

## 二维材料中的室温铁电性及器件应用

李悦<sup>1</sup>, 万思源<sup>1</sup>, 曾华凌<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 国际功能量子材料设计中心, 安徽合肥 230026;  
2. 中国科学技术大学物理系, 中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 室温超薄铁电体是制备大容量非易失性存储器的关键材料。在过去的几十年, 以钙钛矿结构复杂氧化物为代表的传统铁电薄膜吸引了广泛的关注。然而, 受限于潜在的临界尺寸效应, 即在其厚度减薄的过程中铁电性会出现减弱甚至消失的现象, 发展基于传统铁电体的纳米电子学器件遇到了极大的挑战。二维范德华材料得益于天然稳定的层状结构、表面饱和的化学特性以及层间微弱的相互作用, 为在原子尺度极限厚度下实现二维铁电性提供了优良的平台。层状二维铁电材料将为未来纳米电子学器件的进一步微型化和柔性化提供新的机遇和可能。本文首先回顾了传统铁电研究的相关背景, 然后主要介绍二维铁电体研究及其器件应用的最新进展, 并简要展望其未来的发展方向。

**关键词:** 二维材料; 室温铁电性; 铁电体; 铁电器件; 非易失性存储器

**中图分类号:** O469      **文献标识码:** A      doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.12.001

**引用格式:** 李悦, 万思源, 曾华凌. 二维材料中的室温铁电性及器件应用[J]. 中国科学技术大学学报, 2018, 48(12):955-967.

LI Yue, WAN Siyuan, ZENG Hualing. Room-temperature ferroelectricity and ferroelectric device application in 2D materials[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(12):955-967.

## Room-temperature ferroelectricity and ferroelectric device application in 2D materials

LI Yue<sup>1</sup>, WAN Siyuan<sup>1</sup>, ZENG Hualing<sup>1,2</sup>

(1. International Center for Quantum Design of Functional Materials (ICQD), Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;  
2. Key Laboratory of Strongly-Coupled Quantum Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

**Abstract:** Room-temperature ultrathin ferroelectrics are crucial to building high density non-volatile memory. In the past decades, conventional ferroelectric thin films, for example complex ferroelectric

**收稿日期:** 2018-05-22; **修回日期:** 2018-06-25

**基金项目:** 国家自然科学基金(11674295), 国家重点研发计划纳米科技专项子课题(2017YFA0205004), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2340000082)资助。

**作者简介:** 李悦, 女, 1994年生, 博士生。研究方向: 二维铁电。E-mail: liyue99@mail.ustc.edu.cn

**通讯作者:** 曾华凌, 教授, 博士生导师, 中组部“青年千人计划”入选者。2006年本科毕业于中国科学技术大学; 2011年获香港大学理学博士学位; 2011~2013年在香港大学物理系进行博士后研究; 2013~2015年在香港中文大学物理系担任研究助理教授; 2016年至今任中国科学技术大学微尺度物质科学国家研究中心教授。研究领域为实验凝聚态物理, 长期从事二维半导体、NV色心等低维物理系统中新奇光电现象的实验研究。相关研究成果发表于 Science, Nature Nanotechnology, Physical Review Letters, Physical Review X, PNAS 等国际学术期刊, 共被引用 2700 余次。E-mail: hlzeng@ustc.edu.cn



perovskite oxide, has attracted enormous attention. However, limited by the possible critical size effect or the ferroelectricity vanishing below a critical film thickness, developing modern nanoelectronic devices based on conventional ferroelectric thin film poses a great challenge. Two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) material, which has a naturally stable layered structure, saturated surface chemistry, and weak inter-layer interaction, offers an excellent platform for realizing ferroelectricity at atomic scale in the 2D limit. The layered 2D ferroelectrics provide the opportunity and possibility for further miniaturization of nanoelectronics as well as developing novel flexible electronics. In this paper, the research background of conventional ferroelectrics was reviewed, recent research progresses of 2D ferroelectricity and related device applications in vdW materials were highlighted, and a brief outlook on future application of 2D ferroelectrics was presented.

**Key words:** two-dimensional material; room-temperature ferroelectricity; ferroelectrics; ferroelectric device; non-volatile memory

## 0 引言

物质的铁电性是近代凝聚态物理研究中的一个重要发现,如今已被广泛应用于当代电子学中,如高密度电容器<sup>[1]</sup>、高频电子元件<sup>[2]</sup>、微机电系统<sup>[3]</sup>以及非易失铁电随机存储器<sup>[4-7]</sup>等.传统铁电体材料(例如具有钙钛矿结构的复杂氧化物<sup>[8]</sup>)中,铁电性源于原胞中心原子偏离体对称中心位置而产生的永久电偶极子,并且在外界电场作用下,电偶极子的极性可被翻转,呈现出外场可控的两个甚至多个简并电极化状态.然而,由于三维块体铁电材料晶格结构在边界或者界面处的不连续性,以及界面处复杂的物理、化学环境,其表面极化电荷往往难以实现完美屏蔽,从而导致退极化场的产生,在一定临界厚度下体系铁电性消失,即铁电极化只能稳定存在于有限厚度的薄膜中<sup>[9-11]</sup>.伴随着电子学器件的高速微型化发展,传统铁电材料的这一临界现象极大地制约了其在信息存储、处理等方向的应用,在纳米尺度上研究进而应用铁电性面临着巨大的挑战.二维原子晶体材料的出现,使得在低维极限下探索新奇物性变得可能<sup>[12-14]</sup>.得益于自身天然稳定的层状原子结构及层间较弱的范德华相互作用,少层乃至单层二维材料中有望实现稳定的电极化,从而为在二维极限原子级厚度上研究铁电物理现象以及发展实用铁电器件提供新的路径.

自石墨烯(graphene)发现以来<sup>[12]</sup>,不断发展壮大的二维材料家族呈现出了丰富的物理性质,在继承块体材料物性的同时,也展现出了低维系统独有的新奇性质,比如谷电子极化<sup>[14-15]</sup>、伊辛类型超导电性<sup>[16]</sup>、电荷密度波<sup>[17]</sup>、拓扑性<sup>[18]</sup>以及二维磁

性<sup>[19]</sup>等.在二维铁电物性探索方面,相对而言,虽然前期受到的关注和开展的研究较少,但层状材料饱和的界面化学环境和层间微弱的相互作用为制备稳定的低维超薄铁电薄膜提供了良好的平台,始终吸引着广大研究人员的注意.近期,涌现出了多个关于二维材料中铁电性的研究报道,理论预测<sup>[20-23]</sup>和实验工作<sup>[24-28]</sup>齐头并进.其中,具有代表性的工作包括:Liu等<sup>[25]</sup>报道了4 nm厚CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>中室温下二维平面面外方向的自发铁电极化;清华大学的研究团队<sup>[24]</sup>通过低温超高真空扫描隧道显微镜在仅一个原胞厚度的层状碲化锡(SnTe)薄膜中发现铁电条纹畴结构,在二维极限下验证了面内铁电性的存在;中国科学技术大学朱文光课题组<sup>[20]</sup>利用第一性原理计算预言了二维 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>具有面内面外方向电极化耦合的室温铁电性,随后实验上<sup>[26-27]</sup>也陆续报道了利用压电力显微镜(PFM)观测到少层 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>中室温面外和面内方向的铁电畴结构.这些工作为在二维体系中探索铁电性奠定了基础,极大地推动了二维铁电物性的研究和进展.

鉴于低维铁电物性研究的蓬勃发展,本文将重点介绍近期二维材料中铁电物性的相关研究以及基于二维材料的铁电器件应用.内容分为以下几部分:节1为铁电性简介及研究历史回顾;节2为二维层状材料铁电性的研究进展;节3为基于二维材料的铁电器件应用;节4进行总结和展望.

## 1 铁电物理背景

铁电体自发现至今有近百年历史.一般认为,铁电物性的研究始于1921年J. Valasek发现罗息盐<sup>[29]</sup>(酒石酸钾钠,NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O)具有一系

列特殊的介电性能,并在这种晶体中观察到了类似“磁滞回线”的“P-E 电滞回线”。由于这类材料的介电特性和磁性材料的铁磁性很相似,因此将这类材料命名为“铁电材料”,从而产生了“铁电性”这一概念。然而,在之后的 20 年里,仅有少数几种新的铁电材料被发现。直到 1945 年,Wul 和 Goldman 报道了钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )具有反常介电行为<sup>[30]</sup>,并发现是由于铁电性导致的介电性质异常。钛酸钡具有较为简单的立方晶体格子,这在一定程度上促进了对铁电物理机制的理解,并且随着对其晶格对称性的深入研究,研究人员由此发现了一系列的具有钙钛矿结构的氧化物铁电材料,比如钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )、铋铁氧( $\text{BiFeO}_3$ )<sup>[31]</sup>等。钙钛矿结构氧化物型铁电体具有结构简单且能够制备出高质量薄膜的优势,在过去的半个世纪得到了科学家们的广泛关注。在本节,我们将从晶体结构出发,分析传统铁电体中电极化产生的内在机理,并介绍铁电相变的微观理论,最后讨论钙钛矿结构传统铁电体在厚度减小过程中遇到的临界现象。

### 1.1 铁电体结构及特性

铁电体具有自发的两个或多个极化状态,并且通过外电场作用可以实现极化状态之间的切换。基于这个特点,铁电体可被用于制造逻辑单元进而存储信息<sup>[31]</sup>。钙钛矿结构氧化物铁电体是目前为数最多的一类铁电体,属于位移型铁电体,其通式为  $\text{ABO}_3$ 。以常见的铁电材料铋铁氧( $\text{BiFeO}_3$ )为例,在顺电相,它具有高对称的立方结构,如图 1(a) 中所示,铋(Bi)原子处于原胞顶点位置,铁(Fe)原子处于体心位置,氧(O)原子则处于面心位置,构成氧八面体,体系具备空间结构反演对称性。在铁电相,体系对称性降低,Fe 原子偏离氧八面体中心位置,在打破空间结构反演对称性的同时,产生偏离体对称中心的位置偏移,而这一位置偏移造成了不为零的电偶极矩,产生了自发电极化,如图 1(b), (c) 所示能量简并但方向相反的两种极化状态。微观上,极化方向相同的电偶极子在长程库仑力的作用下形成极性一致的电畴。宏观上,这些自发电畴倾向于反平行或者无序排列,以满足热力学系统中总自由能最低的要求,晶体在整体上表现出为零的电偶极矩。图 1(d)~(f) 展示了利用 PFM 测得铋铁氧块材中的微观自发极化电畴,铁电畴的分布与样品的表面形貌无关,电畴大小呈随机分布状态。此外,铁电体的另一个特性是可通过施加外电场,实现电极化状态的

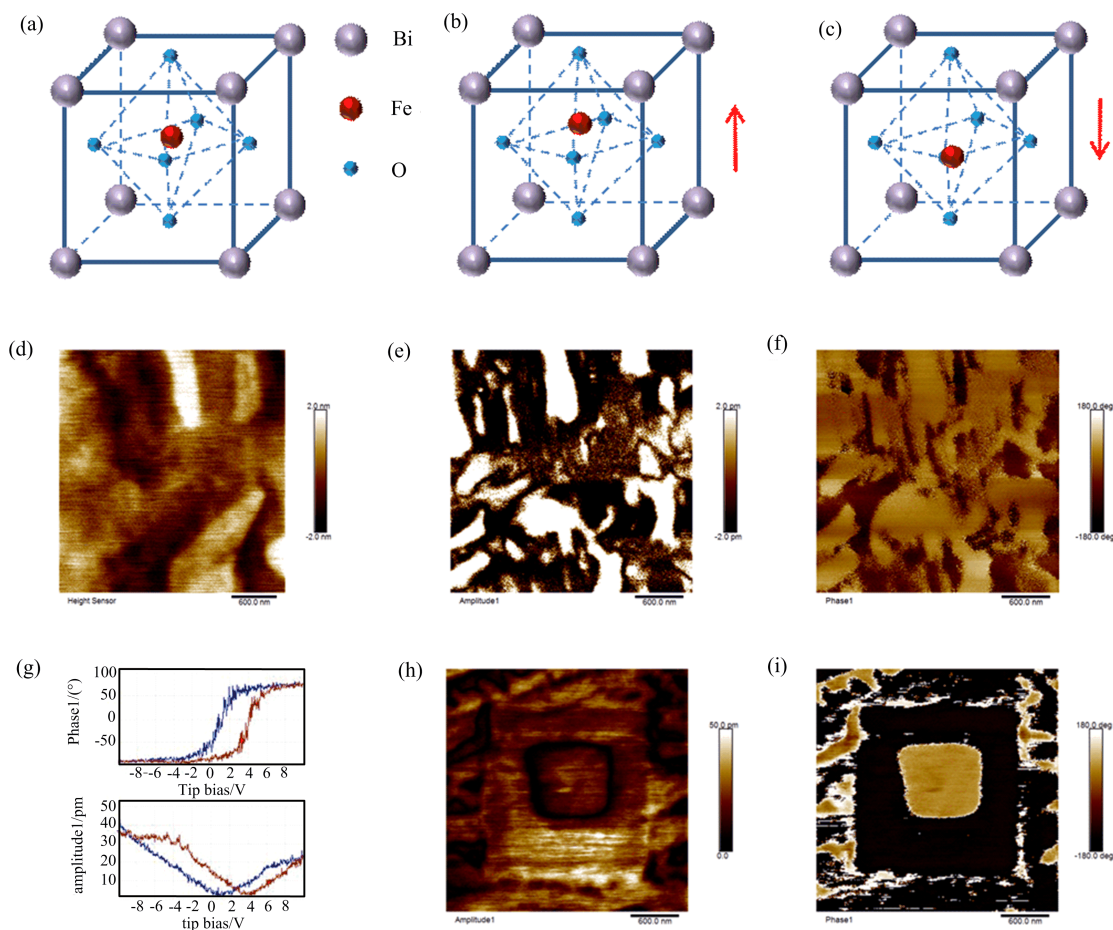
翻转,在电极化翻转的过程中,具有明显的电回滞效应,如图 1(g) 中 PFM 测量的幅度和相位随电场的关系所示,电滞回线的大小与样品的单晶性有关,同时也反映了矫顽场大小、剩余铁电极化强度等信息。铁电体在信息存储中的应用,得益于其电极化状态能通过外加电场进行写入和擦除,同时具有非易失性,如图 1(h) 和图 1(i),电极化写入可通过 PFM 针尖与导电衬底间施加电压实现,首先在  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  区域施加正偏压写入面外极化,其次在中心  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  区域施加反向偏压擦除极化甚至写入相反极化,由于写入的电畴具有维持性,可通过 PFM 测量观察到相应大小的回字型铁电畴。

### 1.2 铁电相变微观理论

朗道相变理论认为相变总是伴随着系统的对称性变化(破缺或者恢复),相变过程系统自发地在高对称态和低对称态之间转变,这一理论也适用于铁电体。宏观上,铁电相变打破了体系的空间结构反演对称性,相变过程能够用电极化这一序参量进行描写。而在原子水平上,铁电相变的微观机制一般采用软模(soft mode)理论<sup>[32-33]</sup>进行描述。该理论认为,对于位移型铁电体,其铁电相变可在晶格动力学范围内加以研究,自发电极化的出现应联系于布里渊区中心某个晶格振动光学横模的软化。这里“软化”是指声子频率降低能量减小,最终导致该振动模式被“冻结”,参与振动的正负离子形成具有振幅大小的静态位移,产生沿着位移轴的非零电偶极矩,而这个与铁电相变相关的声子模式通常被称为软模<sup>[34]</sup>。图 2 展示了典型的  $\text{SrTiO}_3$  薄膜中实验测得的与铁电性相关的声子频率随温度的变化关系,随着温度降低,该声子模式频率不断降低最后被冻结,从而使相关离子出现静态位移,对外展现出铁电极化。除位移型铁电体外,软模理论也适用于有序-无序型、杨-泰勒型铁电相变。软模理论的意义在于,它在微观上揭示了铁电相变的共性,并指出铁电相变只是结构相变的一种特殊情况。相比于其他理论,软模理论的优势在于它将铁电相变和反铁电相变在一个普遍的结构相变理论下进行研究,而不再依赖于只适用于个别铁电体的特殊模型。

### 1.3 铁电体临界尺寸效应

伴随着电子学器件集成度的提高和半导体工艺的进步,铁电器件也在不断地追求微型化,即铁电体的尺寸在不断减小,例如制备超薄铁电薄膜。然而大量实验表明,随着薄膜铁电材料厚度的降低,其铁电



(a) 顺电相  $\text{BiFeO}_3$  钙钛矿结构氧化物晶格结构图; (b) & (c) 铁电相  $\text{BiFeO}_3$  晶格结构图, Fe 原子偏离对称中心位置, 导致出现面外方向铁电极化; (d) 原子力显微镜 (AFM) 测得的  $\text{BiFeO}_3$  样品表面形貌; (e) PFM 面外振幅分布, 具有明显的自发极化畴; (f) 与图 (e) 对应的 PFM 面外相位分布图; (g)  $\text{BiFeO}_3$  单点 PFM 面外相位 (上) 面外振幅 (下) 测量; 利用 PFM 通过正向和反向的直流偏压写入回字形极化畴, 对应的 PFM (h) 面外振幅和 (i) 面外相位。

图 1 传统钙钛矿氧化物结构铁电体  $\text{BiFeO}_3$  的晶格结构及其铁电性

Fig. 1 The lattice structure and ferroelectricity of  $\text{BiFeO}_3$  ferroelectrics with conventional Perovskite oxide structure

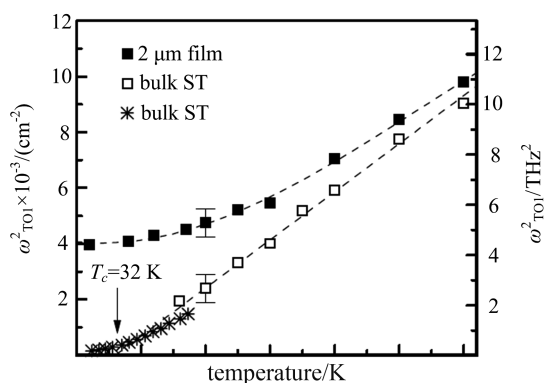


图 2 STO 样品的软模 TO1 声子频率的平方随温度的变化关系<sup>[34]</sup>

Fig. 2 The square of the soft-mode TO1 phonon frequency versus temperature for STO<sup>[34]</sup>

性将被削弱进而消失, 这一现象通常被称为铁电体

的“临界尺寸效应”<sup>[9, 35-36]</sup>。

实际上, 早在 1972 年, Batra 和 Silverman<sup>[11, 37]</sup> 从退极化场理论出发提出了铁电性在低维尺度不稳定的观点, 他们认为铁电薄膜厚度至少在 400 nm 以上才能具备稳定的铁电性。同时期的实验研究表明<sup>[11]</sup>, 铁电体存在固有尺寸效应, 并需要数百纳米的厚度才能维持电偶极子的有序排列。百纳米的临界厚度大大降低了人们对铁电体的研究热度。这种状况一直持续到 1998 年, Bune 等<sup>[38]</sup> 发现高分子聚合物铁电薄膜 PVDF (TrFE) 的铁电性可以维持在 1 nm (两个原胞, 2UC) 厚的样品中。此项工作引起了学界的广泛关注, 随后大家纷纷把注意力转向钙钛矿结构铁电体, 以期望突破临界尺寸的限制。在一年之后, Tybell 等<sup>[39]</sup> 利用磁控溅射技术制备出高质

量的  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜, 结合静电力显微镜 (EFM) 和 PFM 技术, 在厚度只有 4 nm (10 个单胞) 的样品中探测到稳定存在的铁电相. 随后的理论计算也表明  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构氧化物铁电材料也可能不存在所谓的临界厚度<sup>[40-41]</sup>.

尽管铁电体的临界尺寸效应还存在争议<sup>[9, 35, 42]</sup>, 但广为接受的主流观点认为, 界面效应是造成低维铁电体临界现象的主要成因. 界面效应中, 最受关注的是铁电体界面处由于极化电荷的非完美静电屏蔽而形成的退极化场, 退极化场随着铁电体尺寸的减小而增加, 进而导致电极化在超薄膜和纳米颗粒等低维结构中不稳定甚至消失<sup>[37]</sup>. 此外, 随着薄膜厚度的减小, 界面、表面在体系中的占比也越来越大, 晶体表面缺陷、杂质、界面化学环境以及应力<sup>[43]</sup> 等内外因素都可能导致铁电相变温度、铁电极化稳定性的改变. 例如, 接触电极和绝缘衬底<sup>[44]</sup> 中的原子替换 (离子弛豫) 和原子结合强度<sup>[10, 45]</sup> 对于稳定超薄样品的铁电性是至关重要的; 通过在铁电薄膜表面吸附离子也可以调控其铁电极化<sup>[46]</sup>; 对于钙钛矿结构铁电薄膜, 往往通过共价键与衬底相结合, 但衬底对薄膜晶格常数有一定容忍度, 如果晶格常数不匹配将导致薄膜铁电性质变差<sup>[10, 47]</sup>. 尽管目前铁电材料的尺寸效应已经被广泛研究, 但是其内在尺寸效应、表面环境、衬底应力作用、界面化学以及电子边界条件的竞争关系使得铁电体系尤为复杂, 以至于尺寸效应背后的物理机制仍未研究清楚. 因此, 制备性能稳定的超薄铁电体, 探索二维铁电性始终是这一领域的研究热点.

## 2 层状材料铁电性

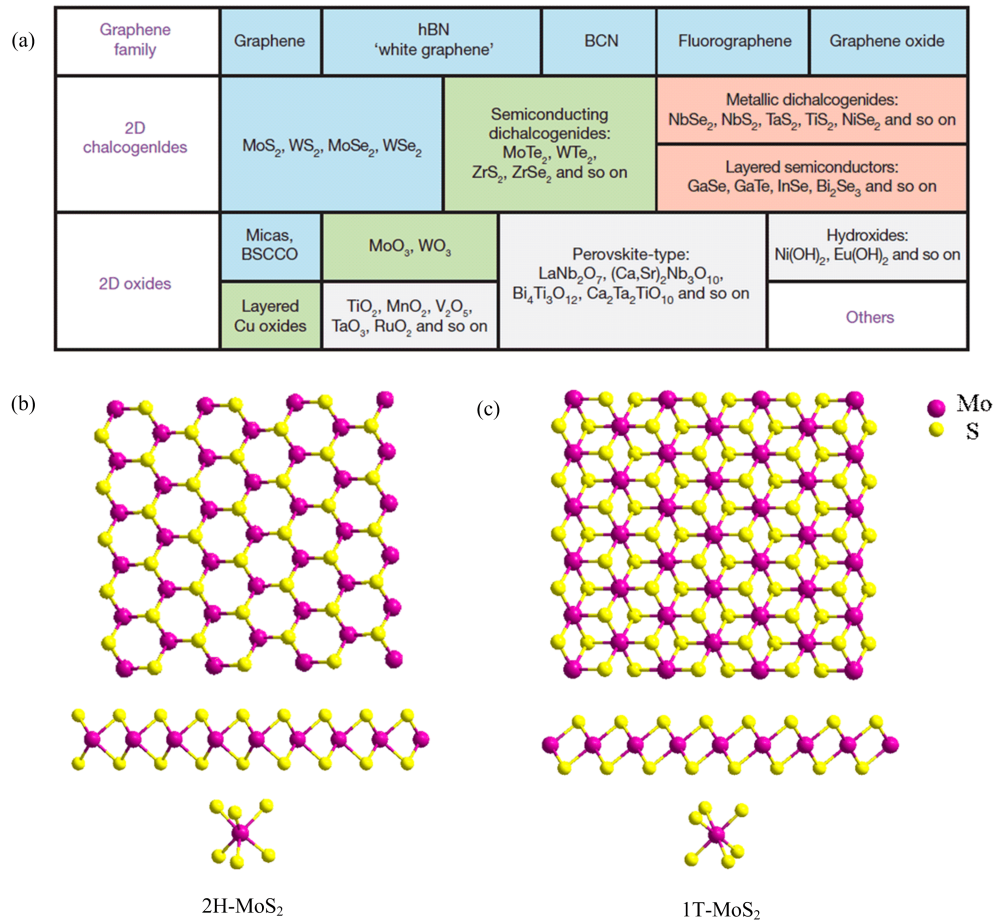
众所周知, 二维材料具有天然稳定的层状结构, 层内原子通过共价键连接, 原子层与原子层之间由弱范德华力相吸引, 可通过多种物理、化学方法制备稳定的单原子层样品, 并且界面化学环境稳定无悬挂键, 与其他衬底或者不同二维层状材料形成异质结时无需考虑不同材料之间的晶格匹配问题. 二维范德华材料的这些特性, 将能够克服在传统块体铁电材料中发展低维铁电体遇到的高质量超薄膜制备、衬底晶格匹配、界面工程等困难, 为在原子尺度上探索二维铁电性提供新的可能.

迄今为止, 除石墨烯外, 已有上百种二维范德华材料在实验上被发现, 如图 3(a) 中所示, 其物性涵盖了超导、金属、光电、绝缘、磁性等<sup>[48-49]</sup>. 然而, 在

广泛研究的二维层状材料体系中却很少发现在技术应用上有重要价值的面外方向铁电性, 究其原因是一大部分体系没有破坏原子在垂直二维面方向上的中心反演对称性, 因此无法产生面外自发电极化. 以二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 为例<sup>[48]</sup>, 块材  $\text{MoS}_2$  具有多种结构相, 其中以 2H 相和 1T 相 (图 3(b), 图 3(c)) 最具代表性. 2H 相  $\text{MoS}_2$  属于  $D_{3h}$  点群对称性, 体相具有中心反演对称性, 然而在其单层样品中空间反演对称性被打破, 但由于单层 2H- $\text{MoS}_2$  中, 处于外层的硫原子以中间钼原子层互为镜像对称, 钼原子通过对称的 Mo-S 键与上下两层硫原子连接, 因此在面外方向上不能够产生稳定的电极化. 1T 相  $\text{MoS}_2$  中, 上下两层 S 原子关于 Mo 原子中心对称, 因此也不具有面外自发极化的可能性. 不仅是以  $\text{MoS}_2$  为代表的过渡金属硫族化合物 (TMDs), 绝大部分广为研究的二维材料如石墨烯、六方氮化硼 (hBN) 等, 都因为原子结构具有中心反演对称性而被排除了拥有面外电极化的可能. 一般来说, 在二维材料中存在垂直于二维面方向电极化的铁电性是很不寻常的.

### 2.1 二维铁电性研究进展

近期, 考虑了铁电体所要求的晶格对称性, 一些实验和理论计算的工作证实了二维层状范德瓦尔斯材料中存在铁电性. 2015 年 A. Belianinov 等<sup>[28]</sup> 报道层状材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  存在室温铁电性. 他们通过高真空下的 PFM 观测到了在厚度大于 100nm 的样品中存在的自发铁电畴, 具有明显的电滞回线并且铁电极化方向能够在外加电场作用下翻转, 但是当样品厚度低于 50nm 时, 由于潜在的退极化场作用, 其铁电性消失. 这项工作证实了二维层状材料存在室温铁电性的可能, 激发对薄层甚至单层极限厚度铁电体的探索. 随后在 2016 年, 在同一体系中, Liu 等<sup>[25]</sup> 重新研究了其铁电性质, 报道了 4nm 厚  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  在室温下具有面外自发电极化 (图 4). 在这项工作中, 他们利用压电力显微镜探测样品压电响应, 在室温下从振幅图 (图 4(b))、PFM 相位 (图 4(c)) 和明显的蝴蝶状电滞回线 (图 4(f)) 可以确定存在稳定的铁电自发极化. 此外, 为验证铁电体的极化可控擦写, 他们演示了回字形铁电极化畴的构建, 如图 4(e) 所示, 同时在极化写入数周后测量, 此电极化畴仍可保持, 展现了良好的铁电非易失特性. 通过二次谐波 (SHG) 测量, 他们证明了铁电极化翻转伴随着结构相变, 确定二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  中的铁电-顺电相变转变温度在室温以上 ( $\sim 320\text{K}$ ). 在同一时



(a) 已知二维材料列表, 蓝色背景表示目前已在大气环境获得稳定的单层, 绿色背景表示单层可能在大气下稳定存在, 粉色背景表示大气下不稳定但在惰性气体环境下可能稳定存在, 灰色背景表示已经可以从 3D 母体成功剥离出单层样品; (b) 单层 2H-MoS<sub>2</sub> 晶格结构; (c) 单层 1T-MoS<sub>2</sub> 晶格结构。

图 3 已知的 2D 材料家族<sup>[50]</sup> 和单层 MoS<sub>2</sub> 晶格结构

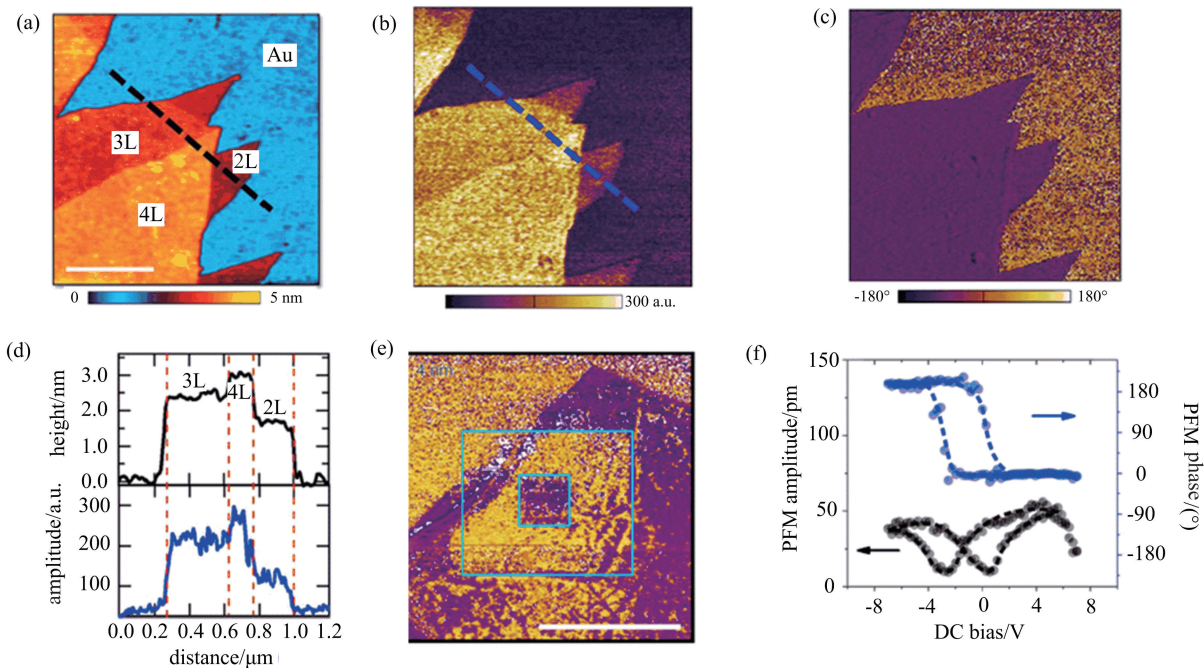
Fig. 3 Current 2D library<sup>[50]</sup> and lattice structure of monolayer MoS<sub>2</sub>

期, Chang 等<sup>[24]</sup> 报道了单原子层厚度极限下的面内铁电性. 他们通过分子束外延法 (MBE) 制备了原子级别厚度的碲化锡 (SnTe) 样品, 利用石墨化的 6H-SiC 做衬底, 使得样品与衬底间通过范德华相互作用结合, 减少了表面悬挂键进而减弱了 SnTe 薄膜所受的应力, 并通过 STM 图像证实了该薄膜表面远低于 SnTe 块材的 Sn 空位密度 ( $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), 在仅一个单胞 (UC) 0.63nm 厚度的 SnTe 薄膜中发现了铁电条纹畴结构 (图 5(a)), 并通过傅里叶变换观察到不同畴之间存在晶格畸变 (图 5(b), (c)), 利用 STM 针尖施加外场在 1-UC SnTe 实现了铁电畴的翻转, 如图 5(d), 证实了低至 1-UC 的 SnTe 薄膜中具有面内铁电性. 相较于前期 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 的室温铁电性, 单原子层 SnTe 的相变温度  $T_c$  低于室温, 可达到 270K, 比其块体高 100K 以上. 少层及单层二维 SnTe 中相变温度的急剧升高

归因于二维样品  $c$  轴存在量子限域效应<sup>[51]</sup>, 即自由载流子浓度的下降, 减弱了对电偶极子的屏蔽作用. 这些工作, 为在纳米尺度上开展室温下稳定的面外铁电性研究奠定了前期基础, 对发展二维铁电器件应用具有十分重要的指导意义.

## 2.2 二维 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 中的室温铁电性

单层 SnTe 具备的二维面内铁电性需在 270K 的温度环境下才能够得以应用, 而少层 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 虽然展示了室温二维面外铁电性, 但是由于其较为复杂的四元化合物晶格结构, 并不利于材料的高质量制备和应用推广. 针对这些不足, 也为了发展更有实用价值的室温二维面外铁电性, 2017 年 Ding 等<sup>[20]</sup> 利用第一性原理计算预言了晶体结构更为简单的二元单层  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 中具有面内和面外相耦合的室温自发铁电极化, 并预言这一特性可推广至其他 III<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> 族二维范德华层状材料中. 块状 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>



(a) 2~4 层厚度的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的 AFM 形貌图; (b) PFM 面外自发极化振幅; (c) PFM 面外自发极化相位图; (d) 沿图 (a) 和图 (b) 中虚线处的样品高度 (黑线) 和 PFM 强度 (蓝线); (e) 利用 PFM 通过正向和反向的直流偏压在 4nm 厚的样品写入回字形正反极化畴, 对应的 PFM 相位图, Scale bar  $1\mu\text{m}$ ; (f) 4nm 厚  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  样品中 PFM 面外振幅 (黑色) 和面外相位 (蓝色) 的铁电回滞。

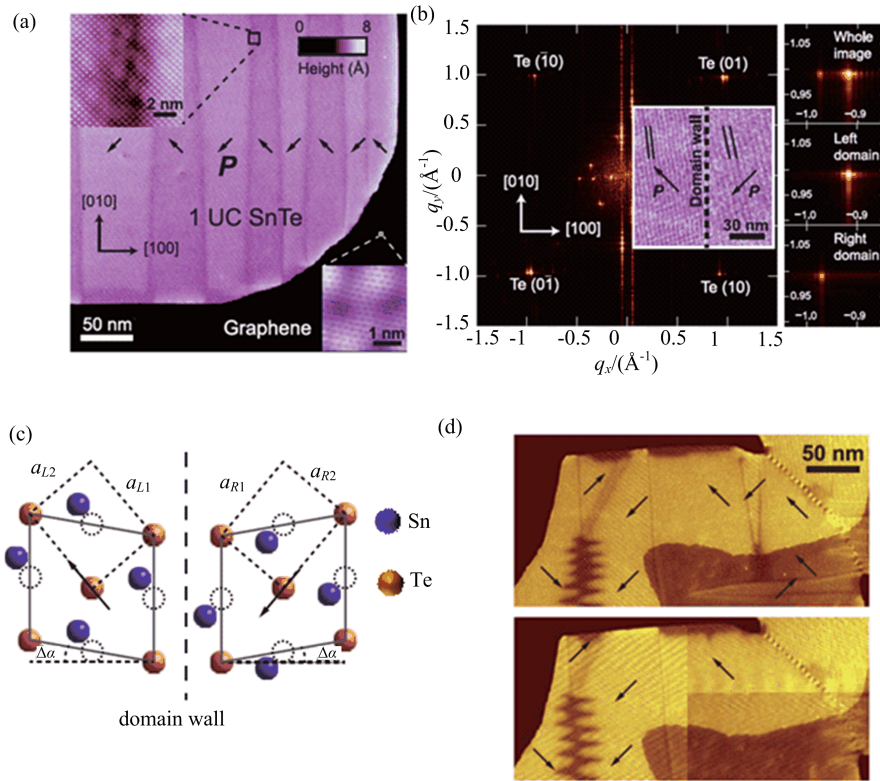
图 4 Au 衬底上 2~4 层厚度的  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的铁电性<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Ferroelectricity of 2-4 layers  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  on Au substrate<sup>[25]</sup>

为多相共存的材料, 存在  $\alpha$  和  $\beta$  两种层状相<sup>[52-53]</sup>, 两者的区别在于单层内部原子排布和原子键长的不同. 在每个单层  $\text{In}_2\text{Se}_3$  中, 每 5 个原子层通过共价键组成稳定的二维单元, 不同单元之间通过弱的范德华相互作用相结合. 以往的研究对  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  和  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  的结构还存在很大争议<sup>[53]</sup>, 不能确定晶体在室温下以哪一种结构存在更稳定. Ding 等<sup>[20]</sup> 首先通过密度泛函理论 (DFT) 在几种可能的晶格结构中得到了能量最低的两种结构, 即如图 6(a) 所示的 FE-ZB' 结构相和 FE-WZ' 结构相, 并且发现这两种结构在能量上是简并的. 通过分析单层  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  的两个基态结构发现, 其中间层 Se 原子处于上下两层 In 原子构成的四面体的中心, 因此中间层的 Se 原子与上下两层 In 原子间的层间距有很大差别, 具有不同的 In-Se 化学键长, 打破了面外方向的中心反演对称性, 在面外方向上产生了电极化. 同时, 他们也发现这两个简并基态结构在面内也存在因“结构中心反演对称性破坏”导致的电极化, 更为有趣的是面外极化翻转过程与面内极化翻转过程存在耦合, 这为外电场调控电极化翻转提供了新的调控手段. 由于 FE-ZB' 和 FE-WZ' 这两种简并基态结构都拥有多个极化方向相反的简并态存在, 其差别仅在于

中间层 Se 原子的位置, 因此暗示了实际可行的极化翻转过程. 通过与常规铁电材料  $\text{PbTiO}_3$  的翻转势垒相比较, 他们提出“三步联合极化翻转过程”, 即通过亚稳态  $\text{fcc}'$  结构作为中间过渡态来实现电极化的翻转. 此外, 二维铁电材料的发现也能够为调控二维范德华异质结体系的物性提供新的手段. 这项研究中也通过构建二维铁电  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  与其他二维材料组成的双层异质结, 展示了铁电  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  的调控能力. 如在  $\text{In}_2\text{Se}_3$  与  $\text{WSe}_2$  异质结中, 通过外电场对  $\text{In}_2\text{Se}_3$  电极化方向的翻转, 可以实现单层  $\text{WSe}_2$  从半导体性到近似金属性的转变; 在  $\text{In}_2\text{Se}_3$  与石墨烯构成的异质结中, 通过  $\text{In}_2\text{Se}_3$  电极化方向的翻转, 可以有效改变石墨烯/ $\text{In}_2\text{Se}_3$  界面间形成的肖特基势垒高度. 这些成果预示着这类新型异质结材料具有更多的潜在应用, 进而有待于进一步探索与研究.

受以上理论工作的激发, 我们在实验上验证了  $\alpha$  相  $\text{In}_2\text{Se}_3$  中的室温铁电性<sup>[54]</sup>. 我们通过机械剥离法在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上制备出仅 1.1nm 厚度的  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (图 6(b), (c)), 接近已报道的单层  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  厚度 ( $\sim 1\text{nm}$ ), 证实了能够利用机械剥离法制备出稳定的单层样品, 并通过微区拉曼光谱确定了材料的结构为  $\alpha$  相<sup>[52]</sup>. 利用铁电体的压电性质, 即在外



(a) 1-UC(unit cell)厚度的 SnTe 薄膜的自发条纹畴结构, 箭头表示原子位移的方向. 上插图, SnTe 样品畴边界的 STM 样品形貌. 下插图, 石墨烯衬底的 STM 形貌; (b) 对应小图中包含畴边界区域的 Fourier 变换, 布拉格峰与 Te 子晶格相关联; (c) 不同铁电极化方向的晶格结构和原子分布, 其中箭头指向为原子位移方向; (d) 1-UC SnTe 样品同一区域未施加(上图)和施加(下图)5V 50ms 脉冲电压后的 STM 样品形貌图, 可以看出样品右侧区域在外电场作用下极化方向发生了翻转.

图 5 1-UC(unit cell)厚度的 SnTe 薄膜的自发铁电极化和外电场作用下的极化翻转<sup>[24]</sup>

Fig. 5 Spontaneous ferroelectricity and polarization switching with external electric field of 1-UC(unit cell) SnTe thin films<sup>[24]</sup>

电场作用下, 铁电体会发生相应的形变, 我们利用 PFM 进行二维  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  中铁电性的探索. 在大气环境下, 我们通过 PFM 在约 20nm 厚的样品上观察到面外自发铁电极化, 如图 6(e), 不同铁电畴之间相位相差  $180^\circ$ , 表明存在面外方向上反平行排布的电偶极子(图 6(f)). 通过施加外电场, 我们也观察到面外振幅(图 6(g)黄线)和相位(图 6(h)绿线)存在明显的蝴蝶状和非线性铁电回滞, 表明电极化方向在外电场作用下实现了翻转. 同时, 我们发现铁电  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  中, 其矫顽场( $E_c$ )约为 200kV/cm, 远低于早前报道的二维层状材料  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的矫顽场(700kV/cm)<sup>[25]</sup>, 这意味着基于  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的铁电器件将功耗更低. 为了验证  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的铁电保持性, 我们通过 PFM 可控地写入铁电极化, 即在  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  的微观区域上施加正偏压写入面外极化, 随后在中心  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$  区域施加反向偏压进行电极化的擦除, 实现回字形铁电畴结构(图 6(i))的人工构建, 并且 24 h 后该铁电畴仍然能保持.

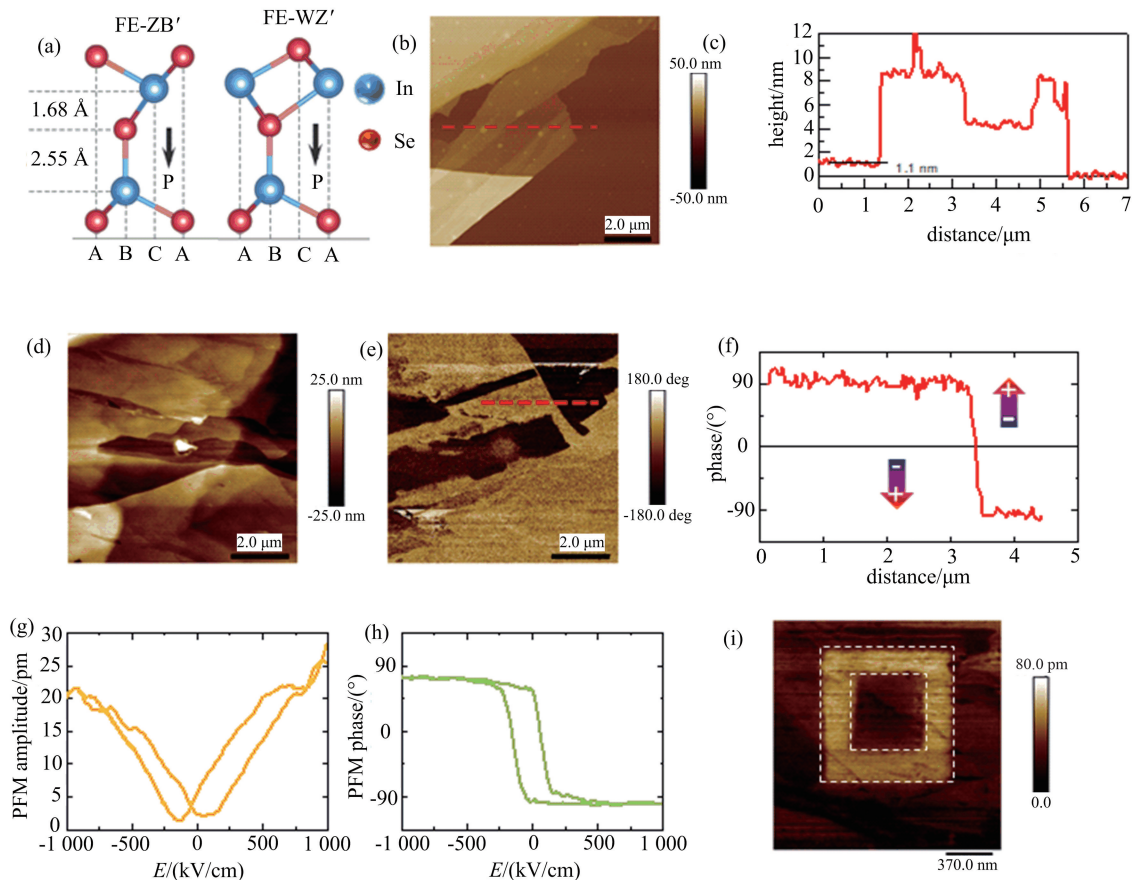
### 3 基于二维范德华材料的铁电器件应用

铁电材料因其可翻转和非易失的电极化而被广泛应用于现代电子学器件中, 如铁电电容器、非易失铁电存储器、铁电二极管、铁电三极管等<sup>[1,5-7,55]</sup>. 随着铁电二维层状材料的发现, 发展基于范德华材料的二维铁电原型电子学器件, 将得以跟上不断微型化的现代电子学发展需求, 进而在原子层厚度极限下实现铁电器件的应用. 此外, 二维层状材料原子层间通过范德华作用相耦合, 堆叠二维层状铁电材料与其他二维材料结合形成异质结<sup>[50]</sup> 不存在晶格匹配的问题, 这大大降低了铁电异质结制备的门槛, 将为发展具备新型功能二维铁电器件提供更多的可能.

#### 3.1 极性可控的二维铁电二极管

铁电体中, 极化方向相反的铁电畴, 由于内建电场方向的不同, 电畴表面或者边界处的能带相对于





(a)  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  能量最低的两种结构 FE-ZB' 和 FE-WZ' 的晶格结构示意图<sup>[20]</sup>; (b) 通过机械剥离法制备在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上的  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的 AFM 形貌图, Scale bar  $2\mu\text{m}$ ; (c) 沿(b)图中红线处的 AFM 高度形貌, 样品最薄处 1.1 nm; (d) 重掺杂 Si 衬底上薄层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $\sim 20\text{nm}$ ) 的 AFM 形貌; (e) 面外方向 PFM 相位, 具有明显的自发铁电畴; (f) 沿(e)图中红色线处的不同畴的 PFM 相位图, 两种极化方向相位差  $180^\circ$ ; 薄层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的 (g) PFM 面外振幅和 (h) PFM 面外相位铁电回路; (i) 利用 PFM 在 12 nm 厚的  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  写入正反极化畴, Scale bar 370 nm.

图 6 薄层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的铁电性<sup>[20, 54]</sup>

Fig. 6 Ferroelectricity of  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin layers<sup>[20, 54]</sup>

对应真空能级的距离将有所差异. 对于具有面外电极化的二维铁电单层, 这一效应体现在其上下表面处, 例如在前期的理论预测中, 单层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  上下两个表面的真空电势差可高达  $1.4\text{eV}$ <sup>[20]</sup>, 并且这一电势差的符号受控于电极化的方向. 因此, 当把二维铁电  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  与其他二维材料组成多层范德华异质结时, 整个异质结的物性将受铁电极化的调控, 利用外加电场翻转铁电极化可以实现铁电异质结物性的转变, 比如“半导体”到“金属性”的转变. 因此, 利用这一特性, 可发展相应的功能性铁电器件.

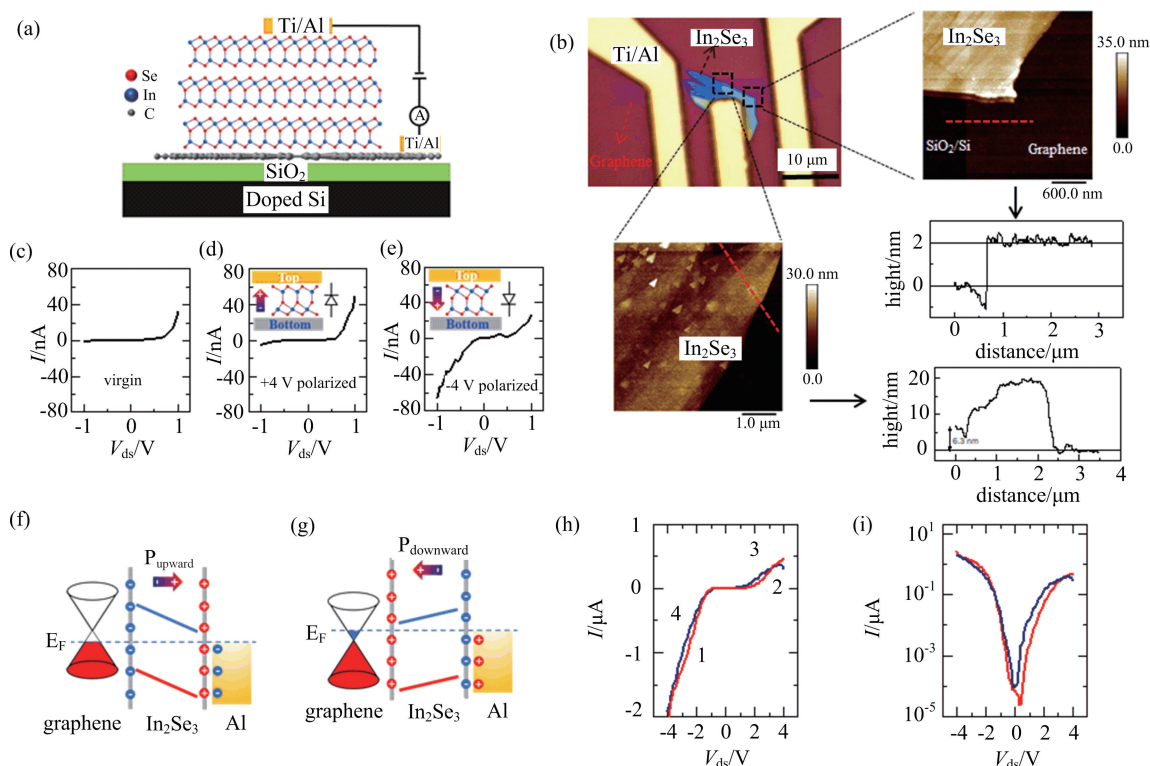
基于  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  中垂直二维面的面外铁电特性, 我们构建了多层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{graphene}$  范德华异质结, 并以此来制作极性可控的二维铁电二极管<sup>[54]</sup>. 在  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  铁电二极管中, 电极化状态的翻转将改变内建电场方向, 使得与  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  上下表面接触的两个

电极界面处势垒发生显著变化, 从而改变二极管的导通方向. 图 7(a) 和图 7(b) 展示了铁电二极管的器件结构和光学图像, 其中铁电层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的厚度薄至 5 nm, 少层石墨烯和金属铝分别作为底电极和顶电极. 考虑到  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的能带为  $\sim 1.4\text{eV}$  和电子逸出功为  $\sim 3.6\text{eV}$ , 以及金属铝电极、石墨烯的功函数分别为  $4.28\text{eV}$ ,  $4.6\text{eV}$ , 那么石墨烯/ $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  界面处的肖特基势垒要远高于金属/ $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  界面. 因此, 在垂直方向上, 所构建铁电器件的输运性质在初始状态下将呈现出二极管行为, 具有整流效应, 即电流只能由石墨烯通过  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  单向流向金属顶电极(图 7(c)).

如前所述, 基于铁电异质结的器件, 其性能将受控于体系中铁电层的极化状态. 在我们的铁电二极管中, 当中间铁电层  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的电极化方向发生翻

转时,上下两个界面处的势垒大小将发生反转,从而改变器件的整流方向.图 7(d)和图 7(e)展示了  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  铁电二极管极化后的  $I$ - $V$  曲线,除了从中可以看到明显的整流效应外,器件的整流方向也发生反转.这一极性可控的整流效应,可以通过器件的能带结构图加以分析理解.如图 7(f)所示,当施加 +4V 极化电压时,铁电极化产生一个由金属顶电极指向石墨烯底电极的内建电场,在石墨烯界面处的肖特基势垒将进一步升高,而金属电极的界面处肖特基势垒下降,器件在垂直方向上的势垒差加大,导

致形成了整流效应增强的二极管.作为对比,当施加 -4V 极化电压时(图 7(g)),器件内建电场方向翻转 180 度,石墨烯将被诱导电荷掺杂为 n 型,费米面上升使界面处的势垒减小,而金属电极界面处的肖特基势垒由于金属体系费米面的钉扎效应将基本不变,器件中垂直方向上的势垒差将整体变小并且反转,形成一个整流方向相反的二极管.此外,我们还测量这一极性可控铁电二极管的开关比,可达  $10^4$ ,可作为一个良好的开关器件(图 7(h)).



(a) 器件结构示意图; (b) 器件光学图和形貌图,器件中  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  和 graphene 的 AFM 形貌显示  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  最薄处仅为 5nm; (c) 铁电二极管本征条件下  $I$ - $V$  特性; (d) & (e) 开关方向可调节的铁电二极管  $I$ - $V$  特性,分别通过  $\pm 4$  V 电压极化,观察到明显的方向可调节的整流特性; (d) 极化向上,电子从金属电极流向石墨烯, (e) 极化向下,电子从石墨烯流向金属电极; (f) & (g) graphene/ $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  能带示意图,两侧肖特基势垒高度随铁电极化方向调控; (h) & (i) 大偏压范围内铁电二极管  $I$ - $V$ , 双侧均为开态,开关比  $\sim 10^4$ , (h) 为线性坐标, (i) 为对数坐标(数字代表测量顺序).

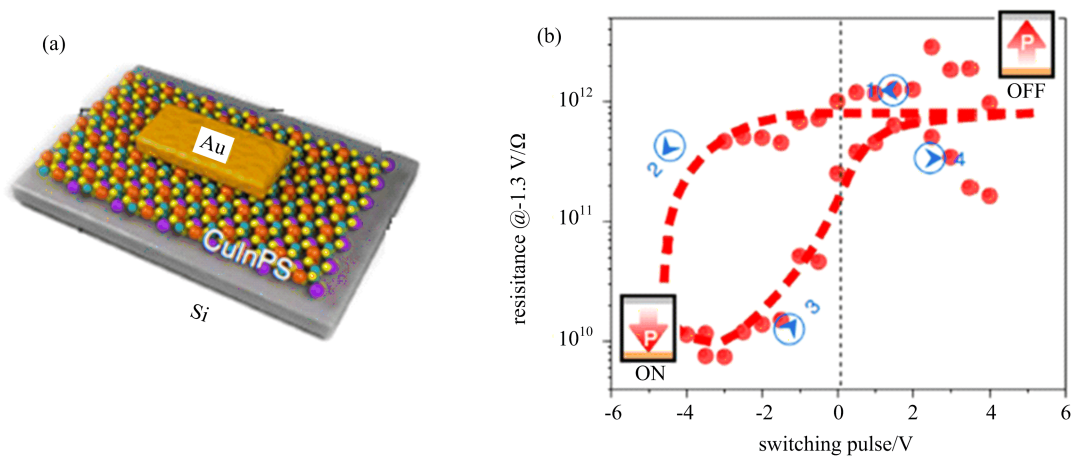
图 7 基于 graphene/ $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  的极性可控铁电二极管<sup>[54]</sup>

Fig. 7 Switchable ferroelectric diode based on graphene/ $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  heterostructure<sup>[54]</sup>

### 3.2 二维铁电隧道结

1998 年前后,由于巨磁阻<sup>[56-57]</sup>的发现掀起了一场磁性隧道结研究热潮.受磁隧道结研究中取得的巨大成功的影响,广大研究人员对类似的铁电隧道结产生了兴趣.在铁电隧道结中,铁电体的两个电极化方向调节了器件中隧穿势垒高度,使得器件产生一高一低两个阻态,可被用于电极化开关或者用于信息存储<sup>[58]</sup>.相较于铁电二极管、铁电电容等铁电

器件,铁电隧道结具有低功耗这一特性.目前已报道的二维范德华材料铁电隧道结是基于层状  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  进行构建的(图 8(a))<sup>[25]</sup>,将  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  剥离至导电硅衬底形成范德华异质结,并在铁电体顶部制备金属电极.由于不同方向的铁电极化对两侧势垒的调节作用不同,器件中将形成相应电极化方向的大小不同的隧穿势垒.在器件中,利用 AFM 导电针尖,施加 -6~6V 的高电压脉冲翻转铁电极



(a)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  vdW 铁电隧道结器件结构示意图; (b)  $-1.3\text{ V}$  偏压下二极管的电阻-极化电压回线, 铁电极化向下对应 ON state 和铁电极化向上对应 OFF state.

图 8  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  vdW 铁电隧道结的电学特性<sup>[25]</sup>

Fig. 8 Electrical characteristics of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  vdW ferroelectric tunnel junction<sup>[25]</sup>

化, 在铁电隧道结中可观察到明显的电阻开关效果和较大的铁电回滞, 如图 8(b), 其中开和关态分别对应着器件电阻低和高两种状态, 同时利用 PFM 对器件的原位测量证实了这两种阻态正是对应着器件中  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  铁电畴的两种状态.

#### 4 结论与展望

铁电体在顺电-铁电相变温度 ( $T_c$ ) 以下具有天然的自发电极化, 在外电场作用下能在不同电极化状态间转换, 两种电极化状态可分别对应于“0”和“1”逻辑比特, 是理想的信息存储材料. 本文主要回顾了铁电体的物理研究背景和近期二维层状铁电材料的理论和实验研究进展. 对于面内方向的二维铁电性, 已经发现的最薄铁电体达到了一个原子单胞的极限厚度. 针对更有实用价值的面向二维铁电性, 我们实验验证了 5nm 厚  $\text{In}_2\text{Se}_3$  薄膜具有在室温下稳定的面外铁电极化, 并制备了基于  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{graphene}$  范德华异质结的铁电二极管, 观察到了极性可控的整流效应, 为基于二维铁电体的微型铁电器件提供了新的思路. 基于二维  $\text{In}_2\text{Se}_3$  铁电薄膜, 我们将发展二维铁电场效应晶体管、铁电电容器、铁电隧道结等微型电学器件, 同时制备单层  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 验证单原子层厚度极限下的室温面外方向二维铁电性.

#### 参考文献 (References)

- [1] DE ARAUJO C A Paz, CUCHIARO J D, MCMILLAN L D, et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes[J]. Nature, 1995, 374: 627-629.
- [2] LIU S W, WEAVER J, YUAN Z, et al. Ferroelectric (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films on (001) MgO for room temperature high-frequency tunable microwave elements [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87 (14): 142905.
- [3] WANG C, JIN K J, XU Z T, et al. Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(19): 192901.
- [4] KIM P, DOSS N M, TILLOTSON J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO<sub>3</sub> and a Ferroelectric Polymer[J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2581-2592.
- [5] SHARMA P, ZHANG Q, SANDO D, et al. Nonvolatile ferroelectric domain wall memory [J]. Science Advances, 2017, 3(6): e1700512.
- [6] SCOTT J F, DE ARAUJO C A Paz. Ferroelectric memories[J]. Science, 1989, 246(4936): 1400-1405.
- [7] SETTER N, DAMJANOVIC D, ENG L, et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(5): 051606.
- [8] VON HIPPEL A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate[J]. Reviews of Modern Physics, 1950, 22(3): 221-237.
- [9] JUNQUERA J, GHOSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films [J]. Nature, 2003, 422: 506-509.
- [10] DUAN C G, SABIRIANOV R F, MEI W N, et al. Interface effect on ferroelectricity at the nanoscale[J].

- Nano Letters, 2006, 6(3): 483-487.
- [11] BATRA I P, Silverman B D. Thermodynamic stability of thin ferroelectric films [J]. Solid State Communications, 1972, 11(1): 291-294.
- [12] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V. Electric field effect in atomically thin Carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [13] ZHANG Y B, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438: 201-204.
- [14] XU X, YAO W, XIAO D, et al. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides[J]. Nature Physics, 2014, 10: 343-350.
- [15] ZENG H, DAI J, YAO W, et al. Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7: 490-493.
- [16] YU Y, YANG F, LU X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS<sub>2</sub> [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10: 270-276.
- [17] XI X, ZHAO L, WANG Z, et al. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe<sub>2</sub> [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10: 765-769.
- [18] CHEN Y L, ANALYTIS J G, CHU J H, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [J]. Science, 2009, 325(5937): 178-181.
- [19] HUANG B, CLARK G, NAVARRO-MORATALLA E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit[J]. Nature, 2017, 546: 270-273.
- [20] DING W, ZHU J, WANG Z, et al. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and other III<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> van der Waals materials [J]. Nature Communications, 2017, 8: 14956.
- [21] SHIRODKAR S N, WAGHMARE U V. Emergence of ferroelectricity at a metal-semiconductor transition in a 1T monolayer of MoS<sub>2</sub> [J]. Physical Review Letters, 2014, 112(15): 157601.
- [22] FEI R, KANG W, YANG L. Ferroelectricity and phase transitions in monolayer group-IV monochalcogenides [J]. Physical Review Letters, 2016, 117(9): 097601.
- [23] COOK A M, FREGOSO B M, DE JUAN F, et al. Design principles for shift current photovoltaics [J]. Nature Communications, 2017, 8: 14176.
- [24] CHANG K, LIU J W, LIN H C, et al. Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe [J]. Science, 2016, 353(6296): 274-278.
- [25] LIU F, YOU L, SEYLER K L, et al. Room-temperature ferroelectricity in CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ultrathin flakes[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12357.
- [26] ZHOU Y, WU D, ZHU Y, et al. Out-of-plane piezoelectricity and ferroelectricity in layered  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoflakes [J]. Nano Letters, 2017, 17(9): 5508-5513.
- [27] CUI C, HU W J, YAN X, et al. Intercorrelated in-plane and out-of-plane ferroelectricity in ultrathin two-dimensional layered semiconductor In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [J]. Nano Letters, 2018, 18(2): 1253-1258.
- [28] BELIANINOV A, HE Q, DZIAUGYS A, et al. CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> room temperature layered ferroelectric [J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3808-3814.
- [29] VALASEK J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt [J]. Physical Review, 1921, 17(4): 475-481.
- [30] WUL B. Dielectric constants of some titanates [J]. Nature, 1945, 156: 480.
- [31] ZHURAVLEV M Y, SABIRIANOV R F, JASWAL S S, et al. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions [J]. Physical Review Letters, 2005, 94(24): 246802.
- [32] SCOTT J F. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions[J]. Reviews of Modern Physics, 1974, 46(1): 83-128.
- [33] COCHRAN W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity[J]. Advances in Physics, 1960, 9(36): 387-423.
- [34] SIRENKO A A, BERNHARD C, GOLNIK A, et al. Soft-mode hardening in SrTiO<sub>3</sub> thin films[J]. Nature, 2000, 404: 373.
- [35] GAO P, ZHANG Z, LI M, et al. Possible absence of critical thickness and size effect in ultrathin perovskite ferroelectric films[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15549.
- [36] FONG D D, STEPHENSON G B, STREIFFER S K, et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films[J]. Science, 2004, 304(5677): 1650-1653.
- [37] MEHTA R R, Silverman B D, JACOBS J T. Depolarization fields in thin ferroelectric films [J]. Journal of Applied Physics, 1973, 44(8): 3379-3385.
- [38] BUNE A V, FRIDKIN V M, DUCHARME S, et al. Two-dimensional ferroelectric films[J]. Nature, 1998, 391(6670): 874-877.
- [39] TYBELL T, AHN C H, TRISCONI J M. Ferroelectricity in thin perovskite films[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(6): 856-858.
- [40] GHOSEZ P, RABE K M. Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO<sub>3</sub> ultrathin films [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(19):

- 2767-2769.
- [41] MEYER B, VANDERBILT D. *Ab initio* study of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> surfaces in external electric fields [J]. Physical Review B, 2001, 63 (20): 205426.
- [42] LICHTENSTEIGER C, TRISCONE J M, JUNQUERA J, et al. Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin PbTiO<sub>3</sub> films[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(4): 047603.
- [43] CHOI K J, BIEGALSKI M, LI Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO<sub>3</sub> thin films[J]. Science, 2004, 306(5698): 1005-1009.
- [44] SEPLIARSKY M, STACHIOTTI M G, MIGONI R L. Interface effects in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> ultrathin films on a paraelectric substrate[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(13): 137603.
- [45] STENGEL M, VANDERBILT D, SPALDIN N A. Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces[J]. Nature Materials, 2009, 8: 392-397.
- [46] FONG D D, KOLPAK A M, EASTMAN J A, et al. Stabilization of monodomain polarization in ultrathin PbTiO<sub>3</sub> films[J]. Physical Review Letters, 2006, 96 (12): 127601.
- [47] GERRA G, TAGANTSEV A K, SETTER N, et al. Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in BaTiO<sub>3</sub> [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(10): 107603.
- [48] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides [ J ]. Nature Nanotechnology, 2012, 7: 699-712.
- [49] XU M, LIANG T, SHI M, et al. Graphene-like two-dimensional materials [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [50] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures[J]. Nature, 2013, 499: 419-425.
- [51] KOOI B J, NOHEDA B. Ferroelectric chalcogenides: Materials at the edge[J]. Science, 2016, 353(6296): 221-222.
- [52] LEWANDOWSKA R, BACEWICZ R, FILIPOWICZ J, et al. Raman scattering in  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystals [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36 ( 15 ): 2577-2583.
- [53] TAO X, GU Y. Crystalline-crystalline phase transformation in two-dimensional In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin layers [J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3501-3505.
- [54] WAN S, LI Y, LI W, et al. A switchable diode based on room-temperature two-dimensional ferroelectric  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin layers [J]. Nanoscale, 2018, 10 (31): 14885-14892.
- [55] LEE H S, MIN S W, PARK M K, et al. MoS<sub>2</sub> nanosheets for top-gate nonvolatile memory transistor channel[J]. Small, 2012, 8 (20): 3111-3115.
- [56] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices[J]. Physical Review Letters, 1988, 61, (21): 2472-2475.
- [57] YUASA S, NAGAHAMA T, FUKUSHIMA A, et al. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions [J]. Nature Materials, 2004, 3: 868-871.
- [58] CHANTHBOUALA A, CRASSOUS A, GARCIA V, et al. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 7: 101-104.