

呼吸型笼目晶格 Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 家族中的量子多样性 *

曲鸿斌^{1)†} 李刚^{1)2)†}

1) (量子功能材料全国重点实验室, 上海科技大学物质科学与技术学院 201210)

2) (上海科技大学拓扑物理实验室 201210)

范德华层状过渡金属卤化物 Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是一类具有独特呼吸型笼目晶格结构的强关联量子材料。由于强烈的 Nb-Nb 金属键作用, 体系表现出显著的层内 Nb_3 三聚化和层间两聚化的结构特征, 将传统的原子尺度莫特相变和阻碍原子体特征拓展至团簇尺度, 展现出丰富的物理内涵。本文系统总结了 Nb_3X_8 家族的研究进展, 重点讨论了其晶格结构、电子能谱、多物理自由度耦合和器件应用。在晶格与电子结构方面, 分析了高温 α 相作为团簇莫特绝缘体在量子自旋液体探索中的潜力, 以及低温 β 相作为阻塞原子绝缘体 (OAI) 所表现出的层数奇偶性依赖与关联表面态特征。在物态调控方面, 归纳了由平带电子结构与呼吸型畸变衍生出的“呼吸铁电性”、手性声子等新奇元激发, 以及通过压力、电场等外场手段实现对莫特能隙和三铁性 (铁磁、铁电、铁谷) 耦合调控的研究现状。最后, 总结了基于该体系范德华异质结在超宽谱红外探测、拓扑量子计算和无磁场超导二极管等领域的应用前景。此体系不仅为强关联效应和拓扑量子化学提供了理想的研究平台, 也为开发下一代低功耗、多功能量子器件提供了全新路径。

关键词: 莫特绝缘体, 电子强关联, 多铁性, 范德华异质结

1 引言

近年来, 范德华层状过渡金属卤化物体系 Nb_3X_8 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[1-7] 作为笼目晶格家族一员, 因其独特的呼吸型结构畸变以及由此带来的丰富量子相变现象而备受关注。一方面, 它们的面内呼吸式笼目晶格和面间交替堆叠形成了极其平坦的能带, 预示着动能被极大压制, 电子关联效应明显; 另一方面, 通过简单地替换卤素原子 (从氟到碘), 晶格常数、轨道扩展程度和介电屏蔽效应发生系统变化, 使得有效库仑相互作用 U 与跃迁积分 t 的比值可以在一个很宽的范围内连续变化^[8]。这意味着, 同一个结构框架下, 物质可以展现从弱关联能带绝缘体到强关联莫特绝缘体的连续而丰富的电子演化。

在此类体系中, 层内相邻的 Nb 原子通过强烈的金属键相互作用发生三聚化, 形成紧凑的 Nb_3X_{13} 团簇基元并伴随笼目晶格的呼吸型结构畸变。这种键长非均匀性, 及笼目晶格本征的几何阻挫导致了罕见的平带特征^[9-14], 使得体系低能物理接近分子极限, 成为研究强关联效应的简单而有效平台。同时 Nb-4d 电子的强关联属性使得低能电子态高度局域在 Nb_3 三聚体内, 将传统的原子尺度莫特物理^[15-17] 拓展至团簇尺度^[18,19]。这些局域的团簇电子态提供了 $S = 1/2$ 的净局域磁矩, 并排列在具有强烈几何阻挫的等效三角晶格上, 使得高

† 通信作者. E-mail: ligang@shanghaitech.edu.cn (通信作者)

第一作者. E-mail: quhb@shanghaitech.edu.cn (第一作者)

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFA1402703)、国家自然科学基金 (批准号: 12574271, 92365204)、中德国际交流项目 (批准号: M-0006) 项目资助

温 α 相成为极具潜力的量子自旋液体候选材料 [18,20,21]。另一方面,降低温度会引起层间堆垛模式的改变,使得体系经历从 α 相到 β 相的结构相变 [7]。在 β 相中,层间 Nb_3 团簇正对堆垛虽然导致了单重态形成并淬灭了局域磁矩,同时使得体系展现出奇异的阻塞原子绝缘体特征,电子结构表现出强烈的层数奇偶性依赖 [22],为拓扑量子化学与强关联相互作用的结合提供了具体实例 [23,24]。除了基础的关联电子物理, Nb_3X_8 化合物在多自由度物态调控和量子器件应用方面也展现出了巨大的潜力。得益于其笼目晶格的独特呼吸特征以及自旋-轨道耦合效应,此类体系展现出了包括呼吸型铁电性、巨磁光拉曼效应、手性声子以及无质量激子等新奇的元激发与光电耦合现象 [25-29]。进一步地,通过静水压、外加电场以及构建范德华异质结等外部手段,不仅可以实现莫特能隙的动态调控和绝缘体-金属相变,还能诱导出反常谷霍尔效应、手性拓扑超导态以及显著的无磁场超导二极管效应 [24,30-35]。

本文试图对 Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 家族的研究进展进行系统的综述,总结共识、整理待解决问题,为团簇莫特绝缘体的研究提供一个阶段性的归纳总结。文章将首先从其独特的呼吸型笼目晶格结构出发,详细探讨不同堆垛相 (α 相与 β 相) 的结构特征,侧重分析高温 α 相中的三聚化团簇莫特物理,和低温 β 相中由层间两聚化导致的关联能带演化。同时总结此类化合物在电、磁、光、力等多场调控下的物态演变规律,并展望其在范德华异质结与先进量子器件中的应用潜力。

2 晶体结构和平带的起源：三聚化与二聚化的协同作用

要理解 Nb_3X_8 的物理,首先需要理解它的低能电子态是如何从复杂的晶格结构中“涌现”出来的。与通常的笼目晶格材料不同,这里的呼吸式晶格意味着三角形边长交替变化。图 1(a) 以 Nb_3Cl_8 为例展示了该体系的单层结构:三个近邻的 Nb 原子形成 Nb_3 单元, Nb-Nb 原子间距约为 $d_1 \approx 2.81 \text{ \AA}$ 。一个 Nb_3 团簇与 13 个 Cl 原子配位,形成局域 C_{3v} 对称的 $\text{Nb}_3\text{Cl}_{13}$ 团簇基元 [36]; 这些团簇基元进一步通过较长的 Nb-Nb 键 ($d_2 \approx 3.92 \text{ \AA}$) 相互连接,构成了完整的呼吸型笼目晶格。 Nb_3Br_8 与 Nb_3I_8 单层具有与 Nb_3Cl_8 相同的晶体结构,但由于卤素原子半径的递增,其整体键长随之增加 [2]。在短边小三角中, Nb 原子波函数交叠更强烈,形成三聚体 [1-3,7,36]。三聚化的演化过程可以用短边 (d_1) 和长边 (d_2) 的边长比值来描述。当晶格从常规笼目结构 ($d_2/d_1 = 1$) 演变为完全呼吸式结构 ($d_2/d_1 \approx 1.45$) 时,原本分布在 Nb 原子位置上的原子 d 轨道被重新组合成同时分布在三个 Nb 原子上的分子轨道 [19]。分子轨道的出现构成了团簇莫特绝缘体的第一个特征。

这种显著的键长非均匀性导致不同 Nb 原子之间的原子波函数在团簇内的耦合强度会远高于团簇间的耦合强度,因此晶体周期性所导致的布洛赫能带会很平坦,缺乏色散性。 Nb_3X_8 单层的低能物理特性主要由 Nb_3X_{13} 团簇中的电子态主导 [18,37]。这种情况下,考虑电子的轨道填充时,孤立的原子轨道图像就变得非常不合适了,而是要充分考虑到三聚体原子轨道的强烈交叠。如图 1(b) 所示,在孤立三聚体中,三个 Nb 的三组 t_{2g} 轨道充分杂化,形成 9 个分子型轨道。根据 C_{3v} 对称性,这 9 个轨道组合成三组类似的态,每组包括单简并的 $a_1(a_2)$ 态和二重简并的 e 态。Nb 原子的价电子构型为 $[\text{Kr}]5s^14d^4$ 。每个 Nb 原子外壳层有 5 个电子,3 个 Nb 原子向 8 个 Cl 原子转移了 8 个电子后,共剩下 7 个电子。其中的 6 个电子占满了低能的 $1a_1$ 和 $1e$ 态,剩下的一个电子占据在 $2a_1$ 态。半填充的 $2a_1$ 轨道,意味着 Nb_3X_8 在忽略电子间相互作用时基态为金属,而如果电子间相互作用很强,那么可能会实现类似于莫特的金属-绝缘相变。但不同于传统的莫特绝缘体,这里半占据的轨道是分子轨道。分子轨道对应的莫特转变有什么新特点,是否会产生更有潜力的宏观应用? 这是这个系列材料特别而值得关注的地方。

三聚化特征导致的三组分子轨道具有相同的成因,我们这里通过一个简单的模型展示。考虑占据在团簇中每个 Nb 原子 (原子编号分别为 A, B, C) 上的一个 t_{2g} 轨道,它们之间通过 c_{3v} 对称性联系在一起。三个轨道之间的耦合强度都为 t , 每个轨道的在位能为 ϵ_0 。

$$H_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & t & t \\ t & \epsilon_0 & t \\ t & t & \epsilon_0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

对应的本征能量为 $E_1 = \epsilon_0 + 2t, E_2 = E_3 = \epsilon_0 + t$; 本征波函数 $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_A\rangle + |\psi_B\rangle + |\psi_C\rangle)$, $|\psi_2\rangle =$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_A\rangle - |\psi_B\rangle)$, $|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\psi_A\rangle + |\psi_B\rangle - 2|\psi_C\rangle)$ 。根据 c_{3v} 的对称操作 $\hat{c}_3|\psi_A\rangle \rightarrow |\psi_B\rangle \rightarrow |\psi_C\rangle$, $\sigma_v|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle$ (ψ_k 不变, 这里 i, j, k 分别是 A, B, C 中的一个且不同), 和特征标 $a_1 : (1, 1, 1)$, $a_2 : (1, 1, -1)$, $e : (2, -1, 0)$, 容易发现 ψ_1 对 c_{3v} 操作不变, 因此属于 a_1 表示; 而 $|\psi_2\rangle$ 和 $|\psi_3\rangle$ 属于二维 e 表示。根据第一性原理计算 (DFT) 估计, $t \approx -0.325$ eV, 这导致两组能级间约 1 eV 的能隙。同样的, 任意 Nb 原子上的其他两个 t_{2g} 轨道, 也分别与三聚体内的另外两个 Nb 原子上的 t_{2g} 轨道构成这样的两能级系统。三组这样的两能级系统构成了图 1b 中的 3 组 9 个分子轨道。三组分子轨道相对的能级差源于原子 t_{2g} 轨道的晶体场劈裂, 即不同的 ϵ_0 。当这些三聚体进一步排列成三角晶格时, 三聚体之间的跃迁 $t_{\parallel} \approx 80$ meV 使得成键态展宽为带宽约 200 meV 的能带 [8,18,19,37–41]。

这种独特的几何构型不仅使得 Nb_3X_8 体系体现出电子结构的团簇化特征 [18,19,36,38,42,43], 同时也使得宏观磁性表现出同样的集体性行为 [44]。在 Nb_3X_8 中, 每个 Nb_3 三聚体贡献一个未配对电子, 形成 $S = 1/2$ 的三角晶格。这一电子构型与 VO_2 中的 V-V 二聚化 [45,46]、 MoBr_3 中的二聚体 [47] 以及 $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 中的三聚体 [48] 形成鲜明对比——后者由于 d 电子数为偶数而呈现非磁性。 Nb_3X_8 的特殊之处在于其混合价态 ($\text{Nb}^{2.67+}$) 导致每个三聚体恰好有 7 个 d 电子, $2a_1$ 轨道单占据, 从而产生磁性。这一“磁性分子轨道晶体”的概念将分子轨道物理与强关联电子体系联系起来。早期的光电子能谱研究已经为这一图像提供了实验支持 [36]: 他们发现 $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 的价带谱中 Nb $4d$ 部分呈现清晰的三峰结构 (结合能 0.88、1.92 和 2.67 eV), 对应于 $1a_1$ 、 $1e$ 和 $2a_1$ 分子轨道, 强度比为 2:4:1, 与 7 电子的簇模型预期完全一致。

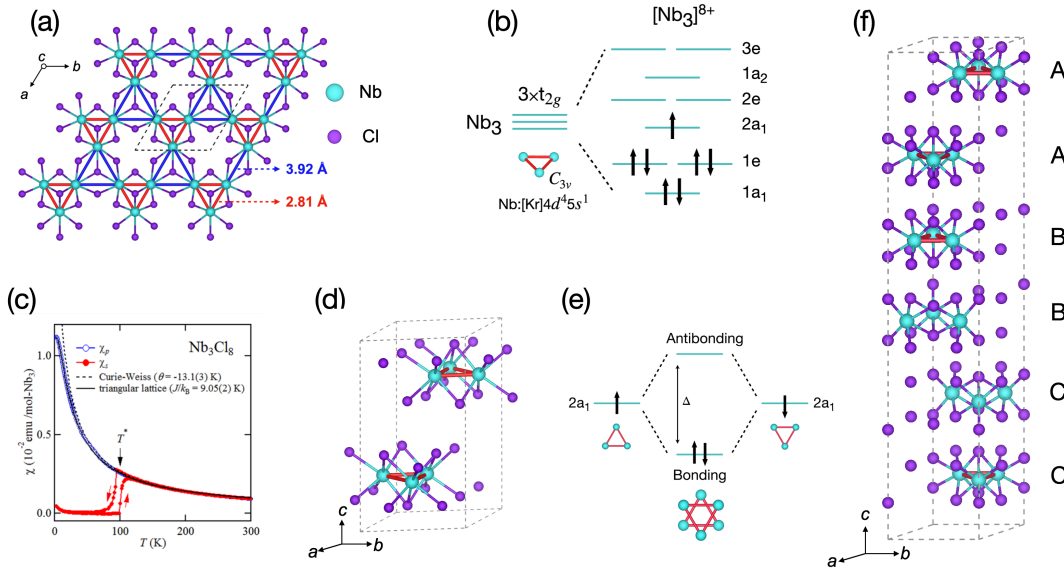


图 1 (a) Nb_3Cl_8 单层笼目晶格结构示意图。(b) Nb_3 三聚体分子能级示意图。(c) Nb_3Cl_8 温度依赖磁化率, 出自文献 [6], 已获得授权。(d) $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 原胞晶体结构。(e) $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 层间二聚体分子能级劈裂示意图。(f) $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 标准晶胞晶体 $R3$ 结构。

Fig. 1. (a) Schematic structure of the monolayer Nb_3Cl_8 kagome lattice. (b) Schematic molecular orbital energy levels of the Nb_3 trimer. (c) Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ for Nb_3Cl_8 . Reproduced with permission from Ref. [6]. (d) Crystal structure of the $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ primitive cell. (e) Schematic illustration of the interlayer dimer molecular orbital splitting in $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$. (f) Crystal structure of $\beta\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ in the standard unit cell with $R3$ symmetry.

但仅仅有面内的三聚化还不够。真正使 Nb_3X_8 家族物理变得丰富的, 是层间堆叠方式的变化。在高低温下, Nb_3X_8 具有 α 、 β 两种稳定结构。在高温 α 相中, 相邻层呈 AB 交错堆叠, 层间跃迁较弱且各向同性 [1–7]; 如图 1(c) 所示, 磁化率对温度的依赖显示出 α 相磁化率满足居里-外斯定律, 表现为顺磁性 [4–7]。基于 DFT 计算分析表明, 单层 $\alpha\text{-Nb}_3\text{Cl}_8$ 在低温下不会形成稳定的长程磁序, 而是可能形成量子自旋液体基态 [18]。而在低温 β 相下 (Nb_3Cl_8 约 90 K, Nb_3Br_8 约 382 K), 堆叠方式转变为复杂的 3 个双层单元交替变化型 [7], 导致面间出现交替的“强耦合”与“弱耦合” [5–7]。实际上, X 射线衍射研究表明, 低温相的结构归属存在一定争议。

Haraguchi 等人报道了 $R3$ 结构（三倍 c 轴周期）^[6]，而 Sheckelton 等人则提出 $C2/m$ 结构^[5]。两者的关键区别在于是否存在三重旋转对称性。Haraguchi 和 Yoshimura 通过低温粉末 XRD 发现，超声处理的粉末样品在 90 K 附近没有发生结构相变，且未观察到峰劈裂，表明相变确实需要层间相干性^[44]。偏振拉曼光谱研究支持 $R3$ 结构^[49]——偏振依赖的拉曼强度在低温下仍保持六重对称，与 $C2/m$ 预期的二重/四重对称不符。Tang 等人最近的工作进一步确认了这一点^[26]：在 4 K 下观测到的 E_g 和 A_{1g} 模式数量（分别为 9 个和 7 个）与 $R3m/P3m1$ 对称性一致，而与 $C2/m$ 预期的模式数量不符。这一争议的持续存在暗示，样品的具体制备条件（是否使用输运剂、是否经过超声处理）可能影响最终稳定的结构相。

在 β 相的双层单元中，上下两层 Nb_3 三聚体堆垛模式为图 1(e) 所示的正对堆垛，上下层原本各自单占据的 $2a_1$ 能级因层间耦合进一步形成层间二聚化，形成全占据的成键态和全空的反键态能级，无相互作用层面上体系表现为能带绝缘相；同时，原本上下两层中各自贡献 $1/2$ 团簇磁矩的 $2a_1$ 电子通过层间耦合形成自旋单重态，局域净磁矩消失^[7]。图 1(c) 磁化率测量表明当温度降至 95 K 附近时体系经历了明显的可逆磁性相变，在更低温度进入到了无磁相，这种磁性相变也伴随着结构相变^[5-7]。早期的中子衍射、同步辐射 X 射线衍射和核磁共振等工作对低温结构以及磁性消失原因的研究存在争议，认为这种结构相变是通过二阶 Jahn-Teller 效应^[5]或者层间电荷歧化^[6]驱动的，即当温度降低时，发生 $2[Nb_3]^{8+} \rightarrow [Nb_3]^{7+} + [Nb_3]^{9+}$ 的电荷歧化，前者 $2a_1$ 轨道全空，后者全满，两者因此均非磁性。然而，计算表明^[43]，即使将 U 值提升到远大于合理范围，两个三聚体之间的占据数差异也远小于一个电子，远未达到电荷歧化所需的一个电子转移。这表明，电荷歧化可能并非磁性猝灭的根本原因，而只是二聚化诱导的次级效应。后期的扫描透射电子显微镜工作则表明，温度降低时确实发生了层间机械滑移使体系进入 β 相结构^[7]。如图 1(f) 所示， β 相的标准晶胞包含 6 个单层单元，这一结论也被最近的拉曼测量实验确认^[49]。

除温度外，静水压和面内应变也可对此类体系结构和电性进行调控。在静水压作用下， $\alpha-Nb_3Cl_8$ 会发生伴随对称性破缺的结构相变，成为 $C2/m$ 单斜晶系；对应的 Nb_3Cl_{13} 团簇的局域对称性也将破缺为 C_s 对称性，导致 Nb_3 三聚体内电荷分布发生歧化^[30-32]。这种静水压引起的结构相变还伴随 $\alpha-Nb_3Cl_8$ 绝缘能隙的减小，最终在 70 GPa 附近发生绝缘体-金属相变^[30,31]。类似地， Nb_3Br_8 也被观察到在 25.4 GPa 附近进入金属相^[32]。另一方面，拉曼光谱的研究证实，当 Nb_3Cl_8 被剥离成厚度小于 100 nm 的薄层时，剥离过引入的面内应变可抑制层间堆垛重排，从而在极低温（2 K 以下）依然可以锁定体系的 α 相^[50]；这种 α 相的低温锁定也在粉末样品中被观察到^[21]， α 相的独特自旋涨落使得 $\alpha-Nb_3Cl_8$ 可以成为探索量子自旋液体的新平台。

3 电子关联强度的渐变：从 I 到 Cl 的连续演化

无论是高温还是低温结构，体态 Nb_3I_8 、 Nb_3Br_8 和 Nb_3Cl_8 都呈现出相似的平带电子结构——两条几乎无色散的能带，中间被一个小能隙隔开。平带和能隙的同时存在是前一节中讨论的结构三聚化和两聚化共存，及笼目晶格的几何阻挫效应的直接体现。Aretz 等人通过系统的受限随机相位近似 (constraint random-phase approximation, cRPA) 计算了该家族从 F 到 I 的关键参数演化^[8]：局域库仑相互作用 U_0 从约 2.37 eV 降至 0.82 eV，而面间强耦合跃迁 $|t_{\perp}^{(s)}|$ 则从约 13 meV 增至 208 meV。这两个趋势叠加的结果是， $U_0/|t_{\perp}^{(s)}|$ 比值从约 180 急剧下降到约 4。物理上，这意味着在 Nb_3I_8 中，电子仍然有足够的动能来“感受”到二聚化导致的成键 - 反键劈裂，库仑排斥只是对这个能隙进行了小幅重整化；而在 Nb_3F_8 中，库仑排斥完全主导了电子行为，动能不能克服将电子定域在单个三聚体上的趋势，体系进入典型的莫特绝缘体状态。而对于 Nb_3Br_8 和 Nb_3Cl_8 ，动力学平均场 (dynamical mean-field theory, DMFT) 计算显示^[8]，它们的自能表现出强烈的频率依赖——虚部在低频处不为零且有色散，实部在成键和反键通道反号且斜率有限。这意味着电子 - 电子散射过程不再是微扰，而是实质性地改变了准粒子的性质。他们将这种状态称为“强关联绝缘体”——它既不是纯粹的能带绝缘体（因为能隙的大小和位置显著受到库仑相互作用的修正），也不是典型的莫特绝缘体（因为能隙仍然与成键 - 反键劈裂有关，而非单纯由 U 决定）。这种中间状态的存在本身就说明了一个重要事实：Mottness 与 bandness 之间并非截然对立，而是可以通过材料参数连续调谐的。这反映出该家族体系中展现了难能可贵的连续可调电子态。

下面我们主要以 Nb_3Cl_8 和 Nb_3I_8 例，介绍 α 相和 β 相的电子结构，它们分别反映出平面内关联原子三聚

化和额外层间两聚化导致的电子结构变化。

3.1 α 相电子结构

在 α -Nb₃Cl₈ 中, 由于相邻层 Nb₃Cl₁₃ 团簇存在较大横向错位, 层间耦合较弱, 因此体相电子结构与单层结果高度相似。图 2(a) 展示了基于密度泛函理论 (DFT) 计算的 α -Nb₃Cl₈ 体相与单层电子结构。结果显示, 单层能带色散特征与体相高度一致; 由于体相原胞包含两个单层单元, 其能带结构可近似理解为两组近乎简并的单层能带折叠并叠加, 因此理论上常采用更简单的单层结构代替体相对 α -Nb₃Cl₈ 电子结构进行研究 [18,19,37]。与图 1(b) 一致, 费米面处存在半占据的 $2a_1$ 态, 费米面以下的双重简并态和非简并态分别是 $1e$ 和 $1a_1$ 态, 它们都来自于 Nb 原子三聚化所形成的平带。需要注意的是, 在更高能量处也存在多个带宽很窄的平带, 它们来自于笼目晶格的本征结构阻挫效应 [9-11]。这种由局域三聚化和晶格阻挫所导致平带共存效应是该系列体系的一个重要特征。Nb 原子三聚化导致三聚体之间的耦合很弱, 电子结构在全布里渊区都呈现几乎没有色散的平带特征。其中, 穿过费米能级的半满能带对应于 Nb₃ 三聚体的 $2a_1$ 分子态能级, Nb-4d 电子间较强库仑排斥作用会驱动半满的 $2a_1$ 分子能级发生莫特劈裂, 体系为团簇莫特绝缘体。这种与 DFT 矛盾的绝缘特性已被扫描隧道显微镜 [40]、角分辨光电子能谱 [9] 及输运测量 [39] 等多种实验证实。

理论上, 通过最大局域化万尼尔函数 (MLWFs) 方法, 可用基于原子轨道的三带紧束缚模型描述单层的 $2a_1$ 与 $2e$ 能带, 相应的万尼尔函数如图 2(b) 所示 [19]。也可构建仅包含 $2a_1$ 能带的单带有效模型, 其对应的万尼尔波函数 (图 2(c)) 呈现出典型的分子轨道特征 [19]。上述两种不同的等效模型, 分别对应了该体系的原子轨道和分子轨道描述。前者的基矢是中心位于 Nb 原子上的原子轨道波函数, 后者的基矢是位于三个 Nb 原子中心处的分子轨道波函数, 它们分别对应于公式 (1) 中的三个原子轨道 $|\psi_{A/B/C}\rangle$ 和分子轨道 $|\psi_1\rangle$ 。对于原子轨道三带模型, 约束随机相位近似 (cRPA) 计算显示簇内位点间库仑排斥能约为 1.7 eV, 在位库仑排斥能约为 2.6 eV; 对于分子轨道单带模型, 在位库仑排斥能约为 1.9 eV [38]。基于 cRPA 给出的定量排斥强度的动力学平均场 (DMFT) 计算显示, 原子轨道模型与分子轨道模型的关联谱函数中半满 $2a_1$ 能带均经历了相同能隙大小 ($\Delta = 1.9$ eV) 的莫特劈裂 [19,38]。不同基底模型 DMFT 结果的一致性也说明描述这类团簇莫特绝缘体, 既可以用原子轨道多带模型, 也可以用更简单的分子轨道模型, 在 α -Nb₃X₈ 体系中, 这类分子轨道模型对应于教科书式的单带莫特劈裂图像 [37]。从这里可以看出, 原子轨道模型与分子轨道模型的等价性。通过两者间的变换矩阵 [18] 或 cRPA 计算 [38] 均可发现, 在团簇内的 Nb 原子之间存在不可忽略的非局域相互作用。局域和非局域相互作用同时驱动的莫特转变是团簇莫特绝缘体的第二个重要特征 [18]。

在 α 相中, 单层与体相电子结构定量不同之处在于, 由于体相中还存在层间电子的介电屏蔽效应, 其有效库仑关联强度弱于单层, 因此 cRPA 和 DMFT 计算给出的体相能隙大小约为 1.0 eV [38]。对于 α -Nb₃Cl₈ 莫特能隙的研究, 纯第一性计算与实验取得了定性一致的结论。角分辨光电子能谱、光学吸收光谱和光致发光等实验测得能隙在 1.0 - 1.12 eV 区间内 [9,37], STM 对薄层样品的测量表明单层能隙约为 1.6 eV [40], 显著大于体态能隙。另一方面, 除莫特物理外, 也有理论研究发现顺磁态下的局域团簇磁矩分布可打破电子态的简并性, 使得仅在 DFT 层面上 $2a_1$ 能带便可发生自旋劈裂形成能隙 [18,42], 这说明库仑排斥能并不是此体系中引起能带劈裂的唯一可能原因。后期温度依赖的输运实验发现温度升高会引起能隙显著减小, 这是典型的莫特绝缘相的特征, 而非能带绝缘体或斯莱特绝缘体 [39]。

另一方面, 团簇莫特绝缘能隙大小也可被外界压力调控。上文提到过, 静水压会使得 α -Nb₃Cl₈ 发生对称性破缺以及绝缘能隙减小 (图 2(e)), 并最终在 70 GPa 附近进入金属相 [30,31]。最近的第一性计算表明, 在 9.7 GPa 压力下, 对称性破缺后的结构依然保持着团簇莫特绝缘相, 但是由于高压一方面导致结构畸变和动能增强增加了带宽 (W), 另一方面通过增强介电屏蔽降低了有效库仑关联强度, 使得 U/W 减小并导致莫特能隙变窄 [38]。进一步地, 由于更高压力区间的晶体结构尚未完全确定, 极高压下的金属化究竟对应于关联强度连续减弱所导致的能隙闭合, 还是由进一步结构相变引起的突变, 目前仍缺乏定论。

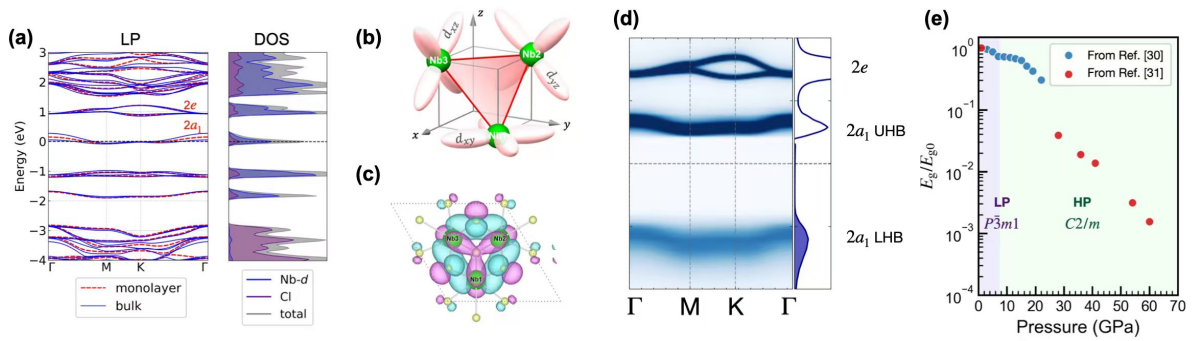


图 2 (a) α -Nb₃Cl₈ 单层与体相能带结构及轨道分辨态密度。(b) 原子轨道 3 带模型万尼尔函数示意图, 出自文献 [19], 已获得授权。(c) 分子轨道单带模型万尼尔函数, 出自文献 [19], 已获得授权。(d) 单层 Nb₃Cl₈ 的 DMFT 关联谱函数。(e) α -Nb₃Cl₈ 电输运测量的激活能隙 E_g 随静水压关系, 数据来源于文献 [30,31]。

Fig. 2. (a) Band structures and orbital-resolved density of states (DOS) for monolayer and bulk α -Nb₃Cl₈. (b) Schematic representation of Wannier functions for the atomic-orbital-based three-band model and (c) the molecular-orbital-based single-band model. Reproduced with permission from Ref. [19]. (d) Correlated spectral function of monolayer Nb₃Cl₈ calculated using dynamical mean-field theory (DMFT). (e) Activation gap E_g as a function of hydrostatic pressure for α -Nb₃Cl₈ derived from electrical transport measurements. The data are taken from Ref. [30,31]

3.2 β 相电子结构

不同于 α 相电子结构主要由弱层间耦合的单层单元所主导, β 相中由于形成了层间 Nb₃ 三聚体正对堆垛的双层结构 [7], 其电子结构虽仍保持准二维特征, 但进一步形成了层间的两聚化。图 3(a) 为 β -Nb₃I₈ 的 DFT 能带结构, 双层内上下两层单占据的 $2a_1$ 分子态间由于层间耦合而劈裂为全满的成键态和全空的反成键态, 因此在无相互作用的单粒子图像下, β 相表现为能带绝缘体 [8,37,41,43,51]。 β -Nb₃I₈ 的 ARPES 谱学测量 (图 3(b)) 表明在 -0.5 eV 能量附近的 Γ 点处能带有微弱劈裂 [10,12]。该微小劈裂在早期的理论上被认为是存在层间反铁磁耦合的证据, 相应的层间反铁磁 DFT 计算结果如图 3(d) 所示。其中 Γ 点处的微弱劈裂被认为是标准晶胞所包含的 3 组双层结构对应的近简并能带 A 和 B, 体系是平凡的能带绝缘体 [10]。然而, 这种解释一方面依赖于层间反铁磁构型, 这与实验观测到的 β 相的无磁基态矛盾; 另一方面, DFT 能带结构也未能充分解释 ARPES 谱中位于约 -0.8 eV 附近的极弱的谱峰。随后在针对 β -Nb₃Cl₂Br₆ 的 ARPES 和 DMFT 研究进一步确认了 ARPES 谱中 A、B 的劈裂, 并指出认为这种劈裂来源于半满 Nb₆ 二聚体成键和反键态能带的莫特劈裂 [37]。如图 3(c) 所示, 基于分子轨道两带模型的 DMFT 计算表明原本的成键和反键态能带在库仑相互作用下进一步劈裂为 4 组谱峰, 分别是靠近费米能级、谱权重较大的两组以及远离费米能级、谱权重极微弱的两组。这表明 β 相在库仑排斥能的作用下依然可以进入团簇莫特绝缘相 [8,37,40]。针对 β -Nb₃Br₈ 的 ARPES 实验发现最高占据带表现出以 $2\pi/d$ 为周期的 k_z 调制, 这一特征被视为“莫特指纹”, 进一步证明了 β 相依然是多体的莫特绝缘相而非简单的能带绝缘相 [41]。定性上, α 相和 β 相的莫特转变属于两种不同类型的莫特转变。在分子轨道图像中, 前者是半填充金属单带的莫特转变; 后者是从能带绝缘体到莫特绝缘体的转变, 并且不伴随能隙闭合, 是从一种类型的绝缘体转变成另外一种类型的绝缘体。

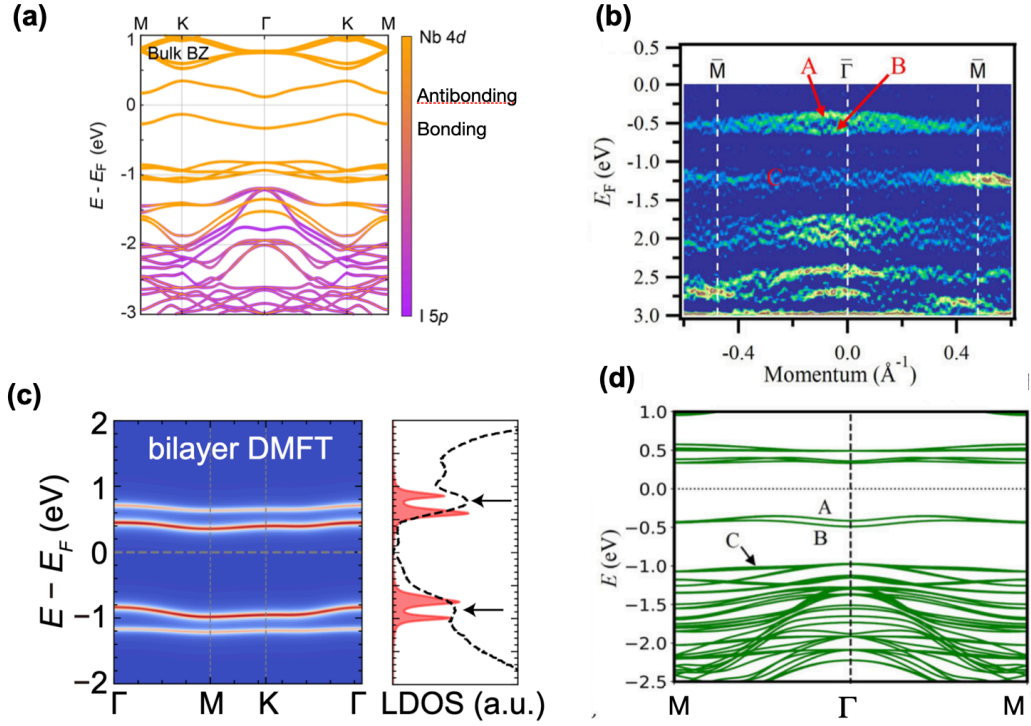


图 3 (a) β - Nb_3I_8 元素分辨的 DFT 能带结构。(b) β - Nb_3I_8 ARPES 谱, 出自文献 [10], 已获得授权。(c) β - Nb_3Cl_8 双层薄层结构的 DMFT 关联谱函数和 STM 谱, 模拟解理面未穿过 OWCC。出自文献 [40], 已获得授权。(d) 层间反铁磁构型的 β - Nb_3I_8 DFT 能带结构, 出自文献 [10], 已获得授权。

Fig. 3. (a) Atom-projected DFT band structure of β - Nb_3I_8 . (b) ARPES spectra of β - Nb_3I_8 . Reproduced with permission from Ref. [10]. (c) DMFT correlated and STM spectral functions for a bilayer β - Nb_3Cl_8 slab, where the simulated cleavage plane does not pass through the obstructed Wannier charge center (OWCC). Reproduced with permission from Ref. [40]. (d) DFT band structure of β - Nb_3I_8 in the interlayer antiferromagnetic (AFM) configuration. Reproduced with permission from Ref. [10].

更为独特的是, β 相双层结构内部 Nb_6 二聚体耦合较强, 双层结构之间的耦合较弱。随着层数奇偶性的变化, 层间耦合不断在强-弱之间转变。这种独特的结构可以等效理解为一维的 SSH 模型 [22]。实验上, 解理 β - Nb_3X_8 可以形成两种不同的解理面。一种是在两个双层结构之间, 另一种是在双层结构内部。与 SSH 模型类似, 两种不同解理面可以导致两种不同的表面/边界电子结构。这种特殊晶格结构导致的特殊电子态, 如果忽略电子相互作用, 可以通过拓扑量子化学理论框架中的“阻塞原子绝缘体 (OAI)”概念加以理解 [23]。在 OAI 中, 对称性的限制使得部分电荷会被阻塞至间隙区域的阻塞万尼尔电荷中心 (OWCC), 而当解理面穿过 OWCC 时便会出现金属性的阻塞表面态 (OSS)。根据该理论框架, β - Nb_3X_8 被认为是典型的 OAI, 其 OWCC 位于 Nb_6 二聚体的层间中心, 对应于 18b 的 Wyckoff 位置 [23]。因此当解理面处于 β - Nb_3X_8 层间堆垛的不同位置时, 解理面与 OWCC 相对位置的不断变化会引起 OSS 的消失和出现行为, 导致体系在金属-绝缘之间震荡。进一步计入电子库伦排斥力, 针对奇数层模型的 DMFT 谱函数表明, 不仅体态会从能带绝缘体过渡到莫特绝缘体, 解理面穿过 OWCC 时导致的 OSS 也会发生单带哈伯德式的劈裂 [8,40]。此时体相的劈裂对应于 ARPES 谱中 A 处以及 -0.8 eV 处的准粒子峰, 而 OSS 下哈伯德带则对应于 B 处的准粒子峰。由于 OWCC 的存在, β 相存在两种不同的谱函数行为, 分别对应于偶数层和奇数层情况, 这一层数依赖的震荡行为已经被 ARPES 和 STM 实验所证实 [40]。 Nb_3Cl_8 和 Nb_3Br_8 的莫特绝缘体或者阻塞原子绝缘体特性, 被实验所利用, 实现了无需外磁场驱动的二极管效应 [34,35]。虽然实验发现背后的微观机制还不清楚, 类似于传统半导体中的二极管效应, 无磁场超导二极管效应可以在交流直流转换、光电探测器、晶体管等多领域中得到广泛应用。同时有理论预言, Nb_3Br_8

的阻塞原子表面态也可以与超导近邻实现拓扑超导态 [24]。

4 磁性的命运：阻挫、单态与厚度诱导的量子自旋液体

如果说电荷部分的物理已经被相对清晰地理解，那么磁性的情况则更加曲折，也更加耐人寻味。在高温相中，每个 Nb_3 三聚体携带一个 $S = 1/2$ 的自旋，面内交换相互作用（主要是反铁磁的）导致磁阻挫——在三角晶格上，反铁磁耦合无法同时满足所有键的约束，从而可能产生量子自旋液体。然而，实验上首先观测到的却是当温度降至约 100 K 以下时，磁化率急剧下降，体系进入非磁状态 [5,6]。 Nb_3Cl_8 单晶的磁化率在 90 K 附近呈现明显的热滞回线，而超声处理得到的粉末样品则完全抑制了这一相变，在 2 K 以下仍保持居里-外斯行为。这一尺寸效应暗示，结构相变需要一定的层间相干性——当样品厚度减小到临界值以下时，层间二聚化无法完成，高温磁性相得以“冻结”。粉末样品的低温磁化率可以用 $S = 1/2$ 三角晶格海森堡模型 ($J \approx -9.1$ K) 很好地拟合，表明其确实实现了二维阻挫三角晶格。比热测量进一步揭示了这一冻结相的奇特性质 [20]：在厚度小于 10 nm 的薄片，比热在极低温下呈现 $C/T = \gamma$ 的线性行为 (γ 约 $0.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$)，磁化率趋于常数，Wilson 比约为 1-3——这一切都指向一个具有自旋子费米面的量子自旋液体。电子显微镜显示，当样品厚度小于三个晶胞时，低温相的衍射峰强度急剧下降，这为“厚度抑制层间二聚化”提供了直接的结构证据。

第一性原理计算通过考察 Nb_3X_8 双层中 24 种堆叠构型的磁基态 [51]，发现绝大多数构型 (71/96) 倾向于层间反铁磁耦合，但存在少数构型表现出层间铁磁基态，还有一些构型呈现 AFM-FM 简并。这种可调性源于层间泡利排斥与层间跃迁的竞争：当层间波函数重叠较大时，泡利排斥占优，倾向于反铁磁；当重叠较小时，跃迁占优，倾向于铁磁。更重要的是，所有双层构型无论磁基态如何，都保持莫特绝缘体特征，与前一节介绍的电子结构吻合。自旋螺旋计算对单层的磁基态进行了系统研究 [52]。计算发现， Nb_3Cl_8 单层的基态是 $\mathbf{Q} = (1/3, 1/3)$ 的 120° 自旋旋涡 (cycloid)，而非之前文献中通常假设的面外铁磁序。自旋螺旋计算显示，铁磁序 (Γ 点) 的能量比 K 点高出约 4.3 meV/f.u. 。对于 Nb_3Br_8 和 Nb_3I_8 ，能量最小值偏离高对称点，表明存在长波长的非公度螺旋序。通过拟合 J_1 - J_2 - J_3 海森堡模型，他们发现 Nb_3Cl_8 的最近邻交换 J_1 为负 (约 -3.44 meV)，主导反铁磁相互作用；而 Br 和 I 的 J_1 为正，其螺旋序由第二和第三近邻反铁磁相互作用驱动。这一发现对之前基于铁磁假设提出的反常谷霍尔效应 [33,51] 提出了质疑——在 120° 旋涡态中，磁点群对称性恢复了 K 和 $-K$ 点之间的简并，因此反常谷霍尔效应被禁止。然而，外加电场可以通过改变呼吸式晶格畸变参数 Δ 来驱动体系从螺旋序转变为铁磁序，从而实现电场调控的磁相变。实现这一转变所需的电场强度约为 $\pm 192 \text{ V/nm}$ ，看起来在实验上是可行的。需要指出的是，除了工作 [18]，目前所有其他关于单层/有限层磁基态的计算，都与实验上顺磁基态相矛盾，电子关联在磁性计算中可能也扮演了重要而不可忽视的作用。

考虑到层间耦合的复杂性，理论上针对该体系存在量子自旋液体的讨论最早是基于单层膜结构的 [18]。没有了层间二聚化导致的自旋单重态配对，每个 Nb_3 中存在独立的局域磁矩。类似于粉末样品，这些局域磁矩无规排列，导致它们只有涨落效应而没有磁性长程序，一次体系可能成为量子自旋液体。实验上，在块体单晶的实验探索中面临着一个主要挑战： Nb_3Cl_8 在 100 K 左右会发生层间结构相变，导致体系在低温下转变为非磁性状态，从而掩盖了可能存在的量子自旋液体行为。为了克服这一困难，实验上通过减小样品厚度、将单晶研磨成多晶粉末或沿 c 轴施加物理压力，可以有效抑制这种低温结构相变，从而在极低温下成功保留其高温磁性相 [20]。对粉末和受压单晶的极低温比热容和磁化率测量显示，即使在长程磁有序缺失的情况下，体系比热与温度的比值 (C/T) 在极低温下仍展现出巨大的线性温度项 (γ)，类似于金属中自由电子的贡献，这在莫特绝缘体中被归因于中性自旋激发 (自旋子) 的贡献。同时，体系内在的磁化率在低于 1.8 K 时趋于常数，结合 γ 值计算得出的威尔逊比 (Wilson Ratio) 接近于 1，这与具有自由电子气特征的自旋子费米面理论模型高度吻合 [20]。为了进一步排除微观层面上的平凡自旋玻璃态或无强关联的顺磁态，核磁共振 (NMR) 和缪子自旋旋转与弛豫 (μSR) 技术对多晶样品进行了深入的微观自旋动力学探测 [39]。NMR 的自旋晶格弛豫率数据表明，外斯温度几乎为零，体系直到零温附近都没有磁有序倾向。零场 μSR 实验进一步证实，即使在低至 0.075 K 的极低温下，依然没有观测到自旋振荡或极化率的显著下降，彻底排除了长程磁有序的存在。此外，纵向场 μSR 结果显示动态弛豫率不为零且在 1 K 以下几乎不随温度变化，表明系统即使在极低温和外加磁场下仍保持活跃的

动态自旋涨落，从而排除了自旋玻璃冻结的可能。特别是自旋自相关函数在低温下表现出的幂律衰减特征，证明了体系具有量子自旋液体特有的高度长程时空关联性^[39]。综上所述，这两项互补的研究通过克服相变带来的实验障碍，从宏观的热力学响应到微观的自旋动力学演化，共建了一个相对完整的物理图像，支持 Nb₃Cl₈ 作为单带哈伯德模型下自旋子费米面量子自旋液体的猜想。

5 物态调控与功能器件

5.1 多铁性和手性声子

除了关联电子态，Nb₃X₈ 家族还展现出有趣的铁电性质。在 Nb₃I₈ 中首次实验验证了室温下的铁电性，测量观察到清晰的蝴蝶形振幅回线和 180° 相位翻转^[53]。这一铁电性的起源与呼吸型笼目晶格的几何特性密切相关。在单层 Nb₃I₈ 中，向上和向下的三角形 Nb₃I₈ 构型具有相反的局域电偶极矩，但两者大小不等，导致净面外极化。当施加垂直电场时，向上和向下三角形中 Nb 原子的相对位移发生改变，但并非每个三角形的极化方向反转，而是两者偶极矩的相对大小发生变化，从而实现净极化的反转。

拉曼光谱测量发现，在低温下，Nb₃Cl₈ 层间电偶极子相互作用增强驱动了低温相转变成非中心对称的堆垛模式并产生垂直于平面的净电偶极矩，表现出潜在的铁电性^[54,55]。由于呼吸型笼目晶格是由交替收缩和扩张的三角形团簇构成，这种面内结构畸变与垂直方向的电极化深度耦合，使得上述铁电性实际上是一种独特的“呼吸铁电性”^[27,28]。通过对上下表面的配位阴离子进行非对称替换，构建多种 Janus 相衍生结构（如 Nb₃Cl₄I₄ 或 Nb₃TeI₇），可进一步打破面外对称性^[13,28]。这些 Janus 结构不仅表现出高达 ~ 0.7 eV 的巨大面间电势差和强烈的电子双极性（I₄ 表面表现为 n 型，TeI₃ 表面表现为 p 型），还具有优异的压电性（ $d_{31} = 6.38$ pm/V）。

在谷自由度方面，DFT 研究发现单层 Nb₃I₈ 具有高达 107 meV 的自发谷极化^[56]。尽管单层 Nb₃I₈ 磁基态对称性禁止反常谷霍尔效应^[52]，但强烈的磁电耦合使得外加垂直电场能够诱导面外铁磁态的出现并激活线性磁电响应和反常谷霍尔效应^[27,28,33]。因此，单层 Nb₃I₈ 还是一种“三铁性”材料，同时具备铁磁、铁电和铁谷耦合，外加电场不仅能控制磁矩转向，还能通过呼吸自由度实现图所演示的对谷极化态的精确调控，在平谷态、谷极化态和半谷金属态之间切换^[27,28]。在双层 Nb₃I₈ 中，利用铁电特性和层间反铁磁耦合，还可通过电场诱导铁电相变，实现对自旋、谷锁定的反常霍尔效应的非互易性调控^[54]。对于 Janus 单层 Nb₃Cl₄I₄，呼吸铁电性作为“量子开关”，可以在强关联的平带态与谷电子态之间切换。这均使得 Nb₃X₈ 在纯电学控制的拓扑量子器件应用中具有巨大潜力^[28]。

5.2 平带驱动的光电响应

Nb₃X₈ 中由三聚化诱导的独特低能平带电子结构也产生了独特的光电响应行为，单层 Nb₃X₈ 合适的能隙大小在可见光至红外光波段表现出极强的光吸收能力^[25]。在光电响应机制上，由于平带导致的较大有效质量以原子缺陷（如 Cl 空位）对载流子的俘获作用，体系表现出缓慢载流子弛豫和持久光电导效应^[57]。这种长寿命的激发态载流子特性使得 Nb₃X₈ 在光电存储、光传感器等器件应用中具有潜在应用价值。除电子平带显著增强的红外吸收外，Nb₃I₈ 声子平带还增强了热局域化效应，从而带来约 1.12 W/m · K 的低热导率^[14]。基于此开发的自适应双模探测器实现了从短波红外（2.5 μm）到极长波红外（20 μm）的超宽光谱覆盖，并成功应用于夜晚热成像、人体手部辐射感应和非色散红外气体检测等多场景^[14]。另一方面，理论揭示在 Nb₃X₈ 这类铁电莫特绝缘体中，位移电流响应几乎完全由动量空间位移驱动，而实空间位移贡献微弱。这说明即使在极度定域、无实空间位移的系统中，也能产生显著的体光伏效应，为探索平带系统中的非线性光学现象开辟了新路径^[58]。

5.3 范德华异质结与多功能量子器件

除本征光电与极化特性所对应的器件应用外，Nb₃X₈ 作为范德华异质结组分的功能拓展也同样值得关注^[24,35,39,59-62]。通过单层石墨烯作为探测层，对基于 Nb₃Cl₈ 薄片的双栅极场效应器件进行电输运测量，发现其能隙随温度升高的“熔化”行为，揭示了库仑相互作用驱动的莫特劈裂特征^[39]。基于此特性，通过构建 Nb₃Cl₈/石墨烯异质结，

并利用层间杂化实现对周期安德森模型的模拟，成功实现了栅极可调的重费米子态以及近藤相干性^[60]。结合其拓扑属性与自旋轨道耦合， Nb_3X_8 在量子器件将有更多潜在应用。利用 Nb_3Br_8 作为阻塞原子绝缘体所具有的强 Rashba 型阻塞表面态，在异质结 $\text{NbSe}_2/\text{Nb}_3\text{Br}_8/\text{CrI}_3$ 中可以利用超导近邻效应诱导高陈数的手性拓扑超导态，从而实现手性拓扑超导、制备马约拉纳态^[24]。此外，利用 Nb_3Br_8 的莫特绝缘态或者阻塞原子绝缘态， $\text{NbSe}_2/\text{Nb}_3\text{Br}_8/\text{NbSe}_2$ 约瑟夫森结中可实现无磁场超导二极管效应^[34]。替换为 Nb_3Cl_8 ，整流效率可以进一步提高到 20.88% 的无磁^[35]。在存储器件方面，选择 Fe_3GeTe_2 作为磁隧穿电极，构造 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Nb}_3\text{Cl}_8/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 范德华异质结，可实现具有三个电阻态的反对称隧穿磁阻响应，在多进制信息存储方面具有较大应用潜力^[61]。在逻辑计算方面，采用六方氮化硼作为封装和栅极介质制备的双门控 Nb_3Cl_8 场效应晶体管可以实现单一器件上 PN、NP、PP 和 NN 四种配置的动态切换图^[62]。以此构建的 3×3 晶体管阵列被用于实现硬件级的卷积图像处理功能。

6 结论

本文系统回顾了范德华层状过渡金属卤化物 Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 体系的研究进展。作为一类具有独特呼吸型笼目晶格的强关联量子材料， Nb_3X_8 展现出了极其丰富的物理内涵。在晶格与电子结构方面，体系内强烈的金属键作用导致 Nb_3 团簇的形成，将传统的原子尺度莫特物理拓展至团簇尺度。高温 α 相中，半满的分子轨道在库仑排斥作用下发生莫特劈裂，形成典型的团簇莫特绝缘体，其团簇磁矩所体验的几何阻挫使其成为探索量子自旋液体的理想平台；而在低温 β 相中，层间堆垛的二聚化和滑移重排赋予了体系阻塞原子绝缘体 (OAI) 的拓扑属性，表现出奇特的层数奇偶性依赖与阻塞表面态的哈伯德劈裂。

除了基础的多体关联电子结构， Nb_3X_8 在多自由度耦合与物态调控方面同样表现优异。其特殊的晶格畸变与平带电子结构衍生出了独特的“呼吸铁电性”、自发谷极化、手性声子以及无质量激子等新奇元激发与极化特征。通过静水压、电场、应变等外场手段，不仅能够实现莫特能隙的动态调控与绝缘体-金属相变，还能激活线性磁电响应，并实现铁磁、铁电与铁谷的“三铁性”耦合调控。在器件应用层面， Nb_3X_8 及其衍生的 Janus 结构在光电探测、信息存储与逻辑计算领域展现出巨大潜力。基于该体系构建的范德华异质结，目前已成功实现了超宽谱红外探测、近藤相干性模拟、无磁场超导二极管效应以及硬件级卷积计算。

在本文结束前，我们想指出，团簇莫特绝缘的研究还处于初步阶段，还有很多开放问题等待理论和实验的解答。作为团簇莫特绝缘体的一类代表性材料， Nb_3X_8 展示出的诸多特性即可以用原子轨道表象的团簇莫特图像解释，也可以用分子轨道的莫特图像描述。由于团簇莫特绝缘态中电子并非完全局域，它们可以在团簇范围内自由运动。这种团簇莫特态独有的特征，如何在实验上被捕捉到？有哪些宏观物性是团簇莫特所独有的？还有待进一步发掘。另外，团簇绝缘体是否类似于常规莫特绝缘体，如铜基高温超导体，可以通过对莫特绝缘体母相进行掺杂得到超导态？是否会存在不同于常规莫特掺杂的新特征？尚没有系统的研究。最后，除了本文所归纳的团簇莫特绝缘体的两个特征，即分子轨道和非局域相互作用外，是否还存在其他基本特征？找到一个简单方法，无需实验或复杂计算就能定性判定团簇莫特绝缘体，将可能会进一步激发针对团簇莫特绝缘体的研究兴趣和应用探索。

Nb_3X_8 家族不仅为研究强关联电子效应、拓扑量子化学与晶格动力学提供了简单有效的物理平台，更为开发下一代低功耗、多功能拓扑量子器件与自旋电子学器件提供了新路径。随着高质量晶体制备技术的进步与原位多场耦合表征手段的完善，围绕该体系的深入探索将进一步拓宽凝聚态物理的认知边界，并推动新型量子器件技术的发展。

致谢

感谢上海科技大学颜世超教授、邓昊教授、蒋易凡教授在相关项目上的合作与讨论，感谢浙江大学林海青教授、王孝群教授的合作与讨论。

参考文献

- [1] v Schnering H G, Wöhrle H, Schäfer H 1961 *Naturwissenschaften* **48** 159
- [2] Simon A, Von Schnering H G 1966 *J. Less-Common Met.* **11** 31
- [3] Kennedy J R, Simon A 1991 *Inorg. Chem.* **30** 2564
- [4] Kennedy J R, Simon A 1992 *Mater. Sci. Forum.* **91-93** 183
- [5] Sheckelton J P, Plumb K W, Trump B A, Broholm C L, McQueen T M 2017 *Inorg. Chem. Front.* **4** 481
- [6] Haraguchi Y, Michioka C, Ishikawa M, Nakano Y, Yamochi H, Ueda H, Yoshimura K 2017 *Inorg. Chem.* **56** 3483
- [7] Pasco C M, El Baggari I, Bianco E, Kourkoutis L F, McQueen T M 2019 *ACS Nano* **13** 9457
- [8] Aretz J, Grytsiuk S, Liu X, Feraco G, Knekna C, Waseem M, Dan Z, Bianchi M, Hofmann P, Ali M N, Katsnelson M I, Grubišić-Čabo A, Strand H U, van Loon E G, Rösner M 2025 *Phys. Rev. X* **15** 041042
- [9] Sun Z, Zhou H, Wang C, Kumar S, Geng D, Yue S, Han X, Haraguchi Y, Shimada K, Cheng P, Chen L, Shi Y, Wu K, Meng S, Feng B 2022 *Nano Lett.* **22** 4596
- [10] Regmi S, Fernando T, Zhao Y, Sakhya A P, Dhakal G, Bin Elius I, Vazquez H, Denlinger J D, Yang J, Chu J H, Xu X, Cao T, Neupane M 2022 *Commun. Mater.* **3** 100
- [11] Zhang H, Shi Z, Jiang Z, Yang M, Zhang J, Meng Z, Hu T, Liu F, Cheng L, Xie Y, Zhuang J, Feng H, Hao W, Shen D, Du Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2301790
- [12] Regmi S, Sakhya A P, Fernando T, Zhao Y, Jeff D, Sprague M, Gonzalez F, Bin Elius I, Mondal M I, Valadez N, Jarrett D, Agosto A, Yang J, Chu J H, Khondaker S I, Xu X, Cao T, Neupane M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L121404
- [13] Yun J H, Sung M, Choi M, Kim K, Yang W, Kim D, Kim M J, Her S H, Choi S Y, Kim T H, Kim J Y, Yeom H W, Kim J S 2025 *Adv. Mater.* **37** 2415045
- [14] Li J, Ge X, Mi J, Wang H, Chen J, He R, Zhong F, Zhan M, Hu C, Wang Z, Zhou X, Xu X, Xu Z, Martyniuk P, Rogalski A, Wang F, Wang P, Liu Z, Li Q, Li L, Hu W 2025 *Nat. Commun.* **16** 8904
- [15] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc. A* **62** 416
- [16] Hubbard J 1963 *Proc. A* **276** 238
- [17] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [18] Hu J, Zhang X, Hu C, Sun J, Wang X, Lin H Q, Li G 2023 *Commun. Phys.* **6** 1
- [19] Grytsiuk S, Katsnelson M I, Loon E G C P v, Rösner M 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 1
- [20] Liu B, Zhang Y, Han X, Sun J, Zhou H, Li C, Cheng J, Yan S, Lei H, Shi Y, Yang H, Li S 2024 *J. Phys.: Condens. Matter* **36** 155602
- [21] Yang L, Wu D, Han X, Luo J, Liu B, Ma X, Luo H, Yang J, Shen B, Stewart R, Adroja D, Shi Y, Zhou R, Li S 2025 *Chin. Phys. B* **34** 057501

- [22] Conte F, Ninno D, Cantele G 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 033001
- [23] Xu Y, Elcoro L, Song Z D, Vergniory M G, Felser C, Parkin S S P, Regnault N, Mañes J L, Bernevig B A 2024 *Phys. Rev. B* **109** 165139
- [24] Hu J, Yu F, Luo A, Pan X H, Zou J, Liu X, Xu G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036601
- [25] Jiang J, Liang Q, Meng R, Yang Q, Tan C, Sun X, Chen X 2017 *Nanoscale* **9** 2992
- [26] Tang W, Wang T, Mi J, Zhou J, Zhang L, Li L 2025 *Opt. Mater. Express* **15** 2119
- [27] Wang K Q, Zheng J D, Tong W Y, Duan C G 2025 *npj Comput. Mater.* **11** 223
- [28] Wang K Q, Zheng J D, Tong W Y, Duan C G 2026 *Nano Lett.* **26** 560
- [29] Su Z, Mi J, Yan S, Li J, Xue S, Tao Z, Wang E, Shi X, Lei H, Xu Z, Guo J, Zhu X 2026 *Phys. Rev. Lett.* **136** 106502
- [30] Jiang Z, Jiang D, Wang Y, Li C, Liu K, Wen T, Liu F, Zhou Z, Wang Y 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **65** 278211
- [31] Shan P F, Han X, Li X, Liu Z Y, Yang P T, Wang B S, Wang J F, Liu H Y, Shi Y G, Sun J P, Cheng J G 2023 *Mater. Today Phys.* **38** 101267
- [32] Hong M, Dai L, Hu H, Li C, Wu M 2025 *Phys. Rev. B* **111** 224107
- [33] Peng R, Ma Y, Xu X, He Z, Huang B, Dai Y 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035412
- [34] Wu H, Wang Y, Xu Y, Sivakumar P K, Pasco C, Filippozzi U, Parkin S S P, Zeng Y J, McQueen T, Ali M N 2022 *Nature* **604** 653
- [35] Wu S, Ren Z H, Yang L, Wang M Y, Zhang X P, Fan X Y, Zhang H C, Li X, Wang G, Wang C, Li C, Wang Z W, Li C Z, Liao Z M, Yao Y G 2025 *Nano Lett.* **25** 17619
- [36] Kennedy J R, Adler P, Dronskowski R, Simon A 1996 *Inorg. Chem.* **35** 2276
- [37] Gao S, Zhang S, Wang C, Yan S, Han X, Ji X, Tao W, Liu J, Wang T, Yuan S, Qu G, Chen Z, Zhang Y, Huang J, Pan M, Peng S, Hu Y, Li H, Huang Y, Zhou H, Meng S, Yang L, Wang Z, Yao Y, Chen Z, Shi M, Ding H, Yang H, Jiang K, Li Y, Lei H, Shi Y, Weng H, Qian T 2023 *Phys. Rev. X* **13** 041049
- [38] Qu H, Wang X, Lin H Q, Li G 2025. ArXiv:2507.07624 [cond-mat]
- [39] Yang Q, Wu M, Duan J, Ma Z, Li L, Huo Z, Zhang Z, Watanabe K, Taniguchi T, Zhao X, Chen Y, Shi Y, Jiang W, Liu K, Lu X 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwaf464
- [40] Liu H, Li W, Zhou Z, Qu H, Zhang J, Hu W, Wen C, Wang N, Deng H, Li G, Yan S 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 076503
- [41] Date M, Petocchi F, Yen Y, Krieger J A, Pal B, Hasse V, McFarlane E C, Körner C, Yoon J, Watson M D, Strocov V N, Xu Y, Kostanovski I, Ali M N, Ju S, Plumb N C, Sentef M A, Woltersdorf G, Schüler M, Werner P, Felser C, Parkin S S P, Schröter N B M 2025 *Nat. Commun.* **16** 4037
- [42] Xiong J X, Zhang X, Zunger A 2025 *Phys. Rev. B* **111** 155122

- [43] Carta A, Mlkvik P, Grahlow F, Ströbele M, Meyer H J, Romao C P, Spaldin N A, Ederer C 2025. ArXiv:2509.03988 [cond-mat]
- [44] Haraguchi Y, Yoshimura K 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 111002
- [45] Goodenough J B 1960 *Phys. Rev.* **117** 1442
- [46] Goodenough J B 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 490
- [47] Merlino S, Labella L, Marchetti F, Toscani S 2004 *Chem. Mater.* **16** 3895
- [48] McCarroll W H, Katz L, Ward R 1957 *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5410
- [49] Jeff D A, Gonzalez F, Harrison K, Zhao Y, Fernando T, Regmi S, Liu Z, Gutierrez H R, Neupane M, Yang J, Chu J H, Xu X, Cao T, Khondaker S I 2023 *2D Mater.* **10** 045030
- [50] Huang X, Zhang Y, Huang J, Ma Z, Zhu C, Gao Y, Yang S, Feng B, Shi Y, Weng H, Yang T, Ye Y 2026 *Newton* **2**
- [51] Zhang Z, Dai J, Wang C, Cheng Z, Ji W 2025. ArXiv:2508.17352 [cond-mat]
- [52] Mangeri J, Pavizhakumari V R, Olsen T 2025 *2D Mater.* **12** 035004
- [53] Hong J, Sui F, Wang K, Han X, Zheng Y, Tong W Y, Deng X, Guan Z, Tian B, Qi R, Huang R, Zhong N, Peng H, Yue F, Chu J, Shi Y, Duan C 2023 *Research Square*
- [54] Feng L, Chen X, Qi J 2023 *Phys. Rev. B* **108** 115407
- [55] Li K, Han X, Li H, Mei H, Tan M, Lu B, Li X, Sang W, Wang X, Zhang A, Ji J, Shi Y, Jin F, Zhang Q 2025 *Phys. Rev. B* **112** 214116
- [56] Kim J, Lee Y, Choi Y W, Jung T S, Son S, Kim J, Choi H J, Park J G, Kim J H 2023 *ACS Omega* **8** 14190
- [57] Meng Z, Shi Z, Feng H, Zhang H, Ren Z, Du Y, Cheng F, Ge B, Cai W, Hao W 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 57395
- [58] Lu Z, Gong Z, Qi J, Wang H, Chang K 2025 *Phys. Rev. B* **112** 155164
- [59] Xiao-Zheng F, Yi-Lian L, Yi W, Jun-Cai C, Guo-Liang X, Yi-Peng A 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 247503. (in Chinese) [樊晓箏, 李怡莲, 吴怡, 陈俊彩, 徐国亮, 安义鹏 2023 物理学报 **72** 247503]
- [60] Gao Y, Zhou W, Yang F, Ma Z, Xu H, Huang X, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Y, Ye Y 2025. ArXiv:2506.21837 [cond-mat]
- [61] Fan X, Zhu H, Mi J, Li L 2026 *Adv. Funct. Mater.* **36** e11716
- [62] Wei L Q, Huang J H, Ma Z J, Jiang Y F, Tong W Y, Guan Z, Wang Y Q, Chen B B, Xiang P, Shi Y G, Duan C G, Zhong N 2025 *Mater. Horiz.* **12** 9653

Quantum Diversity in the Breathing Kagome Lattice Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Family*

QU Hongbin^{1)†} LI Gang^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)

2) (*ShanghaiTech Laboratory for Topological Physics, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)

Abstract

Van der Waals layered transition metal halides Nb_3X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) constitute a class of strongly correlated quantum materials featuring a unique breathing kagome lattice structure. Owing to strong Nb–Nb metallic bonding, the system exhibits pronounced intra-layer Nb_3 trimerization and inter-layer dimerization, extending the conventional atomic-scale Mott transition and obstructed atomic insulator physics to the cluster scale and thereby manifesting rich physical implications. This review systematically summarizes the research progress on the Nb_3X_8 family, with emphasis on their lattice structures, electronic spectra, coupling among multiple physical degrees of freedom, and device applications. Regarding the lattice and electronic structures, we analyze the potential of the high-temperature α phase as a cluster Mott insulator for exploring quantum spin liquids, as well as the layer-number parity dependence and correlated surface state characteristics exhibited by the low-temperature β phase as an obstructed atomic insulator (OAI). In the context of state manipulation, we summarize novel elementary excitations such as “breathing ferroelectricity” and chiral phonons derived from the flat-band electronic structure and breathing-mode distortion, together with the current status of research on the coupling control of the Mott gap and tri ferroicity (ferromagnetism, ferroelectricity, ferrovalley) via external stimuli such as pressure and electric field. Finally, we outline prospects for applications of van der Waals heterostructures based on this system in areas such as ultra-broadband infrared detection, topological quantum computation, and field-free superconducting diodes. This material platform not only provides an ideal venue for investigating strong correlation effects and topological quantum chemistry, but also opens a new pathway for developing next-generation low-power, multifunctional quantum devices.

Keywords: Mott insulator, strong electronic correlation, multiferroicity, van der Waals heterostructure

* Projects supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1402703), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12574271 and 92365204), and the Sino-German International Exchange Program (Grant No. M-0006).

† Corresponding author. E-mail: ligang@shanghaitech.edu.cn

The First Author. E-mail: quhb@shanghaitech.edu.cn

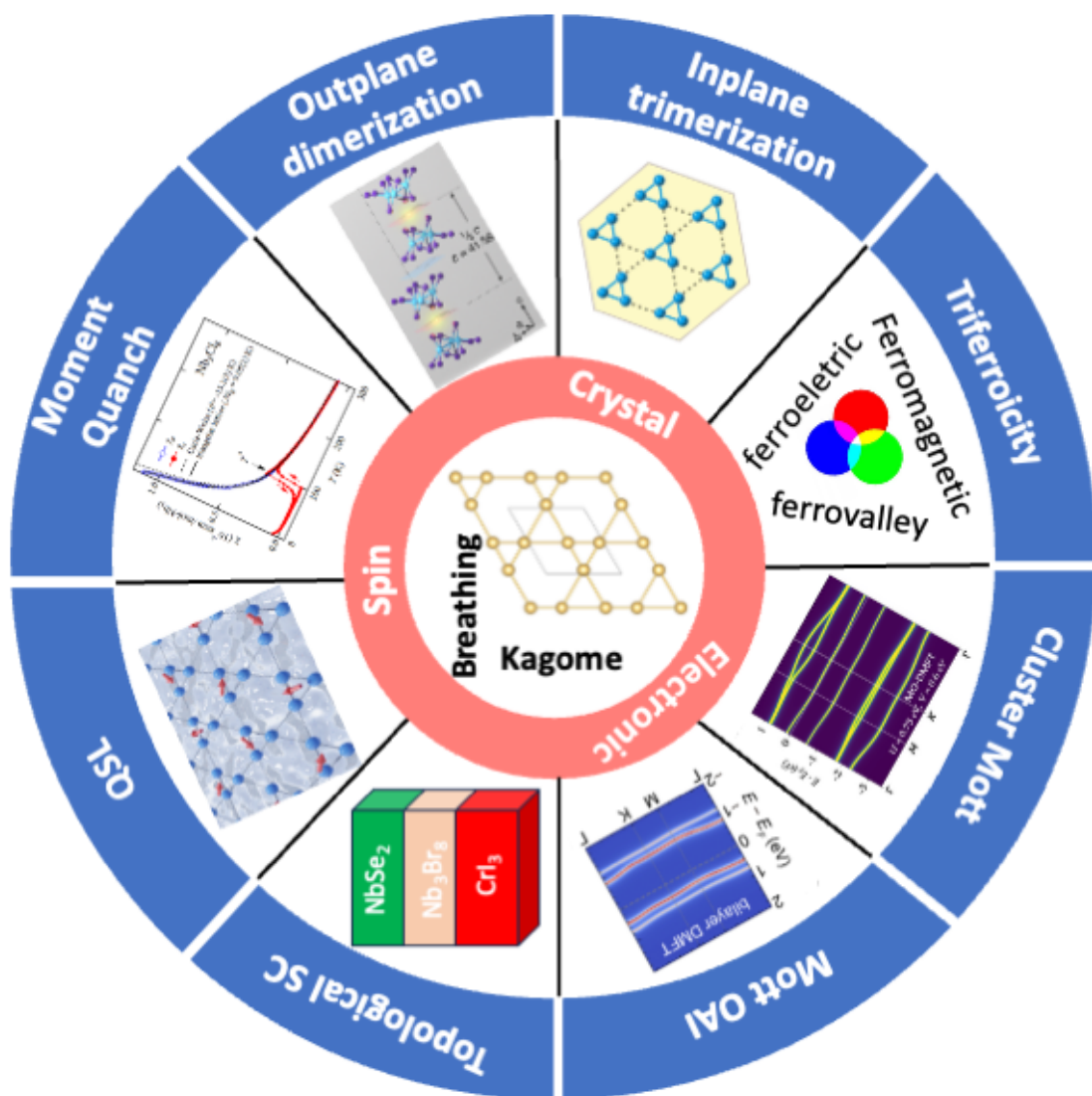


图 4 文章核心示意图

Fig. 4. Nb_3Cl_8 as an intriguing platform for various emergent correlated phenomena.