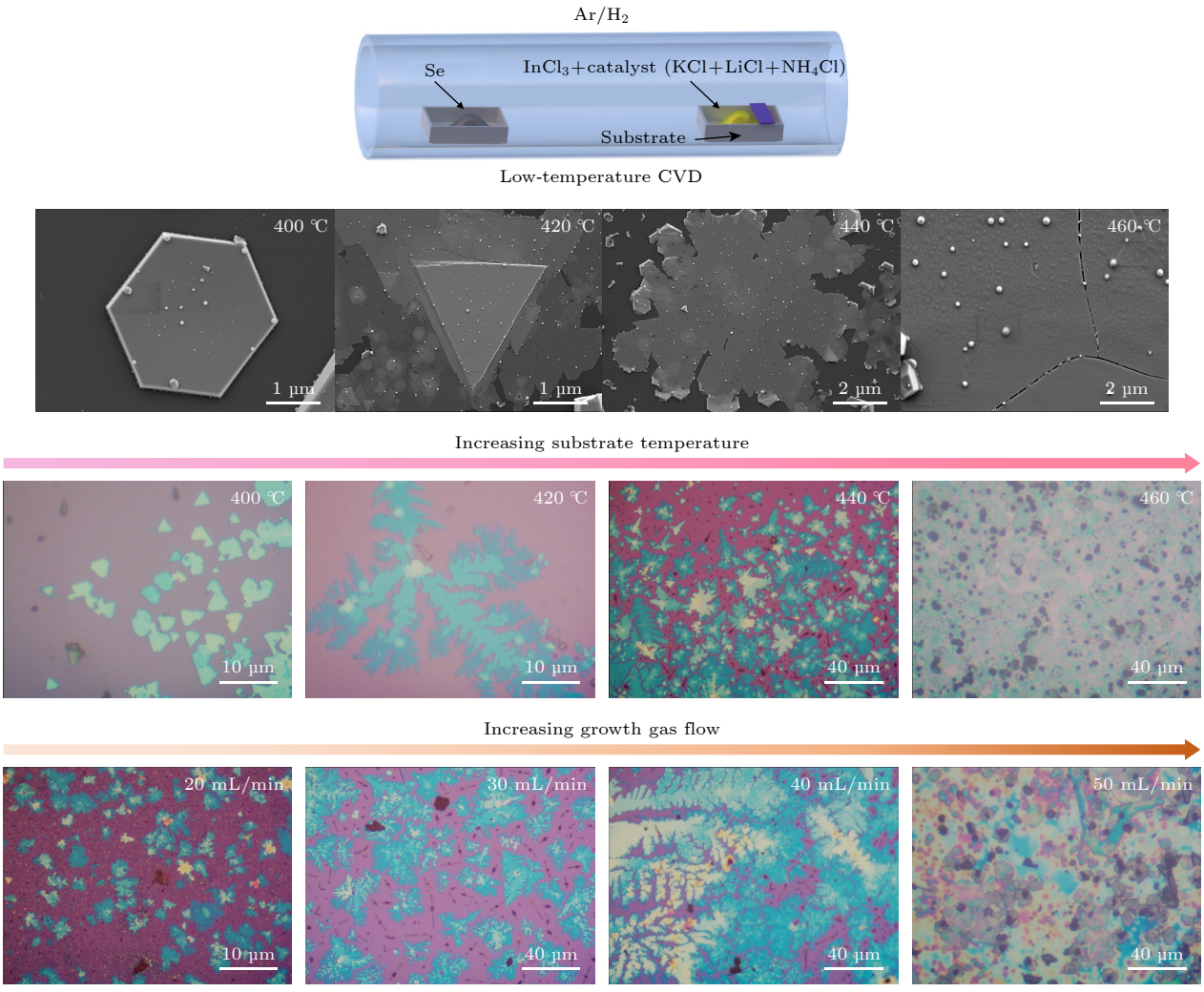
1) (*College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu* 610066, *China*)

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

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

Abstract

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



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

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

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

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

PACS: 81.15.Gh, 77.84.Nh, 87.18.Sn, 73.63.Bd **DOI:** 10.7498/aps.74.20251070

CSTR: 32037.14.aps.74.20251070

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. $CuInP_2S_6$, α-In_2Se_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-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, $NaKC_4H_4O_6\cdot 2H_2O$) 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

© 2026 中国物理学会 Chinese Physical Society

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 HfO_2/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 $cm^2/(V\cdot s)$[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, 比表面积极大, 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族化合物 (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, Bi_2O_2Se, $MoTe_2$, 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-MoS_2, α-In_2Se_3 和 MX (M = Ge, Sn, X = S, Se, 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: $\varepsilon_r(0) = \varepsilon_r(\infty) + C/(T - T_0)$. 式中, C 指居里常数, T_0 指居里-外斯温度, $\varepsilon_r(0)$, $\varepsilon_r(\infty)$ 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,

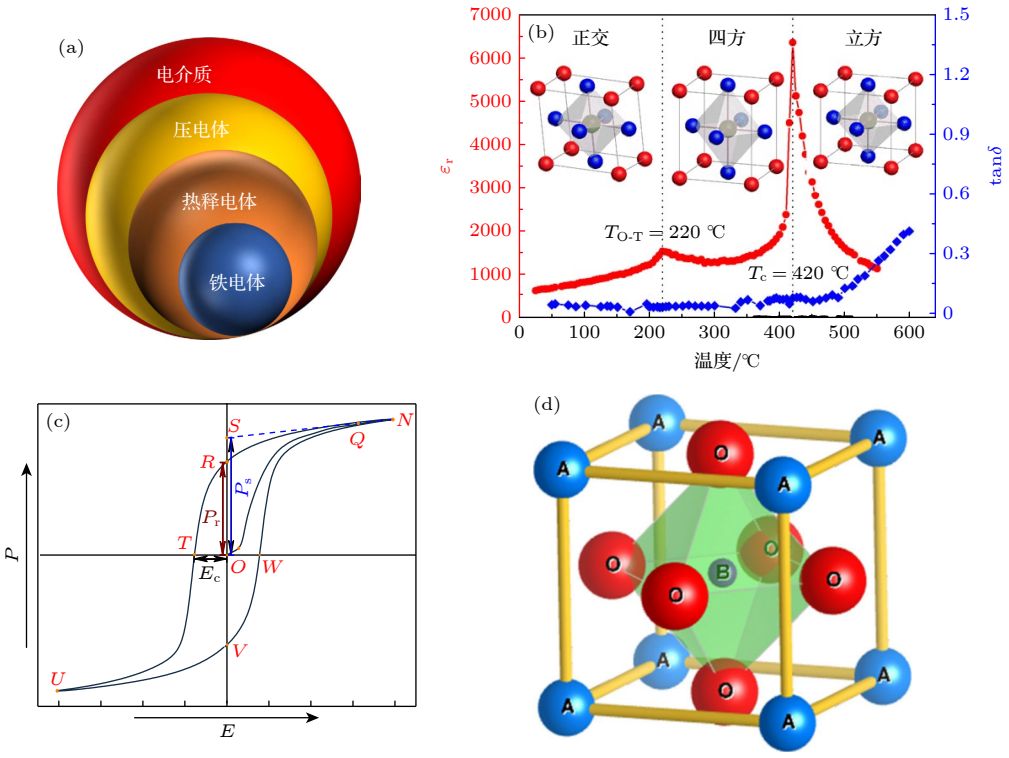


图 1 (a) 电介质、压电体、铁电体及热释电体之间的从属关系; (b) 铁电材料铌酸钾钠基无铅压电陶瓷在 1 kHz 频率下的介电温度谱 (内插图为不同相的结构示意图)[46]; (c) 铁电体电滞回线 *P*-*E* 的示意图; (d) 钙钛矿结构的示意图

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 $P = \varepsilon_0 \chi E + P_s$ 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]. 最早被发现的铁电体是有序-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 $Pb(Zr, Ti)O_3$, $BaTiO_3$, $BiFeO_3$, $KNbO_3$ 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]

$$t = \frac{r_{\mathrm{a}} + r_{\mathrm{O}}}{\sqrt{2}\,(r_{\mathrm{b}} + r_{\mathrm{O}})}, \tag{1}$$

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, T_d-$MoTe_2$ 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, ~4 μC/cm^2 的室温宏观极化, 735 μC/m^2/K 的室温热释电系数, –95 pm/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) 构建的回字环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 $Cu_{0.77}In_{1.12}P_2S_6$ 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织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 α-In_2Se_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栈堆砌顺序不同, 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, α-In_2Se_3 被证实是室温下最稳定的热力学相. 如图 3(a) 所示, α-In_2Se_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, α-In_2Se_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

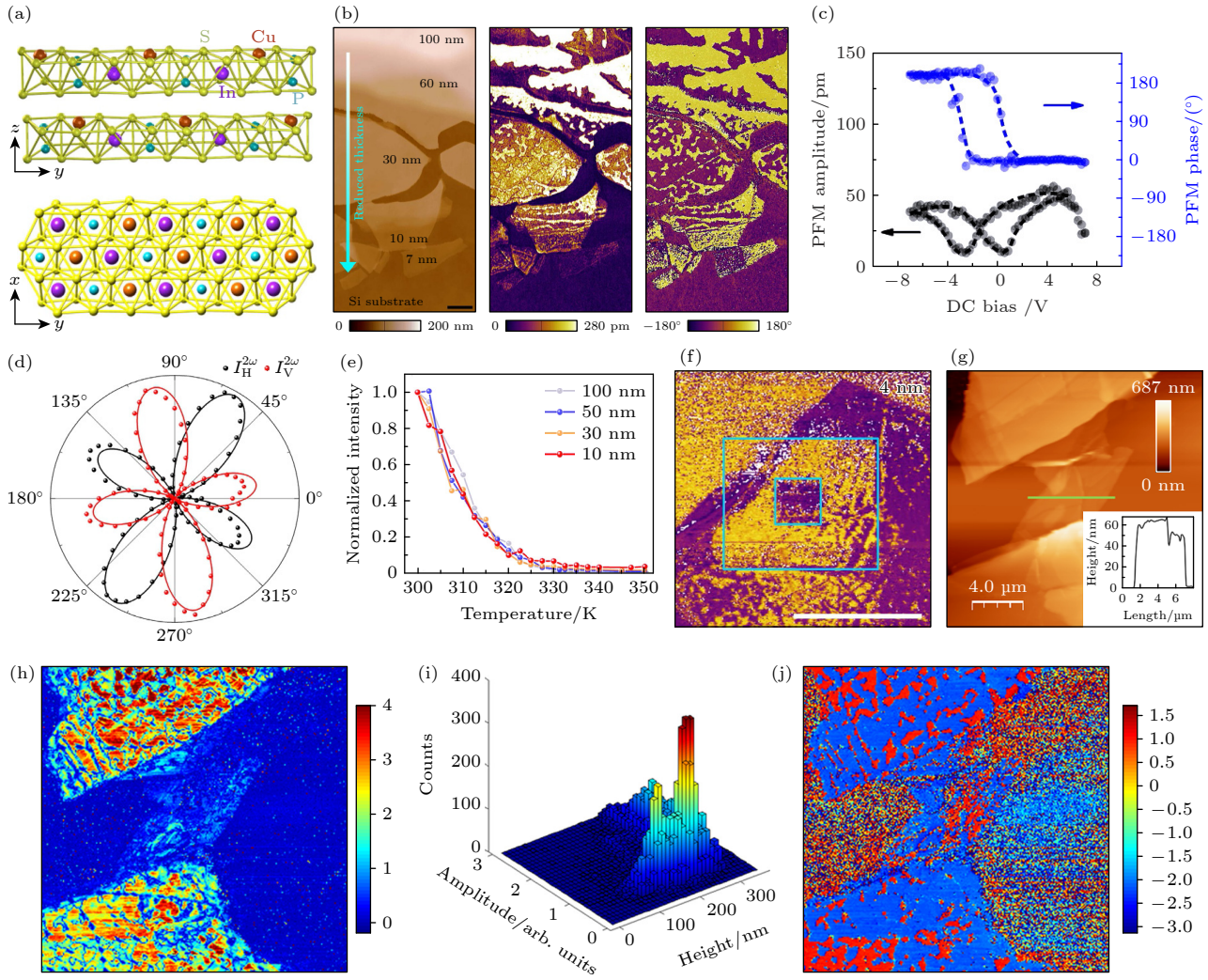


图 2 (a) $CuInP_2S_6$ 的原子结构示意图; (b) $CuInP_2S_6$ 表面形貌 (左)、PFM 面外振幅分布 (中) 和 PFM 面外相位分布 (右); (c) 4 nm 厚的 $CuInP_2S_6$ 薄片在不同直流电场下的 PFM 压电响应振幅和相位; (d) 100 nm 厚的 $CuInP_2S_6$ 薄片的二次谐波信号强度随激发光偏振方向的依赖关系; (e) 不同厚度的 $CuInP_2S_6$ 薄片的二次谐波信号随温度的依赖关系; (f) 4 nm 厚的 $CuInP_2S_6$ 薄片被写入回形畴后测试得到的 PFM 相位分布[31]; (g) $CuInP_2S_6$ 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 α-In_2Se_3 具有不同的电极化状态, 若它们之

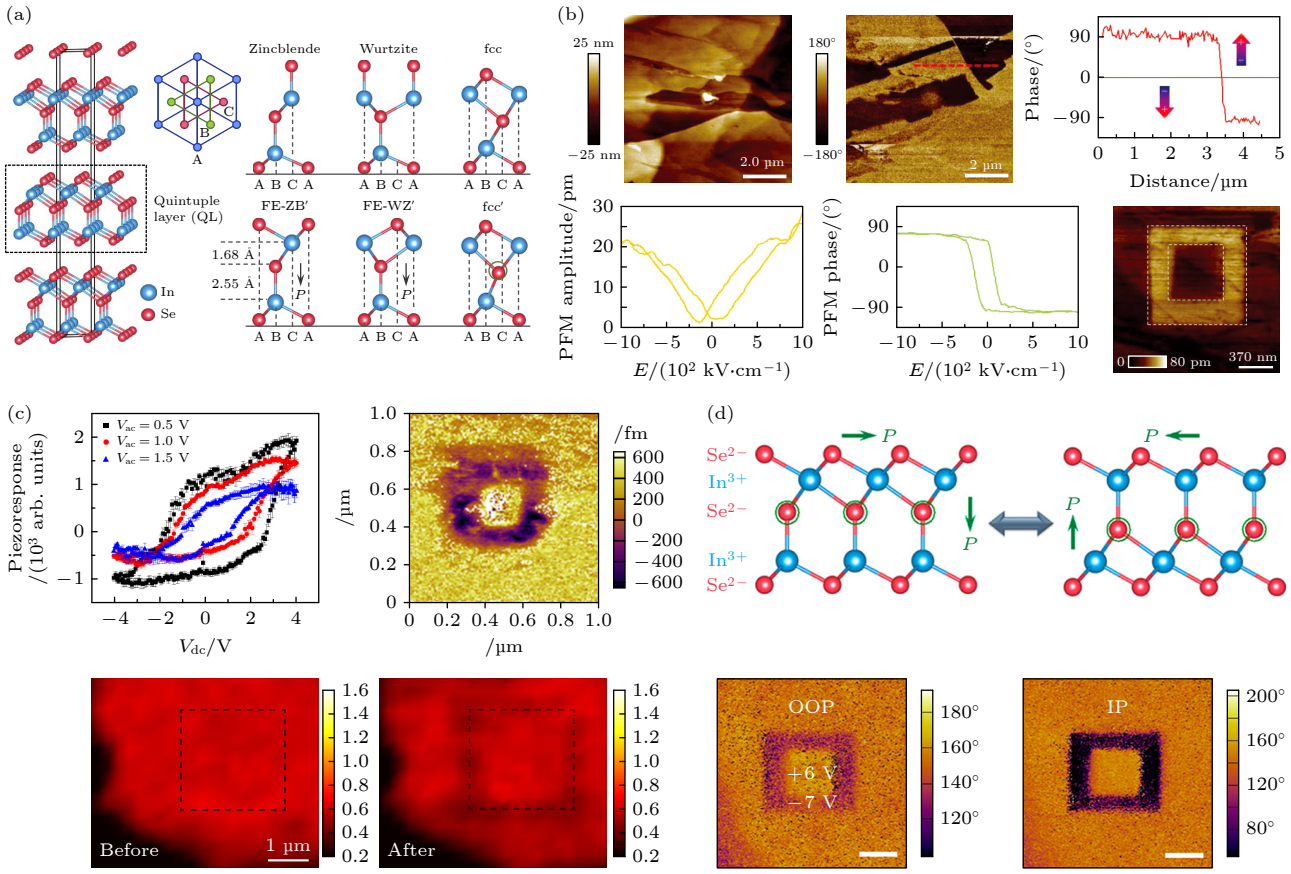


图 3 (a) In_2Se_3 的原子结构示意图[72]; (b) In_2Se_3 的表面形貌 (左上)、PFM 面外相位分布 (中上)、中上图中沿红色线处不同畴的 PFM 相位 (右上)、PFM 振幅随电场的变化 (左下)、PFM 面外相位随电场的变化 (中下) 和畴工程的 PFM 振幅信号面扫图片 (右下)[37]; (c) In_2Se_3 的 PFM 面外振幅和相位分布及写畴前后的 SHG 信号平面扫描结果[73]; (d) In_2Se_3 的 In_2Se_3 的 PFM 面外和面内相位分布[36]

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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 μC/cm^2, 其铁电性远不如 $CuInP_2S_6$ 材料 (~4 μC/cm^2), 但 α-In_2Se_3 具有更小的禁带宽度~1.3 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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_3 的铁电半导体-金属结器件中, 3R 堆叠 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 = Si, Ge, 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氦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/(kV·cm^{-1})	剩余极化强度 P_r/(μC·cm^{-2})	压电常数/(pm·V^{-1})	参考文献
$CuInP_2S_6$	~320	25—30	~4	d_{33} = –95	[31,32,60–63]
α-In_2Se_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]
β-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]
Bi_2O_2Se	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

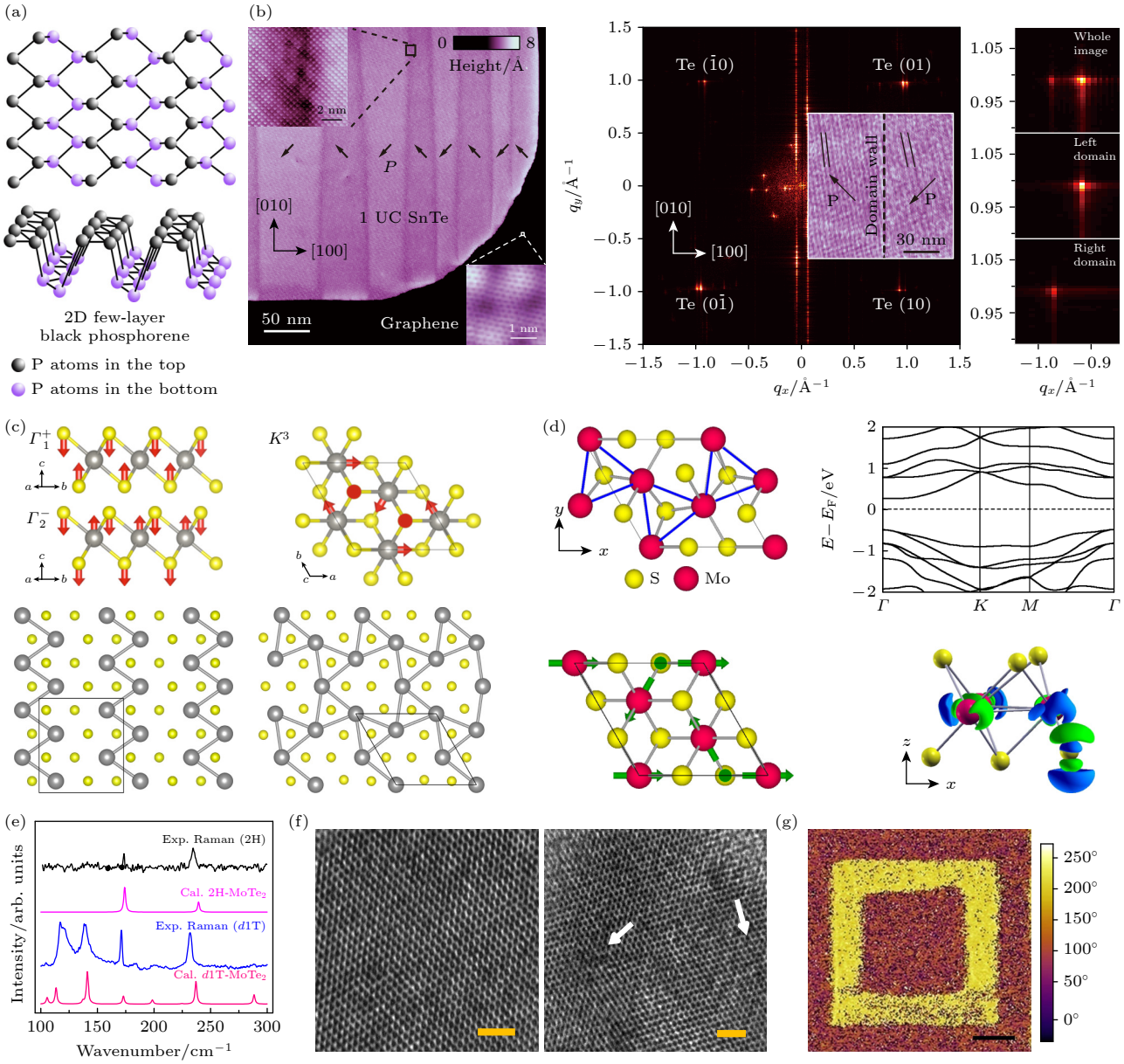


图 4 (a) 磷烯等材料具有类铰链状的原子结构示意图[80]; (b) 一个晶胞厚度的 SnTe 的自发畴结构形貌的 STM 图及畴壁附近处的 Fourier 变换[34]; (c) 过渡金属硫族化合物的扭曲 1T 结构示意图[102]; (d) 过渡金属硫族化合物的三聚体结构示意图[101]; (e) 2H-$MoTe_2$ 和 d1T-$MoTe_2$ 薄片的拉曼图谱; (f) 2H-$MoTe_2$ (左) 和 d1T-$MoTe_2$ (右) 的高分辨透射电子显微镜图; (g) 构建回字形畴的 d1T-$MoTe_2$ 薄片的 PFM 相位分布[82]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of atomic structure of materials with hinge-like shape such as phospholene[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-$MoTe_2$ and d1T-$MoTe_2$ flakes; (f) high-resolution TEM images of 2H-$MoTe_2$ (left) and d1T-$MoTe_2$ (right); (g) piezoelectric response phase of the domain with "loop" shape constructed on the d1T-$MoTe_2$ 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-$MoTe_2$ 和 2H-$MoTe_2$ 的结构及电学特性, 如图 4(d) 所示, 发现单层的 d1T-$MoTe_2$ 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 Bi_2O_2Se[95]) 和铌氧卤化物 (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 Bi_2O_2Se 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′-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,

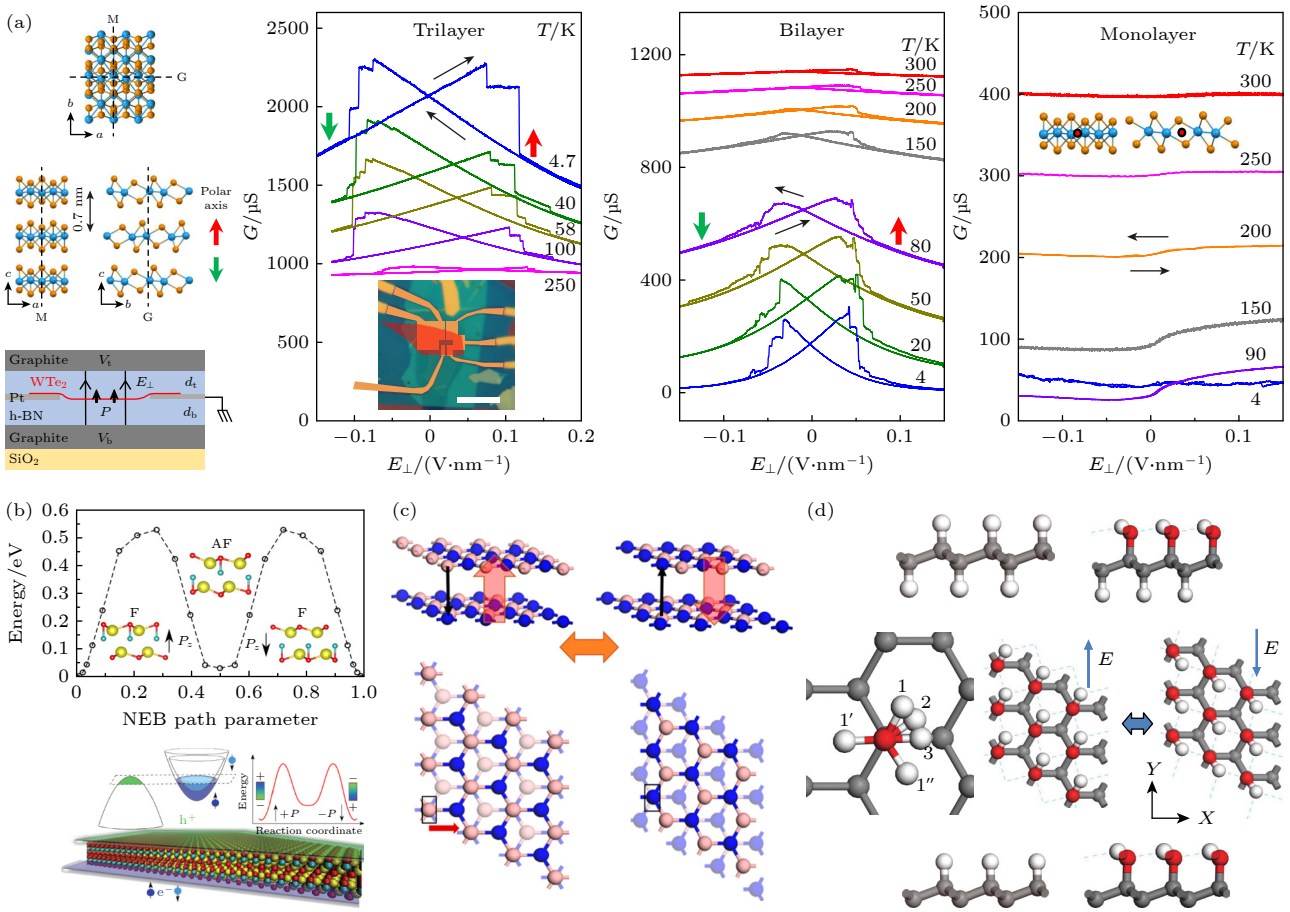


图 5 (a) WTe_2 的原子结构示意图及双层 WTe_2 器件的电输运特性[33]; (b) 单层 MXenes 的结构示意图和极化翻转过程中的微动弹性带计算分析[107]; (c) 双层二维材料的层间滑移示意图[108]; (d) 羟基化的石墨烯的结构示意图[109,110]

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] 从第一型原理上预测了 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 μC/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, 可以实现在保持整体晶体形态的同时使极性 $CuInP_2S_6$ 相和非极性 $In_{4/3}P_2S_6$ 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 μC/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 α-In_2Se_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

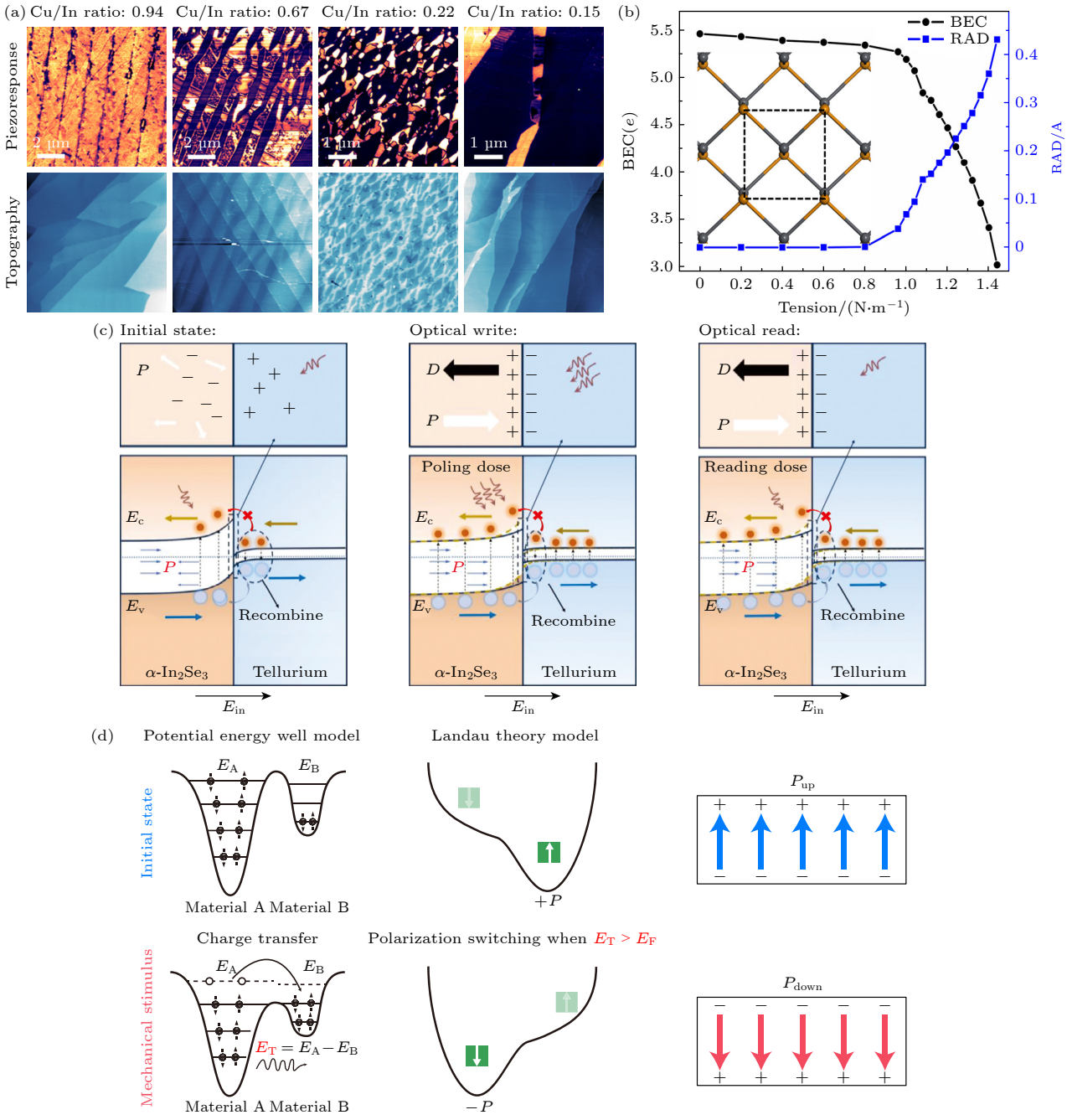


图 6 (a) $Cu_{1-x}In_{1+x/3}P_2S_6$ 材料的压电响应 (上) 和形貌 (下) 周期性调制[67]; (b) 沿 [010] 方向拉伸时 PbTe 的 Born 有效电荷 (BEC, 黑线) 和相对原子位移 (RAD, 蓝线) 变化曲线, 插图展示了 $P4/nmm$ 空间群中二维波纹状 PbTe 晶体结构[79]; (c) 零偏压条件下 "强光写入-弱光读取"机制: 能带排列及光生载流子传输过程 (右图为暗态, 中图为强光写入态, 左图为弱光读取态)[122]; (d) 摩擦电势阱模型 (左图) 与铁电极化朗道双势阱模型 (中图), 当两种材料在机械运动下发生接触起电时, 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 $Cu_{1-x}In_{1+x/3}P_2S_6$ 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 in 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 pannel) and Landau double-well energy landscape for ferroelectric polarization (middle pannel), 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

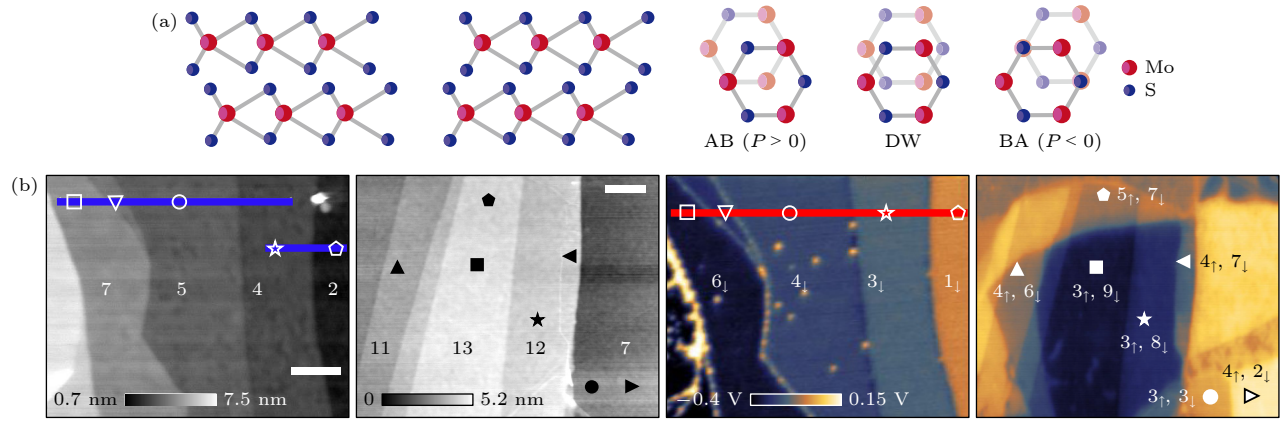


图 7 3R-MoS_2 的晶体结构和极化起源 (a) AB 堆叠构型 (顶部为 Mo, 底部为 S) 与 BA 堆叠构型 (顶部为 S, 底部为 Mo) 的原子结构侧视图与俯视图[129]; (b) 两种典型 3R-MoS_2 薄片的形貌与表面电势图, 分别由 2—7 层和 7—13 层组成[130]

Fig. 7. Crystal structure and origin of polarization in 3R-MoS_2: (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-MoS_2 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′-ReS_2 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 结果显示出多层样品具有 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′-ReS_2 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 ReS_2 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 ReS_2, Xue 等[134] 近期报道在天然平行堆叠的层数超过 3 层的 $ReSe_2$ 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~0.67 μC/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, WTe_2 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 *Pmn*21), 极性轴沿面外方向指向. 近年来, 实验与理论研究[33] 表明, 1T′-WTe_2 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制打破了铁电性与金属性互斥的传统认知, 使两者在 WTe_2 中得以共存. de la Barrera 等[135] 针对 1T′-WTe_2 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-WTe_2 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-WTe_2 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-WTe_2 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 α-In_2Se_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 = Si, Ge, Sn, Pb; X = S, Se, Te) 结构的滑移铁电性进行了理论探索, 他们指出双层 α-SiS 表现出单层构型所不具备的显著面外极化, 同时双层 β-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 ($\pm 5.39\times10^{-13}$ 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.

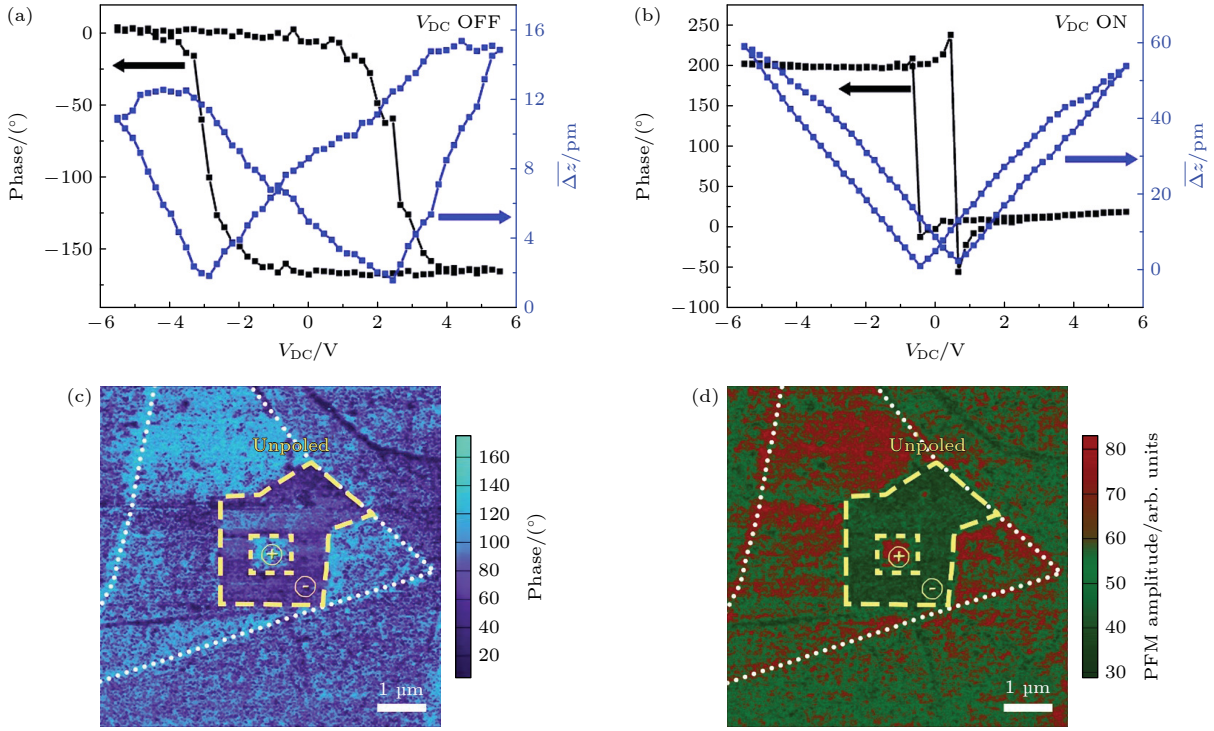


图 8 MoS_2/WS_2 双层异质结中的铁电性[90] (a) 在无直流电场时, 相位和振幅的回滞曲线; (b) 在直流场下, 相位和振幅的回滞曲线; (c) 直流偏压写入盒中盒图案后的 PFM 相位图; (d) 写入盒中盒图案后的振幅图

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, MoS_2 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 $2\Delta n_{\rm P}=3.0\times10^{11}$ cm^{-2}, 据此计算的二维极化强度 $P_{\rm 2D}=2.25\times10^{-12}$ C/m (三维 0.68 μC/cm^2) 与理论值 (2.08×10^{-12} C/m) 高度吻合, 为二维范德瓦耳斯铁

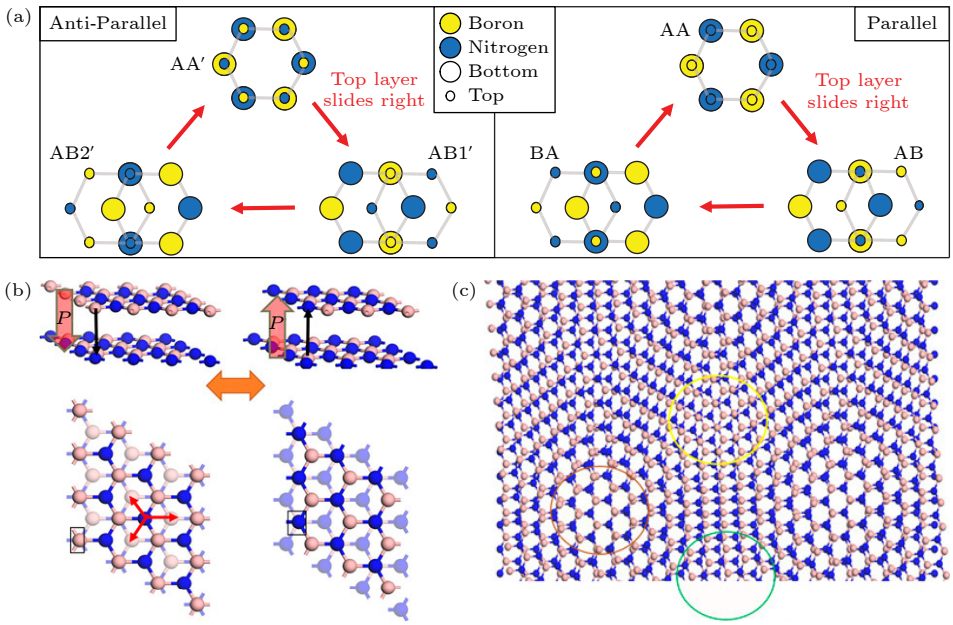


图 9 滑动铁电的物理机制 (a) BN 双层原子排列俯视图, 最上层的原子用较小的圆圈表示[112]; (b) 上面板为 AB/BA 堆叠构型中极化产生机理其中黑色箭头指向带正电荷的 B 原子到最近的其他带负电荷层的 N 原子, 红色箭头表示极化方向, 下面板为层间滑动的铁电翻转路径[144]; (c) 小角度扭转 BN 双分子层中摩尔超晶格铁电畴[108]

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°)h-BN 会形成界面摩尔超晶格, 其电势对比源于 AB/BA 和 AA'堆垛的极化差异. 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 $MoSe_2/MoSe_2$ 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 (XI, 1) 两个特征峰, 其中 XI, 1 层间激子展现 50 meV Stark 位移, 通过 $\Delta E = -ed E_z$ 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 μm/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]设计并构建了的 BN 封装双栅双层石墨烯器件, 且通过 h-BN 旋转对准 (30°/0°) 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回滞现象. 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→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元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的载流子迁移率, 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 $cm^2/(V·s)$. 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 α-In_2Se_3 上下两个表面的真空电势差可高达 1.4 eV, 并预测了 α-In_2Se_3/WSe_2 和 α-In_2Se_3/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, α-In_2Se_3 铁电极化的翻转, 在 α-In_2Se_3/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 α-In_2Se_3/Graphene 出现了石墨烯与 α-In_2Se_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 α-In_2Se_3/Graphene 的范德瓦耳斯异质结, 利用 α-In_2Se_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, α-In_2Se_3 的极化方向指向少层石墨烯 (FLG), 使得 α-In_2Se_3/FLG 界面的肖特基势垒高度小于 α-In_2Se_3/Graphene 界面, 因此在垂直方向上电流只能依次沿石墨烯-α-In_2Se_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 α-In_2Se_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 A/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 1T′-$MoTe_2$ 与铁电 α-In_2Se_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

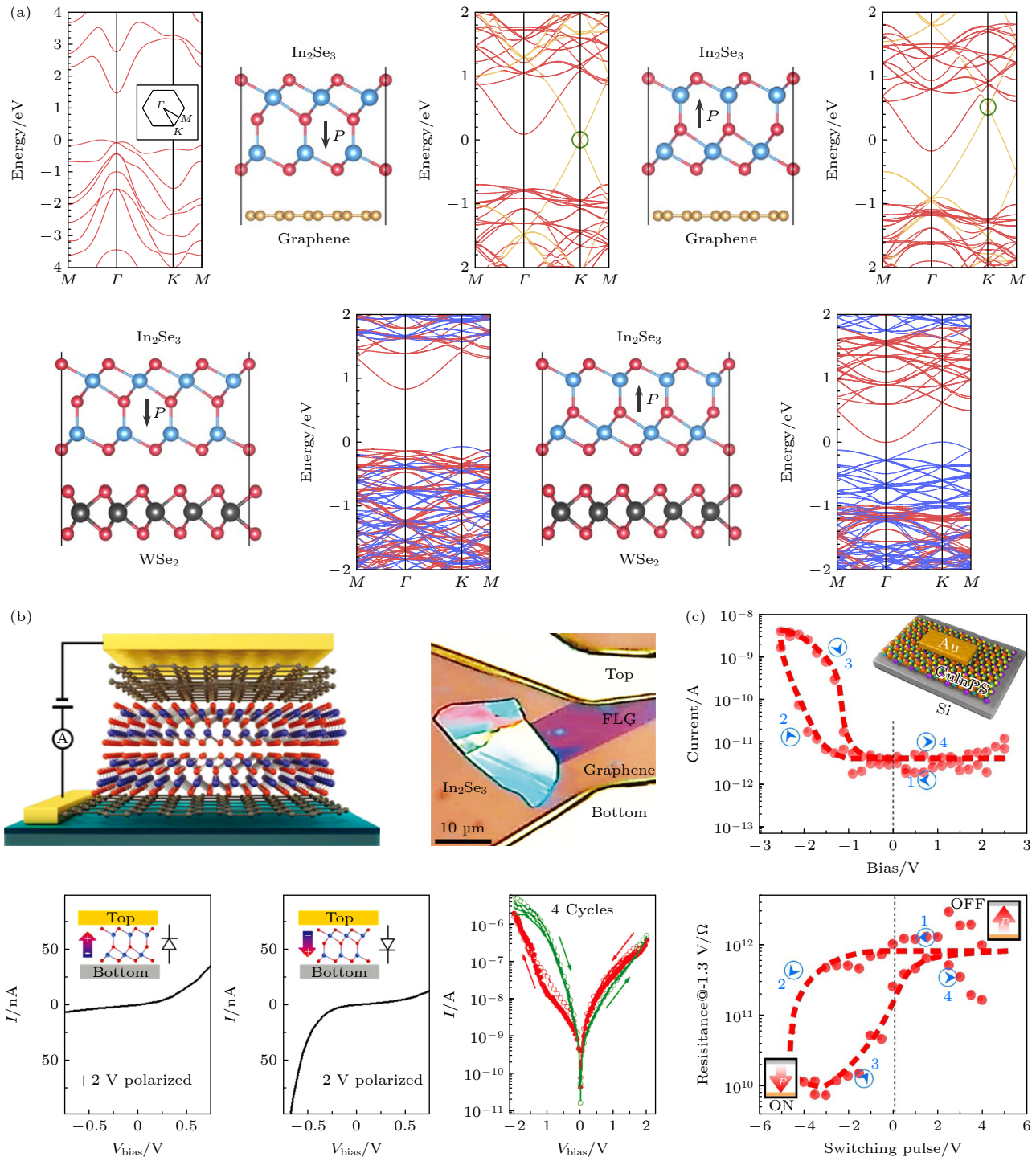


图 10 (a) α-In_2Se_3/Graphene 和 α-In_2Se_3/WSe_2 范德瓦耳斯异质结随 α-In_2Se_3 极化翻转引起的能带变化的计算分析[72]; (b) 基于 α-In_2Se_3/Graphene 异质结的铁电二极管及其电学特性[37]; (c) CIPS/Si 异质结铁电二极管及其电学特性[31]

Fig. 10. (a) Energy band computation results of α-In_2Se_3/Graphene and α-In_2Se_3/WSe_2 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的其巨隧穿电致电阻 (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 10^8% 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

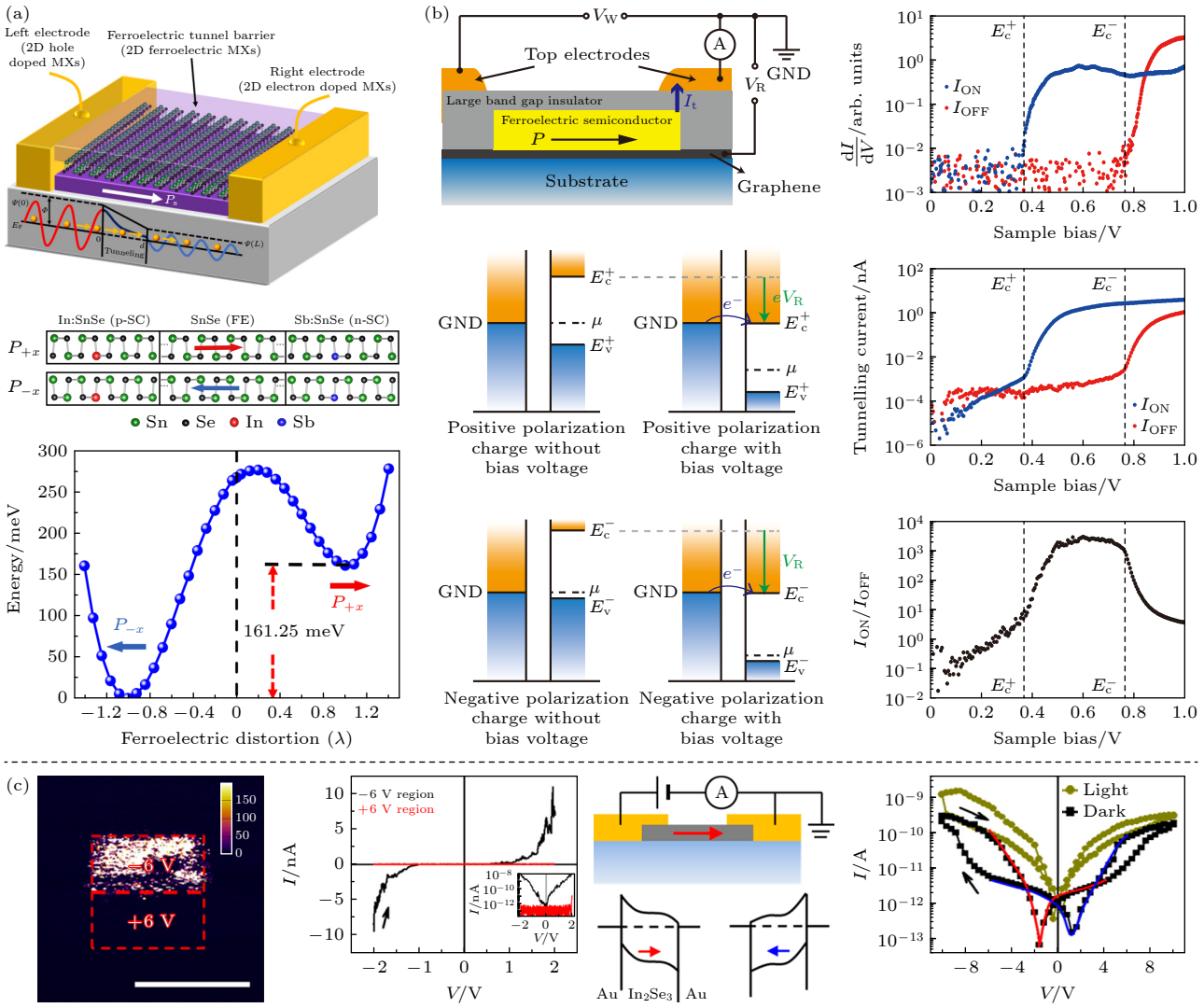


图 11 (a) p 型半导体 In:SnSe/铁电 SnSe/n 型半导体 Sb:SnSe 的二维铁电隧穿结器件[161]; (b) 基于 SnTe 水平极化控制的铁电隧穿的非易失性铁电存储器及其电学输运特[34]; (c) α-In_2Se_3 受电场调控的电学特性和基于 α-In_2Se_3 的场效应晶体管的阻变记忆器件示意图[36]

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 α-In_2Se_3 regulated by the electric field and schematic diagram of the memristor based on the α-In_2Se_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'-In_2Se_3 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 10^7 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 MoS_2 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-In_2Se_3/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 MoS_2/α-In_2Se_3/Ti 的 FTJs 同时表现出室温负微分电阻 (NDR) 效应和超过 10^4 的高隧穿电阻效应. 值得注意的是, 包括 MoS_2, $PdSe_2$ 和 $SnSe_2$ 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 WTe_2 作为铁电隧道/半导体结的电极, 构建出 WTe_2/α-In_2Se_3/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 (>10^5) 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-In_2Se_3 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 10^5 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 In_2Se_3 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-In_2Se_3/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. In_2Se_3 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 In_2Se_3 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-In_2Se_3 为沟道材料而 HfO_2 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 10^8, 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 In_2Se_3 作为栅极介质, 结合二维绝缘材料 h-BN 和二维沟道材料 MoS_2, 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 $CuInP_2S_6/MoS_2$ 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]. 高质量的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.

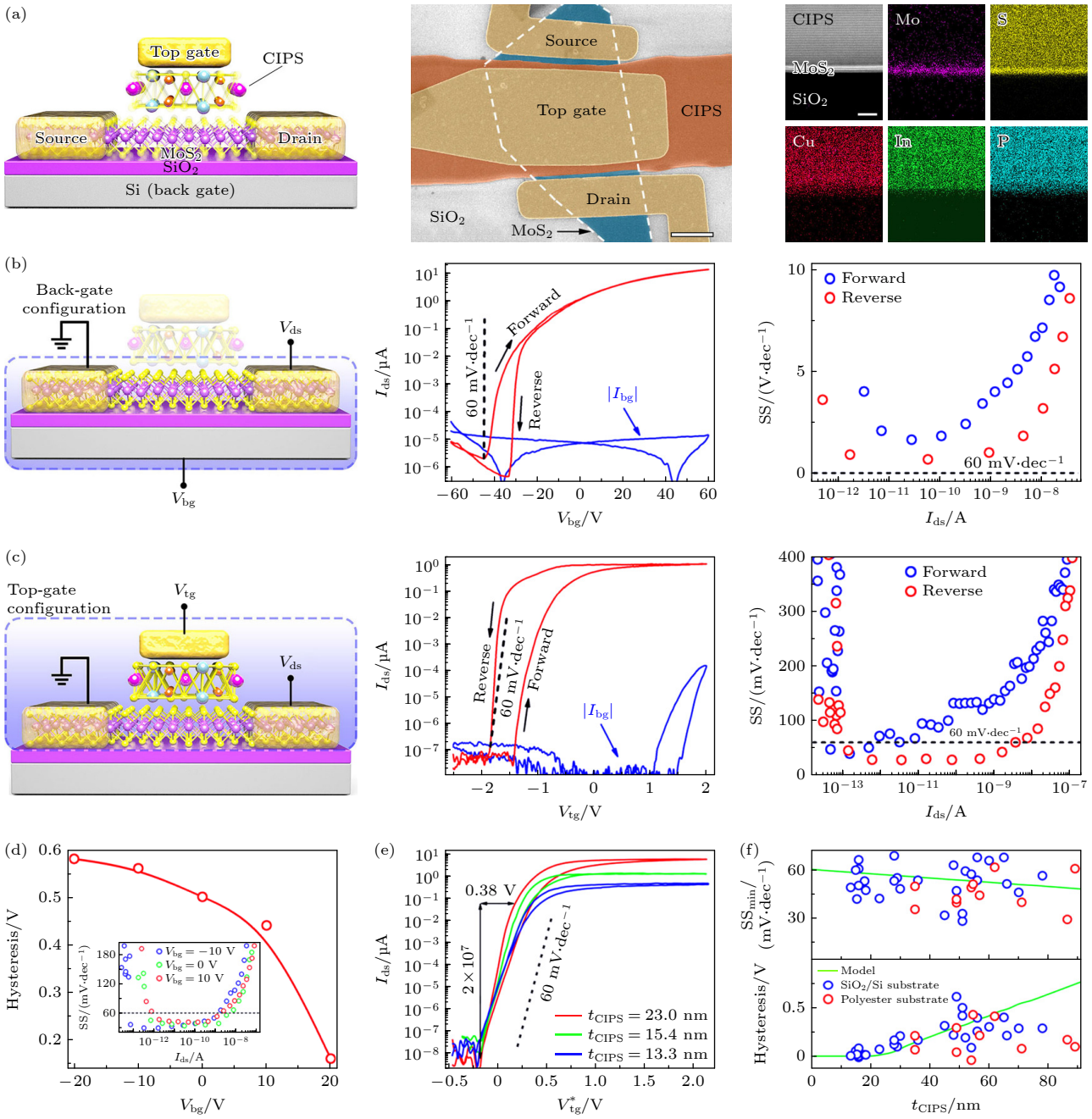


图 12 (a) 基于 CIPS/MoS_2 异质结的负电容场效应晶体管示意图; (b), (c) 背栅和顶栅调控下器件的转移特性曲线 I_{ds}-V_{bg}(红色), 栅极漏电流 (蓝色) 以及相应的亚阈值摆幅 SS; (d) 不同背栅电压扫描范围下器件的电回滞窗口电压与亚阈值摆幅; (e) 不同 CIPS 铁电介质层厚度器件的转移特性曲线; (f) 亚阈值摆幅 (顶部) 和电回滞窗口电压 (底部) 与 CIPS 厚度的依赖关系[171]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of negative capacitance FET based on CIPS/MoS_2 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-In_2Se_3 作为沟道材料, 与 SiO_2, HfO_2 和 Al_2O_3 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 μA/μm 的开启电流和较大的记忆窗口. 除了如 α-In_2Se_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 γ-InSe 作为沟道材料来构建场效应晶体管, 基于 γ-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 ± 0.46) 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 α-In_2Se_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 α-In_2Se_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_{GS} = ±10 V), 同时表现出高开关电流比 (>10^6)、长保持时间 (>10^4 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 α-In_2Se_3 带隙 1.3—1.5 eV), 同时具有强光-极化耦合效应 (如 Bi_2O_2Se 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, α-In_2Se_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 2.86×10^6 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 (≈2.9×10^5) 以及超过 10^6 次的循环耐久性. 与 α-In_2Se_3 类似, Bi_2O_2Se 和 ε-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 Bi_2O_2Se/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 nA/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 ε-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/ε-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 α-In_2Se_3 的 FeS-FET, 其开态电流为 862 μA/(μm·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 Ag/CIPS/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 Bi_2O_2Se 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 $CuInP_2S_6$/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 WTe_2/α-In_2Se_3/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 α-In_2Se_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 mW/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 α-In_2Se_3/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 Au/SnSe/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 Bi_2O_2Se 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 μs 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储存器. 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 μC/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, 理清这些内生和外在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-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, 可有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等问题. 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, Rzchowski 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, Rupesinghe 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 *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, Kudrynskyi 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, Chyasnavichus 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, Dziaugys 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] Studenyak 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, Chyasnavichyus 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 *Sicence* **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, Tsymbal 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, Macutkevic 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, Macutkevic 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, Roessli 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, Nunn 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, Zârbo 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, Muller S, Schroeder U, Müller J, Polakowski P, Flachowsky S, van Bentum R, Mikolajick T, Slesazeck 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 Fucai [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. $CuInP_2S_6$, α-In2Se_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 **CSTR:** 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

专题: 二维材料与未来信息器件

基于二维材料的集成与应用

杨高琛 马辰龙 徐浪浪 史文昊 黄鑫宇 孙铭君 毕铭 何啸
孟潇涵 吕晟杰 林维佳 贺敏 童磊† 叶镭‡

(华中科技大学集成电路学院, 武汉 430074)

(2025 年 10 月 13 日收到; 2025 年 11 月 14 日收到修改稿)

在后摩尔时代, 随着器件物理尺寸的缩放极限和冯·诺依曼架构的局限性逐渐显现, 传统硅基集成电路领域面临严峻挑战. 然而, 二维层状材料凭借无悬挂键、高载流子迁移率、高光生载流子浓度等独特的物理特性, 有望突破这些瓶颈. 目前, 许多二维材料已经实现了规模化生长与应用, 在高性能单一功能器件、多功能融合器件、逻辑电路和集成芯片制造与应用当中展现出巨大的潜力. 本文综述了二维材料的基本特性、构成的基础功能器件、功能电路模块以及三维集成等方面的研究进展, 重点探讨了二维材料在规模化集成方案方面的挑战和解决路径, 并为未来的发展方向提出了展望.

关键词: 二维材料, 基础功能器件, 逻辑电路, 规模化集成

DOI: 10.7498/aps.75.20251386 **CSTR:** 32037.14.aps.75.20251386

1 引 言

随着摩尔定律在缩小器件物理尺寸和降低计算功耗上遇到瓶颈, 传统硅基集成电路在延续半个世纪辉煌后, 发展已进入极限[1,2]. 并且随着人工智能、大数据处理和高性能计算 (HPC) 等领域对算力与能效的需求迅速攀升, 对传统硅基路线硬件提出更高要求. 因此, 寻求新型材料并开发新型硬件架构成为突破上述挑战的关键思路[3–5]. 在此背景下, 二维材料凭借其独特的物理特性, 如无悬挂键、高载流子迁移率、优异的光电响应等, 展现了巨大的应用潜力. 尤其是石墨烯、过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)、六方氮化硼等, 在电子、光电、柔性传感等多个领域表现出了独特的优势[6–8]. 它们不仅支持高性能逻辑、传感、存储等器件的开发, 且其可调控的物理性质在多功能集成器件、神经形态电路和新型架构芯片等应用领域展示了广阔的前景[9–11]. 因此, 性能优异的二维材料成为继硅基材料之后, 推动集成电路材料和硬件架构革新的重要力量之一[12,13].

尽管二维材料在实验室环境中展示了卓越的性能, 但将其推广到大规模生产、器件集成和实际应用中仍然面临着巨大的挑战[14–16]. 特别是在二维材料的规模化生长、器件与电路的大规模制造, 以及三维集成和芯片级应用等方面, 如何有效解决上述挑战, 仍然是科研和产业界亟待解决的关键问题.

本综述针对上述问题展开讨论, 介绍了近几年二维材料集成与应用方面具有代表性的研究成果. 第 2 节介绍常见的二维材料的结构、性质; 第 3 节讨论基于常见二维材料制备的各类器件, 包括单一功能和多功能融合的逻辑、存储、传感器件与新型神经形态器件; 第 4 节讨论基于二维材料器件构建的基本电路单元与模块, 包含数字、模拟电路单元; 第 6 节讨论基于二维材料的器件、电路模块实现的

† 通信作者. E-mail: leitong@hust.edu.cn
‡ 通信作者. E-mail: leiye@hust.edu.cn

© 2026 中国物理学会 Chinese Physical Society

三维集成方案与芯片应用; 最后第 7 节对该领域未来的发展进行展望.

2 二维材料的基本特性

作为支持未来新型非硅基硬件发展的新兴材料, 二维材料在过去十余年内受到学界广泛的关注. 近些年研究指出, 使用二维材料作为沟道可以在更小的工艺节点克服短沟道效应, 降低漏电流与功耗; 同时在极薄的厚度下保持高室温迁移率 [16–18]. 2018 年, Jiang 等 [18] 研究证明使用基于二维材料的器件进行三维 (3D) 集成可以克服上述困难, 研究实现二维材料可以制作更小的 FET、拥有良好的热导与极小的内应力等. 此外, 二维材料拥有不同于体材料的丰富而奇异的物理特性, 比如带隙随层数可调 [19]、拓扑奇异性 [20] 等. 这些性质使二维材料不仅适合于替代硅制作 FET 以满足 IRDS 关于 More Moore 的发展目标, 而且可以制作集成化的传感、存储、逻辑器件等满足 More than Moore 和 Beyond CMOS 的技术路线 [21]. 本节将分析一些常见二维材料的性质, 结尾总结了现在常见的二维材料的特性.

2.1 石墨烯

石墨烯 (graphene) 是一种从块体状石墨上分离出的具有单原子层晶格的二维材料. 其具有 D_{6h} 对称性, 其中的原子以 sp^2 杂化结合, C—C 键长为 0.142 nm, 原子间呈六角蜂窝状紧密排列在同一个平面内 (图 1(a), (b))[22]. 石墨烯特殊的六角对称性使其能带结构非常特别, 在六角布里渊区的 K 点附近具有被称为狄拉克锥的锥形结构 [23] 并呈现出线性的能量色散关系 (图 1(c))[24]. 由于石墨烯的导带底与价带顶在狄拉克点重合, 因此石墨烯的带隙是 0.

石墨烯独特的结构使其在多个方面都展现出优异的性能 [25]. 例如, 石墨烯具有良好的结构与环境稳定性、极高的机械强度 [26] 与良好的导热性. 石墨烯的结构稳定性使其内部难以出现晶格缺陷或掺入杂质, 从而抑制了电子传输过程中的散射干扰, 因此其室温下载流子迁移率高达 2×10^4 cm^2/(V·s), 低温下甚至达到 2.5×10^5 cm^2/(V·s)[25,27,28], 远远超过了硅. 同时, 石墨烯的导电性能非常好, 是世界上电阻率最小的材料. 在光学领域, 石墨烯具有零带隙半金属特性, 展现出几乎全波段的光谱吸收. 单层石墨烯的光学透射率为 97.7%, 几乎完全透明 [29].

2.2 过渡金属硫族化合物

过渡金属硫族化合物 (TMDs) 是一种结构类似石墨烯的二维层状材料. TMDs 的化学通式是 MX_2, 其中 M 代表过渡金属元素, X 代表硫族元素. 常见的 TMDs 有 MoS_2, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 等. 单层 TMDs 的元素排布类似三明治结构, 上下两层的硫族元素原子将过渡金属元素原子夹在中间, M 与 X 原子间形成共价键相连. 多层 TMDs 中层与层之间通过较弱的范德瓦耳斯 (vdW) 力结合. TMDs 常见的结构类型有 1T 与 2H 相, 其中 1T 相又存在畸变相 1T′ 相 (图 2(a), (b))[30]. TMDs 具有一些与石墨烯类似的性质与应用 [28,31], 比如具有较好的稳定性、透光性与机械韧性, 可以制作柔性光电子器件. 与石墨烯不同的是, TMDs 天然地具有一定的带隙 (1—3 eV), 因此大部分是半导体材料, 也有一部分是金属或半金属 [28,32]. 例如, MoS_2,

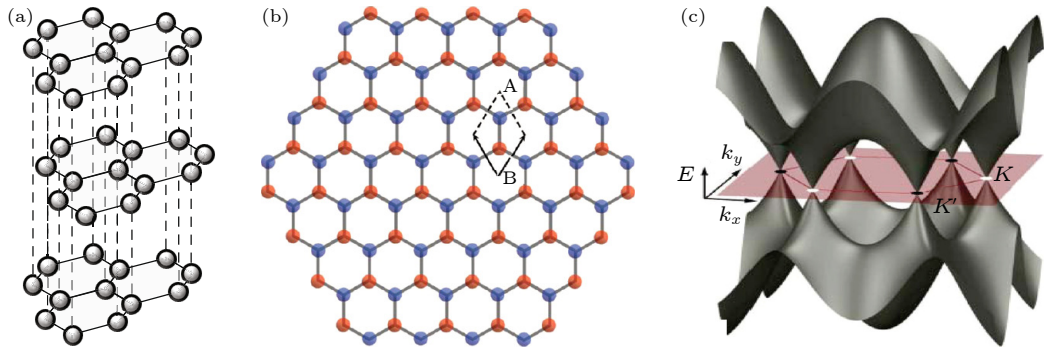


图 1 (a) 石墨烯的三维结构图 [22]; (b) 石墨烯的六角蜂窝状晶格, 每个晶胞含有 A, B 两个原子 [22]; (c) 石墨烯的三维能带结构 [24]

Fig. 1. (a) 3D structure of graphene[22]; (b) hexagonal honeycomb lattice of graphene with two atoms (A and B) per unit cell[22]; (c) 3D band structure of graphene[24].

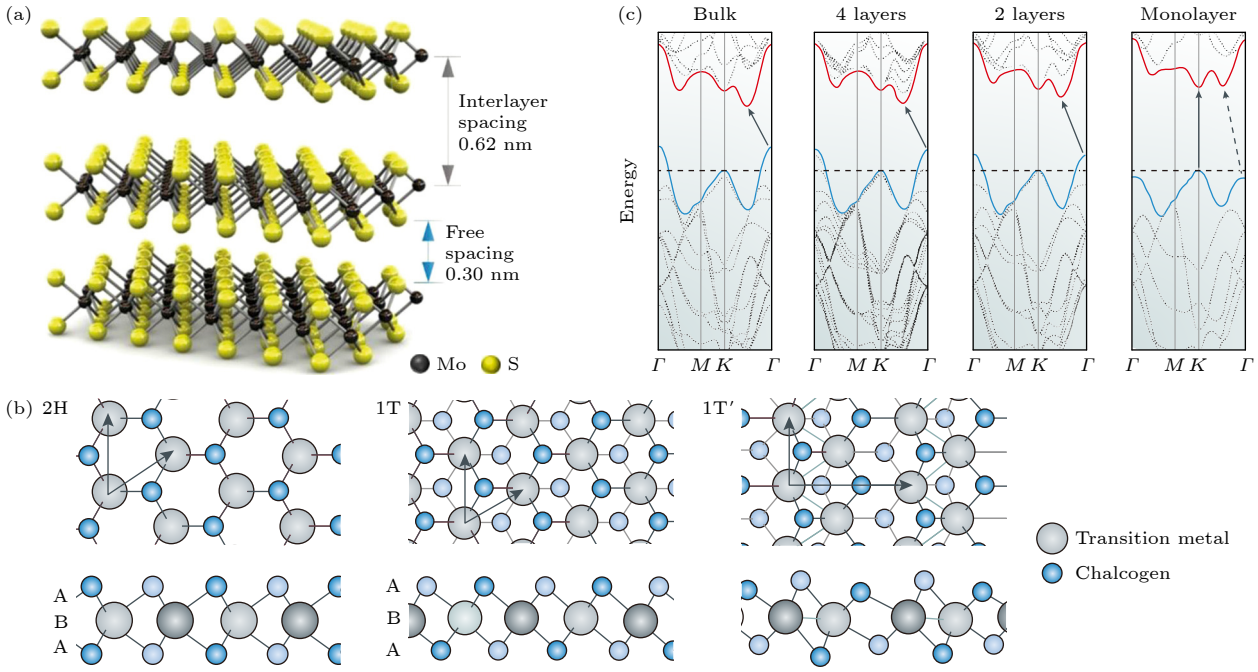


图 2 (a) MoS_2 的三维结构图[36]; (b) 2H, 1T 和 1T′相单层 TMDs 的原子结构, 图中指出了晶格矢量与原子平面的堆叠方式[30]; (c) 计算得到的厚度递减的 2H-MoS_2 样品的能带结构的演化[30]

Fig. 2. (a) 3D structure of molybdenum disulphide[36]; (b) atomic structure of single layers of TMDs in their trigonal prismatic (2H), distorted octahedral (1T) and dimerized (1T′) phases, lattice vectors and the stacking of atomic planes are indicated[30]; (c) evolution of the band structure of 2H-MoS_2 calculated from samples of decreasing thickness[30].

WSe_2 是半导体而 $MoTe_2$ 是半金属. 作为半导体材料的 TMDs 是制作 FET 沟道的理想材料[1], 通过外栅压可以有效调控材料本身的载流子浓度. MoS_2 材料 FET 的室温迁移率约为 200 $cm^2/(V{\cdot}s)$, 而 WSe_2 FET 的开关比可达 10^8 [28]. 此外, TMDs 的带隙范围使其能够吸收从紫外到近红外波段的光, 并且具有较高的吸收效率, 是光电探测的理想材料[33]. TMDs 的另一个重要性质是可以通过改变材料的层数、外加偏压、施加应力等方式改变其能带结构 (图 2(c))[30,34–36], 进而影响其电学、光学等特性. 例如, 将 MoS_2 从双层减薄到单层时, 带隙由 1.3 eV 变为 1.7 eV; 并且由间接带隙变为直接带隙[34]. 直接带隙的材料在与光子相互作用的过程中, 不需要声子的介入即可直接产生电子空穴对, 因此具有良好的光致发光能力.

2.3 六方氮化硼

氮化硼是由等量氮、硼原子通过共价键结合构成的二元化合物. 氮化硼有多种类型, 比如立方氮化硼 (c-BN)、菱方氮化硼 (r-BN)、六方氮化硼 (h-BN) 等, 其中 h-BN 拥有类似石墨烯的层状结构. h-BN 层间通过 vdW 力结合, 各层以 ABABAB 结构堆叠, 层内 N 原子与 B 原子形成 sp^2 杂化键合. 因为 B 原子与 N 原子的电负性不同, 所以 B—N 键存在极性, 显示出部分离子键的特征, 这使得 h-BN 层间难以剥离.

由于结构上的高度相似, h-BN 与石墨烯有一些共同的特性, 比如优秀的机械强度与导热性等. 另一方面, h-BN 具有较大的带隙 (6 eV), 因此呈现绝缘体的特征. 这一特点结合 h-BN 较大的击穿场强、良好的化学稳定性, 使其适合于制作器件的绝缘层或 FET 的栅介质[37]. h-BN 在 200—220 nm 波段的深紫外区有强吸收, 因此可以用于深紫外区域的光电探测. h-BN 丰富的特点使其被广泛应用于纳光电子学、热管理 (散热层)、电子封装、能量管理 (超级电容器) 等领域[37,38]. 表 1 列出了二维材料电学性质的对比[25,28,31,37,39–47].

3 基于二维材料构成的器件

二维材料作为突破传统硅基电子器件物理极限的热门材料体系[48], 其优势使其逐渐成为构建高性能逻辑器件、存储器件、传感器以及多功能融合器件和神经形态器件的理想平台[49–51]. 第 2 节

表 1 二维材料电学性质对比

Table 1. Comparison of the electronic properties of 2D materials.

材料类型	材料名称	带隙/eV	迁移率 /$cm^2·(V·s)^{-1}$	开关比	文献
单元素二维材料	石墨烯	0	2×10^4	100	[25]
	黑磷	0.3—2	$\sim10^3$	10^6	[39]
	碲	0.31—0.92	1485	$\sim10^4$	[40]
	硅烯	1.1	329	$\sim10^6$	[41]
TMDs	MoS_2	1.8	217	$>10^6$	[31]
	WSe_2	1.2—1.6	~250	10^8	[28]
	HfS_2	~1.45	7.6	$>10^8$	[42]
III-VI族化合物	GaTe	1.7	0.2	—	[43]
	InSe	~1.26	10^3—10^4	10^8	[44]
二维氮化物	GaN	~5.0	160	$\sim10^6$	[45]
	h-BN	5.95—6.1	—	—	[37]
二维金属氧化物	MoO_3	3.3	1. 1×10^3	$<10^3$	[46]
二维有机化合物	$Ni_3(HITP)_2$	—	45.4	2.29×10^3	[47]

了解二维材料的丰富特性后, 接下来将探讨如何利用这些独特的特性开发各种功能性器件, 包括单一功能器件和多功能融合器件.

3.1 可调制晶体管

晶体管器件的研究是实现各种功能器件的基础, 其原理是通过栅极电压调节沟道的导电性, 从而控制源极 (source) 和漏极 (drain) 之间的电流. 其性能直接影响计算系统的能效与速度. 二维材料通过超薄体结构和可调电子输运特性, 为开发高性能逻辑器件提供了新机遇.

早在 2011 年, Radisavljevic 等 [52] 基于单层 MoS_2 制备的 n 型晶体管表现出超过 1×10^8 的室温电流开/关比和 200 $cm^2/(V·s)$ 的迁移率 (图 3(a)), 与硅薄膜或石墨烯纳米带中实现的迁移率相当. 研究结果为实现基于二维材料的电子和低静态功耗的集成电路迈出了重要的一步, 激起了科学家们对二维材料电子器件的研究热情.

而由于强电子掺杂和界面电荷固有的结构缺陷, 大多数二维半导体都是 n 型的. 此外, 金属/二维半导体界面处的费米能级钉扎导致更高的空穴注入肖特基势垒 [53], 显著制约了 p 型二维半导体晶体管制备 [54,55]. 2018 年, Wang 等 [56] 制造了碲 p 型场效应晶体管 (图 3(b)), 该晶体管在室温下表现出两个多月的空气稳定性能, 开/关比约为 10^6, 场效应迁移率约为 700 $cm^2/(V·s)$.

除了构造单一极性的晶体管外, 一些二维材料如 $ReSe_2$ 和 WSe_2 表现出双极载流子行为 [57,58]. 在外部电场的影响下, 这些双极材料显示出可调的载流子类型, 从而大大丰富了逻辑器件性能和功能 [57]. 2019 年, Lee 等 [59] 制备了一种具有六方氮化硼栅极电介质的双极全二维 $ReSe_2$ 场效应晶体管 (FET)(图 3(c)), 通过改变背栅电压 (V_{bg}) 和漏源电压 (V_{ds}) 的静电场来调制, 实现 n 型晶体管和 p 型晶体管功能切换. 而通过多栅极调控可以赋予双极性材料更多特性. 2020 年, Pan 等 [60] 展示了一种具有两个独立栅极的电可调谐同质结 (ETH) 器件 (图 3(d)), 并选择 WSe_2 作为通道材料. 根据两种栅极电压的不同极性组合, 使该器件可以获得 4 种不同 (n-n, p-p, p-n, n-p) 的通道状态. 表 2 总结了基于二维材料的晶体管与传统的 CMOS 工艺晶体管性能的对比 [52,61–67].

3.2 存储器

二维材料存储器的特点包括高密度、高性能、低功耗、优异的耐用性与稳定性. 这些优势使得基于二维材料的存储器在未来的信息存储和处理系统中具有广泛的应用潜力.

3.2.1 闪存器件

二维材料闪存通常是在二维半导体材料沟道 (如 MoS_2, WS_2, WSe_2, 黑磷等) 上, 堆叠“隧穿介质/存储层/阻挡介质/控制栅”的 4 层薄膜而构成的 FET 型非易失性存储器件. 对控制栅施加编程偏压, 使沟道载流子通过直接/费勒-诺德海姆 (FN) 隧穿或陷阱辅助隧穿 (TAT) 进入存储层, 改变晶体管的阈值电压来实现器件的电导变化. 二维材料在浮栅和电荷陷阱闪存器件中都具有显著优势, 能够提高编程/擦除速度、数据保留和耐用性 [68,69].

2021 年, Wu 等 [70] 通过堆叠 vdW 异质结 (InSe/hBN/MLG), 制备了二维材料异质结构的浮栅晶体管 (图 4(a)), 在纳秒时间尺度 (21 ns 脉冲宽度) 内实现超快编程/擦除周期和 9 个数量级的开关比. 除了浮栅闪存, 另一种基于二维材料的存储技术是电荷陷阱闪存, 这类器件能够通过在材料中捕获电荷来存储数据. 2025 年, Wu 等 [71] 通过在 200 ℃ 下缓慢热氧化掺杂 WSe_2 沟道材料, 并通过 ALD 沉积 $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ 栅极堆栈制备了电荷阱型

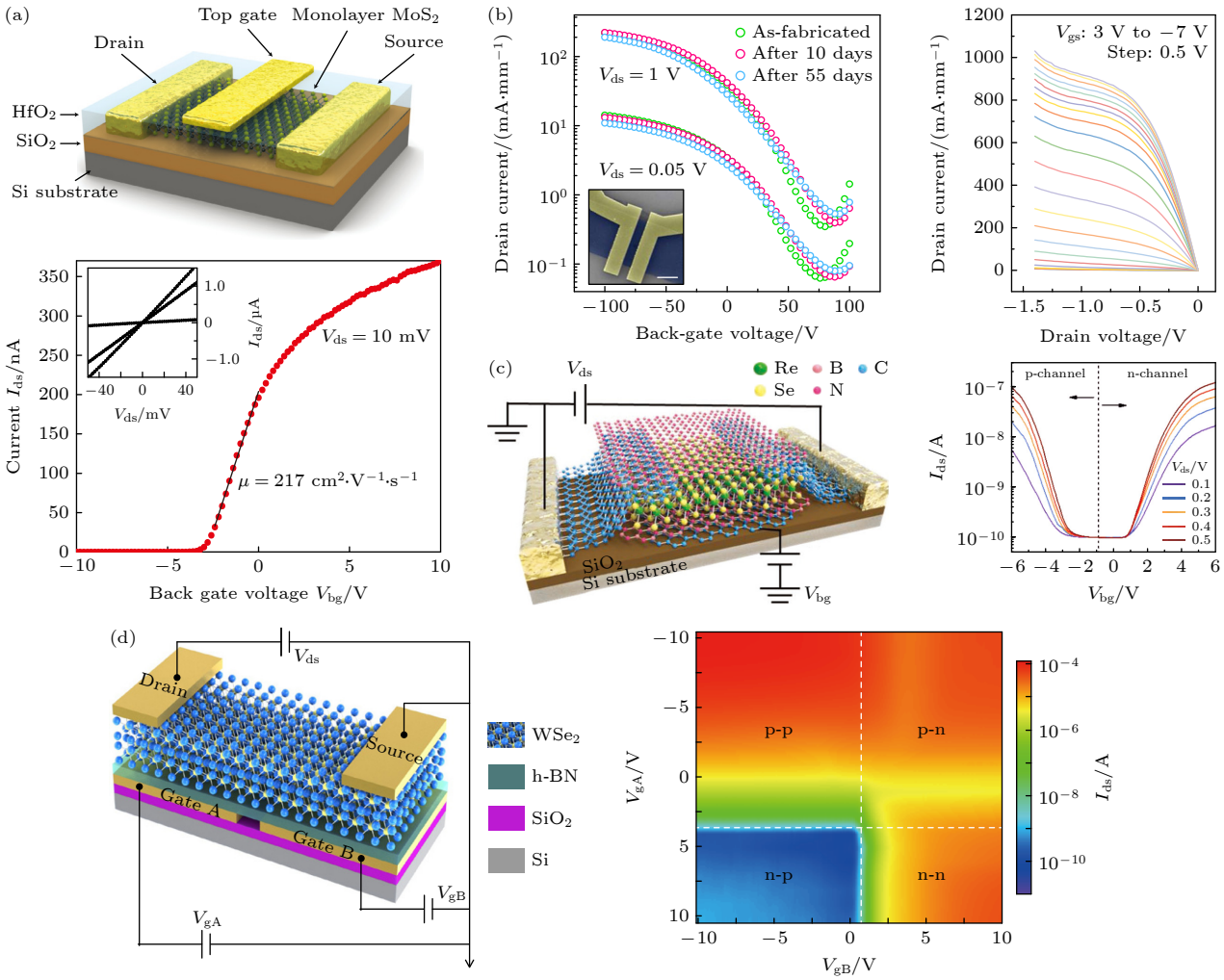


图 3 逻辑器件的结构示意图与电学特性 (a) MoS_2 n 型晶体管[52]; (b) WSe_2 p 型晶体管[56]; (c) $ReSe_2$ 双极性晶体管[59]; (d) WSe_2 同质结晶体管[60]

Fig. 3. Schematic diagram and electrical characteristics of logic devices: (a) MoS_2 n-type transistor[52]; (b) WSe_2 p-type transistor[56]; (c) $ReSe_2$ bipolar transistor[59]; (d) WSe_2 Homojunction transistor[60].

表 2 二维材料与传统硅基材料晶体管性能对比

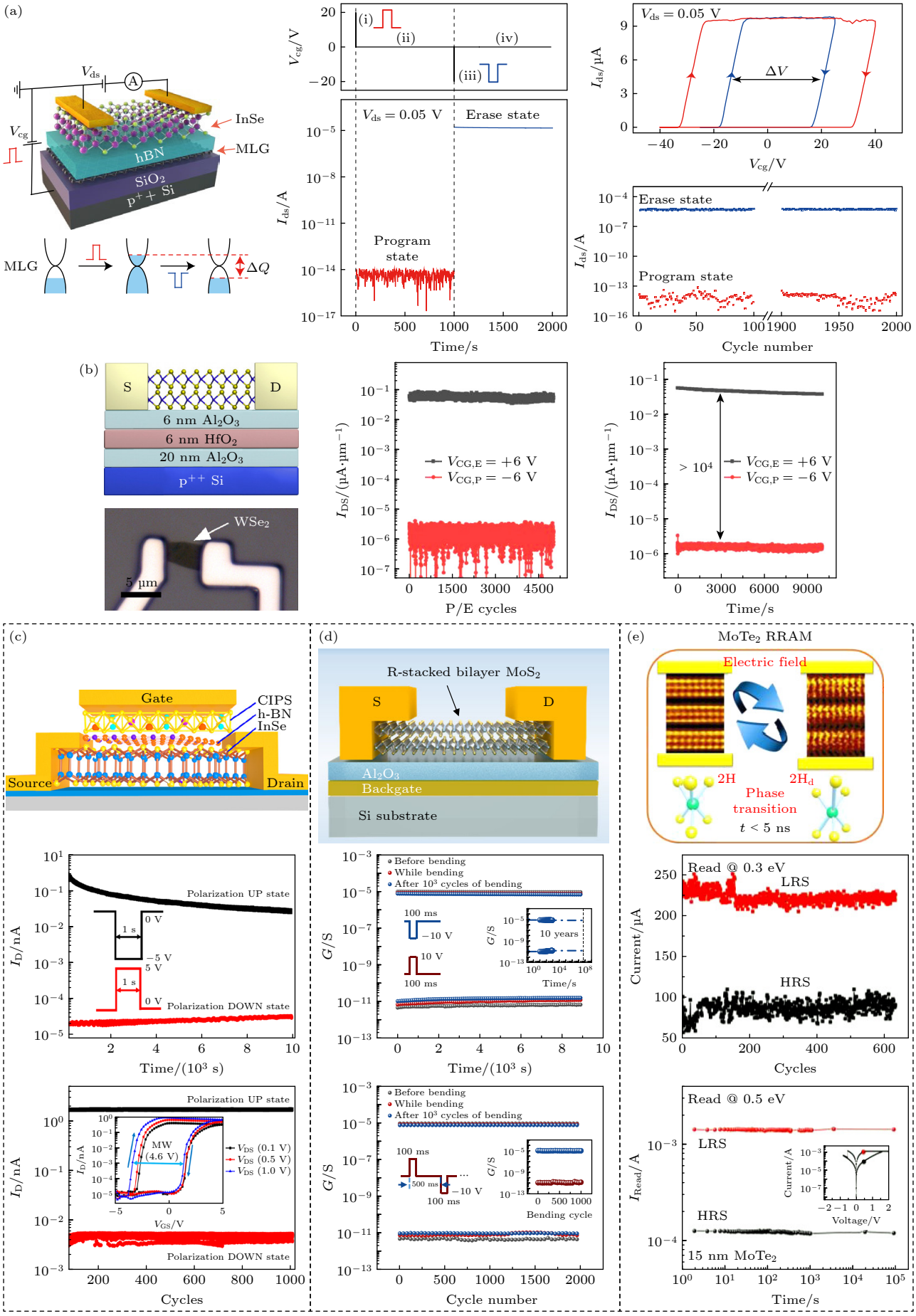
Table 2. Comparison of performance between two-dimensional materials and traditional silicon-based materials in transistors.

材料类型	材料名称	器件沟道尺寸/nm	跨导/(μS·μm^{-1})	亚阈值摆幅/(mV·dec^{-1})	开关比	静态功耗/W	文献
Si基	MOS	45	~0. 1	—	$<10^5$	$<10^{-9}$	[61]
	GAA-Si	4560	15	63	10^{10}	$<10^{-11}$	[62]
	Fin-Si	14+24×2	433.87	67.02	10^7	$<10^{-13}$	[63]
TMDs	2L-MoS_2	400	~10	65	10^6	$<10^{-13}$	[64]
	1L-MoS_2	—	~10	76	10^8	$<10^{-15}$	[52]
	2L-WSe_2	120	80	200	10^8	$<10^{-10}$	[65]
	ML-WSe_2	1500	—	875	10^7	$<10^{-13}$	[66]
Ⅲ—Ⅵ族化合物	InSe	10	6000	75	10^7	$<10^{-15}$	[67]

闪存器件 (图 4(b)). 在 5000 次运行周期后表现出超过 10^4 的开/关比, 没有明显的退化, 两种电流状态可以稳定维持 10^4 s, 表明具有优异的耐久性和稳定性.

3.2.2 铁电非易失存储器

二维铁电非易失存储器 (2D FeNVM) 的工作原理是基于铁电材料的自发极化特性. 铁电材料能够在外部电场的作用下切换其极化方向, 并能够在


(a)
V_{ds}
A
V_{cg}
InSe
MLG
hBN
SiO_2
p^+ + Si
MLG
ΔQ
V_{cg}/V
(i)
(ii)
(iii)
(iv)
V_{ds} = 0.05 V
Erase state
Program state
I_{ds}/A
Time/s
V_{ds} = 0.05 V
ΔV
I_{ds}/μA
V_{cg}/V
Erase state
Program state
I_{ds}/A
Cycle number
(b)
S
D
6 nm Al_2O_3
6 nm HfO_2
20 nm Al_2O_3
p^{++} Si
WSe_2
5 μm
I_{DS}/(μA·μm^{-1})
$V_{CG,E}$ = +6 V
$V_{CG,P}$ = −6 V
P/E cycles
> 10^4
Time/s
(c)
Gate
CIPS
h-BN
InSe
Source
Drain
I_D/nA
Polarization UP state
1 s
0 V
−5 V
5 V
Polarization DOWN state
Time/(10^3 s)
Polarization UP state
MW (4.6 V)
V_{DS} (0.1 V)
V_{DS} (0.5 V)
V_{DS} (1.0 V)
V_{GS}/V
Polarization DOWN state
Cycles
(d)
R-stacked bilayer MoS_2
S
D
Al_2O_3
Backgate
Si substrate
Before bending
While bending
After 10^3 cycles of bending
100 ms
−10 V
10 V
100 ms
10 years
Time/s
G/S
Time/(10^3 s)
Before bending
While bending
After 10^3 cycles of bending
100 ms
500 ms
−10 V
100 ms
Bending cycle
Cycle number
(e)
$MoTe_2$ RRAM
Electric field
2H
$2H_d$
Phase transition
t < 5 ns
Read @ 0.3 eV
LRS
HRS
Current/μA
Cycles
Read @ 0.5 eV
LRS
HRS
15 nm $MoTe_2$
I_{Read}/A
Current/A
Voltage/V
Time/s

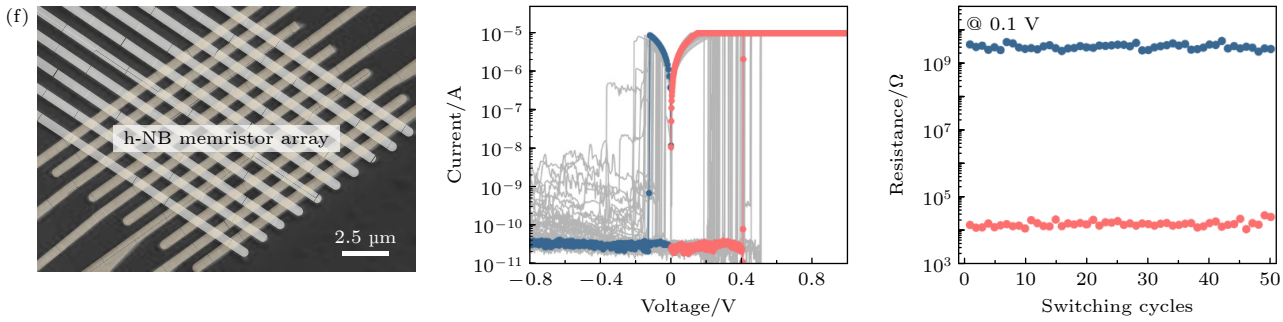


图 4 存储器件的结构示意图与电学特性 (a) InSe/hBN/MLG 浮栅型闪存[70]; (b) $WSe_2/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ 电荷俘获型闪存[69]; (c) InSe/h-BN/CIPS 铁电存储器[73]; (d) 3R-MoS_2 滑移铁电存储器[74]; (e) $MoTe_2$ 相变型忆阻器[76]; (f) Ag/h-BN/Au 导电细丝型忆阻器[77]

Fig. 4. Schematic diagram and electrical characteristics of memory devices: (a) InSe/hBN/MLG floating gate flash memory[70]; (b) $WSe_2/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ charge trapping flash memory[69]; (c) InSe/h-BN/CIPS ferroelectric memory[73]; (d) 3R-MoS_2 sliding ferroelectric memory[74]; (e) $MoTe_2$ phase change memristor[76]; (f) Ag/h-BN/Au conductive filaments memristor[77].

去除电场后保持这种极化状态. 数据存储通过极化方向的变化来实现, 通常表示为两种稳定的极化状态 (P↑或 P↓), 分别表示存储的逻辑“1”和“0”或者多级存储[72].

2022 年, Singh 等[73] 制备了一种用 $CuInP_2S_6$ (CIPS), h-BN 作为电介质和 InSe 作为铁电半导体通道制备的二维 vdW FeFET (图 4(c)). 该器件具有大存储器窗口 (4.6 V, 5 V 电压扫描)、高开/关比 ($>10^4$)、高耐用性和长数据保留 ($>10^4$ s), 作为非易失性存储器 (NVM) 表现出优异的性能. 除了利用铁电材料调控沟道的电导外, 一些具有高导电性的铁电材料通过自身层间滑移产生的极化翻转, 产生非易失极化态, 实现存储功能. Li 等[74] 用二维滑动铁电半导体-菱面体堆叠双层 MoS_2 制备了非易失性存储器 (图 4(d)). 二维滑动铁电存储器 (SFeMs) 具有>8 V 的大存储窗口、10^6 以上的高开关比、大于 10 年的长保留时间以及大于 10^4 个周期的编程耐久性, 表现出卓越的性能.

3.2.3 忆阻器

二维材料通常具有极高的电导率, 因此二维材料忆阻器能够在较低的工作电压和功耗下实现较快的电导切换, 这使得它们在高性能存储和快速计算中更具优势[75], 为高性能存储和神经形态计算系统提供了新的发展方向. 2018 年, Zhang 等[76] 提出了一种基于 $MoTe_2$ 的忆阻器的相变开关机制 (图 4(e)). 通过电场诱导从稳定的半导体 2H 相到导电性更强的 2Hd 相的相变, 实现电导态的切换. 实现了超过 10^5 的保持时间和 600 次循环寿命. 之后 Chen 等[77] 制备了一种银/六方氮化硼 (h-BN)/金三明治结构的忆阻器 (图 4(f)), 利用银离子在单晶 h-BN 材料当中形成导电丝来实现不同的阻态, 将二维材料忆阻器的开关比提升至 10^4. 实现与传统的氧化物忆阻器开关比达到同一水平, 但读写电压下降一个数量级, 具有良好的应用前景.

3.3 传感器

二维材料与传统硅基材料非易失器件性能对比见表 3[70,73,74,77–81]. 与传统的硅基体材料传感器件相比, 二维材料具有强吸附、高比表面积、优异的生物相容性、快速的光响应和机械柔性[82], 在传感器领域具有广泛的应用价值[83]. 本文以光电、气体、压力、温度 4 类传感器为例进行简单介绍.

3.3.1 光电传感器

早在 2013 年, Lopez-Sanchez 等[84] 利用机械转移法制备了具有超灵敏器件迁移率和导通电流的单层 MoS_2 光电晶体管 (图 5(a)). 实现在 561 nm 波长下显示出 880 A/W 的最大外部光响应率. 后来随着二维材料化学气相沉积 (CVD) 工艺的不断进步, 科学家们成功实现了大面积的光电传感器制备. Yore 等[85] 通过 CVD 工艺在蓝宝石衬底上制造单层 MoS_2 光电探测器的大型阵列, 可以实现暗电流低至 10 fA, 0.5 ms 的高速光电流响应时间. 2025 年, Shen 等[86] 采用 BiOCl 辅助的化学气相沉积法, 成功实现了基于单质 Re 前驱体的大面积单层 $ReX_2(X = S/Se)$ 的低温 (400 ℃) 生长制备. 制备的大面积 $ReSe_2$ 的近红外探测器展现出良好

表 3 二维材料与传统硅基材料非易失器件性能对比

Table 3. Comparison of performance between two-dimensional materials and traditional silicon-based materials in non-volatile devices.

材料类型	材料名称	存储状态数目	编程速度/ns	编程周期/次	保留时间/s	开关比	文献
Si基	HfO_2/Al_2O_3	≥2	>1000	$>10^3$	10^8	$>10^3$	[78]
	SiO_2/nc-Si/SiN_x	≥2	$>10\times10^5$	$>10^5$	$>10^5$	5×10^4	[79]
TMDs	MoS_2	≥30	—	$>10^3$	$>2\times10^2$	$>10^5$	[80]
FGT	WSe_2	≥4	106	8×10^6	10^8	$>10^3$	[81]
	InSe	≥4	21	$>2\times10^3$	10^8	10^9	[70]
FE FET	$CuInP_2S_6$	≥4	—	$>10^3$	$>10^4$	$>10^4$	[73]
	3R-MoS_2	≥9	—	$>10^4$	10^8	$>10^6$	[74]
MRAM	h-BN	≥4	—	—	$>10^4$	10^4	[77]

的室温红外成像能力. 从 532 nm 可见光到 1064 nm 近红外光下都表现出快速而显著的光响应. 这为阵列化器件制造、高灵敏度和高速结合的光子学应用提供了巨大的潜力.

3.3.2 气体传感器

早在 2016 年, Hassan 等 [87] 利用化学气相沉积法生长的 MoS_2 制备了氧气浓度传感器. 通过在材料表面生长叉状电极, 增大了氧气分析物吸附通道的表面积, 从而能够吸附更多的氧分子电荷供体, 改变器件的电导状态, 实现了对空气中氧气体积分数为 10^{-6} 的高灵敏度检测. 2021 年, Niu 等 [88] 通过机械剥离和全干转移法成功制备了一种基于 n-MoS_2/p-GaSe 异质结的光伏自供电 NO_2 气体传感器 (图 5(b)). 在 405 nm 可见光照射下, 对体积分数为 10^{-6} 的 NO_2 表现出显著的响应. 该器件的检测限为 20×10^{-6}, 成功实现迄今为止报道的自供电室温气体传感器中最低的 NO_2 检测限. 进一步, Venkatesan 等 [89] 通过机械剥离和全干法转移法制备了 ReS_2/GaSe 异质结构的 NO_2 气体传感器, 实现总响应和恢复时间小于 4 min (分别约 38 s 和 174 s), 实现对体积分数为 10^{-9} 的 NO_2 的最佳响应和恢复时间.

3.3.3 压力传感器

2019 年, Yang 等 [90] 制备了一种新型三维石墨烯电极的超灵敏柔性电容式压力传感器, 具有高灵敏度 (3.19 kPa^{-1})、快速响应 (30 ms)、超低检测限 (1 mg)、可调灵敏度、高柔韧性和高稳定性. 此外, 通过对称的双微保形石墨烯电极成功实现了 7.68 kPa^{-1} 的高灵敏度. 除了石墨烯材料, 硫化钼材料也表现出灵敏的压电响应特性. 2022 年, Xu 等 [91] 提出了一种基于单层 MoS_2 的柔性离子电子压力传感器 (图 5(c)). 利用 MoS_2 的优异机械性能和大插层电容, 传感器展示了超高灵敏度 (S_{max} = 89.75 kPa^{-1}) 和宽传感范围 (722.2 kPa). 其响应时间为 3 ms, 表明能快速响应外部压力. 此外, 在 138.9 kPa 压力下, 传感器在超过 5000 次循环后几乎无退化, 证明了其在生理监测和柔性机器人中的应用潜力.

3.3.4 温度传感器

2022 年, Daus 等 [92] 通过直接转移技术在薄 (约 5 μm) 柔性基板上制造柔性单层 MoS_2 温度传感器 (图 5(d)). 传感器在 27—120 ℃ 之间表现出~1—2%/K 的高温度系数, 并且在薄 (约 35 nm) 氧化铝封装后具有稳定的响应. 它们可以在几微秒内检测温度变化, 比柔性薄膜金属传感器快 100 倍以上. 除了高温响应探测器件还有低温探测器件. 2023 年, Matthus 等 [93] 设计了由 MoS_2/WSe_2 异质结组成、hBN 封装的低温线性温度测量的传感器. 该传感器实现在 40—300 K 的范围内, 灵敏度约为 2 mV/K, 与现有硅基低温传感器相当.

3.4 多功能融合器件

虽然二维材料基础功能器件在各自的应用中已经取得了显著进展, 但随着计算需求的日益增长, 单一功能的器件已难以满足现代技术的要求 [94]. 因此, 如何将多个功能集成在一个器件中, 成为当前的研究热点. 二维材料在实现多功能融合器件方面具有独特的优势, 且与其他材料或技术结合, 形成如传感、存储、计算等多种功能集成的器件, 这为高效、紧凑的智能硬件提供了全新的解决方案.

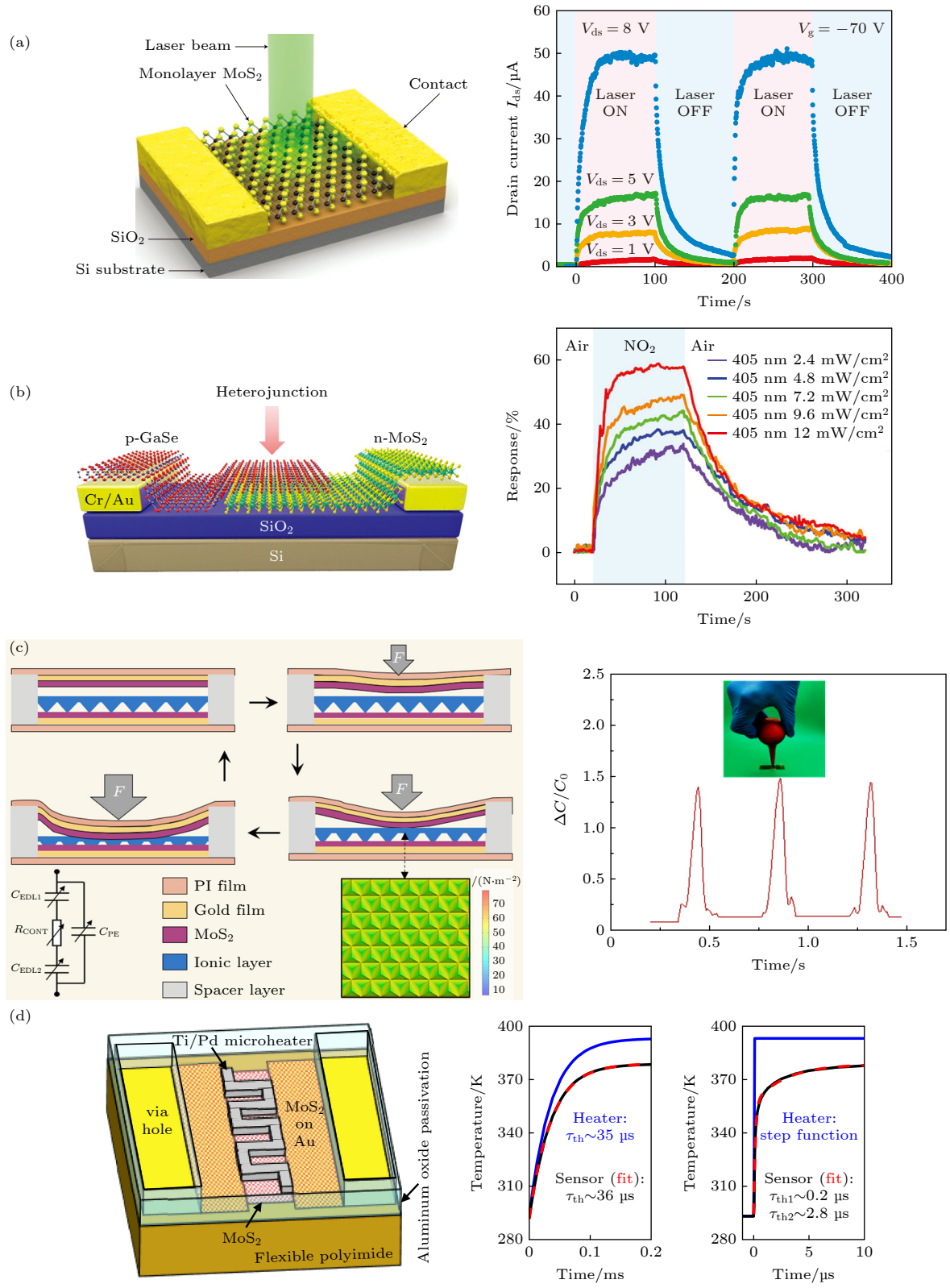
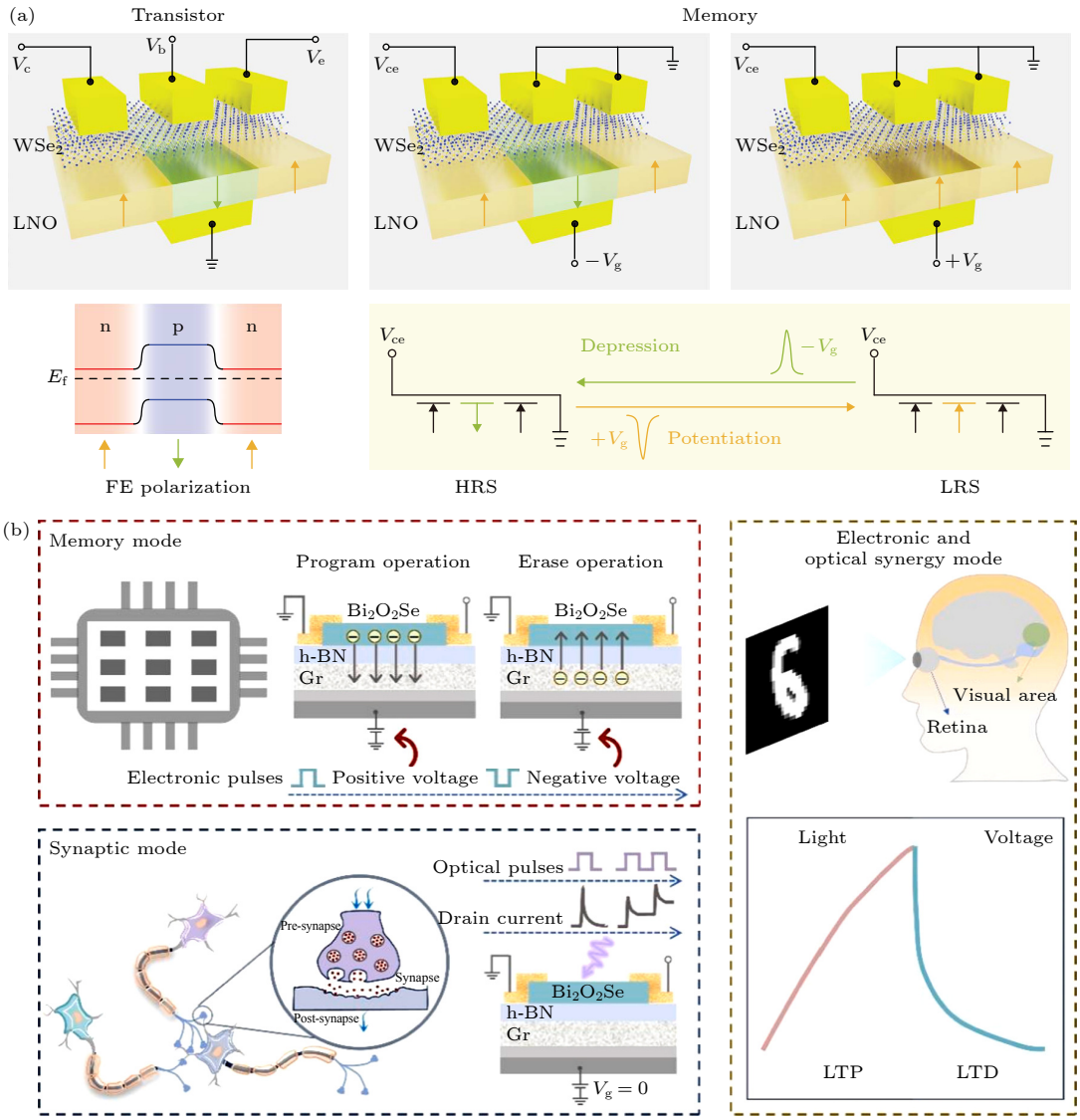


图 5 传感器的结构示意图与电学特性 (a) MoS_2 光电探测器[84]; (b) n-MoS_2/p-GaSe 嗅觉传感器[88]; (c) MoS_2 压力传感器[91]; (d) MoS_2 温度传感器[92]

Fig. 5. Structure and electrical characteristics of the sensors: (a) MoS_2 photodetector[84]; (b) n-MoS_2/p-GaSe olfactory sensor[88]; (c) MoS_2 pressure sensor[91]; (d) MoS_2 temperature sensor[92].

2021 年, Tong 等[95] 在包含 WSe_2 沟道, 铌酸锂 (LNO) 介质的单器件实现极化可调的三极管功能 (图 6(a)). 其中 E, C, B 电极下的 LNO 介质分别具有向上、向下、向上 (Pu-Pd-Pu) 的极化分布, 对 WSe_2 构成 n-p-n 掺杂. 当 G 接地, 该器件具有双极结型晶体管 (BJT) 功能. 当 E, B 接地, 通过栅压改变基区下方 LNO 的极化方向, Pu-Pd-Pu 和 Pu-Pu-Pu 极化分布分别为高阻态和低阻态, 实现非易失存储功能.

除了非易失存储与放大器功能融合, 还可以实现存储与神经形态功能融合. 2025 年 Sun 等[96] 提出了用于光电突触浮栅非易失性存储器 Bi_2O_2Se/h-BN/石墨烯异质结构, 创建了一种集传感、存储和计算功能于一体的三端浮栅器件 (图 6(b)). 该器件具有超过 10^4 的高开/关比, 保留时间达到 10^3 s, 循环寿命为 500 次循环. 其在 365 nm 波长脉冲光刺激下以超低功耗 (每个尖峰 0.35 pJ) 有效模拟光诱导的短期和长期可塑性和配对脉冲促进的突触行为. 此外, 它还表现出宽光谱光响应 (365—1050 nm). 该器件还可实现多位存储与具有六值输出的光电逻辑功能, 并通过光电协同作用刺激视网膜光适应. 使用人工神经网络进行手写数字识别, 准确率达到 92.24%. 同年, Wang 等[97] 实现在单个三端晶体管当中实现了双模态感知功能融合 (图 6(c)), 这归因于应变的二维 $NbOI_2$ 中同时存在出色的铁电、压电和光电特性. 该器件能够通过光和应变的协同调制来更新突触权重. 该突触结合了应变 2D $NbOI_2$ 的综合铁电性 (用于突触行为)、压电性 (用于触觉调制) 和光电响应性 (用于视觉检测), 实现了对指纹的增强识别, 展示了二维材料在多模态融合感知与可调谐多功能神经形态器件集成方面的应用潜力.



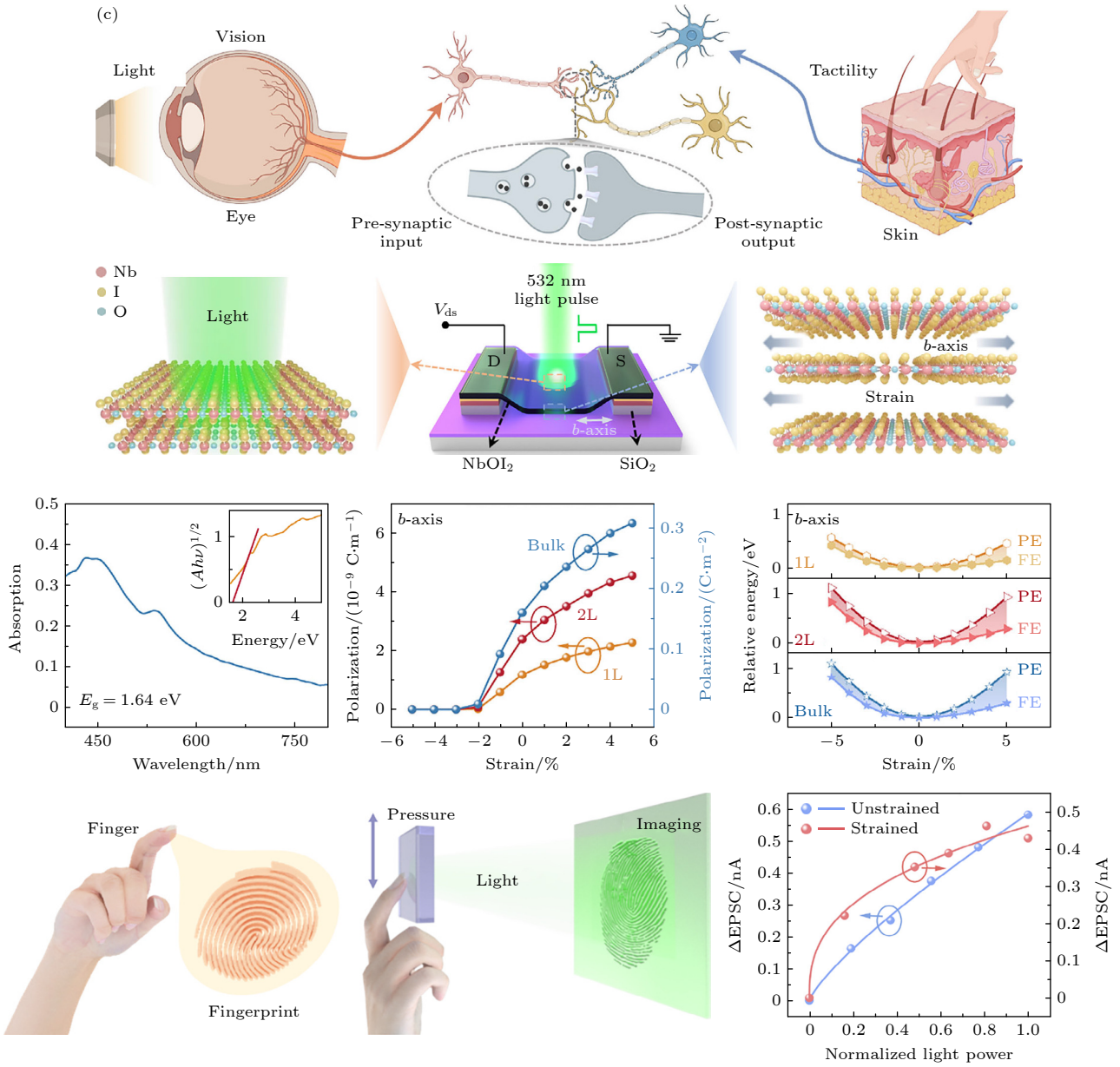


图 6 多功能融合器件的构示意图与电学特性 (a) WSe_2/LNO 铁电晶体管[95]; (b) Bi_2O_2Se/h-BN/Gr 光电浮栅晶体管[96]; (c) $NbOI_2$ 双模态突触晶体管[97]

Fig. 6. Schematic diagram and electrical characteristics of multifunctional hybrid devices: (a) WSe_2/LNO ferroelectric transistor[95]; (b) Bi_2O_2Se/h-BN/graphene photonic floating-gate transistor[96]; (c) $NbOI_2$ bimodal synaptic transistor[97].

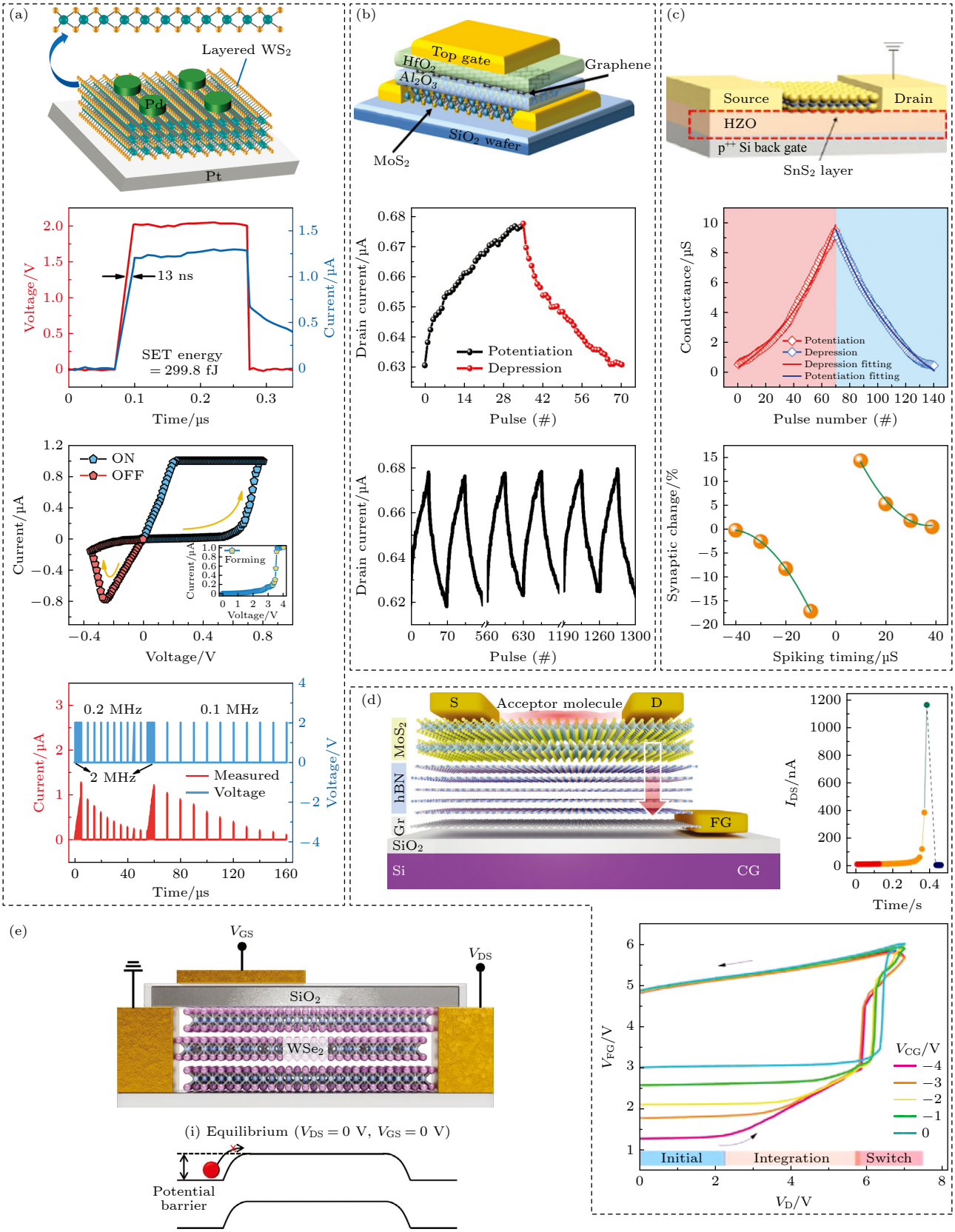
3.5 多功能融合器件

神经形态器件的研究逐渐成为人工智能和类脑计算领域的前沿方向. 这类器件可以模拟大脑神经元和突触功能, 具有高度的并行计算能力和低功耗特性, 适用于深度学习等计算密集型任务. 通过对二维材料神经元和突触器件的研究展现了其在神经形态计算和人工智能硬件系统中的巨大潜力[98–100]. 这些器件通过模拟生物神经系统中神经元和突触的功能, 能够进行信息处理、学习和记忆. 下面介绍一些典型的二维神经形态突触和神经元器件.

3.5.1 突触器件

2019 年, Yan 等[101] 通过将 WS_2 分散液滴铸到 Pt 基板上来制备 WS_2 薄膜, 利用硅硬掩模版蒸镀 Pd 电极, 制备完整的两端 WS_2 忆阻器 (图 7(a)). 该忆阻器实现了 13 ns (14 ns) 的快速开 (关) 时间, 以及低至飞焦耳水平的 SET (RESET) 能量, 成功模拟出低功耗的生物突触功能. 接下来在 2020 年,

Park 等[102]制备了三端的浮栅晶体管突触器件. 他们采用 MOCVD 生长的 MoS_2 作为器件沟道和 CVD 生长的石墨烯作为浮栅层, 制备了基于二维材料的顶栅调控的浮栅突触器件 (图 7(b)). 使用 HfO_2 ($\kappa \sim 25$) 作为阻挡层, Al_2O_3 ($\kappa \sim 10$) 作为隧道氧化物, 以提高电容的耦合比, 提高隧穿效率,



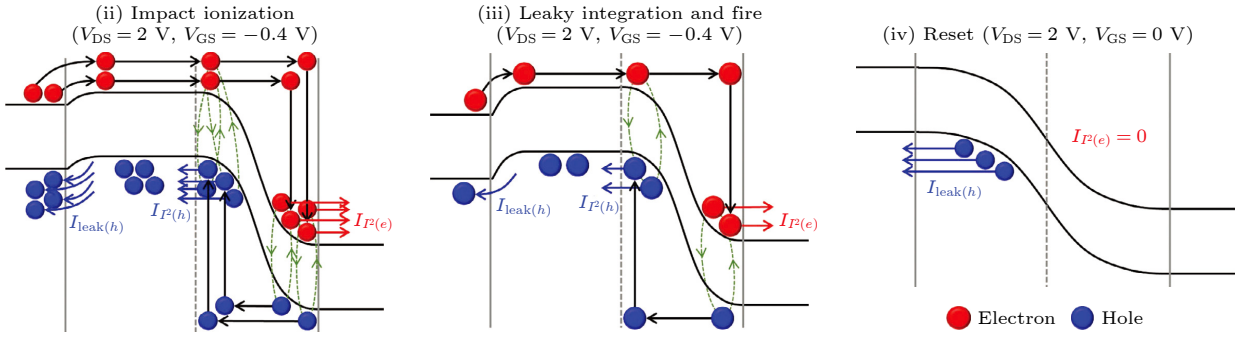


图 7 神经形态器件突触和神经元的结构示意图与电学特性 (a) WS_2 忆阻器突触[101]; (b) MoS_2 浮栅突触[102]; (c) HZO/SnS_2 铁电突触[103]; (d) MoS_2/h-BN/Gra 神经元[104]; (e) WSe_2 冲击电离晶体管神经元[105]

Fig. 7. Schematic diagram of synapse and neuron structures in neuromorphic devices and their electrical characteristics: (a) WS_2 memristor synapse[101]; (b) MoS_2 floating-gate synapse[102]; (c) HZO/SnS_2 ferroelectric synapse[103]; (d) MoS_2/h-BN/graphene neuron[104]; (e) WSe_2 impact ionization transistor neuron[105].

成功证明了生物突触行为 (线性突触权重更新和 STDP). 该器件在增强和抑制方面表现出非线性, 分别约为 1.9 和 2.2 连续施加 1330 个脉冲后进行的重复测量确保了设备在工作过程中进行多次突触更新的鲁棒性. 此外, STDP 结果表明, 突触器件适用于基于 SNN 的神经形态硬件系统. 通过使用 CVD 生长的 2D 材料, 展示了构建大规模神经形态计算阵列的可能性.

随后在 2024 年, Song 等[103] 利用二维 SnS_2 薄膜和纳米级 HZO 铁电材料制备了 FeFET(图 7(c)), 利用铁电材料磁畴翻转的超低功耗优点, 将突触权重更新功耗降低至 aJ 级别. 制造的 FeFET 器件 2Pr 超过 30 μC/cm^2、存储窗口约为 2.5 eV, 并且表现出 10^5 s 保持特性和 μs 级的响应速度, 以及 10^7 的稳定的循环特性.

3.5.2 神经元器件

2023 年, Wang 等[104] 报道了一种表现出陡峭阈值开关行为的二维范德瓦耳斯浮栅晶体管 (FGT), 以及用于自适应感觉处理的异调制神经元功能 (积分和发射、S 形激活) 的模拟 (图 7(d)). 与传统的 FGT 不同, 该器件的阈值开关行为源于通道中的冲击电离和耦合电荷注入浮栅. 当积分电压达到阈值时, 晶体管电导增加超过 10^4 倍, 触发低于 30 mV/dec, 典型开关时间约为 ms.

更进一步, 2025 年 Choi 等[105] 实现了一种无需浮栅结构的新颖的 2D 脉冲神经元 (图 7(e)). 通过一个栅极覆盖的栅控区域和一个非栅控区域组成 WSe_2 冲击电离晶体管 (I^{2}FET). 这种结构有利于电场在局部非栅控区域的集中. 通过充分增加施加偏置 (即 $V_{ds} > V_{br}$, $V_{gs} > V_{th}$), 非栅控区载流子的动能超过冲击电离阈值能 (E_g), 从而触发冲击电离. 这种操作机制通过冲击电离模拟 LIF 行为, 具有在短时间内电流突然增大的特征.

3.6 基于二维材料制备器件的挑战

尽管二维材料在电学、光学和热学等领域展现出巨大的应用潜力, 尤其在器件和探测器中, 但在实现其规模化应用之前, 仍面临着不少挑战.

首先, 二维材料的生长工艺仍存在诸多问题, 尤其是在材料的均匀性、尺寸可控性和缺陷控制方面. 目前, 二维材料的生长大多依赖于化学气相沉积 (CVD) 和分子束外延 (MBE) 等方法, 这些方法在大面积生长和高质量控制方面仍面临挑战[106]. 如何在大面积上实现二维材料的均匀生长, 并保持材料质量的一致性, 是制备高性能器件的前提.

此外, 随着二维材料在各个领域的广泛应用, 材料质量评估显得尤为重要. 然而, 目前针对二维材料的质量评估标准相对局限, 缺乏统一的国际标准, 这使得不同实验室和生产商之间的质量差异难以统一和比较[107,108]. 因此, 需要制定统一的质量评估标准, 以确保材料的可靠性和一致性. 其次, 在器件制备过程中, 准确预测和优化其在实际应用中的表现至关重要. 然而, 目前二维材料器件的设计与优化仍缺乏足够完善的仿真工具, 特别是尚未开发出能够涵盖多物理场耦合效应的仿真方法[109]. 最后, 针对基于二维材料的器件, 目前尚缺乏系统的可靠性预测工具[110]. 特别是如何准确预测器件在长时间运行过程中, 尤其是在温度、湿度、电场等环境因素影响下的性能衰减, 是一个重要的挑

战. 通过开发先进的仿真工具, 能够提前识别潜在的故障模式, 并优化设计, 以提升器件的长期可靠性和稳定性.

4 基本 IC 单元及模块构建

在讨论了基于二维材料的单个器件性能后, 接下来将着重研究如何将这些器件集成到功能电路中, 从而理解各个组件如何协同工作, 构建复杂系统以执行特定任务. 二维材料在集成电路基础单元及模块构建中展现出变革潜力, 为突破硅基技术极限提供了新路径. 在晶体管单元层面, 过渡金属硫化物 (如 MoS_2) 等高迁移率半导体可作为沟道材料, 构建超短沟道、低功耗的场效应晶体管 [111], 有效抑制短沟道效应, 并有望延续摩尔定律的微缩趋势; 在模块层面, 石墨烯凭借其高导电性和透光性, 可用于互连线、射频器件及柔性电极 [112], 而 h-BN 的绝缘特性使其成为理想的隧穿层或栅极介质 [113].

这些材料通过范德瓦耳斯力异质集成, 打破了晶格匹配的限制, 为新型逻辑门、存储器及光电集成模块的构建提供了可能, 为开发下一代高性能、低功耗和柔性化芯片奠定了基础. 本节将介绍一些基于二维材料器件构建的电路模块.

4.1 基于二维材料的逻辑门构建

2020 年, Gee 等[114] 制备了一个 12 mm×12 mm 的浮栅晶体管阵列, 包含可编程的两输入单元 (two-input) 和三输入单元 (three-input) 用于实现复杂的逻辑功能 (图 8(a), (b)). 进一步 Lee 等 [115] 提出了两种基于二硫化钼的分裂栅场效应晶体管 (SG-FET) 结构, 并展示了它们在实现 NAND 和 NOR 逻辑门中的应用 (图 8(c), (d)). 这些 SG-FET 结构的创新设计不仅能实现传统的逻辑门, 还能推动多值逻辑和可重构设备的实现. 这为二维材料在集成电路和逻辑运算中的应用提供了新的思路, 推动了未来电子设备的多功能性和高集成性发展.

4.2 基于二维材料的数模转换单元构建

近年来, 集成多个二维材料器件以实现复杂逻辑功能, 包括相互连接的装配工程已成为一种新的研究趋势. Huang 等 [116] 在 2025 年提出了一种基于二维 MoS_2 的可重构模拟硬件 (RAH)(图 9(a)). 该硬件利用 MoS_2 场效应晶体管阵列的电导可调特性, 通过协同编码模块内部状态和互连关系, 支持多种线性/非线性计算功能 (如数模/模数转换、卷积运算)(图 9(b)). 在 ADC/DAC 应用中, RAH 展现出显著潜力. 实验实现了 8 位分辨率 (可重构至 4/6 位以适配任务需求)(图 9(c))、50 kHz 带宽及单次转换周期最大功耗仅 750 μW, 其单位量化电压 (UQV) 达 14.15 mV 且信噪比达 55.4 dB, 证明了二维材料器件通过栅压调控电导状态可实现高保真信号转换, 同时动态调整分辨率避免了传统固定架构的资源浪费. 这种基于二维材料的可重构特性为开发高效能、自适应混合信号处理系统提供了新途径.

4.3 基于二维材料的动态存储器构建

2021 年, Liu 等 [117] 提出了一种基于二维材料的静态随机存取存储器 (图 10(a), (b)), 研究表明, 在先进技术节点 (尤其是 1—2.1 nm) 下, 单层二维材料 FET 因其优异的静电控制能力, 能显著改善 SRAM 单元的读写冲突问题, 提升读取静态噪声容限 (RSNM) 和写入静态噪声容限 (WSNM), 并降低读取时间和写入时间. 通过进一步优化了接触电阻、迁移率和等效氧化层厚度等参数, 展示了二维材料晶体管在 1 nm 节点下可与硅基纳米片晶体管 (NSFET) 相媲美的性能, 并指出采用纳米片环栅 (GAA) 结构可进一步提升电流驱动能力和集成密度.

在这一基础上, Xiao 等 [118] 于 2024 年提出了突破性的硅-二硫化钼 (Si-MoS_2) 异质嵌入式动态随机存储器 (eDRAM)(图 10(c)—(f)), 从结构和集成层面实现了显著进展. 不仅将二维材料的应用场景从 SRAM 扩展至 eDRAM. 更通过异质集成和三维架构, 解决了存储器件在保持时间、读取性能与集成密度等多方面的瓶颈问题. 其通过结合硅基器件 (用做读取晶体管) 和二硫化钼 (MoS_2, 用做写入晶体管) 的优势, 解决了传统增益单元 (GC) eDRAM 存储保持时间短和单晶体管单电容 (1T1C) eDRAM 需要复杂柱状电容的问题. 具体来说, MoS_2 写入晶体管凭借其极低的关断电流 (I_{OFF}) 实现了超长的数据保持时间 (高达 6000 s), 而硅读取晶体管则提供了高驱动电流 (确保 35 ∝A/μm 的读取裕度) 并保障与现有 CMOS 逻辑工艺的兼容. 与全硅基或全 MoS_2 的 eDRAM 相比, 该设计

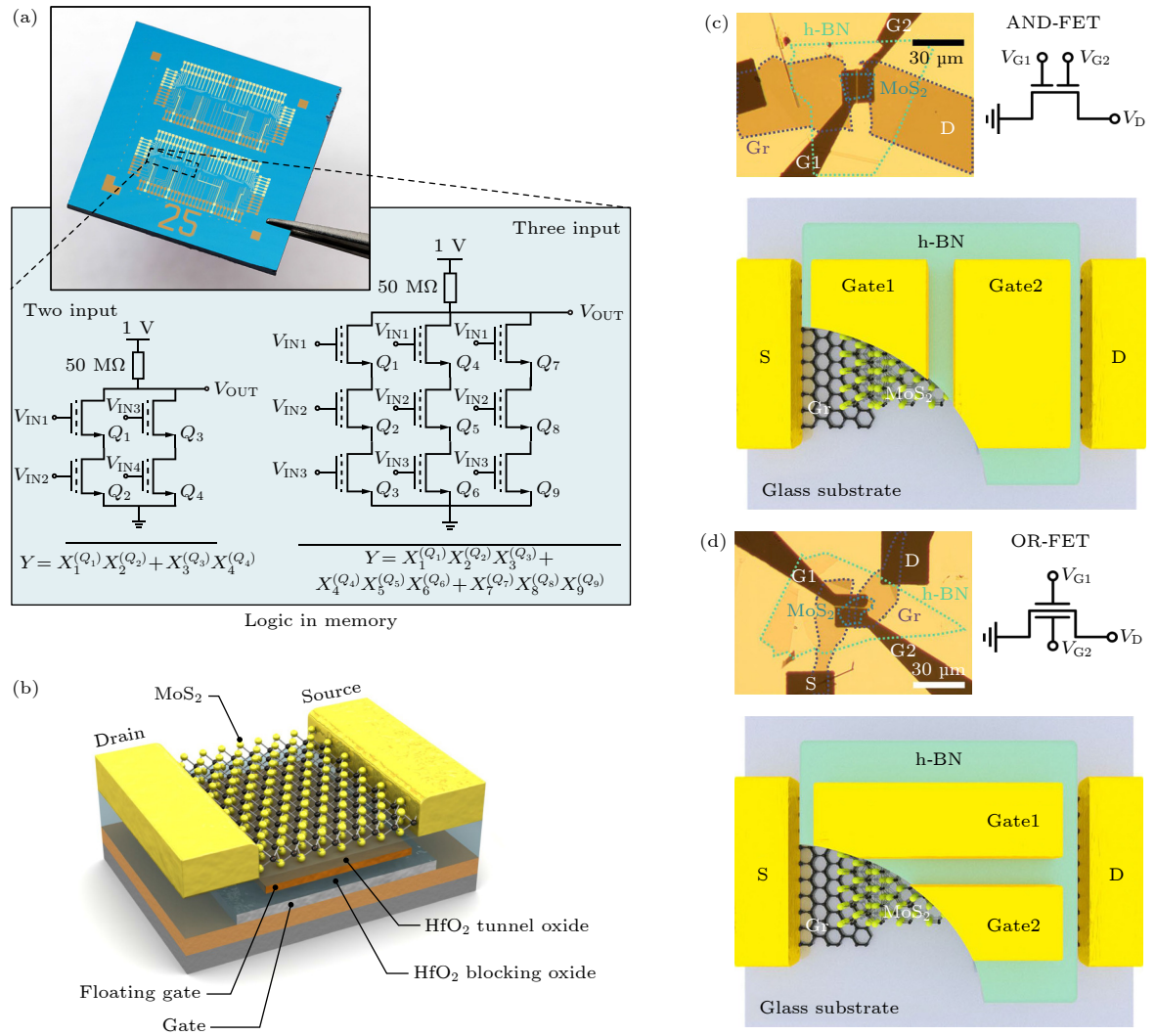


图 8 (a) 内存逻辑单元阵列的制造的 12 mm×12 mm 芯片的照片[114]; (b) 基于 MOCVD 生长的单层 MoS_2 的浮栅存储器件的三维视图[114]; (c) AND FET[115]; (d) OR-FET [115]

Fig. 8. (a) Photograph of a fabricated 12 mm×12 mm die with logic-in-memory cell arrays[114]; (b) 3D view of a floating gate memory device based on monolayer MoS_2 grown by MOCVD[114]; (c) AND FET[115]; (d) OR-FET[115].

将数据储存时间提高了 1000 倍, 读取裕度提高了 100 倍. 此外, 该器件还实现了 5 ns 的访问速度, 并通过后端制程工艺 (BEOL) 将 MoS_2 器件堆叠在硅晶体管上, 实现了异质三维集成, 大幅度提高集成密度. 这种 Si-MoS_2 异质 2T-eDRAM 技术, 为高性能处理器中的大容量缓存提供了一种有前景的实现路径, 有望突破当前计算系统的带宽瓶颈.

4.4 基于二维材料运算放大器和射频电路的构建

2021 年, Tong 等[95] 提出了一种用于解决神经形态硬件中传统异质器件 (外围电路与存储单元物理分离) 导致的模块集成和电阻匹配难题 (图 11(a)—(c)); 该架构利用铁电材料 (铌酸锂, $LiNbO_3$) 的邻近效应对二维材料 (二硒化钨) 通道进行可控掺杂, 构建了级联器件单元, 该单元既能作为非线性晶体管 (如 BJT) 实现模拟信号处理 (ASP) 功能 (如运算放大器设计, 增益 β 达 11.2, 支持信号放大、加法及积分运算), 又能作为非易失性存储器 (MO) 实现突触权重存储 (通过栅压调控铁电极化态改变内置电势, 获得高达 10^6 的开/关电阻比和稳定的电导更新); 基于此同质架构, 研究者展示了 ASP-MO 集成系统在二元模式分类中的应用, 并设计了高电阻比 (HRS/LRS = 898.4) 的三态内容寻址存储器 (TCAM), 为神经形态硬件的高能效集成提供了新方案. 在射频电路方面, Huang 等[119] 提出了一种利用丝网印刷与滚压压缩

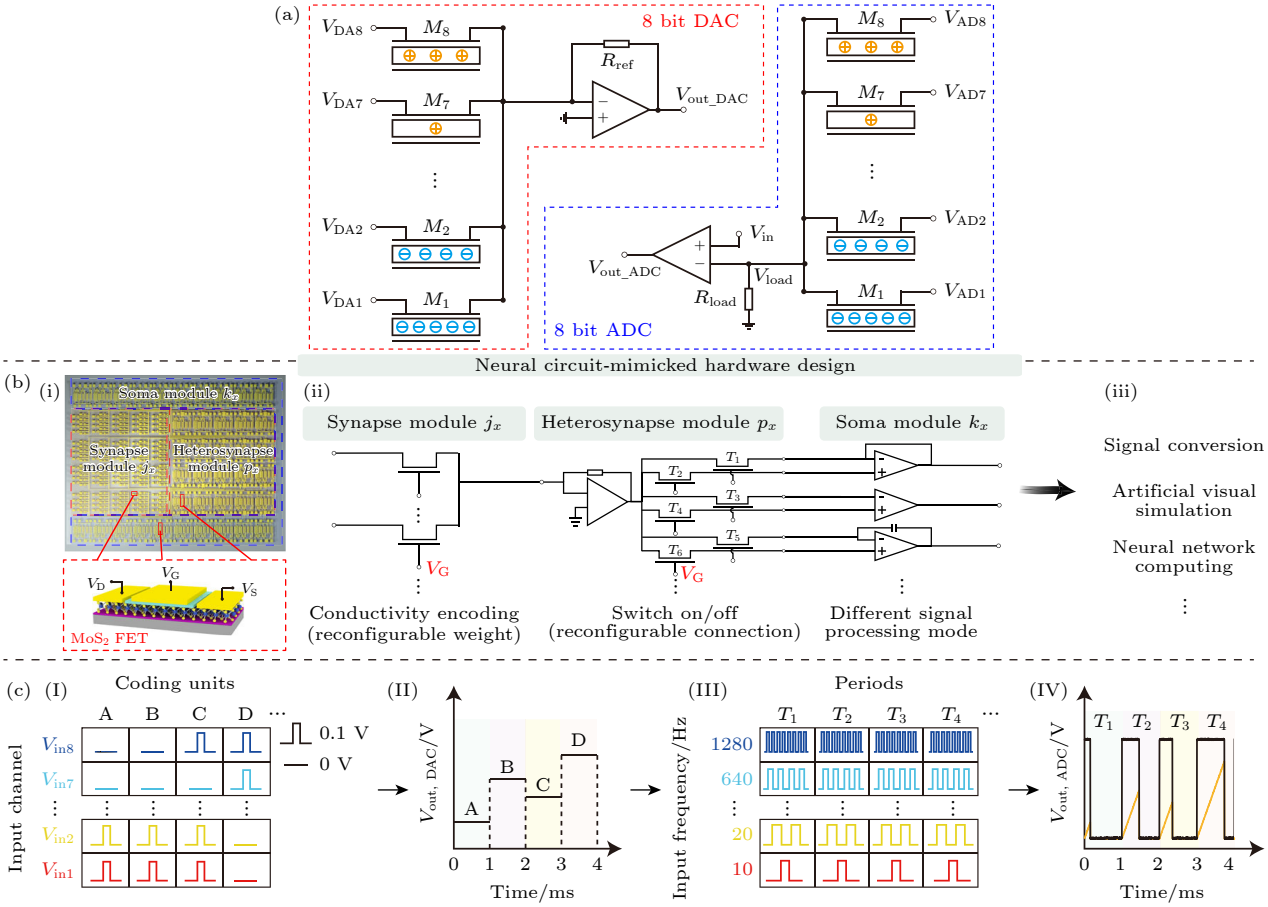


图 9 (a) 8 位 DAC 和 ADC 简化电路结构图[116]; (b) MoS_2 FET 阵列[116]; (c) 数据转换过程, 包括数字信号输入 V_{in1}—V_{in8}[116]

Fig. 9. (a) 8-bit DAC and ADC [116]; (b) cascaded MoS_2 FET arrays[116]; (c) entire data conversion process, including digital signal input V_{in1}–V_{in8}[116].

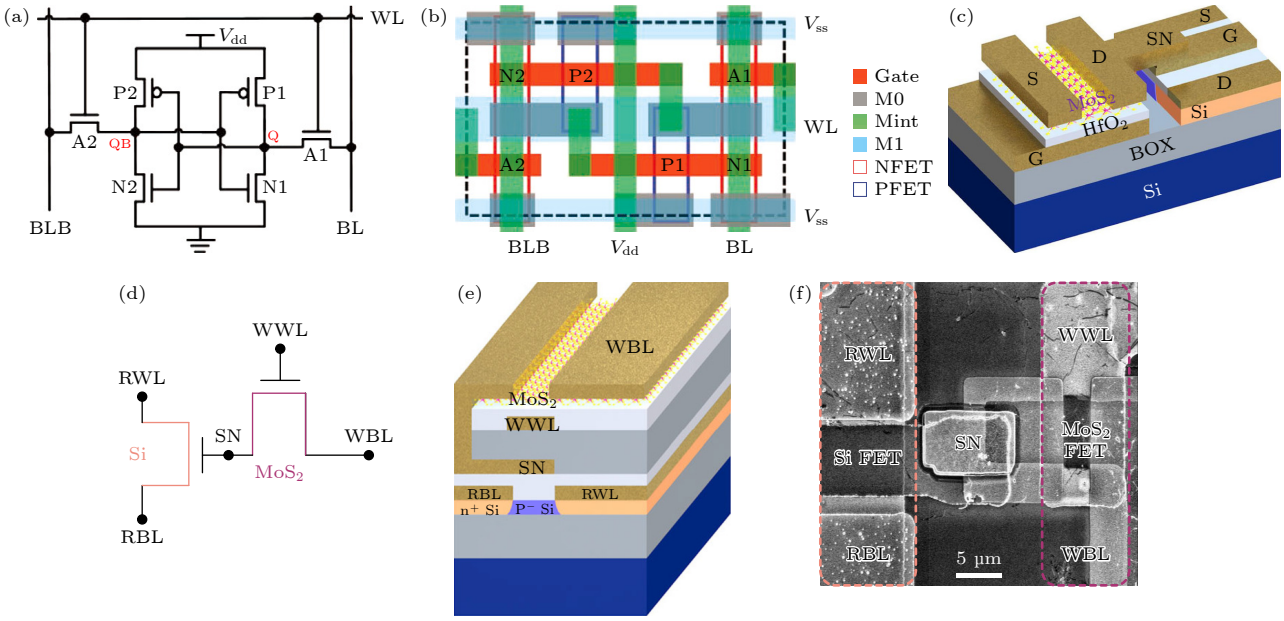


图 10 (a) SRAM 电路图[117]; (b) SRAM 器件图[117]; (c) 异构 2T-eDRAM 的示意图[118]; (d) 相应的等效电路图[118]; (e) Si-MoS_2 异构垂直 2T-eDRAM 的示意图[118]; (f) 2T-eDRAM 的 SEM 图像[118]

Fig. 10. (a) SRAM circuit diagram[117]; (b) SRAM device diagram[117]; (c) schematic diagram of the heterogeneous 2T-eDRAM[118]; (d) corresponding equivalent circuit diagram[118]; (e) schematic diagram of the Si-MoS_2 heterogeneous vertical 2T-eDRAM[118]; (f) SEM image of the 2T-eDRAM[118].

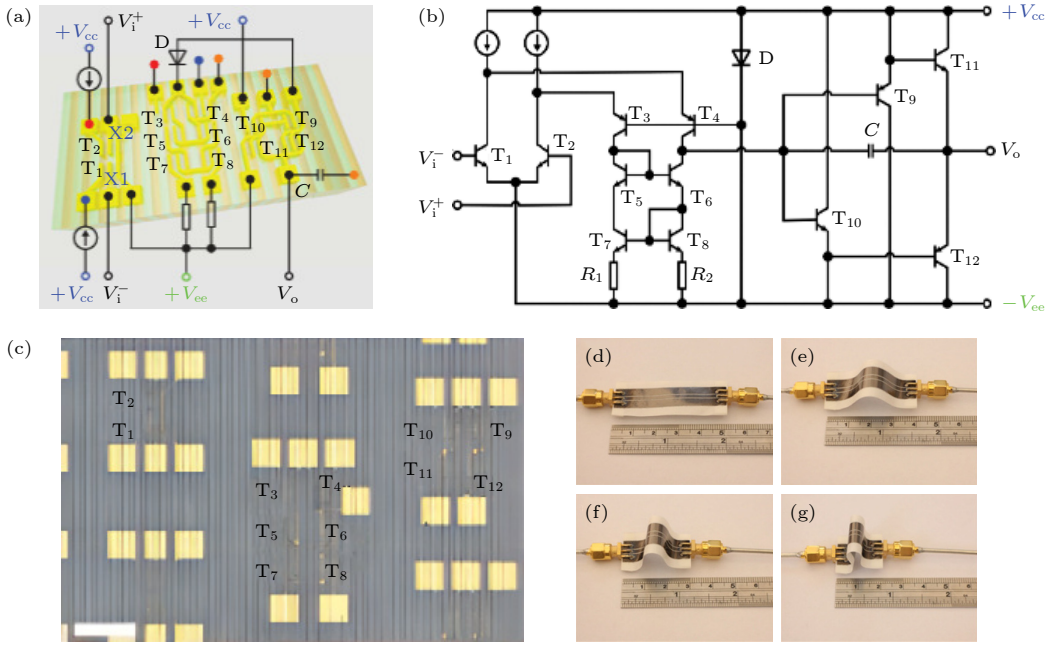


图 11 (a) 运算放大器的实验装置[95]; (b) 运算放大器相应的等效电路图[95]; (c) 运算放大器的光学图像[95]; (d) 原始长度为 50 mm 的未弯曲 CPW TL[119]; (e) 弯曲的 CPW TL, 端口到端口的距离为 40 mm[119]; (f) 弯曲的 CPW TL, 端口到端口的距离为 30 mm[119]; (g) 弯曲的 CPW TL, 端口到端口的距离为 20 mm[119]

Fig. 11. (a) Experimental setup of the operational amplifier[95]; (b) corresponding equivalent circuit diagram of the operational amplifier[95]; (c) optical image of the operational amplifier[95]; (d) unbent CPW TL with an original length of 50 mm[119]; (e) bent CPW TL with a port-to-port distance of 40 mm[119]; (f) bent CPW TL with a port-to-port distance of 30 mm[119]; (g) bent CPW TL with a port-to-port distance of 20 mm[119].

技术制备的高导电性石墨烯墨水, 实现在纸质柔性基底上制造射频与微波无源元件 (包括共面波导传输线、开路/短路谐振器以及宽带天线)(图 11(d)—(g)), 通过实验证明, 经压缩后的石墨烯电导率显著提升 (最高达 4.3×10^4 S/m), 所制备的元件在弯曲甚至扭曲条件下仍保持良好的电学性能 (如传输线衰减变化小、谐振频率稳定、天线带宽达 110%), 展现出优异的机械柔韧性和高频适用性, 为低成本、可穿戴电子设备的量产提供了可行的技术路径.

4.5 二维材料 IC 单元及模块构建挑战

二维材料在构建下一代集成电路基础单元与模块方面展现出巨大潜力, 有望通过其原子级厚度和优异电学特性助力突破传统硅基电路的性能上限, 实现 1 nm 以下技术节点的先进逻辑、数字计算模块、高密度存储单元 (如 SRAM 与 eDRAM)[18,21]. 然而, 其从实验室走向产业化仍亟待攻克一系列核心实际问题: 在器件方面, 不同的二维材料与同种金属的功函数匹配不一致, 需要精细调节器件尺寸的差异实现性能的一致性, 还需要抑制不同金属-二维材料界面高接触电阻; 且不同元件之间的寄生电容与静电耦合也是器件设计必须考虑的重要因素之一, 因为它们会带来信号衰减或延迟、噪声与串扰. 对于单个器件的影响在于阈值电压偏移与漏电流增大[120,121]. 为此, 在版图设计阶段应该仔细分析各元件之间的布线、间距以避免影响. 可以使用一些低 κ 材料用作掩蔽层以减小影响. 使用掺杂石墨烯作为掩蔽层已有研究. 此外, 还需要考虑选取材料表面特性、热导、热扩散系数的影响.

在工程设计方面, 在传统硅平台中, 电路设计依赖于器件模型与版图规则的高度标准化与工程可预期性. 而在基于二维材料构建的新型电路系统中, 缺乏明晰的设计规则. 目前缺乏适用于二维材料器件的专用设计套件 (PDK) 实现电路级别的仿真, 且需要制定适用于二维材料器件的设计规范和流程, 以实现二维材料搭建的不同功能模块可以实现阻抗匹配.

5 基于二维材料的三维集成与芯片应用

通过对单个组件和基本电路模块的详细讨论,

下一步是探索集成电路设计中的新前沿, 即三维堆叠技术. 这项技术有望进一步提升集成系统的性能和密度, 尤其在传统二维电路接近物理极限时具有重要意义.

国际器件与系统路线图 (IRDS) 指出, 在 2025 年以后的后摩尔时代, 集成电路的发展方向之一应该是三维堆叠与集成技术. 与平面 CMOS 工艺不同, 三维堆叠与集成技术充分利用第三个维度的空间进行器件 (晶体管、模块、芯片) 的堆叠以提升单位面积内的晶体管密度, 从而实现计算性能的提升. 目前已经有大量关于 3D 集成的硅基电路的研究和应用, 比如 3D 集成技术的引入使 NAND 闪存领域的发展产生了革命化的改变. 在硅基三维堆叠的器件中, 不同层之间的电学互连是通过硅通孔 (TSV) 实现的[122]. 但是通孔较大的面积与较差的对准精度限制了器件集成密度的提升. 硅基晶体管的极限物理尺寸还受到物理定律的制约, 限制了集成密度. 此外, 堆叠器件的功率密度上升, 发热会更加严重, 导致器件性能下降与容易老化. 多层堆叠器件还会导致下层器件承受大的机械应力, 对芯片的结构设计提出更高要求[123].

在这种背景下, 具有原子级厚度、优异的电学和热学性能的二维材料的三维集成与芯片应用展现出独特的意义和优势. 通过二维材料的应用, 未来三维集成技术有望突破现有的物理与工程限制, 推动芯片技术向着更高性能、更小尺寸、更低功耗的方向发展. 下文围绕二维材料的三维集成方案与芯片级别应用进行具体展开.

5.1 基于二维材料的三维集成方法与界面工程

完全依靠二维材料组成的电子系统可以充分利用二维材料的原子层级别厚度, 实现超薄的器件结构[124], 还可以进一步利用范德瓦耳斯力堆叠技术实现超高密度的 3D 集成[125–127], 并形成功能性的异质结构[128], 此外二维材料的本征机械柔性有助于实现全柔性电路, 其对后段 CMOS 工艺兼容, 无需从头研发工艺设备, 降低了硬件研发与生产成本[129]. 并且在二维材料集成技术中, 界面工程起着至关重要的作用. 通过精确调控不同材料间的界面相互作用, 二维材料不仅能在保持各自本征特性的同时, 实现材料之间的高效协同, 还能在器件性能与集成度等方面带来显著提升[129–131]. 因此, 本部分内容根据二维材料不同的集成方式与界面工程来进行介绍.

5.1.1 基于转移的三维集成

转移是最简单基本的 3D 集成方式, 将二维材料转移到预制好下层结构的目标衬底上, 然后再制作电极、介质 (ITD) 与互连通孔 (MIV/ITV) 等结构. 根据转移过程使用的材料可以将转移分为多聚物辅助转移和金属辅助转移这两类 (图 12(a))[129]. 基于多聚物的转移方式先将基底上的二维材料表面覆盖一层多聚物 (比如 PMMA), 然后通过刻蚀剂或机械剥离的方式去除基底并转移材料到目标衬底上, 最后通过化学溶剂去除多聚物. 例如, Xie 等[132] 使用聚苯乙烯辅助的湿法转移制备 MoS_2 FET 并与垂直阻变存储器 (VRRAM) 组合成 3D 堆叠的 1T-4R 高密度存储单元 (图 12(b)). Pendurthi 等[127] 则使用 PMMA 辅助转移 WSe_2, 制备互补场效应晶体管 (CFET) 的双层单片 3D 集成电路 (图 12(c)). 然而, 基于多聚物的转移方式具有一些缺点[129,133], 比如多聚物与材料之间较差的黏合性会降低产率, 以及多聚物的使用与清洁过程容易在材料表面引入缺陷等. 使用金属辅助转移材料可以有效解决上述问题, 其过程类似[134]. 例如, Li 等[113] 使用 Au 辅助转移分子束外延生长的 $HfSe_2$ 薄膜. 转移过程中 Au 保护了易氧化的二维薄膜, 同时无界面残留, 最后多余的 Au 还可以通过刻蚀作为顶电极使用.

上述基于转移的 3D 集成技术在制作电极、介质与 MIV 时都需要使用原子层沉积、电子束蒸发等高温高能的工艺, 因此容易破坏二维材料脆弱的表面, 引起强烈的费米能级钉扎效应, 严重制约器件性能. 针对此问题, Lu 等[114] 提出了一种 120 ℃ 低温下的单步 vdW 层压方法实现低温低能的三维集成. 研究者首先在牺牲层上整体预制电路层 (ITD、ITV、电极), 然后通过 vdW 层压的方式将电路层转移到二维材料上, 逐层重复上述过程搭建 10 层的单片 3D 集成电路 (图 12(d)). 与蒸发或刻蚀制备的器件相比, 该方法制备的 FET 具有更好的迁移率和开关比.

5.1.2 基于生长的三维集成

基于转移的集成方式难以保证薄膜的保形性, 同时存在对准精度、多层堆叠材料转移后薄膜质量

差的问题. 相比之下, 直接在目标衬底上生长二维材料可以免去转移过程, 从而避免可能引入的缺陷/杂质并且具有很好的保形性[129,126]. 在 3D 集成过程中, 为保护下层制作好的电路结构, 生长温度需要低于 400 ℃, 而这种情况下制得的薄膜是多晶并且晶粒很小, 会导致迁移率下降且薄膜容易断裂, 所以这项技术的难点在于需要在低温下生长单晶材料.

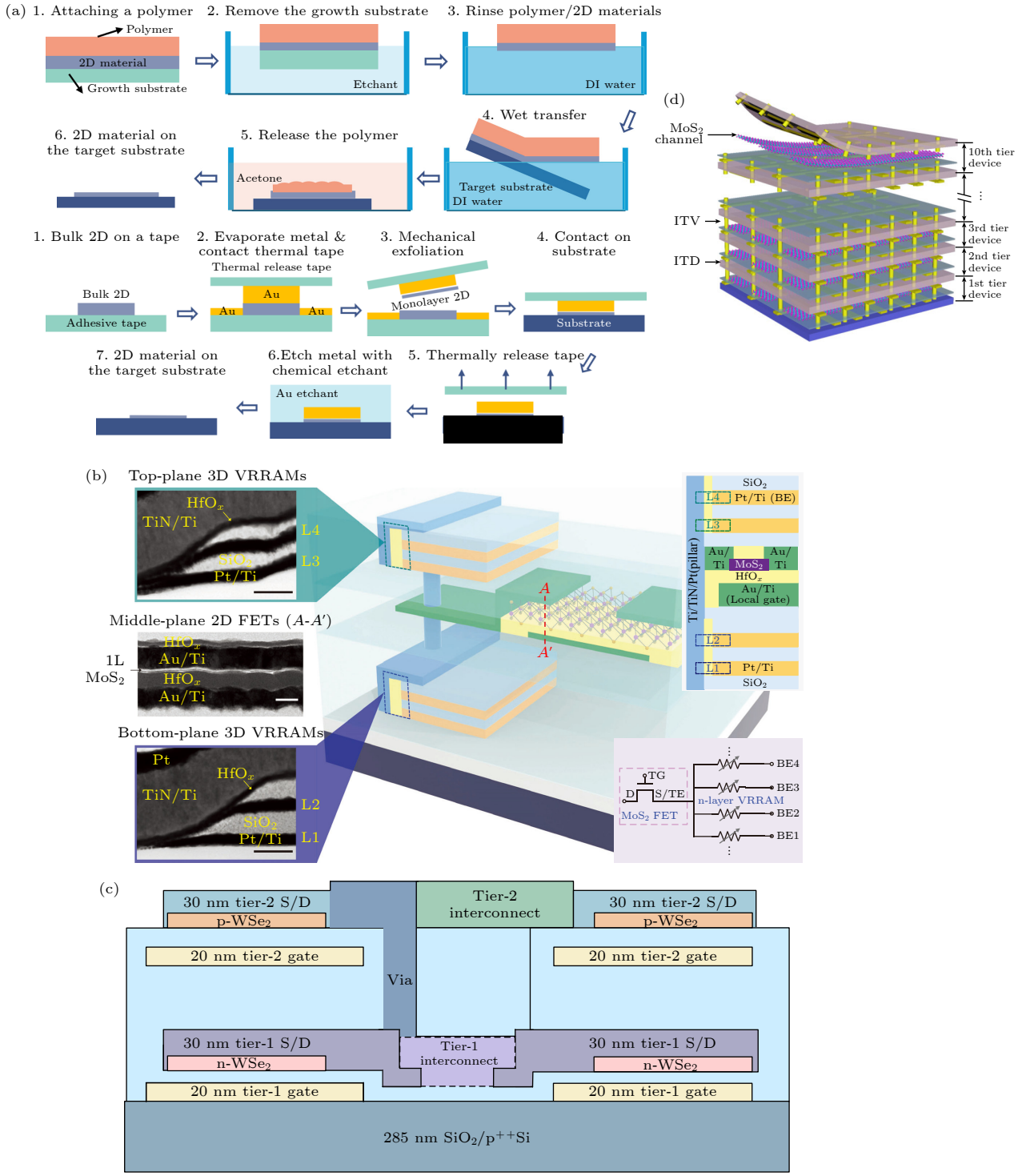


图 12 (a) 多聚物辅助的转移方法[129]; (b) 由 MoS_2 FETs 与 VRRAMs 单片 3D 集成的 1T-4R 结构[132]; (c) 单片 3D 集成的 CMOS 与非门示意图[127]; (d) 通过范德瓦耳斯层压制作的 10 层单片 3D 集成系统[126]

Fig. 12. (a) Polymer-assisted transfer[129]; (b) monolithic 3D integration of MoS_2 transistors and VRRAMs into a 1T-4R structure[132]; (c) schematic of a monolithic 3D-integrated CMOS NAND circuit[127]; (d) schematic of a 10-tier monolithic 3D system integrated by van der Waals lamination[126].

Kim 等[135]首次报道了低温下在多晶或非晶表面生长单晶 TMDs 的方法. 他们的思路是使用选择性生长的 SiO_2 作为限制性掩膜引导 WSe_2 在 Si/HfO_2 表面的成核生长 (图 13(a)). 根据密度泛函理论 (DFT) 的模拟, 在 SiO_2 边缘处的 WSe_2 同时与 SiO_2 和 HfO_2 接触具有更大的结合能, 倾向于优先成核. 通过设计用于低温下成核生长的沟槽的分布与尺寸, 确保 1 个沟槽中仅有 1 个成核位点. 足够小的沟槽尺寸可确保在 2 次成核前完成单晶的横向生长. 作者基于此展示了垂直单晶 FET 阵列的无缝单片 3D 集成 (图 13(b)).

5.1.3 CMOS 兼容的异质集成与界面工程

科学家对于二维材料的研究不仅限于它们能够制作更小更高性能的 FET, 还关注其与硅基 CMOS 后道 (BEOL) 工艺的集成[21,136]. 后者的研究目的是利用现有成熟 CMOS 工艺降低成本的同时, 结合二维材料的独特性能, 实现电学性能与可制造性的协同增强. 二维材料的异质结构与界面工程是实现高性能器件与异质集成的重要技术路线, 通过界面调控和缺陷工程, 二维材料在保持本征特性不变的同时, 能够实现不同材料之间的协同工作, 从而推动新型复合结构的开发.

这一领域早期的代表性工作是 2017 年 Goossens 等[137]制作的石墨烯与 CMOS 图像传感器单片 3D 集成的 388×288 像素宽谱图像传感器 (图 14(a)). 该器件的光探测机制是光栅控效应与量子点和石墨烯之间的电荷转移, 可以实现较高的增益与光响应度. 石墨烯显著提高了器件的动态范围、响应度与宽谱探测能力. 2022 年, Tong 等[138]将 MoS_2 转移到 HfO_2 覆盖的硅基 FET 上, 制作了异质 3D 集成的 CFET 电路 (图 14(b), (c)). 使用 SOI 技术制作的 Si pFET 的空穴迁移率与晶圆级 MoS_2 nFET 的电子迁移率相当, 这解决了硅基器件中电子与空穴迁移率不同导致的器件性能失配问题. Zhu 等[139]使用低温工艺将 h-BN 转移到预制好的 Si CMOS 微芯片上以制作忆阻器. 通过集成一晶体管一忆阻器 (1T1M) 单元, 他们探索了异质架构用于存内计算.

二维材料也可以通过与 BEOL 兼容的直接生长过程与 Si CMOS 进行集成. 例如, Zhu 等[140]巧妙地设计了一种可以隔离高温区域与低温生长区域的有机金属化学气相沉积方法. 该方法可以直接在 Si CMOS 晶圆上以 275 ℃ 的低温生长 MoS_2, 并且可以与 Si CMOS 电路进行 BEOL 集成. 研究者还证实整个工艺过程对于下层的硅基电路几乎没有影响.

除此之外, 局部极性转换技术也是近年来异质集成中的一个关键创新. 通过界面工程、缺陷调控或异质堆叠结构的引入, 可以实现二维材料的载流子浓度与类型的调节, 使其与 CMOS 所需的类型匹配[141]. Kong 等[142]设计了一种无掺杂的方法,

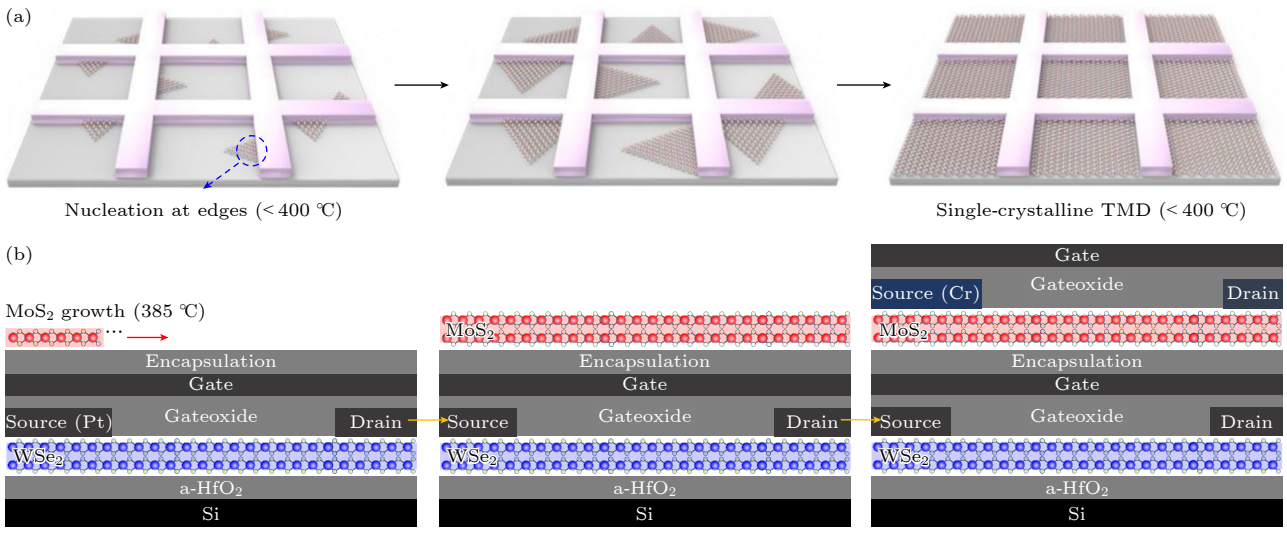


图 13 (a) 单晶 TMD 阵列的低温生长示意图, 突出展示了在图案化结构的边缘或角落成核的趋势[135]; (b) 无缝单片 3D 集成示意图[135]

Fig. 13. (a) Schematic showing low-temperature growth of single-crystalline TMD array, highlighting the tendency of nuclei to form at edges or corners of the patterned structure[135]; (b) schematic of seamless monolithic 3D integration[135].

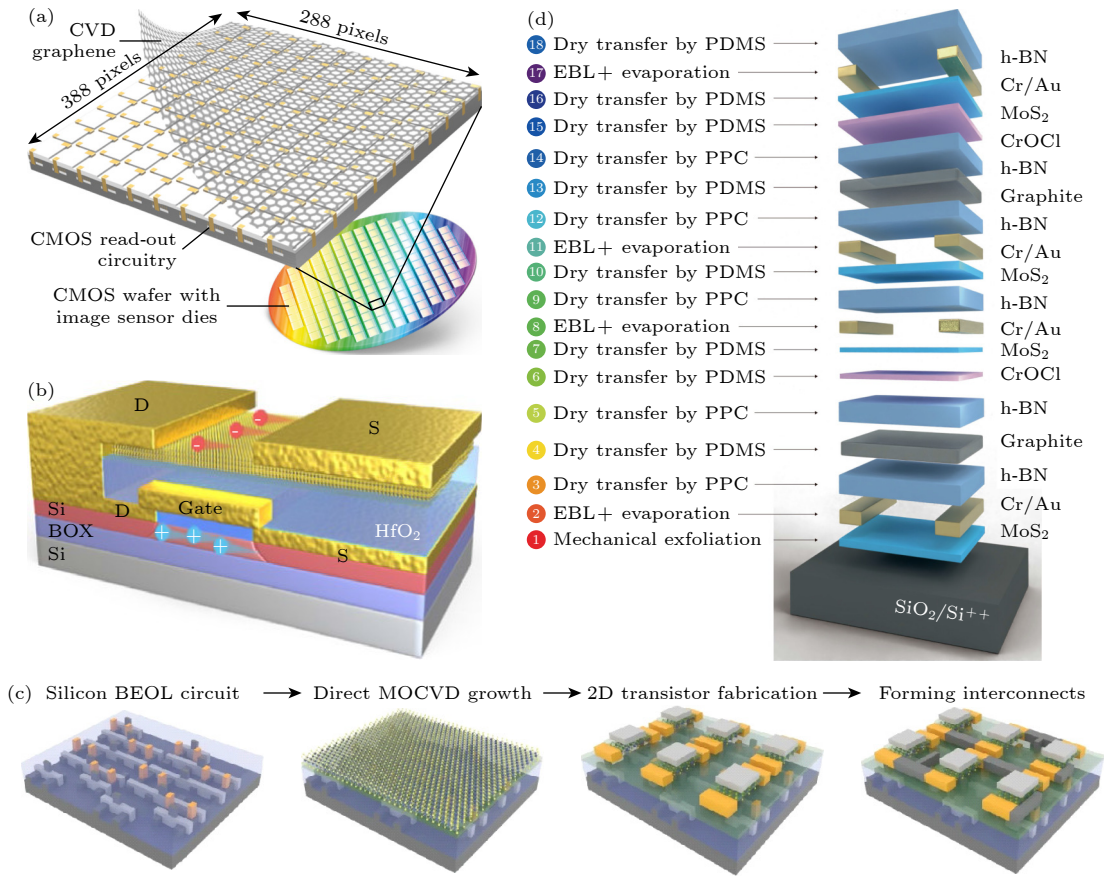


图 14 (a) 用于光电器件的二维材料与硅基 CMOS 电路的 3D 集成[137]; (b) SOI-MoS_2 异质 3D 堆叠 CFET 示意图[138]; (c) 二维材料-硅基电路异质 3D 集成流程图[138]; (d) 由 14 层 vdW 异质结构垂直堆叠搭建的 3D 与非逻辑门[143]

Fig. 14. (a) 3D integration of 2D materials with silicon logic for optoelectronics[137]; (b) schematic of the SOI-MoS_2 heterogeneous 3D-stacked CFET[138]; (c) schematic of the 2D-silicon heterogeneous 3D integration process[138]; (d) 3D NAND logic made of vertically stacked 14-layer vdW heterostructure[143].

在使用相同金属接触下通过改变金属电极的集成方式调节 WSe_2 的极性. 通过采用 vdW 集成 Au 电极形成干净的弱相互作用界面可以得到 p 型 FET; 使用热蒸发法制备 Au 电极形成存在缺陷的界面, 得到 n 型 FET. 这 2 种方法都可在低温下实现, 与 BEOL 兼容, 并且能在同一材料上实现 p/n 型共存且性能均衡. 作者基于此构建了高性能的 CMOS 电路. Guo 等[143] 则采用 TMDs 与反铁磁绝缘体氯氧化铬 (CrOCl) 堆叠异质结构, 利用两个异质材料的强 vdW 界面耦合作用实现 TMDs 从 n 到 p 型的可逆转换 (图 14(d)). DFT 计算说明其原理是 CrOCl 的高功函数引发了 TMDs 的电荷转移, 使 TMDs 的费米能级上移至价带附近而表现为 p 型. 作者据此实现 14 层垂直异质堆叠的 CMOS 电路.

5.2 芯片化应用

近几年随着二维材料 3D 集成技术的不断发展, 其已经在逻辑芯片、边缘计算、柔性电子、光电芯片、感算一体等领域展现出了广阔的应用前景[144–146].

5.2.1 基于二维材料的逻辑芯片

二维材料因其独特的二维结构使得在纳米尺度下的电子器件更为高效, 并能有效降低器件尺寸, 有助于推动逻辑电路的微型化与高性能化. Wachter 等[147] 基于 CVD 生长的 MoS_2 薄膜成功制备了首个基于二维材料的微处理器, 包含了 115 个晶体管, 并实现了算术逻辑单元、累加器和指令寄存器等核心模块, 证明了二维材料用于构建复杂数字系统的可行性. Chen 等[148] 首次将机器学习辅助的工艺优化方法应用于 MoS_2 晶圆级制造, 并成功实现了包含 156 个晶体管的 4 位全加器等复杂功能电路. 在此基础上, Ao 等[149] 成功开发了基于 MoS_2 的 RISC-V 微处理器, 其包含 5900 个晶

体管, 产率高达 99.77%(图 15(a)), 是目前报道中最大规模的全二维材料集成处理器, 为未来的超薄柔性电子设备提供了可能.

5.2.2 低功耗边缘 AI 芯片

随着物联网与移动终端带来的数据爆炸, 传统冯·诺依曼架构因存算分离带来的能耗和延迟已经难以满足边缘 AI 的需求, 二维材料凭借独特的电子结构可以在相同面积下实现更高的器件密度并保持极低的静态功耗, 更进一步, 借鉴人脑“存算一体、事件驱动”的思想构建的神经形态计算范式为边缘端的 AI 应用提供了全新的解决方案[150–152].

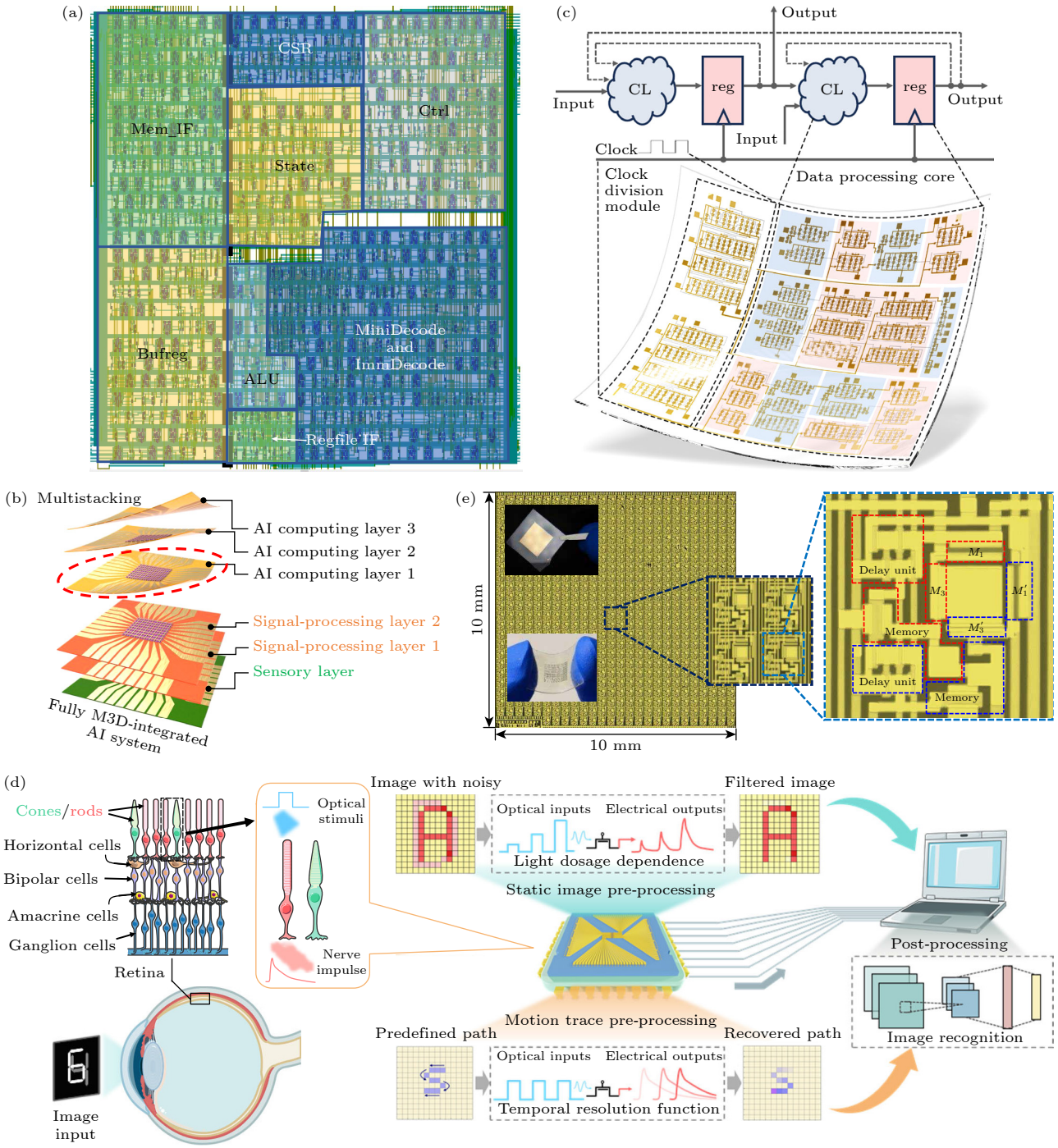


图 15 二维材料的集成应用 (a) 基于二维材料的逻辑芯片[149]; (b) 基于二维材料的边缘 AI 芯片[154]; (c) 基于二维材料的柔性电子[158]; (d) 基于二维材料的感算一体[165]; (e) 基于二维材料的光电芯片[167]

Fig. 15. Integrated applications of two-dimensional materials: (a) Logic chips based on two-dimensional materials[149]; (b) edge AI chips based on two-dimensional materials[154]; (c) flexible electronics based on two-dimensional materials[158]; (d) sensing-computing integration based on two-dimensional materials[165]; (e) optoelectronic chips based on two-dimensional materials[167].

Zhu 等[139]将 h-BN 忆阻器集成在 CMOS 工艺的后端互联层上, 实现了高可靠性的超小忆阻器单元, 成功模拟了生物突触的脉冲时序依赖可塑性 (STDP) 核心特性, 通过实测数据仿真在构建的脉冲神经网络上获得了 MNIST 手写数据集识别 90% 的成功率. Jain 等[153]实现了一个 32×32 规模的基于 $HfSe_2$ 忆阻器的 1S1R 交叉阵列, 实现了 89% 的器件良率并通过后道工艺 (EBOL) 集成有效抑制了潜电流, 实现了一个高速度、高耐久、高能效的边缘 AI 推理芯片, 在英文字母识别任务上取得了 97.5% 的准确率. Kang 等[154]将 6 层 WSe_2/h-BN 忆阻器阵列与 MoS_2 晶体管阵列垂直堆叠, 构成 3D 1T-1R 架构, 在无需硅通孔与晶圆键合的条件下实现了大面积、低应力的洁净界面二维材料多层异质集成, 在边缘端完成了 DNA 序列识别的卷积运算, 为二维材料的边缘应用提供了有力的候选方案.

5.2.3 柔性电子芯片

随着物联网与可穿戴电子设备的快速发展, 柔性电子技术正在成为研究热点, 二维材料因为其原子级厚度、优异的电学特性以及机械柔韧性, 在弯曲状态下仍然可以保持优异电学性能, 被认为是实现高性能柔性电子器件的理想候选材料[155]. 在二维材料柔性集成方面, 多项研究取得了重要进展. Shinde 等[156]实现了 4 英寸 (1 英寸= 2.54 cm) 晶圆级 MoS_2 薄膜晶体管阵列与逻辑电路的高保真、无残留集成, 其开发的无刻蚀水转移技术有效避免了传统工艺中的材料损伤与污染问题, 并实现了生长衬底的循环利用. 在此基础上, Tang 等[157]通过引入超薄高 κ 介质/金属栅技术, 成功制备出可在 1 V 超低电压下工作的全功能大规模柔性集成电路, 显著降低了系统功耗. 为进一步展示其系统应用潜力, Peng 等[158]在柔性基底上进一步集成了包含超过 100 个晶体管的中等规模电路 (图 15(c)), 成功演示了从半加器、锁存器到触发器、时钟分频器等完整的组合与时序逻辑功能.

5.2.4 光电芯片

二维材料的优异光电特性与硅工艺兼容性使其成为构建高性能光电探测设备的理想平台[159,160], 基于二维材料的光电探测器与 CMOS 电路集成, 可以实现紧凑的光子设备, 而光波导与传感器的集成极大简化了光学信息的片上处理流程, 为快速、海量的数据片上计算带来了可能[161]. Goossens 等[137]创新性地提出了石墨烯-量子点混合型光电导探测器的像素结构, 实现了良率接近 100% 的低温无损集成的宽谱带、可调谐、高灵敏度的 338×338 像素的光电探测阵列. 进一步, Zhang 等[162]首次将全石墨烯透明光晶体管阵列做成了可级联的焦栈式成像芯片, 在芯片级尺度上完成了 3D 空间信息捕获与实时重建, 且不需要外加激光扫描, 进一步展示了波段扩展和规模扩展的潜力. Chen 等[163]在 4 英寸晶圆上集成了特征尺寸达到 500 nm 的 h-BN/Si 结构的光子忆阻器阵列, 实现了从紫外到近红外的宽光谱响应, 通过调节入射激光功率实现了非易失性、易失性以及非阻变模式之间的切换.

5.2.5 智能传感器/传感计算一体芯片

冯·诺依曼架构的传输延迟与高功耗问题也催生了全新的计算范式, 感算一体 (in-sensor Computing, ISC) 技术将传感、储存与数据处理整合在数据采集点, 可以实现实时、低功耗运行[159], 同时避免了大量数据的远距离传输与模数转换[164]. 二维材料因为其优异的光电特性以及优良的异质材料兼容特性, 在感算一体领域展现出了独特的优势, 其可以带来更高的开关比和更长的循环寿命.

Mennel 等[165]实现了基于 WSe_2 的光电二极管阵列感算一体图像传感器 (图 15(d)), 在同一 3×3 像素阵列内完成光信号采集与人工神经网络乘-加运算, 无需模数转换即可在纳秒级时间内完成图像分类和自编码等任务. Huang 等[166]基于 HbS_2/MoS_2 异质结构制备了 10×10 像素的神经形态光学传感器阵列, 实现了感知、存储与预处理功能的硬件化集成, 可以在原位自动实现静态图像的对比度增强以及动态图像中运动轨迹的捕捉. Ma 等[167]实现了包含 619 个基于 MoS_2 的像素的视觉增强芯片 (图 15(e)), 在传感芯片上集成了模数转换和图像处理功能, 实现了 90 dB 的高动态范围光响应, 并在毫秒级响应时间内实现了图像对比度增强和去除噪声任务.

5.3 二维材料 3D 集成与芯片化应用挑战

二维材料在 3D 集成与芯片化应用中具有显著优势, 但其发展还处于早期阶段. 这是一项系统化的工程, 受到材料制备、结构设计、3D 集成与应用端的适配性等多种因素影响, 设计时应多方面协

同优化. 具体来说, 材料/器件的规模化制备工艺、表面平坦化、热预算、寄生电容与封测都是在设计时需要考虑的因素[21,124]. 本部分将分析关键的技术挑战.

二维材料 FET 的沟道长度可以缩放至亚纳米级别, 但是它们的性能受到粗糙的界面以及二维材料与电介质不规则的接触面引起的缺陷的严重影响[21]. 将二维材料转移到不平整的基底上还会产生表面应力, 对器件性能造成负面影响. 使用高 κ 介质的 FET 器件整体变薄, 因而对平整表面的需求更高. 因此, 需要使用表面平坦化技术来获得一致、极光滑与无缺陷的表面. 目前, 使用最多的平坦化方法是化学机械抛光 (CMP). 将基底压在抛光板上并施加抛光浆, 浆液由化学试剂与研磨料组成, 可以促进化学反应并且控制刚度, 并和施加在基板上的力一起有效打磨抛光表面[168,169]. 目前, 该领域的研究重点是减少缺陷, 开发 CMP 填充合成技术, 改进 CMP 后清洗方法与制造环保型浆料. 这些需要对晶圆界面的化学与机械相互作用有清晰良好的理解与分析.

3D 集成电路在更高的器件集成度下, 产热量增大, 因此需要良好的热预算管理[18,124]. 在 3D 集成电路中, 发热点的有效热耗散过程需要材料具有高热导性, 同时热触点或通路应该有低热阻. 二维材料比如石墨烯具有良好的热导性, 可用于替代 Cu 或 Al. 此外, 还有研究关注二维材料器件的局域热生成、vdW 层之间的高热隔离以及热膨胀系数不匹配的影响等. 相关领域需要更多器件建模与实验的研究, 包括开发导热通孔、扩散器、散热器、微流体通道等集成设计与封装方案[38]. 二维材料的集成应用总结见表 4.

6 总结与展望

二维层状材料 (含 TMDC 等) 凭借原子级厚度、可调能带与优异界面特性, 已在逻辑、存储、传感与神经形态等器件层面展示出超越传统硅基的潜力, 并在范德瓦耳斯异质堆叠、CMOS 后端工艺兼容三维集成与柔性电子等方向实现了系统级验证. 然而, 二维材料规模化生长质量、金属接触与转移过程引入的缺陷、热管理与功耗密度, 仍是走向工程化与产业化的关键瓶颈[169–172].

在此, 可认为二维材料正从“器件可行性”迈向“系统可用性”, 需要跨越工程化挑战极限, 需同时补齐二维材料与器件晶圆级制造与特性仿真-电路模块匹配标准化仿真设计-三维集成的可靠性工程与热管理生态三大支柱, 并重点强化产业化能力与标准化体系建设.

在材料生长和器件制备方面, 需要开发更优异的材料生长工艺与器件仿真工具, 建立二维材料片上质量评估标准, 引入多物理场可靠性建模工具, 预测材料、器件寿命与稳定性[173–176].

表 4 二维材料的集成应用总结

Table 4. Summary of integrated applications of two-dimensional materials.

材料	集成方法	器件数量	单元器件平均面积/μm^2	应用领域	参考文献
MoS_2	生长	115	5217	逻辑	[147]
MoS_2	生长	156	—	逻辑	[148]
MoS_2	生长	5900	1525	逻辑	[149]
h-BN	2D+CMOS	—	0.053(功能区)	边缘AI	[139]
$HfSe_2$	转移	1024	1503	边缘AI	[153]
WSe_2/h-BN/ MoS_2	转移	—	250000	边缘AI	[154]
MoS_2	转移	—	—	柔性电子	[156]
MoS_2	转移	—	30000	柔性电子	[157]
MoS_2	转移	100+	15600	柔性电子	[158]
石墨烯	2D+CMOS	101124	3(功能区)	光电芯片	[137]
石墨烯	2D+CMOS	16	111111	光电芯片	[162]
h-BN	2D+CMOS	—	3.14(功能区)	光电芯片	[163]
WSe_2	2D+CMOS	9	115.5	感算一体	[165]
HbS_2/MoS_2	2D+CMOS	100	7412	感算一体	[166]
MoS_2	生长	619	11.650	感算一体	[167]

在电路模块设计中, 需优化不同二维材料器件间的一致性、寄生电容与阻抗匹配, 开发适配异质集成的多物理场仿真工具和 EDA 模型库, 实现自动化版图生成, 从而推动二维材料电路从实验室走向工程化与规模化[158,159].

在三维集成方面与芯片设计方面, 需要考虑材料的堆叠界面的表面平坦化问题, 并且需要建立基于功能、制程、功率分配与热管理等综合设计流程. 对电路层级有正确的划分, 对于不同的结构模块组合采用不同的联线与堆叠方式, 保持层间信号传输的完整性. 将高功耗模块安排在热通道附近, 并进行动态负载均衡; 采用中空通道或相变材料辅助散热, 提升芯片架构层面的热可靠性[55,177–180].

进一步而言, 加速二维材料产业化, 必须在“技术-标准-生态”之间实现协同建设. 具体而言, 量产路径应通过以下步骤推进: “小规模试制-良率优化-规模化推广”. 在此过程中, 依托材料与系统的协同优化框架, 打通“材料均匀性-器件良率-电路功能”的传导链路, 从而有效解决复杂电路(如微处理器、存储阵列) 中的产率损失问题. 此外, 国际标准的建设也至关重要. 需要学术机构、晶圆厂和 EDA 企业携手制定涵盖材料表征 (如电子迁移率、禁带宽度测试方法)、工艺规范 (如 CVD 生长温度、压力、蚀刻气体配比) 和性能指标 (如晶体管开关比) 等方面的国际统一标准. 这将促进“材料生长-器件制造-电路设计-系统应用”环节的数据互认与流程标准化, 避免工艺不适配和重复研发, 从而提升全球产业协同效率[181].

未来, 需围绕边缘 AI、感算一体、三维异质集成与柔性系统等应用开展验证与小规模量产试点, 有望将二维材料的物理优势转化为能效、面积和功能密度的系统级红利. 且随着标准化与工具链的完善以及产业与学术的紧密协同, 二维材料将在后摩尔时代的多路线演进中, 将成为连接基础研究与产业落地的关键桥梁. 特别是在 AI 硬件、可穿戴电子和类脑计算等新兴领域, 二维材料凭借其独特的物理特性, 解决传统计算架构的瓶颈. 反过来, AI 技术的进步, 大量二维材料的工艺、测试数据通过 AI 整合训练, 也将加速二维材料的多模态性能仿真、生长与制备工艺预测等方面研究与应用, 形成良性循环. 随着 AI 辅助设计的进一步发展, 二维材料有望在更多领域展现革命性应用潜力, 尤其是在大规模制造与器件集成等关键挑战得到解决后, 将成为后摩尔时代的重要支柱.

参考文献

[1] Zidan M A, Strachan J P, Lu W D 2018 *Nat. Electron.* **1** 22
[2] Kim K S, Kwon J, Ryu H, Kim C, Kim H, Lee E K, Lee D, Seo S, Han N M, Suh J M, Kim J, Song M K, Lee S, Seol M, Kim J 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 895
[3] Thompson N C, Spanuth S 2021 *Commun. ACM* **64** 64
[4] Kudithipudi D, Schuman C, Vineyard C M, Pandit T, Merkel C, Kubendran R, Aimone J B, Orchard G, Mayr C, Benosman R, Hays J, Young C, Bartolozzi C, Majumdar A, Cardwell S G, Payvand M, Buckley S, Kulkarni S, Gonzalez H A, Cauwenberghs G, Thakur C S, Subramoney A, Furber S 2025 *Nature* **637** 801
[5] Mehonic A, Kenyon A J 2022 *Nature* **604** 255
[6] Aslam Mohd, Raman A P S, Rana I, Singh M B, Ranjan K R, Verma C, AlFantazi A, Singh P, Kumari K 2025 *Coordin. Chem. Rev.* **543** 216890
[7] Aftab S, Hegazy H H 2023 *Small* **19** 2205778
[8] Naclerio A E, Kidambi P R 2023 *Adv. Mater.* **35** 2207374
[9] Qiu H, Yu Z H, Zhao T G, Zhang Q, Xu M S, Li P F, Li T T, Bao W Z, Chai Y, Chen S L, et al. 2024 *Sci. China Inf. Sci.* **67** 160400
[10] Wu Y W, Wu Y J, Li H M, Liu S 2025 *Chip* **5** 100161
[11] Zhang Q M, Zhao Z H, Tao L 2025 *Mater. Today Phys.* **53** 101710
[12] Xie P S, Li D J, Wang W J, Ho J C 2025 *Small* 2503717
[13] Goel N, Kumar R 2025 *Nano-Micro Lett.* **17** 197
[14] Zhang L N, Dong J C, Ding F 2021 *Chem. Rev.* **121** 6321
[15] Knobloch T, Selberherr S, Grasser T 2022 *Nanomaterials* **12** 3548
[16] Chhowalla M, Jena D, Zhang H 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16052
[17] Zeng S F, Liu C S, Zhou P 2024 *Nat. Rev. Electr. Eng.* **1** 335
[18] Jiang J K, Parto K, Cao W, Banerjee K 2019 *IEEE J. Electron Devices Soc.* **7** 878
[19] Chiu M H, Zhang C, Shiu H W, Chuu C P, Chen C H, Chang C Y S, Chen C H, Chou M Y, Shih C K, Li L J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7666
[20] Wang Y J, Liu E F, Liu H M, Pan Y M, Zhang L Q, Zeng J W, Fu Y J, Wang M, Xu K, Huang Z, Wang Z L, Lu H Z, Xing D Y, Wang B G, Wan X G, Miao F 2016 *Nat. Commun.* **7** 13142
[21] Jayachandran D, Sakib N U, Das S 2024 *Nat. Rev. Electr. Eng.* **1** 300
[22] Liu C S, Chen H W, Wang S Y, Liu Q, Jiang Y G, Zhang D W, Liu M, Zhou P 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 545
[23] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
[24] Avouris P 2010 *Nano Lett.* **10** 4285
[25] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
[26] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
[27] Hwang E H, Sarma S D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115449
[28] Dai C H, Liu Y Q, Wei D C 2022 *Chem. Rev.* **122** 10319
[29] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308

[30] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033

[31] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699

[32] Han G H, Duong D L, Keum D H, Yun S J, Lee Y H 2018 *Chem. Rev.* **118** 6297

[33] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photon.* **10** 216

[34] Han S W, Kwon H, Kim S K, Ryu S, Yun W S, Kim D H, Hwang J H, Kang J S, Baik J, Shin H J, Hong S C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045409

[35] Jaikissoon M, Koroglu C, Yang J A, Neilson K, Saraswat K C, Pop E 2024 *Nat. Electron.* **7** 885

[36] Oviroh P O, Jen T C, Ren J W, Duin A V 2023 *npj Clean Water* **6** 14

[37] Roy S, Zhang X, Puthirath A B, Meiyazhagan A, Bhattacharyya S, Rahman M M, Babu G, Susarla S, Saju S K, Tran M K, Sassi L M, Saadi M A S R, Lai J W, Sahin O, Sajadi S M, Dharmarajan B, Salpekar D, Chakingal N, Baburaj A, Shuai X T, Adumbumkulath A, Miller K A, Gayle J M, Ajnsztajn A, Prasankumar T, Harikrishnan V V J, Ojha V, Kannan H, Khater A Z, Zhu Z W, Iyengar S A, Autreto P A D S, Oliveira E F, Gao G H, Birdwell A G, Neupane M R, Ivanov T G, Taha-Tijerina J, Yadav R M, Arepalli S, Vajtai R, Ajayan P M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101589

[38] Chen Z W, Zhang J J, Wang S Z, Wong C P 2024 *Fundament. Res.* **4** 1455

[39] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2024 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372

[40] Huang X C, Guan J Q, Lin Z J, Liu B, Xing S Y, Wang W H, Guo J D 2017 *Nano Lett.* **17** 4619

[41] Lee J, Kwon J, Seo D, Na J, Park S, Lee H J, Lee S W, Lee K Y, Park T E, Choi H J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 42512

[42] Fu L, Wang F, Wu B, Wu N, Huang W, Wang H L, Jin C H, Zhuang L, He J, Fu L, Liu Y Q 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700439

[43] Liu F, Shimotani H, Shang H, Kanagasekaran T, Zólyomi V, Drummond N, Fal'ko V I, Tanigaki K 2014 *ACS Nano* **8** 752

[44] Yang H W, Hsieh H F, Chen R S, Ho C H, Lee K Y, Chao L C 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 5740

[45] 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 J M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166

[46] Balendhran S, Deng J K, Ou J Z, Walia S, Scott J, Tang J S, Wang K L, Field M R, Russo S, Zhuiykov S, Strano M S, Medhekar N, Sriram S, Bhaskaran M, Kalantar-zadeh K 2012 *Adv. Mater.* **25** 109

[47] Wang B F, Luo Y Y, Liu B, Duan G T 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35935

[48] Liu Y, Huang Y, Duan X F 2019 *Nature* **567** 323

[49] Kong L G, Chen Y, Liu Y 2021 *Nano Res.* **14** 1768

[50] Xue F, Zhang C H, Ma Y C, Wen Y, He X, Yu B, Zhang X X 2022 *Adv. Mater.* **34** 2201880

[51] Zhang J, Liu L, Yang Y, Huang Q W, Li D L, Zeng D W 2021 *Phys. Chem.* **23** 1542

[52] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotech.* **6** 147

[53] Chen R S, Ding G L, Zhou Y, Han S T 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 11407

[54] Tang L, Zou J Y 2023 *Nano-Micro Lett.* **15** 230

[55] Li X F, Wu Z H, Rzepa G, Karner M, Xu H Q, Wu Z C, Wang W, Yang G H, Luo Q, Wang L F, Li L 2025 *Fundament. Res.* **5** 2149

[56] Wang Y X, Qiu G, Wang R X, Huang S Y, Wang Q X, Liu Y Y, Du Y C, Goddard W A, Kim M J, Xu X F, Ye P D, Wu W Z 2018 *Nat. Electron.* **1** 228

[57] Lemme M C, Akinwande D, Huyghebaert C, Stampfer C 2022 *Nat. Commun.* **13** 1392

[58] Zhao Y H, Sun H R, Sheng Z, Zhang D W, Zhou P, Zhang Z X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 128505

[59] Lee K C, Yang S H, Sung Y S, Chang Y M, Lin C Y, Yang F S, Li M J, Watanabe K, Taniguchi T, Ho C H, Lien C H, Lin Y F 2019 *Adv. Funct. Materials* **29** 1809011

[60] Pan C, Wang C Y, Liang S J, Wang Y, Cao T J, Wang P F, Wang C, Wang S, Cheng B, Gao A Y, Liu E F, Watanabe K, Taniguchi T, Miao F 2020 *Nat. Electron.* **3** 383

[61] Sun Y L, Li M J, Ding Y T, Wang H P, Wang H, Chen Z M, Xie D 2022 *InfoMat.* **4** e12317

[62] Liu Q, Mu Z, Liu C, Zhao L, Chen L, Yang Y, Wei X, Yu W 2021 *IEEE Electron Device Lett.* **42** 657

[63] Kaur G, Gill S S, Rattan M 2020 *Int. J. Smart Sens. Int.* **13** 1

[64] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99

[65] Shi X, Wang X, Liu S, Guo Q, Sun L, Li X, Huang R, Wu Y 2022 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco, CA, USA, December 1–5, 2022 p7.1.1

[66] Resta G V, Sutar S, Balaji Y, Lin D, Raghavan P, Radu I, Catthoor F, Thean A, Gaillardon P E, De Micheli G 2016 *Sci. Rep.* **6** 29448

[67] Jiang J F, Xu L, Qiu C G, Peng L M 2023 *Nature* **616** 470

[68] Yu X X, Xu L L, Shi W H, Meng X H, Huang X Y, Peng Z R, Tong L, Sun H J, Miao X S, Ye L 2025 *Mater. Horiz.* **12** 8409

[69] Wu H, Shi J K, Ye Z L, Yan Z 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 043101

[70] Wu L M, Wang A W, Shi J N, Yan J H, Zhou Z, Bian C, Ma J J, Ma R S, Liu H T, Chen J C, Huang Y, Zhou W, Bao L H, Ouyang M, Pennycook S J, Pantelides S T, Gao H J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 882

[71] 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

[72] Liu Z, Deng L J, Peng B 2021 *Nano Res.* **14** 1802

[73] Singh P, Baek S, Yoo H H, Niu J, Park J H, Lee S 2022 *ACS Nano* **16** 5418

[74] Li X Z, Qin B, Wang Y X, Xi Y, Huang Z H, Zhao M Z, Peng Y L, Chen Z T, Pan Z T, Zhu J D, Cui C Y, Yang R, Yang W, Meng S, Shi D X, Bai X D, Liu C, Li N, Tang J S, Liu K H, Du L J, Zhang G Y 2024 *Nat. Commun.* **15** 10921

[75] Ehman M M, Samad Y A, Gul J Z, Saqib M, Khan M, Shaukat R A, Chang R, Shi Y, Kim W Y 2025 *Prog. Mater. Sci.* **152** 101471

[76] Zhang F, Zhang H, Shrestha P R, Zhu Y, Maize K, Krylyuk S, Shakouri A, Campbell J P, Cheung K P, Bendersky L A, Davydov A V, Appenzeller J 2018 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco, CA, USA December 1–5, 2018 p22. 7. 1

[77] Chen X, Yang D L, Hwang G, Dong Y J, Cui B B, Wang D C, Chen H G, Lin N, Zhang W Q, Li H H, Shao R W, Lin P, Hong H, Yao Y G, Sun L F, Wang Z R, Yang H 2024 *ACS Nano* **18** 10758

[78] Spassov D, Paskaleva A 2023 *Nanomaterials* **13** 2456

[79] Yu X Y, Ma Z Y, Shen Z X, Li W, Chen K J, Xu J, Xu L

2022 *Nanomaterials* **12** 2459
[80] Cao Y, Balijepalli A, Sinha S, Wang C C, Wang W P, Zhao W 2009 *FNT Electron. Design Autom.* **3** 305
[81] Huang X H, Liu C S, Tang Z W, Zeng S F, Wang S Y, Zhou P 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 486
[82] Zhang D Z, Pan W J, Tang M C, Wang D Y, Yu S J, Mi Q, Pan Q N, Hu Y Q 2023 *Nano Res.* **16** 11959
[83] Lou Z, Liang Z Z, Shen G Z 2016 *J. Semicond.* **37** 091001
[84] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nature Nanotech.* **8** 497
[85] Yore A E, Smithe K K H, Jha S, Ray K, Pop E, Newaz A K M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 043110
[86] Shen S W, Wu W X, Yue X F, Qin S K, Sheng C X, Xia D C, Guo J Y, Chen J J, Han J K, Liu B J, Lu Y, Hu L G, Liu R, Qiu Z J, Cong C X 2025 *Adv. Mater. Technol.* **10** 2500214
[87] Hassan H U, Mun J, Kang B S, Song J Y, Kim T, Kang S W 2016 *RSC Adv.* **6** 75839
[88] Niu Y, Zeng J W, Liu X C, Li J L, Wang Q, Li H, Rooij N F D, Wang Y, Zhou G F 2021 *Adv. Sci.* **8** 2100472
[89] Venkatesan A, Ryu H, Devnath A, Yoo H, Lee S 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **168** 79
[90] Yang J, Luo S, Zhou X, Li J L, Fu J T, Yang W D, Wei D P 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 14997
[91] Xu D D, Duan L, Yan S Y, Wang Y, Cao K, Wang W D, Xu H C, Wang Y J, Hu L W, Gao L B 2022 *Micromachines* **13** 660
[92] Daus A, Jaikissoon M, Khan A I, Kumar A, Grady R W, Saraswat K C, Pop E 2022 *Nano Lett.* **22** 6135
[93] Matthus C D, Chava P, Watanabe K, Taniguchi T, Mikolajick T, Helm M, Erbe A 2023 *IEEE J. Electron Devices Soc.* **11** 359
[94] Huang Z, Li Y, Zhang Y, Chen J, He J, Jiang J 2024 *Int. J. Extrem. Manuf.* **6** 032003
[95] Tong L, Peng Z R, Lin R F, Li Z, Wang Y L, Huang X Y, Xue K H, Xu H Y, Liu F, Xia H, Wang P, Xu M S, Xiong W, Hu W D, Xu J B, Zhang X L, Ye L, Miao X S 2021 *Science* **373** 1353
[96] Sun L, Xu Y S, Huo G H, Hou Y X, Li W, Zheng Y F, Shi J J, Jiang Y M, Su J, Zhuge F, Bando Y, Zhai T Y, Gao Y H, Wang Z L 2025 *Nano Energy* **143** 111311
[97] Wang M Q, Ouyang D C, Dai Y, Huo D, He W K, Song B L, Hu W H, Wu M H, Li Y, Zhai T Y 2025 *Adv. Mater.* **37** 2500049
[98] Hong Y W, Liu Y M, Li R N, Tian H 2024 *J. Phys. Mater.* **7** 032001
[99] Wang P F, Chen M Y, Xie Y Q, Pan C, Watanabe K, Taniguchi T, Cheng B, Liang S J, Miao F 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 117201
[100] Gong Y C, Ming J Y, Wu S Q, Yi M D, Xie L H, Huang W, Ling H F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 207302 (in Chinese) [贡以纯, 明建宇, 吴思齐, 仪明东, 解令海, 黄维, 凌海峰 2024 物理学报 **73** 207302]
[101] Yan X B, Zhao Q L, Chen A P, Zhao J H, Zhou Z Y, Wang J J, Wang H, Zhang L, Li X Y, Xiao Z A, Wang K Y, Qin C Y, Wang G, Pei Y F, Li H, Ren D L, Chen J S, Liu Q 2019 *Small* **15** 1901423
[102] Park E, Kim M, Kim T S, Kim I S, Park J, Kim J, Jeong Y, Lee S, Kim I, Park J K, Kim G T, Chang J, Kang K, Kwak J Y 2020 *Nanoscale* **12** 24503
[103] Song C, Kim D, Lee S, Kwon H 2024 *Adv. Sci.* **11** 2308588
[104] Wang H, Lu Y L, Liu S B, Yu J, Hu M, Li S N, Yang R, Watanabe K, Taniguchi T, Ma Y, Miao X S, Zhuge F, He Y H, Zhai T Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2309099
[105] Choi H, Baek S, Jung H, Kang T, Lee S, Jeon J, Jang B C, Lee S 2025 *Adv. Mater.* **37** 2406970
[106] Dong J C, Zhang L N, Dai X Y, Ding F 2020 *Nat. Commun.* **11** 5862
[107] Cao G X, An F 2022 *Mater. Today Commun.* **33** 104802
[108] Zhang G Q, Chen Y, Yue S Y, Zhang Y W, Qin H S, Liu Y L 2023 *J. Mech. Phy. Solids* **181** 105466
[109] Liu R K, Lin S, Wan J, Li L, Zhang G Q, Qin H S, Liu Y L 2025 *Thin-Walled Structures* **213** 113261
[110] Tsang C I, Pu H H, Chen J H 2025 *APL Mach. Learn.* **3** 016115
[111] Hua Q L, Gao G Y, Jiang C S, Yu J R, Sun J L, Zhang T P, Gao B, Cheng W J, Liang R R, Qian H, Hu W G, Sun Q J, Wang Z L, Wu H Q 2020 *Nat. Commun.* **11** 6207
[112] Xiao X Y, Peng Z X, Zhang Z R, Zhou X Y, Liu X Z, Liu Y, Wang J J, Li H Y, Novoselov K S, Casiraghi C, Hu Z R 2024 *Nat. Commun.* **15** 10491
[113] Hu Z H, Krisnanda T, Fieramosca A, Zhao J X, Sun Q L, Chen Y Z, Liu H Y, Luo Y, Su R, Wang J Y, Watanabe K, Taniguchi T, Eda G, Wang X R, Ghosh S, Dini K, Sanvitto D, Liew T C H, Xiong Q H 2024 *Nat. Commun.* **15** 1747
[114] Migliato Marega G, Zhao Y, Avsar A, Wang Z, Tripathi M, Radenovic A, Kis A 2020 *Nature* **587** 72
[115] Lee M, Park C Y, Hwang D K, Kim M, Lee Y T 2022 *Npj 2D Mater. Appl* **6** 45
[116] Huang X Y, Tong L, Xu L L, Shi W H, Peng Z R, Li Z, Yu X X, Li W, Wang Y L, Zhang X L, Gong X, Xu J B, Qiu X M, Wen H Y, Wang J, Hu X B, Xiong C H, Ye Y, Miao X S, Ye L 2025 *Nat. Commun.* **16** 101
[117] Liu C J, Wan Y, Li L J, Lin C P, Hou T H, Huang Z Y, Hu V P H 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107894
[118] Xiao K, Wan J, Xie H, Zhu Y X, Tian T, Zhang W, Chen Y X, Zhang J S, Zhou L H, Dai S, Xu Z H, Bao W Z, Zhou P 2024 *Nat. Commun.* **15** 9782
[119] Huang X J, Leng T, Chang K H, Chen J C, Novoselov K S, Hu Z R 2016 *2D Mater.* **3** 025021
[120] Sarker S, Kumar A, Ehteshamuddin M, Dasgupta A 2023 *IEEE J. Electron Devices Soc.* **11** 510
[121] Liu X F, Xing K J, Tang C S, Sun S, Chen P, Qi D C, Breese M B H, Fuhrer M S, Wee A T S, Yin X M 2025 *Prog. Mater. Sci.* **148** 101390
[122] Jiang T F, Ryu S K, Zhao Q, Im J, Huang R, Ho P S 2013 *Microelectron. Reliab.* **53** 53
[123] Lu T, Serafy C, Yang Z, Samal S K, Lim S K, Srivastava A 2017 *IEEE Trans. Comput. Aided Des. Integr. Circuits Syst.* **36** 1593
[124] Sun Y J, Zhang R J, Teng C J, Tan J Y, Zhang Z H, Li S N, Wang J W, Zhao S L, Chen W J, Liu B L, Cheng H M 2023 *Mater. Today* **66** 9
[125] Cao W, Bu H M, Vinet M, Cao M, Takagi S, Hwang S, Ghani T, Banerjee K 2023 *Nature* **620** 501
[126] Lu D L, Chen Y, Lu Z Y, Ma L K, Tao Q Y, Li Z W, Kong L G, Liu L T, Yang X K, Ding S M, Liu X, Li Y X, Wu R X, Wang Y L, Hu Y Y, Duan X D, Liao L, Liu Y 2024 *Nature* **630** 340
[127] Pendurthi R, Sakib N U, Sadaf M U K, Zhang Z, Sun Y, Chen C, Jayachandran D, Oberoi A, Ghosh S, Kumari S, Stepanoff S P, Somvanshi D, Yang Y, Redwing J M, Wolfe D E, Das S 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 970
[128] Zhang Q, Li M H, Li L, Geng D C, Chen W, Hu W P 2024 *Chem. Soc. Rev.* **53** 3096
[129] Kim S J, Lee H J, Lee C H, Jang H W 2024 *npj 2D Mater.*

Appl. **8** 70

[130] 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

[131] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎, 2020 物理学报 **69** 017301]

[132] Xie M S, Jia Y Y, Nie C, Liu Z H, Tang A, Fan S Q, Liang X Y, Jiang L, He Z Z, Yang R 2023 *Nat. Commun.* **14** 5952

[133] Schranghamer T F, Sharma M, Singh R, Das S 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 11032

[134] Li S F, Pam M E, Li Y S, Chen L, Chien Y C, Fong X Y, Chi D Z, Ang K W 2021 *Adv. Mater.* **34** 2103376

[135] Kim K S, Seo S, Kwon J, Lee D, Kim C, Ryu J E, Kim J, Suh J M, Jung H G, Jo Y, Shin J C, Song M K, Feng J, Ahn H, Lee S, Cho K, Jeon J, Seol M, Park J H, Kim S W, Kim J 2024 *Nature* **636** 615

[136] Hu Z Y, Li H T, Zhang M D, Jin Z M, Li J X, Fu W K, Dai Y Y, Huang Y, Liu X, Wang Y L 2025 *Nano Res.* **18** 94907225

[137] Goossens S, Navickaite G, Monasterio C, Gupta S, Piqueras J J, Perez R, Burwell G, Nikitskiy I, Lasanta T, Galan T, Puma E, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza A, Konstantatos G, Koppens F 2017 *Nat. Photon.* **11** 366

[138] Tong L, Wan J, Xiao K, Liu J, Ma J Y, Guo X J, Zhou L H, Chen X Y, Xia Y, Dai S, Xu Z H, Bao W Z, Zhou P 2023 *Nat. Electron.* **6** 37

[139] Zhu K C, Pazos S, Aguirre F, Shen Y Q, Yuan Y, Zheng W W, Alharbi O, Villena M A, Fang B, Li X Y, Milozzi A, Farronato M, Munoz-Rojo M, Wang T, Li R, Fariborzi H, Roldan J B, Benstetter G, Zhang X X, Alshareef H N, Grasser T, Wu H Q, Ielmini D, Lanza M 2023 *Nature* **618** 57

[140] Zhu J D, Park J H, Vitale S A, Ge W J, Jung G S, Wang J T, Mohamed M, Zhang T Y, Ashok M, Xue M T, Zheng X D, Wang Z E, Hansryd J, Chandrakasan A P, Kong J, Palacios T 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 456

[141] Katiyar A K, Choi J, Ahn J H 2025 *Nano Converg.* **12** 11

[142] Kong L G, Zhang X D, Tao Q Y, Zhang M L, Dang W Q, Li Z W, Feng L P, Liao L, Duan X F, Liu Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 1866

[143] Guo Y M, Li J X, Zhan X P, Wang C W, Li M, Zhang B, Wang Z R, Liu Y Y, Yang K N, Wang H, Li W Y, Gu P F, Luo Z P, Liu Y J, Liu P T, Chen B, Watanabe K, Taniguchi T, Chen X Q, Qin C B, Chen J Z, Sun D M, Zhang J, Wang R S, Liu J P, Ye Y, Li X Y, Hou Y L, Zhou W, Wang H W, Han Z 2024 *Nature* **630** 346

[144] Tang H N, Wang Y T, Ni X Q, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Fan S H, Mazur E, Yacoby A, Cao Y 2024 *Nature* **632** 1038

[145] Sharma S, Faizee M, De Sarkar A 2025 *Nanotechnology* **36** 242001

[146] Miao S J, Liu T L, Du Y J, Zhou X Y, Gao J N, Xie Y C, Shen F Y, Liu Y H, Cho Y 2022 *Nanomaterials* **12** 2100

[147] Wachter S, Polyushkin D K, Bethge O, Mueller T 2017 *Nat. Commun.* **8** 14948

[148] Chen X Y, Xie Y F, Sheng Y C, Tang H W, Wang Z M, Wang Y, Wang Y, Liao F Y, Ma J Y, Guo X J, Tong L, Liu H Q, Liu H, Wu T X, Cao J X, Bu S T, Shen H, Bai F Y, Huang D M, Deng J N, Riaud A, Xu Z H, Wu C J, Xing S W, Lu Y, Ma S L, Sun Z Z, Xue Z Y, Di Z F, Gong X, Zhang D W, Zhou P, Wan J, Bao W Z 2021 *Nat. Commun.* **12** 5953

[149] Ao M R, Zhou X C, Kong X J, Gou S F, Chen S F, Dong X Q, Zhu Y X, Sun Q C, Zhang Z J, Zhang J S, Zhang Q R, Hu Y, Sheng C M, Wang K X, Wang S Y, Wan J, Han J, Bao W Z, Zhou P 2025 *Nature* **640** 654

[150] Zhang W H, Ma S C, Ji X L, Liu X, Cong Y Q, Shi L P 2024 *Nat. Electron.* **7** 954

[151] Yang Z Y, Zhang Z, Huo S D, Meng F Y, Wang Y, Ma Y X, Liu B Y, Meng F Y, Xie Y, Wu E X 2025 *SmartMat* **6** e70005

[152] Zhai Y B, Xie P, Hu J H, Chen X, Feng Z H, Lv Z Y, Ding G L, Zhou K, Zhou Y, Han S T 2023 *Appl. Phys. Rev.* **10** 11408

[153] Jain S, Li S F, Zheng H F, Li L Q, Fong X Y, Ang K W 2025 *Nat. Commun.* **16** 2719

[154] Kang J, Shin H, Kim K S, Song M, Lee D, Meng Y, Choi C, Suh J M, Kim B J, Kim H, Hoang A T, Park B, Zhou G Y, Sundaram S, Vuong P, Shin J, Choe J, Xu Z, Younas R, Kim J S, Han S, Lee S, Kim S O, Kang B, Seo S, Ahn H, Seo S, Reidy K, Park E, Mun S, Park M, Lee S, Kim H, Kum H S, Lin P, Hinkle C, Ougazzaden A, Ahn J, Kim J, Bae S 2023 *Nat. Mater.* **22** 1470

[155] Jin T Y, Gao J, Wang Y N, Chen W 2022 *Sci. China Mater.* **65** 2154

[156] Shinde S M, Das T, Hoang A T, Sharma B K, Chen X, Ahn J H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706231

[157] Tang J, Wang Q Q, Tian J P, Li X Z, Li N, Peng Y L, Li X Z, Zhao Y C, He C L, Wu S Y, Li J W, Guo Y T, Huang B Y, Chu Y B, Ji Y R, Shang D S, Du L J, Yang R, Yang W, Bai X D, Shi D X, Zhang G Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 3633

[158] Peng Y L, Cui C Y, Li L, Wang Y C, Wang Q Q, Tian J P, Huang Z H, Huang B Y, Zhang Y K, Li X Z, Tang J, Chu Y B, Yang W, Shi D X, Du L J, Li N, Zhang G Y 2024 *Nat. Commun.* **15** 10833

[159] Chen J L, Wang W G, Yan X D 2025 *npj Unconve. Comput.* **2** 19

[160] Steeneken P G, Soikkeli M, Arpiainen S, Rantala A, Jaaniso R, Pezone R, Vollebregt S, Lukas S, Kataria S, Houmes M J A, Álvarez-Diduk R, Lee K, Suryo Wasisto H, Anzinger S, Fueldner M, Verbiest G J, Alijani F, Hoon Shin D, Malic E, van Rijn R, Nevanen T K, Centeno A, Zurutuza A, van der Zant H S J, Merkoçi A, Duesberg G S, Lemme M C 2025 *2D Mater.* **12** 023002

[161] Meng Y, Feng J G, Han S, Xu Z H, Mao W B, Zhang T, Kim J S, Roh I, Zhao Y P, Kim D, Yang Y, Lee J, Yang L, Qiu C, Bae S 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 498

[162] Zhang D H, Xu Z, Huang Z Y, Gutierrez A R, Blocker C J, Liu C H, Lien M, Cheng G, Liu Z, Chun I Y, Fessler J A, Zhong Z H, Norris T B 2021 *Nat. Commun.* **12** 2413

[163] Chen M L, Ma Y C, Aslam N, Liu C, Chen Y Q, Luo L Q, Zhang X W, Mai K R, Xiao H, Zhu K C, Alharbi O, Zheng D X, Xu X M, Liao H G, Yang Y M, Wang H, Zhou Z C, Wang H W, Tian B, Li J Z, He X, Chang K, Wan Y T, Shamim A, Alshareef H N, Lanza M, Anthopoulos T D, Han Z, Xue F, Zhang X X 2025 *Nat. Nanotechnol.* **20** 1633

[164] Dang B J, Zhang T, Wu X L, Liu K Q, Huang R, Yang Y C 2024 *Nat. Electron.* **7** 991

[165] Mennel L, Symonowicz J, Wachter S, Polyushkin D K, Molina-Mendoza A J, Mueller T 2020 *Nature* **579** 62

[166] Huang P Y, Jiang B Y, Chen H J, Xu J Y, Wang K, Zhu C Y, Hu X Y, Li D, Zhen L, Zhou F C, Qin J K, Xu C Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 6736

[167] Ma S L, Wu T X, Chen X Y, Wang Y, Ma J Y, Chen H L, Riaud A, Wan J, Xu Z H, Chen L, Ren J Y, Zhang D W, Zhou P, Chai Y, Bao W Z 2022 *Sci. Adv.* **8** 9328

[168] Zhao G Y, Wei Z, Wang W W, Feng D H, Xu A X, Liu W L, Song Z T 2020 *Nanotechnol. Rev.* **9** 182

[169] Akbulut M, Scholar E A 2018 *IEEE Nanotechnol. Mag.* **12** 19
[170] Song H F, Liu J M, Liu B, Wu J Q, Cheng H M, Kang F Y 2018 *Joule* **2** 442
[171] Wu F, Tian H, Shen Y, Zhu Z Q, Liu Y M, Hirtz T, Wu R, Gou G Y, Qiao Y C, Yang Y, Xing C Y, Zhang G, Ren T L 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2200409
[172] Woon W Y, Kasperovich A, Wen J R, Hu K K, Malakoutian M, Jhang J H, Vaziri S, Datye I, Shih C C, Hsu J F, Bao X Y, Wu Y, Nomura M, Chowdhury S, Liao S S 2025 *Nat. Rev. Electr. Eng.* **2** 598
[173] Kumari M, Singh N K, Sahoo M, Rahaman H 2022 *Silicon* **14** 4473
[174] Rizzi L, Zienert A, Schuster J, Köhne M, Schulz S E 2019 *Comp. Mater. Sci.* **161** 364
[175] Guo C H, Xu J Q, Ping Y 2021 *J. Phys. Condens. Matter.* **33** 234001
[176] Yu W, Cheng S C, Li Z Y, Liu L, Zhang Z F, Zhao Y P, Guo Y Z, Liu S 2024 *Fundament. Res.* **4** 1442
[177] Chen S X, Zhang H Y, Ling Z C, Zhai J W, Yu B 2025 *ASPDAC'25: 30th Asia and South Pacific Design Automation Conference* Tokyo, Japan, January 20–23, 2025 p285
[178] Das Sharma D, Pasdast G, Tiagaraj S, Aygün K 2024 *Nat. Electron.* **7** 244
[179] Gupta S, Zhang J J, Lei J C, Yu H, Liu M J, Zou X L, Yakobson B I 2025 *Chem. Rev.* **125** 786
[180] Wang S X, Yu S X, Chen W T, Wang Y, Bi A T, An Z Y, Diao Y, Li W, Wang Y C 2025 *Appl. Therm. Eng.* **279** 127699
[181] Sheng C M, Dong X Q, Zhu Y X, Wang X Y, Chen X Y, Xia Y, Xu Z H, Zhou P, Wan J, Bao W Z 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2304778

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Integration and applications of two-dimensional materials

YANG Gaochen MA Chenlong XU Langlang SHI Wenhao HUANG Xinyu
SUN Mingjun BI Ming HE Xiao MENG Xiaohan LYU Shengjie
LIN Weijia HE Min TONG Lei † YE Lei ‡

(*School of Integrated Circuits, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan* 430074, *China*)

(Received 13 October 2025; revised manuscript received 14 November 2025)

Abstract

As Moore's Law encounters limitations in scaling device physical dimensions and reducing computational power consumption, traditional silicon-based integrated circuit (IC) technologies, which have enjoyed half a century of success, are facing unprecedented challenges. These limitations are especially apparent in emerging fields such as artificial intelligence, big data processing, and high-performance computing, where the demand for computational power and energy efficiency is growing. Therefore, the exploration of novel materials and hardware architectures is crucial to address these challenges. Two-dimensional (2D) materials have become ideal candidates for the next-generation electronic devices and integrated circuits (ICs) due to their unique physical properties such as the absence of dangling bonds, high carrier mobility, tunable band gaps, and high photonic responses. Notably, 2D materials such as graphene, transition metal dichalcogenides (TMDs), and hexagonal boron nitride (h-BN) have demonstrated immense potential in electronics, optoelectronics, and flexible sensing applications.

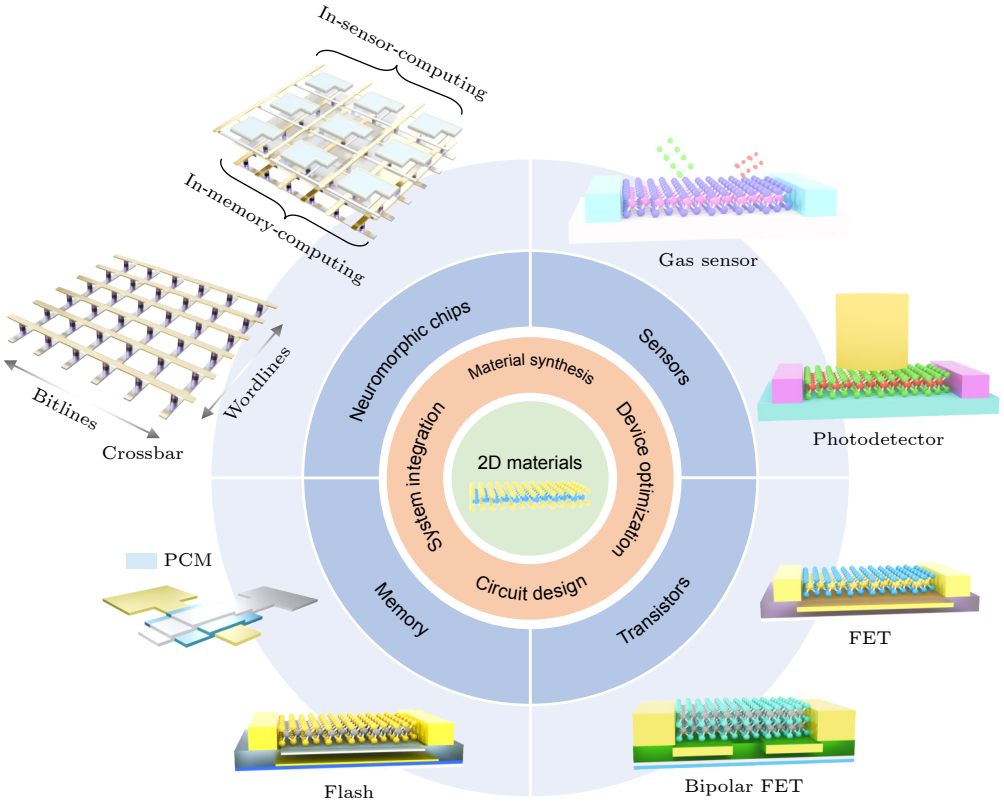
This paper comprehensively reviews the recent advancements in the application of 2D materials in integrated circuits, analyzing the challenges and solutions related to large-scale integration, device design, functional circuit modules, and three-dimensional integration. Through a detailed examination of the basic properties of 2D materials, their constituent functional devices, and multifunctional integrated circuits, this paper presents a series of innovative ideas and methods, demonstrating the promising application prospects of

† Corresponding author. E-mail: leitong@hust.edu.cn
‡ Corresponding author. E-mail: leiye@hust.edu.cn

2D materials in future ICs.

The research method involves a detailed analysis of the physical properties of common 2D materials such as graphene, TMDs, and h-BN, with typical application cases explored. This paper discusse how to utilize the excellent properties of these materials to fabricate high-performance single-function devices, integrated circuit modules, and 3D integrated chips, especially focusing on solving the challenges related to large-scale growth, device integration, and interface engineering of 2D materials. The comparison of the performance and applications between various materials demonstrates the unique advantages of 2D materials in the semiconductor industry and their potential in IC design.

Although 2D materials perform well in laboratory environments, there are still significant challenges in practical applications, especially in large-scale production, device integration, and three-dimensional integration. Achieving high-quality, large-area growth of 2D materials, reducing interface defects, and improving device stability and reliability are still core issues that need to be addressed in research and industry. However, with the continuous advancements in 2D material fabrication technology and optimization of integration processes, these challenges are gradually being overcome, and the application prospects of 2D materials are expanding.



Keywords: two-dimensional materials, basic functional devices, logic circuits, large-scale integration

DOI: 10.7498/aps.75.20251386 **CSTR:** 32037.14.aps.75.20251386