通过面内离子迁移在二维层状 $CuInP_2S_6$ 中形成的高度可调侧向同质结

Huanfeng Zhu[1,2]*、Jialin Li[1]、、Qiang Chen[1]、、Wei Tang[1]、、Xinyi Fan[1]、、Fan Li[1]和Linjun Li[1,2]*

1. 浙江大学光学科学与工程学院，现代光学仪器国家重点实验室，中国杭州 310027。

2. 浙江大学嘉兴研究院智能光学与光子学研究中心，中国嘉兴 314000

*通讯作者。电子邮箱：hfzhu@zju.edu.cn（H.Z.）；lilinjun@zju.edu.cn（L.L.）

作为下一代信息技术器件的基本构建单元，基于范德华（vdW）材料的高质量 p-n 结引起了广泛关注。与传统的二维（2D）异质结二极管相比，新兴的同质结更具吸引力，这归因于其固有优势，例如连续的能带排列和较少的载流子俘获。在此，我们利用面内电场作用下 Cu^+ 离子的长程迁移，在二维层状磷硫化铜铟（CIPS）中构建了一种新型横向 p-n 同质结。对称的 Au/CIPS/Au 器件表现出电场驱动的电阻开关（RS）行为，并伴随整流特性，且无需任何栅极控制。此外，这种整流行为可以通过极化电压进行连续调控。我们推断，这种可逆的整流电阻开关行为由有效的横向内建电势以及极化过程中界面势垒的变化所决定。此外，光伏效应证实了 CIPS p-n 同质结的形成，其光谱响应范围可延伸至可见光区域，这得益于更高效的光生载流子分离效率。本研究为通过电场驱动的离子迁移制备同质结提供了一种简便途径，并为将这一方法应用于其他 vdW 材料铺平了道路。

1. 引言

各种范德华（vdW）材料的蓬勃发展以及器件微型化的需求，推动了人们对基于 vdW 材料的 p-n 结制备的兴趣迅速增长。这类结构在现代功能多样化的电子和光电子器件中具有巨大的应用潜力。[1, 2] 在这一研究方向上，研究人员已投入大量精力开发 p–n 异质结。[3, 4] 然而，晶格失配引起的杂质[5, 6] 和不连续的能带排列[7, 8] 不可避免地会在界面处产生，从而降低器件的质量和性能。与异质结相比，同质结通过调控同一种材料不同区域的电荷类型和密度来实现，能够有效解决这些问题。[9-14] 迄今为止，在二维 vdW 材料中构建横向 p-n 同质结的传统方法包括激光辐照、[15, 16] 等离子体掺杂[14] 和层工程。[17, 18] 然而，这些方法通常涉及复杂的器件制备过程，并且容易受到化学污染的影响。因此，亟需一种可控且无污染的制备方法。

新兴的二维范德华材料 CIPS 因其多功能特性而受到广泛关注，包括铁电性、[19, 20] 离子电导性、[21, 22] 热释电性、[23] 电热效应[24] 以及巨大的负压电性。[21] Cu^+ 离子的位置及其在子晶格中的迁移行为，对于调控这些特性起着至关重要的作用。例如，有研究报道，铁电性归因于 Cu 离子沿面外（OOP）方向的位移[19, 25]，而 Cu^+ 离子在层内的迁移能够诱导铁电畴反转（见图1a）。[26] 特别是，先前的计算表明，Cu^+ 离子沿面内（IP）方向迁移的跳跃/运动势垒（$E_a \approx 0.23$ eV）甚至低于其沿面外方向迁移的势垒（$E_a \approx 0.85$ eV）。[22, 27] 鉴于 Cu^+ 离子能够沿面内方向跳跃，可以合理推断，CIPS 在形成由离子迁移诱导的横向同质结方面具有巨大潜力（见图1c）。此外，进一步深入了解这些材料界面处的离子迁移行为和电子转移过程，有望为功能器件的微型化提供新的思路。

在本研究中，受 Cu^+ ion 长程迁移现象的启发，展示了一种基于层状 CIPS 的新型横向同质结。该 p-n 同质结表现出明显的类二极管电阻开关（RS）行为，其整流特性可实现连续调控。面内电场作用下的 Cu^+ ion 迁移会影响 CIPS 的表面电势及界面势垒高度，从而使所提出的 p-n 同质结呈现出可逆的整流型 RS 行为。拉曼光谱和 KPFM 测试结果进一步证实了这一机制。此外，内建电势能够有效分离光生载流子，并且一个

观察到显著增强的光伏效应。我们的研究结果表明，通过电场驱动的离子过程，无需化学掺杂或复杂的转移工艺，即可便捷地实现面内范德华同质结。这对于新型电子器件和自供能光电器件的应用具有重要意义。

2. 结果

在电学测量中，通过机械剥离法将 CIPS 纳米薄片从块体晶体上剥离，并将其置于透明 PDMS 上，随后转移至预先制备的金电极上，形成 Au/CIPS/Au 结构（更多细节见“方法”和补充图 S1）。器件的典型电流-电压（I-V）曲线如图1d所示。由于采用了对称结构（Au/CIPS/Au），因此 I–V 曲线具有极性对称性。在第一阶段，当负偏置电压从 0 扫描至 -8 V 时，器件在约 -6.0 V 的阈值电压（V_{th}）下，由高阻态（HRS）切换至低阻态（LRS）。然而，当负电压反向扫描时，器件恢复至高阻态（HRS）。该滞回回线表明，器件表现出双向阈值电阻开关（RS）效应，[28] 说明其可用于选择器，[29, 30] 逻辑应用[31] 和神经形态计算。[32] 在少层 SnS 中也观察到了类似结果，其 I–V 特性主要由 SnS 的面内铁电性决定。[33] 然而，在本研究中，其作用机制截然不同，具体将在下文讨论。图1d插图绘制了低电场（±5 V）下不同扫描方向的 I-V 曲线。在反向扫描过程中，I-V 曲线表现出正向二极管特性，而在正向扫描过程中，则表现出反向二极管特性，表明器件具有可逆的类二极管行为。有趣的是，如图1e所示，当电压从 0→+8 V→-8 V→0 扫描时，观察到了非对称的 I-V 曲线，呈现出离子传导占主导地位的典型行为。

为进一步研究阻变（RS）特性，对平面 Au/CIPS/Au 器件施加了不同扫描电压 V_{max}，其范围为 ±10 至 ±50 V，结果如图 2a 所示。起初，I-V 曲线几乎对称；当扫描电压小于 ±20 V 时，还观察到了与阻变（RS）相伴的可切换双向二极管行为。当 V_{max}=20 V 时，开关比 I_{LRS}/I_{HRS} 在约 4 V 处达到 150 以上（见图 2b 和 c）。有趣的是，随着 V_{max} 进一步增大（超过 ±30V），观察到明显不对称的 I-V 特性，表明器件从阈值阻变转变为自整流。以 50.0 V 的扫描范围为例，器件在正阈值电压（V_{th}）下从高阻态切换至低阻态；当电压从 50.0 V 反向扫描至 0 V 时，则产生了很大的正向阻变滞回。有趣的是，可以注意到阈值电压会随着 V_{max} 的增大而升高。然而，当施加电压.....

当从 0 → -50 V → 0 反向扫描时，电阻始终保持在高阻态（HRS），因此在 +7 V/-7 V 下的整流比超过 100，如图2d所示。

接下来，我们将重点阐明平面 Au/CIPS/Au 器件中的二极管式电阻开关机制。如图2e所示，当正电压从 0 → 20 V → 0 扫描时，Cu^+ 离子会向左迁移并在阴极表面附近聚集，导致阴极附近 Cu^+ 离子富集，而阳极附近出现 Cu 缺乏。据报道，阴极附近聚集的 Cu^+ 离子充当施主，而阳极附近的 Cu^+ 缺乏则充当受主。[22, 34] 因此，CIPS 中形成了一个 p–n 同质结，器件由初始高阻态（HRS）转变为低阻态（LRS）（i → ii）。施加相反方向的电场可驱动 Cu^+ 离子迁移回原始的均匀分布状态，使 CIPS 恢复至高阻态（ii→ iii）。进一步增大反向电场会形成一个反向的 p–n 同质结，器件转变为低阻态（iii → iv），表现出双向阈值电阻开关行为。然而，当施加更大的 V_{max} （超过 30 V）时，更多可移动的 Cu^+ 离子将被驱动至阴极，并可能被还原为 Cu 原子。因此，器件形成非对称界面势垒，从而表现出整流行为。

基于上述实验事实和讨论，我们将电场驱动的离子迁移归因于平面 Au/CIPS/Au 器件的自整流电阻开关（RS）行为。为验证这一设想，我们在室温下进行了拉曼光谱测试。先前的研究表明，当存在 Cu 缺陷时，CIPS 会在同一晶体内自发分离为 $CuInP_2S_6$ 和 $In_{4/3}P_2S_6$ 两种不同的化学畴。[22, 35] 可以合理推断，这种相分离可能是由于器件施加高电压时 Cu^+ 离子发生跳跃而实现的。如图 3a 和 b 所示，在初始状态下，在 50~470 cm^{-1}之间观察到多个峰。位于 50~150 cm^{-1} 范围内的峰对应于阴离子的振动模式。263 和 374 cm^{-1} 附近的高强度峰可归因于 δ(S-P-S) 和 ν(P-P) 模式，而 162 和 449 cm^{-1} 处的弱峰分别对应于 δ(S-P-P) 和 ν(P-S) 模式。[36, 37] 特别是，约 320 cm^{-1} 处的峰可归属于 Cu^+ 离子在 S_6 八面体空隙内的运动。在连续进行六次正/负极化电压循环后，立即进行了拉曼光谱测试，以深入了解 Cu^+ 离子的迁移情况。可以注意到，施加负极化电压后，320 cm^{-1} 处峰的强度有所降低，这归因于 Cu^+ 离子的重新分布。随后，264 和 374 cm^{-1} 处峰的强度降低，表明出现了晶格畸变。有趣的是，归因于 IPS 中阴离子形变的 300 cm^{-1}处的峰[37] 出现，并随着负极化电压的增加而增强。相反，在施加正极化电压后，264 和

376 cm^{-1} 峰的强度增加，而 300 cm^{-1} 峰的强度减弱，这表明 Cu^+ 离子能够从阴极迁移回初始位置。在施加偏置电压的情况下进行拉曼光谱测量时，这些现象更加明显，因为偏置电压会显著增强 Cu^+ 离子的迁移，并导致拉曼信号发生明显变化。此外，我们在一个新器件中进行了空间分辨拉曼光谱测量，以追踪 Cu 离子沿面内方向的迁移（见图S2）。如图S2a所示，施加极化电压后，可以清楚地观察到一些分散的纳米颗粒附着在金电极上。此外，我们还观察到靠近其中一个电极的位置出现了拉曼信号增强，这与面内电场作用下的 Cu 离子迁移密切相关。

开尔文探针力显微镜（KPFM）能够以数纳米的高分辨率测量接触电势差（CPD）、材料的功函数以及局部电荷积累。接下来，我们采用KPFM进一步研究电场驱动的CIPS中Cu^+ 迁移效应。器件的光学图像和AFM图像如补充图S3所示。AFM探针与CIPS局部表面之间的CPD定义为

$$\mathrm{CPD}_{CIPS} = \frac{W_{tip} - W_{CIPS}}{-e}$$

其中，W_{tip} 和W_{CIPS} 分别为AFM导电探针和CIPS的功函数，e为电子电荷。因此，CIPS两个区域（即阴极附近和阳极附近）之间的功函数（表面电势）差为

$$\Delta\text{接触电势差} = \text{接触电势差}_{\text{cathode-CIPS}} - \text{接触电势差}_{\text{anode-CIPS}}$$

图3c展示了器件处于初始状态时的接触电势差图像。从图中可以看出，阴极区域与阳极区域之间没有明显的表面电势差。相比之下，经过极化过程后，如图3e所示，接触电势差图像显示阴极区域与阳极区域之间存在明显的表面电势差。阴极区域的表面电势比阳极区域高150 meV（见图3f），这表明Cu^+ 离子迁移至阴极，导致阴极附近产生n型掺杂效应。表面电势差小于开路电压（V_{OC}~ 300 meV），这一点将在后文阐述；这可能是由于CIPS薄片表面态和/或吸附的颗粒所致。因此，这些结果确实明确证明，Cu^+ 可以沿面内电场迁移，并由此在CIPS中形成有效的横向内建电势。重复实验也证实了类似结果（图S4-S6）。

为研究横向Au/CIPS/Au同质结中的电荷输运机制和界面势垒，我们进行了连续正向/反向电压扫描（0 V→±7 V）的I-V测量，相应结果如图4a所示。随着正向扫描周期增加，电流逐渐增大并最终达到饱和值，使器件从高阻态切换至低阻态。采用相反方向的电压扫描也得到了类似的I-V 曲线，表现出 整流行为，且整流方向可通过改变扫描方向反转，这与上述结果一致。图4b展示了正电压扫描对应的I-V 曲线在双对数刻度下的重绘结果。总体而言，曲线呈现三个不同区域，分别对应直接隧穿（DT）、Fowler-Nordheim（FN）隧穿和热发射（TE）。关于这些模型的更多细节，请参见“方法”部分。在初始高阻态（1st 正向偏压扫描）下，由于Au/CIPS界面处的势垒高度较大，$\ln(J/V^2)$与$\ln(1/V)$呈线性关系，表明在整个电压范围内均为直接隧穿机制（图4d和补充图S7(a)）。如上所述，连续正向电压会吸引Cu^+ 离子迁移至阴极，导致Au/CIPS界面处发生n型掺杂和能带弯曲，如图4e示意图所示。因此，在高偏压区域明显出现一个具有负斜率的线性区，证实隧穿电流遵循F-N隧穿模型。通过使用方程（4）拟合曲线，可以提取肖特基势垒参数（$d\varphi_B^{3/2}$）。如图4c所示，经过 5th 正向偏压扫描后，由于Cu^+ 离子持续迁移，肖特基势垒参数从2.9显著降低至1.1 $eV^{3/2}$ nm。随着势垒高度进一步降低，载流子输运如预期般由热发射主导。负电压扫描也观察到类似趋势，结果见补充图S8。因此，随着Cu^+ 离子在Au/CIPS界面处不断累积，势垒高度降低，这有望促进载流子跨界面输运。

接下来，我们展示横向 Au/CIPS/Au 同质结器件中的可切换光伏效应。实验示意图如图 5a 所示。由于 CIPS 中存在有效的横向内建电场，且 Au/CIPS 界面处的势垒高度降低，这有利于提高光生电荷的分离效率，因此，极化器件的零偏压瞬态光电流远高于初始状态（见图 5b）。值得注意的是，光谱响应范围至少扩展至 635 nm（见图 5c），超出了 CIPS 的带隙限制（E_g~2.6 eV）。此外，通过反转极化电压，光电流方向也随之反转。图 5d 展示了 Au/CIPS/Au 同质结在 14 W/cm^2 光强、375 nm 入射光照射下的 J-V 特性。未极化器件表现出

未观察到光伏效应，开路光电压（V_{oc}）和短路光电流（J_{sc}）均接近于零。相比之下，经过极化处理的器件表现出典型的光伏效应。当以 +15 V 对器件进行极化时，分别获得 -0.3 V 的 V_{oc} 和 20 mA/cm^2，的 J_{sc}。当极化电压为 -15 V 时，V_{oc} 和 J_{sc} 的方向则发生反转。因此，上述结果证实了这一机制：通过离子迁移，可在 CIPS 层中形成可逆的 p-n 同质结，同时其光伏响应可由外部电场进行调控。

近期的研究进展还表明，CIPS 中存在一种与室温下的面外铁电性相关的光伏效应。[38] 为了排除面外铁电性可能是所观察到的光伏响应的原因，我们研究了光伏响应随温度的变化情况。直到器件被加热至 410 °C 时，仍然能够观察到零偏压光电流，这一温度远高于 CIPS 的临界温度（T_C ~ 315K）（见补充图 S9）。此外，零偏压光电流与光的偏振方向无关，这与光伏效应的作用机制不一致（见补充图 S10）。然而，有研究报道 CIPS 中还存在内禀面内（IP）极化。[20] 因此，不能完全排除面内铁电性效应可能产生的影响，仍然非常期待通过进一步实验来阐明这一问题。

最后，我们转而讨论器件的性能优化。由于当前器件的沟道较长，需要较高的驱动电压才能实现整流，这会导致能效低下和响应时间较慢。此外，界面处形成的肖特基势垒也会影响离子迁移行为。因此，通过优化 CIPS 沟道长度并选择合适的电极和有源区，可以降低驱动电压并缩短响应时间。

3. 结论

总之，我们通过利用面内离子迁移，成功制备了二维层状 $CuInP_2S_6$ 中高度可调的横向同质结。结合拉曼光谱与 KPFM 的结果，我们明确证实了横向同质结的形成，并将其归因于 Cu^+ 离子迁移。所提出的同质结器件表现出典型的二极管式电阻开关行为。此外，通过调节 CIPS 中的离子动力学，外部电场可高度调控整流行为。通过 KPFM 测量量化的表面电势差估计为 ~150 meV。我们进行了依赖于扫描周期的 I-V 测量，以评估 CIPS 沟道与电极界面处的载流子传输机制。值得特别指出的是，由于 CIPS 中形成了有效的横向内建

电势并降低了界面势垒高度，器件的光伏特性得到了显著改善。我们通过离子迁移实现同质结的研究，有望为新型电子器件和自供能光电子应用开辟道路。

4. 方法

器件制备。采用标准光刻工艺定义电极图案，并通过电子束蒸发在带有 285 nm SiO_2 氧化层的 Si 衬底上制备 Cr/Au（8 nm/20 nm）电极。通过机械剥离从块体晶体中获得薄 CIPS 薄片，并在充氮手套箱中采用干法转移将其转移至预先制备的电极上。最后，使用 h-BN 薄片封装整个器件。

器件表征。根据薄片的光学反差确定其厚度，并通过原子力显微镜进一步确认。在空气中室温条件下，使用显微共焦拉曼光谱仪（WITec alpha 300R 拉曼系统）和 532 nm 激光作为激发光源进行拉曼光谱测量。激光功率保持在 6 mW 以下。使用 Veeco Multimode Nanoscope III SPM 进行 KPFM 测量。所有电学测量均使用 Keithley 2450 源表完成。电流-电压测量的扫描速率为 0.15 V/s，电压扫描步进为 100 mV。

I–V 秒模拟。在热电子发射区间，电流-电压（I-V）关系可表示为：[3] [9]

$$J(V) = A^{*}T^{2}\, exp\left(\frac{-(\varphi_B - \sqrt{q^3V/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d})}{k_B T}\right) \quad (1)$$

其中，A^{*} 为有效理查森常数，T 为温度，ε_r 为 CIPS 的介电常数，ε_0 为真空介电常数，k_B 为玻尔兹曼常数，q 为电子电荷，d 为界面势垒的宽度，φ_B 为肖特基势垒。势垒高度可通过以下公式计算：φ_B=-k_BTln(J_0/AT^2)，其中 J_0 为零场电流密度，A 为发射常数。

在低偏置电压下，根据直接隧穿理论，电流密度可表示为：

$$J \propto V\, exp\left(-\frac{4\pi d\sqrt{2m^{*}\varphi_B}}{h}\right) \quad (2)$$

其中，h 和 m* 分别为普朗克常数和电荷的有效质量。在直接隧穿区间内，ln(J/V^2) 对 1/V 的依赖关系在对数坐标下应为线性。

当施加的偏压足够大时，福勒–诺德海姆隧穿便成为电流的主要传输机制：

$$J \propto V^2 \, exp\left(-\frac{4\,d\sqrt{2m^*\varphi_B^3}}{3\hbar qV}\right) \tag{3}$$

绘制 $\ln(J/V^2)$-1/V 图将呈现负斜率的线性关系。

根据公式 4，可由负斜率 k 确定肖特基势垒参数（$\varphi_B^{3/2}d$）：

$$k = -\frac{4\sqrt{2m^*}\varphi_B^{3/2}d}{3\hbar q} \tag{4}$$

致谢

本研究得到中国国家重点研发计划（2019YFA0308602）、国家自然科学基金（面上项目 12174336 和重大项目 91950205）以及浙江省自然科学基金（LR20A040002）的资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

关键词

铜铟硫代磷酸盐，离子迁移，隧穿，光伏

参考文献

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S.，石墨烯的兴起。Nat. Mater. 2007, 6 (3), 183-191。
2. Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S.，电子

s

以及二维过渡金属二硫属化物的光电子学。Nature Nanotechnology 2012, 7 (11), 699-712. 3. 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., 外延生长具有原子级锐利界面的单层 WSe_2-MoS_2 横向 p-n 结。Science 2015, 349 (6247), 524-528.

4. Ma, Y.; Ajayan, P. M.; Yang, S.; Gong, Y., 《二维结合成与应用的最新进展》。Small 2018, 14 (38), 1801606。5. Bediako, D. K.; Rezaee, M.; Yoo, H.; Larson, D. T.; Zhao, S. Y. F.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Brower-Thomas, T. L.; Kaxiras, E.; Kim, P., 范德华异质结构电化学插层中的异质界面效应。Nature 2018, 558 (7710), 425-429。6. Zhang, C.; Li, M.-Y.; Tersoff, J.; Han, Y.; Su, Y.; Li, L.-J.; Muller, D. A.; Shih, C.-K., 应变分布及其对 WSe_2-MoS_2 横向应变异质结电子结构的影响。Nature Nanotechnology 2018, 13 (2), 152-158。7. Liu, X.; Qu, D.; Li, H.-M.; Moon, I.; Ahmed, F.; Kim, C.; Lee, M.; Choi, Y.; Cho, J. H.; Hone, J. C.; Yoo, W. J., 通过垂直二维黑磷和二硫化钼 p-n 结调控量子隧穿。ACS Nano 2017, 11 (9), 9143-9150。8. Yang, T.; Zheng, B.; Wang, Z.; Xu, T.; Pan, C.; Zou, J.; Zhang, X.; Qi, Z.; Liu, H.; Feng, Y.; Hu, W.; Miao, F.; Sun, L.; Duan, X.; Pan, A., 大规模 WSe_2/SnS_2 垂直双层 p-n 结的范德华外延生长与光电子学。《自然·通讯》2017, 8 (1), 1906。9. Kim, C. O.; Kim, S.; Shin, D. H.; Kang, S. S.; Kim, J. M.; Jang, C. W.; Joo, S. S.; Lee, J. S.; Kim, J. H.; Choi, S.-H.; Hwang, E., 全石墨烯 p-n 垂直结光探测器具有高光响应度。《自然·通讯》2014, 5 (1), 3249。10. Huo, N.; Konstantatos, G., 由平面外 MoS_2 PN 同质结实现的超灵敏全二维 MoS_2 光晶体管。《自然·通讯》2017, 8 (1), 572。11. Liu, Y.; Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y.-W.; Ang, K.-W., 用于高性能光伏的铝掺杂黑磷 p-n 同质结二极管。Advanced Functional Materials 2017, 27 (7), 1604638。12. Utama, M. I. B.; Kleemann, H.; Zhao, W.; Ong, C. S.; da Jornada, F. H.; Qiu, D. Y.; Cai, H.; Li, H.; Kou, R.; Zhao, S.; Wang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Tongay, S.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Wang, F., 单层半导体中的介电质定义的横向异质结。Nature Electronics 2019, 2 (2), 60-65。13. Wang, F.; Pei, K.; Li, Y.; Li, H.; Zhai, T., 用于电子学和光电子学的二维同质结。Advanced Materials 2021, 33 (15), 2005303。14. Shan, Y.; Yin, Z.; Zhu, J.; Li, X.; Dou, W.; Wang, Y.; Liu, C.; Deng, H.; Dai, N., 通过高效 N_2 等离子体注入制备的少层 MoS_2 基垂直范德华 p-n 同质结。Advanced Electronic Materials 2022, 2200299, 2200299。

15. Aftab, S.; Akhtar, I.; Seo, Y.; Eom, J.，由氮化硼中带隙中间缺陷态的光诱导激活形成的 WSe_2 同质结 p-n 二极管。ACS应用材料与界面 2020, 12 (37), 42007-42015. 16. Li, D.; Zhu, C.; Liu, H.; Sun, X.; Zheng, B.; Liu, Y.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhu, X.; Wang, X.; Pan, A.，用于光电互连电路的光触发二维横向同质 p-n 二极管。《科学通报》2020, 65 (4), 293-299. 17. Wang, L.; Huang, L.; Tan, W. C.; Feng, X. W.; Chen, L.; Ang, K. W.，电可调横向黑磷异质结二极管中显著的光伏效应。Advanced Electronic Materials 2018, 4 (1). 18. He, Y. M.; Sobhani, A.; Lei, S. D.; Zhang, Z. H.; Gong, Y. J.; Jin, Z. H.; Zhou, W.; Yang, Y. C.; Zhang, Y.; Wang, X. F.; Yakobson, B.; Vajtai, R.; Halas, N. J.; Li, B.; Xie, E. Q.; Ajayan, P.，二维半导体结的层工程。Advanced Materials 2016, 28 (25), 5126-5132. 19. Liu, F.; You, L.; Seyler, K. L.; Li, X.; Yu, P.; Lin, J.; Wang, X.; Zhou, J.; Wang, H.; He, H.; Pantelides, S. T.; Zhou, W.; Sharma, P.; Xu, X.; Ajayan, P. M.; Wang, J.; Liu, Z.，$CuInP_2S_6$ 超薄薄片中的室温铁电性。《自然·通讯》2016, 7 (1), 12357. 20. Deng, J.; Liu, Y.; Li, M.; Xu, S.; Lun, Y.; Lv, P.; Xia, T.; Gao, P.; Wang, X.; Hong, J.，范德华铁电体 $CuInP_2S_6$中厚度依赖的面内极化与结构相变。Small 2020, 16 (1), 1904529. 21. Balke, N.; Neumayer, S. M.; Brehm, J. A.; Susner, M. A.; Rodriguez, B. J.; Jesse, S.; Kalinin, S. V.; Pantelides, S. T.; McGuire, M. A.; Maksymovych, P.，层状铁电体 $CuInP_2S_6$ 中的局部可控铜离子输运。ACS 应用材料与界面 2018, 10 (32), 27188-27194. 22. Zhang, D.; Luo, Z.-D.; Yao, Y.; Schoenherr, P.; Sha, C.; Pan, Y.; Sharma, P.; Alexe, M.; Seidel, J.，范德华铁电体 $CuInP_2S_6$中的各向异性离子迁移与电子传导。《纳米快报》2021, 21 (2), 995-1002. 23. Niu, L.; Liu, F.; Zeng, Q.; Zhu, X.; Wang, Y.; Yu, P.; Shi, J.; Lin, J.; Zhou, J.; Fu, Q.; Zhou, W.; Yu, T.; Liu, X.; Liu, Z.，$CuInP_2S_6$ 超薄薄片的可控合成与室温热释电性。《纳米能源》2019, 58, 596-603. 24. Si, M.; Saha, A. K.; Liao, P.-Y.; Gao, S.; Neumayer, S. M.; Jian, J.; Qin, J.; Balke Wisinger, N.; Wang, H.; Maksymovych, P.; Wu, W.; Gupta, S. K.; Ye, P. D.，层状铁电体 $CuInP_2S_6$ 的室温电热效应及其在固态制冷中的应用。ACS Nano 2019, 13 (8), 8760-8765.

25. 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.，可调四势阱范德华铁电晶体。《自然·材料》2020, 19 (1), 43-48. 26. Xu, D.-D.; Ma, R.-R.; Zhao, Y.-F.; Guan, Z.; Zhong, Q.-L.; Huang, R.; Xiang, P.- H.; Zhong, N.; Duan, C.-G.，通过面内离子迁移实现范德华铁电体中非常规的面外畴反转。J. Mater. Chem. C 2020, 8 (21), 6966-6971. 27. Dziaugys, A.; Banys, J.; Macutkevic, J.; Vysochanskii，厚层状 $CuInP_2S_6$ 和 $CuInP_2Se_6$ 晶体中的各向异性效应。Phase Transitions 2013, 86 (9), 878-885. 28. Munjal, S.; Khare, N.，基于电阻开关的存储器件研究进展。J. Phys. D: Appl. Phys. 2019, 52 (43), 433002. 29. Velea, A.; Opsomer, K.; Devulder, W.; Dumortier, J.; Fan, J.; Detavernier, C.; Jurczak, M.; Govoreanu，面向选择器应用的碲基硫属化物材料。Sci. Rep. 2017, 7 (1), 8103. 30. Huang, C.-H.; Matsuzaki, K.; Nomura, K.，非化学计量比 CuO 纳米线的阈值开关及其选择器应用。应用物理快报 2020, 116 (2), 023503. 31. Shukla, N.; Thathachary, A. V.; Agrawal, A.; Paik, H.; Aziz, A.; Schlom, D. G.; Gupta, S. K.; Engel-Herbert, R.; Datta, S.，基于突变电子相变的陡坡晶体管。《自然·通讯》2015, 6 (1), 7812. 32. Zhang, X.; Wang, W.; Liu, Q.; Zhao, X.; Wei, J.; Cao, R.; Yao, Z.; Zhu, X.; Zhang, F.; Lv, H.; Long, S.; Liu, M.，基于阈值开关忆阻器的人工神经元。IEEE Electron Device Lett. 2018, 39 (2), 308-311. 33. Bao, Y.; Song, P.; Liu, Y.; Chen, Z.; Zhu, M.; Abdelwahab, I.; Su, J.; Fu, W.; Chi, X.; Yu, W.; Liu, W.; Zhao, X.; Xu, Q.-H.; Yang, M.; Loh, K. P.，栅极可调的少层 SnS 面内铁电性。《纳米快报》2019, 19 (8), 5109-5117. 34. Chen, J.; Zhu, C.; Cao, G.; Liu, H.; Bian, R.; Wang, J.; Li, C.; Chen, J.; Fu, Q.; Liu, Q.; Meng, P.; Li, W.; Liu, F.; Liu, Z.，通过范德华层状硫代磷酸铜铟中的离子迁移模拟神经可塑性。Advanced Materials 2021, 34 (25), 2104676. 35. Neumayer, S. M.; Tao, L.; O'Hara, A.; Susner, M. A.; McGuire, M. A.; Maksymovych, P.; Pantelides, S. T.; Balke, N.，离子导电范德华铁电体中负电容的概念。Adv. Energy Mater. 2020, 10 (39), 2001726.

36. Ma, R.-R.; Xu, D.-D.; Guan, Z.; Deng, X.; Yue, F.; Huang, R.; Chen, Y.; Zhong, N.; Xiang, P.-H.; Duan, C.-G., 基于二维层状 CuInP2S6 纳米片的高速紫外光电探测器。应用物理快报 2020年，117 (13)，131102。37. Rao, R.; Selhorst, R.; Conner, B. S.; Susner, M. A., 层状 $CuInP_2S_6$ 和 $CuInP_2S_6$-$In_{4/3}P_2S_6$ 异质结构中的亚铁电-顺电相变：拉曼光谱和X射线衍射研究。《物理评论·材料》2022，6 (4)，045001。38. Li, Y.; Fu, J.; Mao, X.; Chen, C.; Liu, H.; Gong, M.; Zeng, H., 二维铁电 $CuInP_2S_6$ 中增强的体光伏效应。《自然 · 通讯》 2021，12 (1)，5896。39. Simmons, J. G., 薄绝缘薄膜隔开的相似电极之间电隧穿效应的广义公式。《应用物理学杂志》1963年，34 (6)，1793-1803。

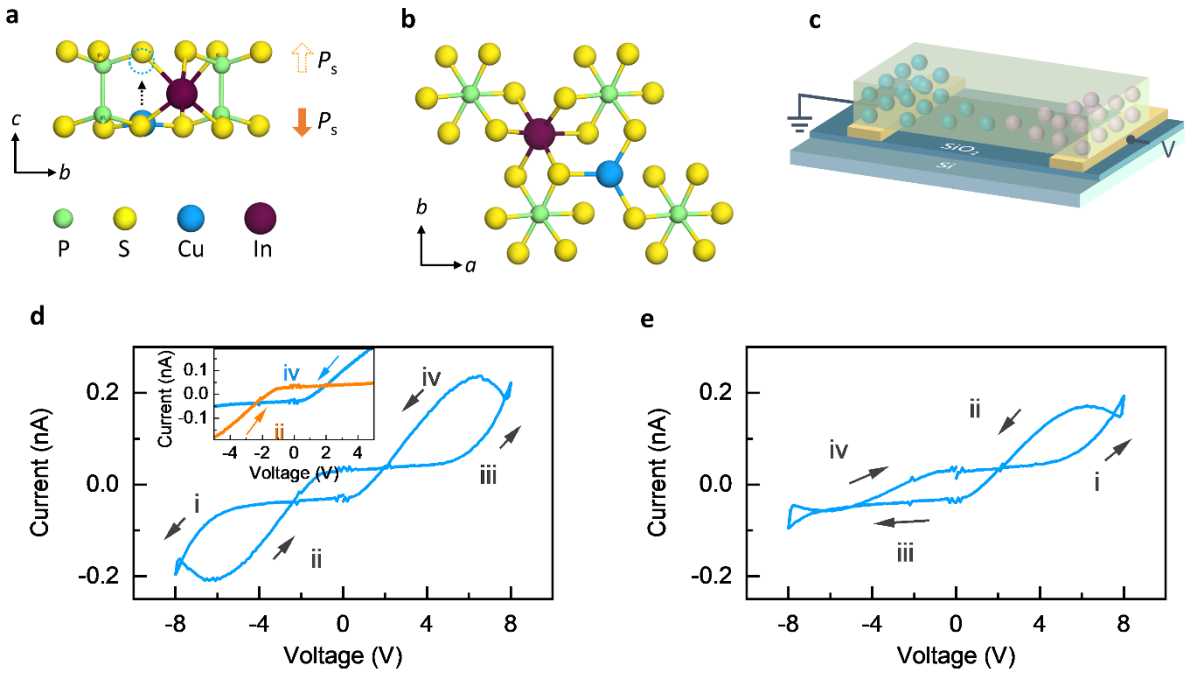


图1. 器件结构与电学性质。CIPS 晶体结构的侧视图 (a) 和俯视图 (b)。橙色箭头表示极化方向，该方向可通过铜离子沿面外方向迁移而反转。(c) 离子迁移诱导制备二维同质结的策略示意图。完整电流-电压特性按箭头所示顺序扫描：(d) 0 V→-8 V→0 V→+8 V→0 V 和 (e) 0 V→+8 V→0V→-8 V→0 V，四次扫描分别标记为 i、ii、iii 和 iv。(d) 中的插图为重新绘制的 ±5 V 范围内的电流-电压曲线段。

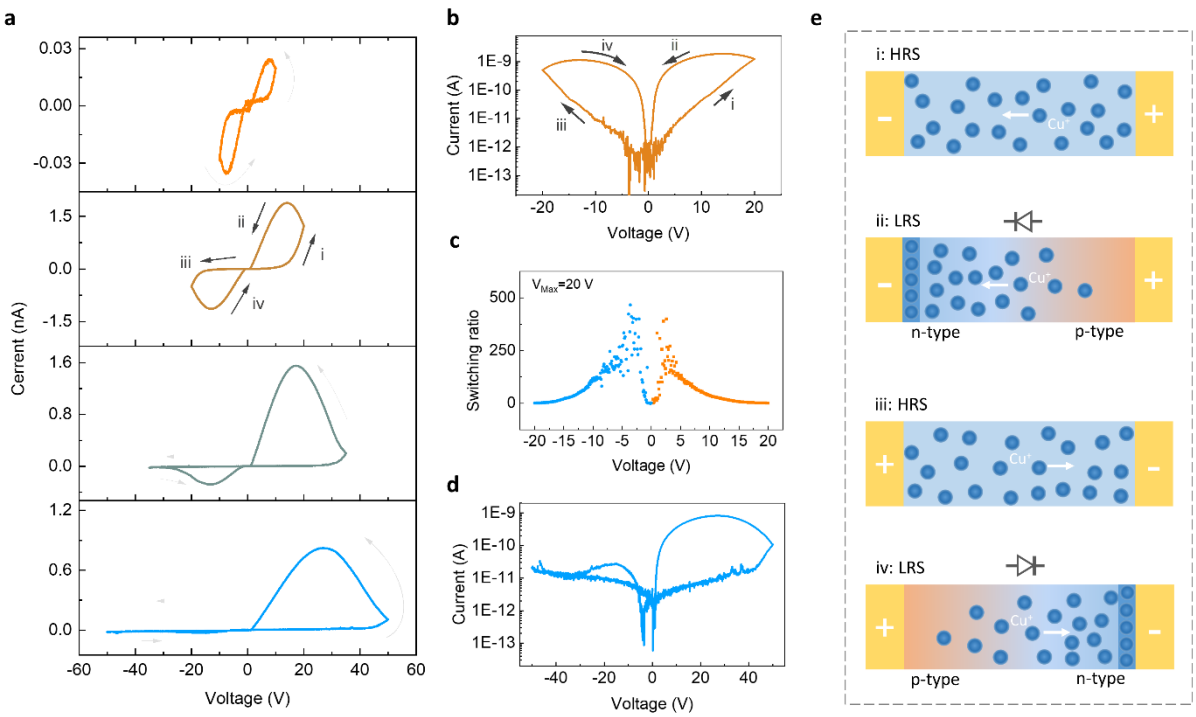


图 2. 自整流 RS 行为及其开关机制。(a) 在不同扫描范围下测得的电流-电压曲线，V_{max} is 从 10.0 V 变化至 50.0 V。(b) 最大扫描电压分别为 ±20 V 和 (d) ±50 V 时的半对数 I-V 曲线。箭头表示电压扫描方向。(c) 开关比随读取电压的变化关系，V_{max} =20 V。(e) RS 开关过程中动态离子迁移的示意图。i、ii、iii 和 iv 分别表示 (b) 中 I-V 曲线的四种状态。白色箭头表示外加电场驱动下 Cu^+ 离子的迁移方向。

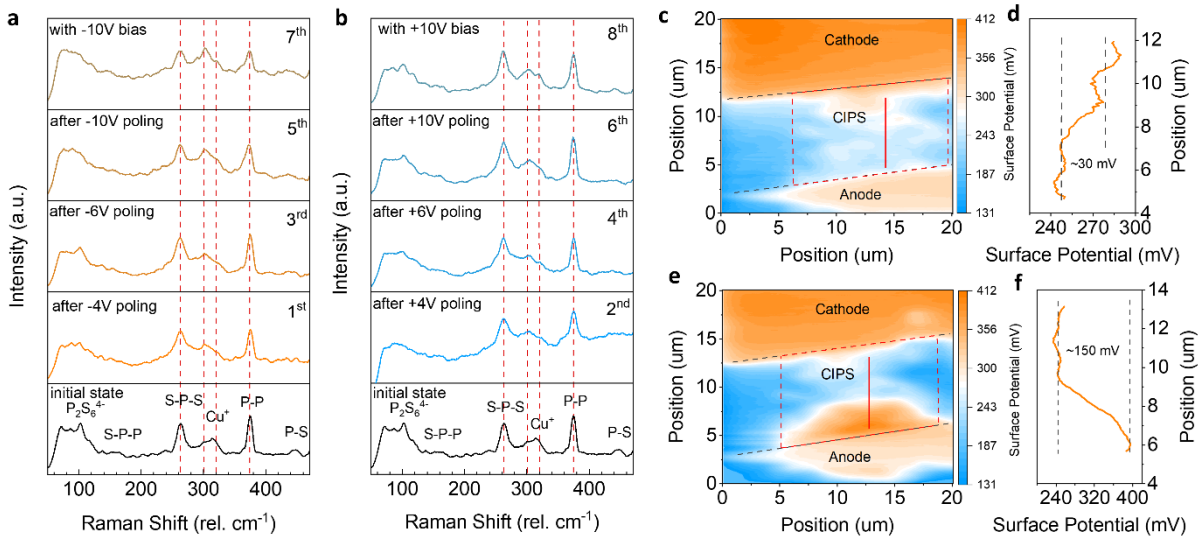


图 3. 极化电压依赖的拉曼和开尔文探针力显微镜光谱。经过六次从 0 V 扫描至固定的（a）正电压、（b）负电压（4、6 和 10 V）或施加 ±10 V 偏压的极化电压扫描后获得的拉曼光谱。测量顺序标记为“n^{th}”。（c）初始状态和（e）极化后的表面电势映射。红色虚线表示 CIPS 的大致位置。（d）、（f）分别为沿（c）和（e）中红线的截面轮廓。

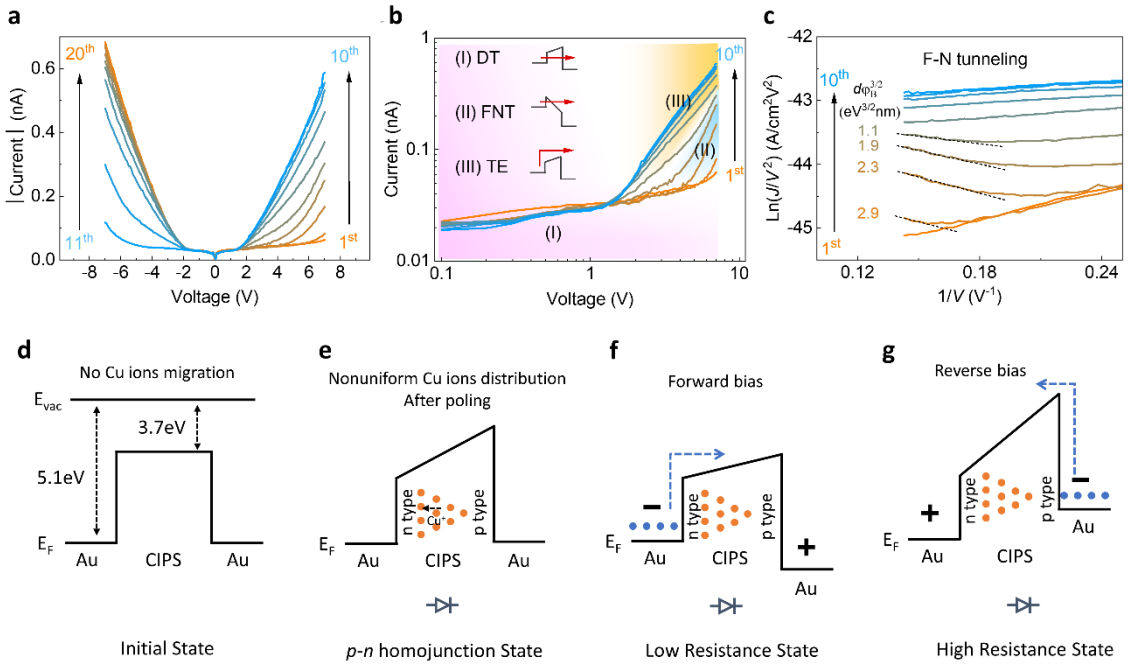


图 4. 横向 Au/CIPS/Au 同质结中的电荷输运机制。(a) 通过连续十次正向/负向电压扫描测得的 I-V 曲线。(b) 正电压扫描对应的双对数刻度 I–V 曲线。(c) 正电压扫描对应的 Ln(J/V^2)-1/V Fowler-Nordheim 隧穿图。测量顺序标记为“nth”。Au/CIPS/Au 器件在 (d) 初始状态下的能带排列示意图，以及 p-n 同质结在 (e) 零偏压、(f) 正向偏压和 (g) 反向偏压下的状态示意图。

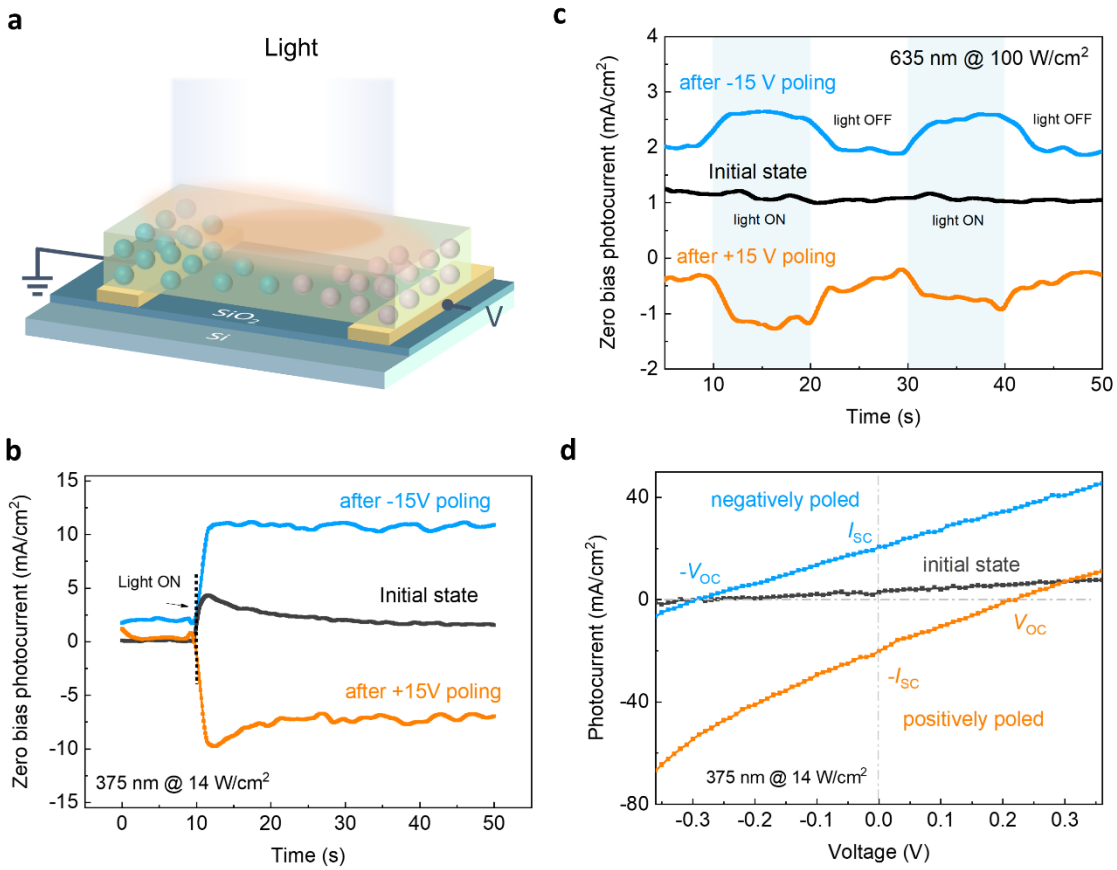


图5. 2D Au/CIPS/Au 同质结中的可切换光伏效应。(a) 测量示意图。(b) 器件处于初始状态以及经过正/负极化后，在 375 nm 入射光、14 W/cm^{2}照射下，零偏压光电流随时间的变化。(c) 在 100 W/cm^2、635 nm 激光照射下，零偏压光电流随时间的变化。(d) 正/负极化前后，在 375 nm 入射光、14 W/cm^2 照射下测得的 J–V 特性。

的补充材料

通过面内离子迁移在二维层状 $CuInP_2S_6$ 中形成的高度可调控横向同质结

朱焕峰[1,2]*、李佳林[1]，、陈强[1]，、唐伟[1]，、范欣怡[1]，、李帆[1]，和李林军[1,2]*

1. 浙江大学光学科学与工程学院，现代光学仪器国家重点实验室，中国杭州 310027。

2. 智能光学与光子学研究中心，浙江大学嘉兴研究院，中国嘉兴 314000。

*通讯作者。电子邮箱：hfzhu@zju.edu.cn（H.Z.）；lilinjun@zju.edu.cn（L.L.） .)

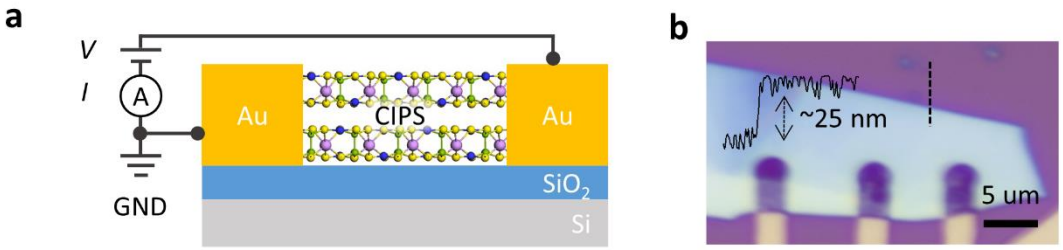
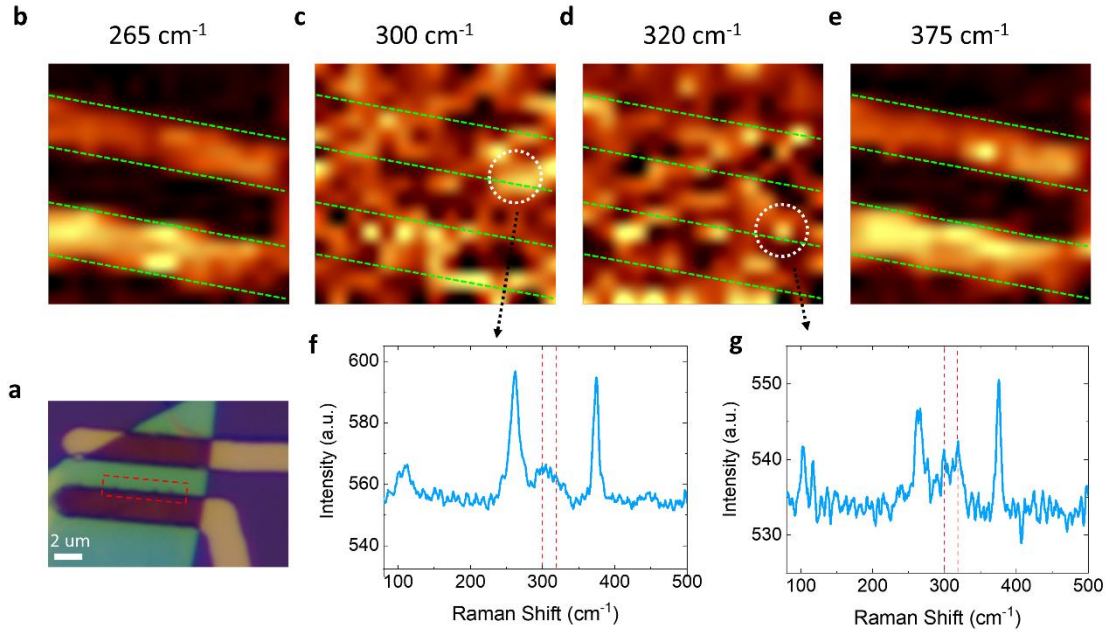


图 S1. (a) 电学测量的实验装置示意图。(b) Au/CIPS/Au 器件的光学图像。CIPS 的厚度为 25 nm。



图S2. (a) 去除极化电压后的器件光学显微镜图像。清晰观察到一些分散的纳米颗粒。在以下位置的拉曼信号强度分布峰在 (b) 265 cm^{-1}、(c) 300 cm^{-1}、(d) 320 cm^{-1}、(e) 375 cm^{-1}，依次对应。(f)、(g) 分别为 (c) 和 (e) 中对应的拉曼光谱。

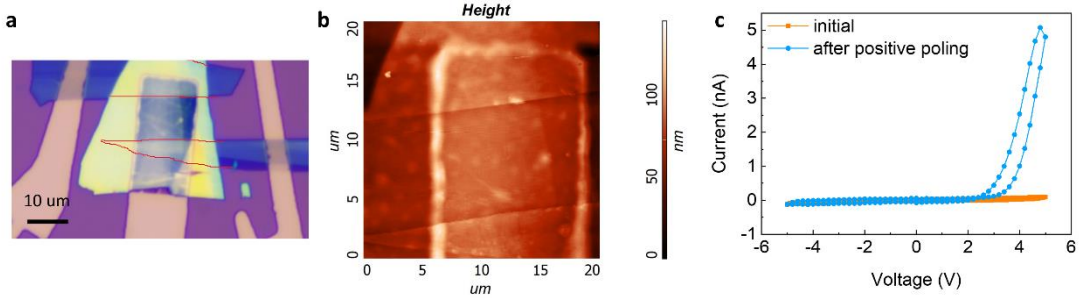


图 S3. 用于 KPFM 测量的横向 FLG/CIPS/FLG 器件的 (a) 光学图像和 (b) AFM 图像。(c) 器件在初始状态和极化后的 I-V 曲线。与初始状态相比，经过极化过程后，I-V 特性表现出典型的类二极管阻变（RS）行为。

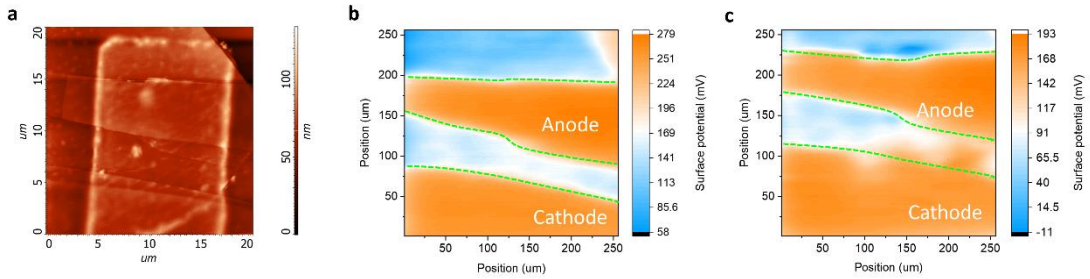


图 S4. (a) 新型 CIPS 器件的形貌图。(b) 和 (c) 分别为极化前和极化后的对应表面电势映射图。红色虚线表示 CIPS 的大致位置。

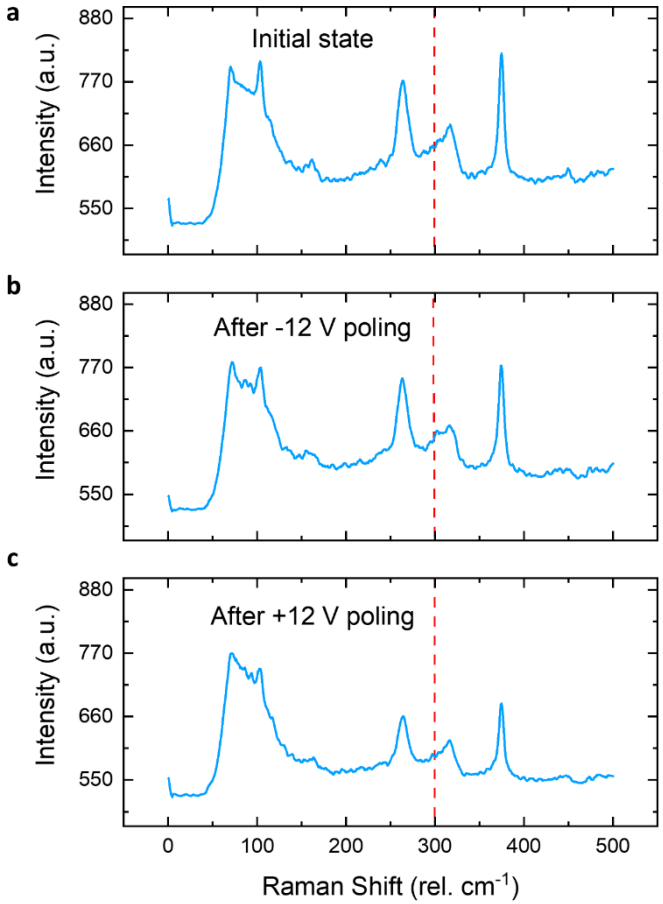


图 S5. 极化电压依赖的拉曼光谱：（a）初始状态；（b）−12 V 极化后；（c）+12 V 极化后。

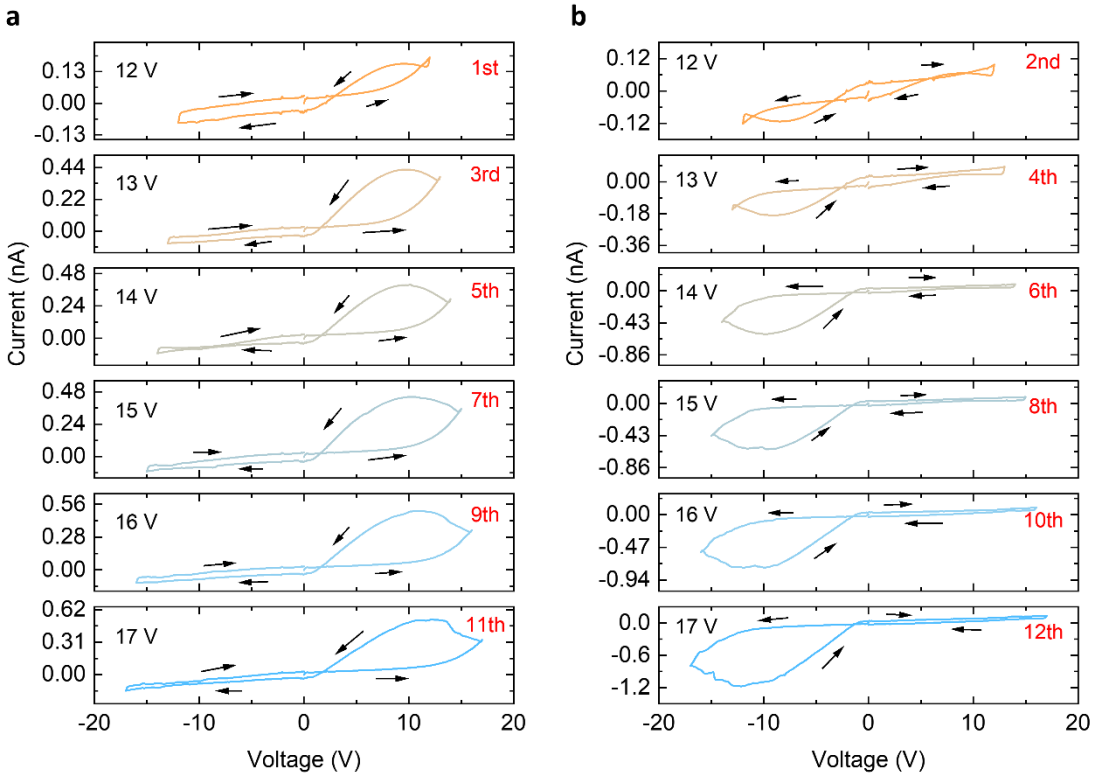


图 S6. 不同扫描范围下测得的电流-电压曲线，最大电压从 12.0 V 到 17.0 V。箭头表示电压扫描方向。测量顺序标记为“n^{th}”。

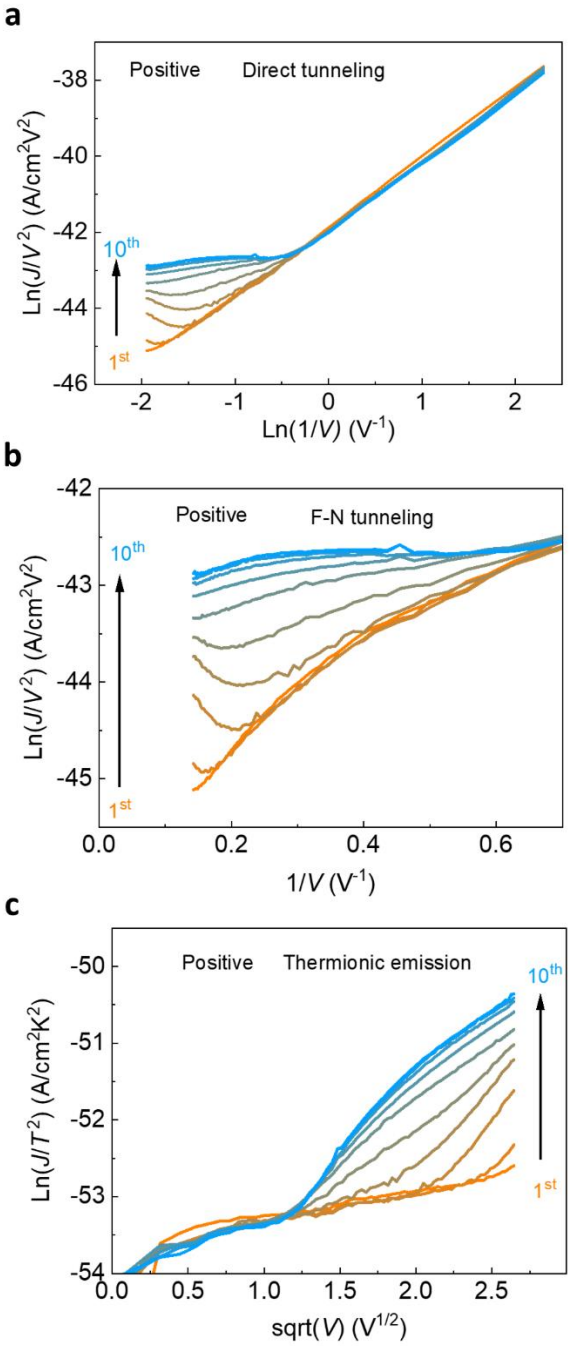


图 S7. 连续进行十次正电压扫描时测得的 I-V 曲线。(a) $Ln(J/T^2)$-$Ln(V^{-1})$ 直接隧穿图。(b) $Ln(J/V^2)$-V^{-1} Fowler-Nordheim 隧穿图。(c) $Ln(J/T^2)$-$V^{1/2}$ 热电子发射图。测量顺序标记为“n^{th}”。

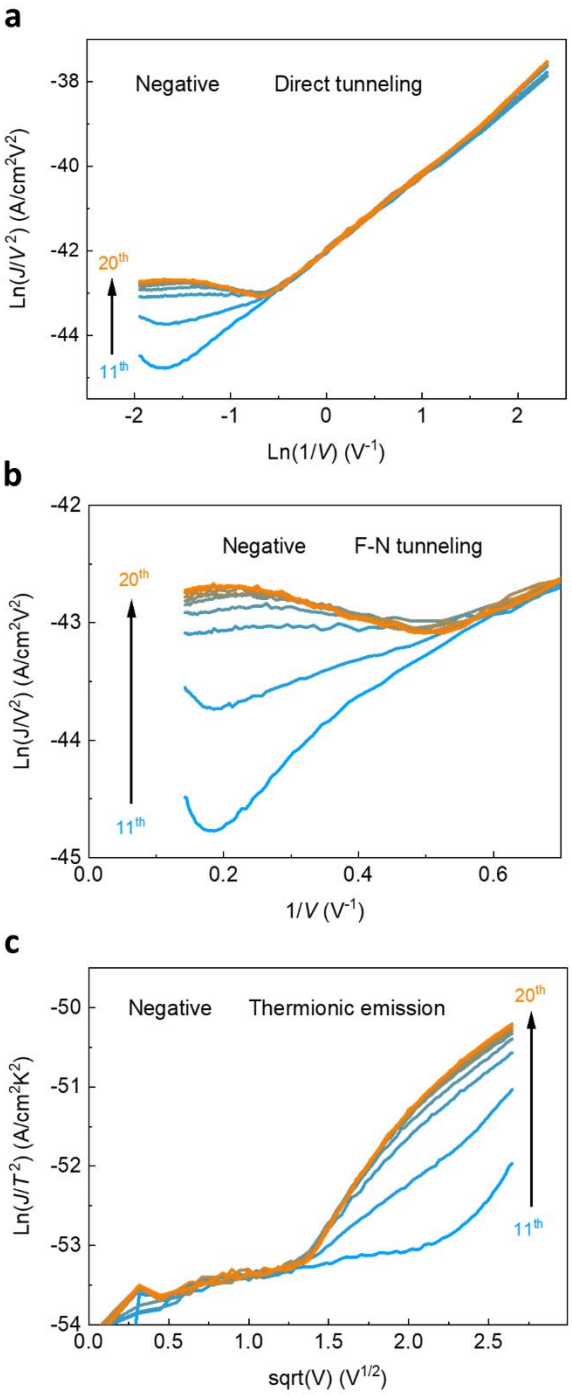


图 S8. 连续进行十次正电压扫描测得的 I-V 曲线。(a) $Ln(J/T^2)$-$Ln(V^{-1})$ 直接隧穿图。(b) $Ln(J/V^2)$-V^{-1} Fowler-Nordheim 隧穿图。(c) $Ln(J/T^2)$-$V^{1/2}$ 热电子发射图。测量顺序标记为“n^{th}”。

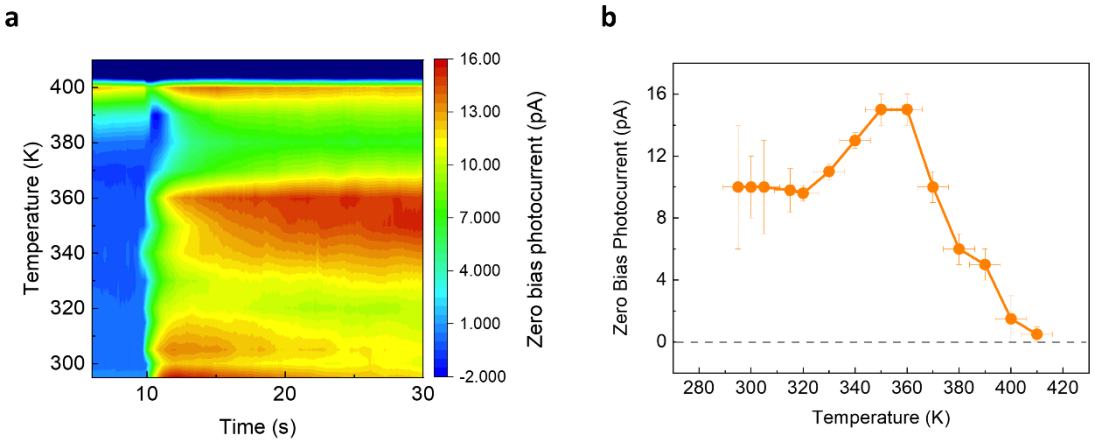


图 S9. (a) 零偏压光电流随温度和时间变化的等高线图。(b) 从 (a) 中提取的零偏压光电流随温度变化的关系。随着温度升高至 410 K，零偏压光电流逐渐消失，该温度远高于 CIPS 的相变温度（~315 K）。

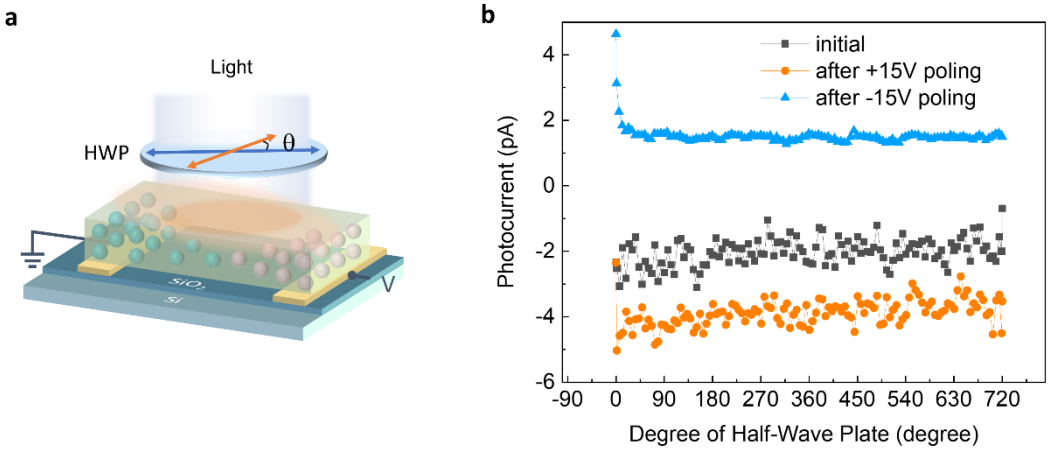


图 S10。（a）实验示意图。（b）角度依赖的零偏压光电流。零偏压光电流与光的偏振无关，这与光伏效应情形不符。