

有机分子插层调控二维关联电子系统的研究进展

石孟竹 康宝蕾 孟凡保 吴涛 陈仙辉

Research progress of tuning correlated state in two-dimensional system by organic molecule intercalation

Shi Meng-Zhu Kang Bao-Lei Meng Fan-Bao Wu Tao Chen Xian-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127403 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220856

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220856>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管

Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2020, 69(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200701>

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

基于环丁烯-1,2-二羧酸分子的二维有机铁电分子晶体单层的设计与理论研究

Theoretical design and study of two-dimensional organic ferroelectric monolayer based on cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid

物理学报. 2022, 71(6): 067302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211759>

有机-无机杂化钙钛矿材料的本征稳定性

Intrinsic stability of organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158804 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190343>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

专题: 低维材料的新奇物性

有机分子插层调控二维关联电子系统的研究进展*

石孟竹¹⁾²⁾ 康宝蕾¹⁾²⁾ 孟凡保¹⁾²⁾ 吴涛¹⁾²⁾ 陈仙辉^{1)2)3)4)†}

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学, 中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室, 合肥 230026)

3) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

4) (中国科学院超导电子学卓越创新中心, 上海 200050)

(2022年4月29日收到; 2022年5月30日收到修改稿)

在采用机械解理方法制备的二维关联电子系统薄层样品中, 人们观察到了丰富的新奇物性. 发展新的宏观二维块材制备方法, 有可能在块体材料中发现与薄层样品类似的新奇物性. 结合传统的表征手段, 可以进一步地加深对低维系统的理解, 并将这些新奇物性推向潜在的应用领域. 本文将介绍一类有机分子插层调控二维关联电子系统的方法, 重点介绍层状结构材料在有机分子插层后结构和物理性质的变化, 分析其演化过程. 文章将介绍有机分子插层法在热电、磁性、电荷密度波和超导电性等物性调控方面的研究进展.

关键词: 有机分子插层, 二维超导, 低维磁性, 有机无机杂化材料

PACS: 74.25.-q, 74.25.F-, 74.70.Xa

DOI: 10.7498/aps.71.20220856

1 引言

二维材料, 是由单个原子层或几个原子层通过范德瓦耳斯相互作用堆垛而成的晶体材料. 自2004年单层石墨烯被发现以来, 二维材料得到了越来越广泛的关注和研究. 在这些二维材料中, 由于层数的变化, 材料表现出与块材截然不同的物理性质. 从石墨烯开始, 二硫化钼^[1]、黑磷^[2]、硒化铋^[3]、单层铁硒薄膜^[4]、二维磁性材料^[5,6]以及迈克烯(MXene)材料^[7], 都受到物理、化学和材料领域研究者的广泛关注.

在这些二维材料中, 许多材料的能带结构随着厚度的改变而发生显著的变化, 从而带来了丰富的物性变化. 将石墨解理到单层后, 费米面附近的线性色散带来零质量的狄拉克电子激发, 大大提高了

材料中的电子迁移率; 块体 MoS₂ 解理到单层后, 能带从 1.2 eV 间接能隙变为 1.8 eV 直接能隙^[8]; 在黑磷中, 其能隙则随着厚度的降低, 从块体的 0.3 eV 连续增大到单层的 1.8 eV^[9]; 更为有趣的是, 生长在 SrTiO₃ 衬底上的单层 FeSe 表现出高达 65 K 的超导转变温度^[4], “魔角”双层石墨烯^[10]和迈克烯(MXene)材料^[7]也表现出超导电性, 这些现象都吸引了凝聚态物理学家的广泛关注. 另外, 电荷、自旋、晶格之间的相互作用也是这些二维材料表现出与块体不同物理性质的原因之一.

随着二维材料基本单元之间距离的变化, 层间相互作用会逐渐演化, 使得二维材料体系的超导电性、电荷密度波、磁性和热电性能得到连续调控. 然而, 目前所研究的二维材料, 大多是采用机械解理或者生长薄膜的方式制备. 这些方法获得的材料尺寸较小, 难以对其进行详细的结构表征和物性研

* 国家重点研发计划 (批准号:2017YFA0303001)、国家自然科学基金 (批准号: 11888101)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB25000000)、安徽量子信息前沿计划 (批准号: AHY160000) 和中国科学院前沿科学重点研究计划 (批准号: QYZDYSSW-SLH021) 资助的课题.

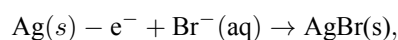
† 通信作者. E-mail: chenxh@ustc.edu.cn

究. 除了谱学等表面探测手段外, 其他的块体测量, 如比热、热电性能、核磁共振, 以及磁化率等测量在这些二维材料中都难以开展. 最近, 采用一种有机分子插层的方法^[11,12], 本文研究者得到了大尺寸均匀插层的块体单晶, 并观察到材料的物理性质随着维度变化以及电荷掺杂量的演化^[11]. 同时, 一些有趣的量子物态也被发现, 使得该有机分子插层的方法变得越来越重要^[13,14]. 在本文的后续部分, 将对这一有机分子插层的方法进行系统性的介绍和总结, 着重介绍有机分子插层在几个代表性的层状材料体系中带来的结构和关联电子态的演化及其物理内涵.

2 有机分子插层二维块材制备的原理与晶体结构

制备有机分子插层二维块材主要有三种方法. 第一种方法是离子交换法^[15], 这种方法主要用于黏土材料的改性过程. 将含有碱金属或碱土金属离子的黏土材料, 浸泡在含有表面活性剂有机分子的溶液中, 改变浸泡反应的温度和时间, 有机分子就会与碱金属或者碱土金属离子发生离子交换. 有机分子进入黏土材料以后, 材料的层间距离增大, 比表面积增大, 提高了黏土材料的使用效率. 如果直接离子交换难以进行, 同时材料对于酸碱比较稳定, 可以考虑先把碱金属或者碱土金属离子交换为 H^+ , 然后再利用酸碱中和反应的原理, 加入有机碱进行反应, 实现有机分子的交换过程^[16]. 第二种方法是溶剂热反应法^[17–19]. 将过渡金属二硫族化合物与有机胺混合, 经过溶剂热反应以后, 有机胺分子就可以插入层间, 撑大层间距离. 同时, 由于氨分子中 N 原子处存在孤电子对, 层间的有机胺分子可以对二维材料进行适量的电荷掺杂, 使得二维材料表现出超导电性. 第三种方法是采用电化学插层的办法^[11,12]. 电化学插层法是将二维材料作为工作电极, 以导电碳布/Pt/Ag 作为对电极, 包含有机铵离子的溶液作为电解液, 再通以恒定的电流作为驱动力, 使得二维材料发生还原反应, 有机分子伴随着还原反应的发生进入二维材料的层间. 由于采用外加电流的方式直接对材料进行电化学反应, 这是最为强大和普适性的一种方法, 可以推广到许多二维材料体系中. 除了有机阳离子以外, 无机阳离子、有机阴离子和无机阴离子都可以采用此种电化学插层的方式插入二维材料的层间^[20].

以 TaS_2 电化学插层有机分子十六烷基三甲基铵 (CTA^+) 为例, 介绍电化学插层反应的过程和原理, 如图 1(a)–(c). 首先, 固定在柔软的 In 丝上的二维材料 TaS_2 用作工作电极, 剪为合适尺寸的 Ag 片用作对电极, 溶有 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的 20 mL 有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 用作电解液. 在氩气手套箱中将以上工作电极, 对电极和电解液组装成电解池, 如图 1(a) 所示. 当电解池中通过一个恒定的电流时, 对电极上的 Ag 失去电子, 并与溶液中的 Br 结合成 AgBr 沉淀; 工作电极上的 TaS_2 得到电子, 同时 CTA^+ 分子插入 TaS_2 层间, 撑大层间距离. 以上过程的电化学反应如下:



将以上插层产物用有机溶剂 NMP 清洗后, 在手套箱中真空抽干, 即可用于后续的 X 射线衍射、输运和磁化率测试. 需要指出的是, 插层后的产物大多对水和氧气敏感, 样品保存和物性测量的时候需要进行适当的保护.

介绍了以上的电化学反应之后, 下面对这一插层反应发生的条件做一些简单总结. 事实上, 除了以上的电化学插层反应的过程, 在工作电极这一侧, 电解池体系中还可能发生电解质溶液中的溶质与溶剂分子的还原分解反应. 假设溶剂分子与溶质分子的还原电极电位为 $V_{\text{溶剂}}$ 与 $V_{\text{溶质}}$, 二维材料发生电化学插层还原反应对应的电极电位为 $V_{\text{二维材料}}$, 为了让电化学插层反应顺利进行, 通常需要满足 $V_{\text{溶剂}} < V_{\text{溶质}} < V_{\text{二维材料}}$. 为此, 溶剂分子通常选择一些溶解能力强的极性非质子有机溶剂, 而溶质选择溶解度较大的季铵盐化合物. 对于 $V_{\text{溶剂}}$, $V_{\text{溶质}}$ 与 $V_{\text{二维材料}}$ 的数值, 可以通过查阅物理化学手册或者参考文献, 利用第一性原理计算或者采用循环伏安法测量得到相应的参考值. 从化学键的角度来考虑, 层状材料在电化学插层之前的层间相互作用为范德瓦耳斯力, 层间相互作用较弱; 在进行电化学插层以后, 由于有机带电离子的插入, 带电荷的有机离子与二维材料之间的相互作用为静电电荷之间的离子键, 这种离子键相互作用的强度通常比范德瓦耳斯相互作用高一个数量级, 因此插层反应在能量上是有利的. 从结构的角度来看, 二维层状材料的层间相互作用越弱, 插层有机离子在层间的扩

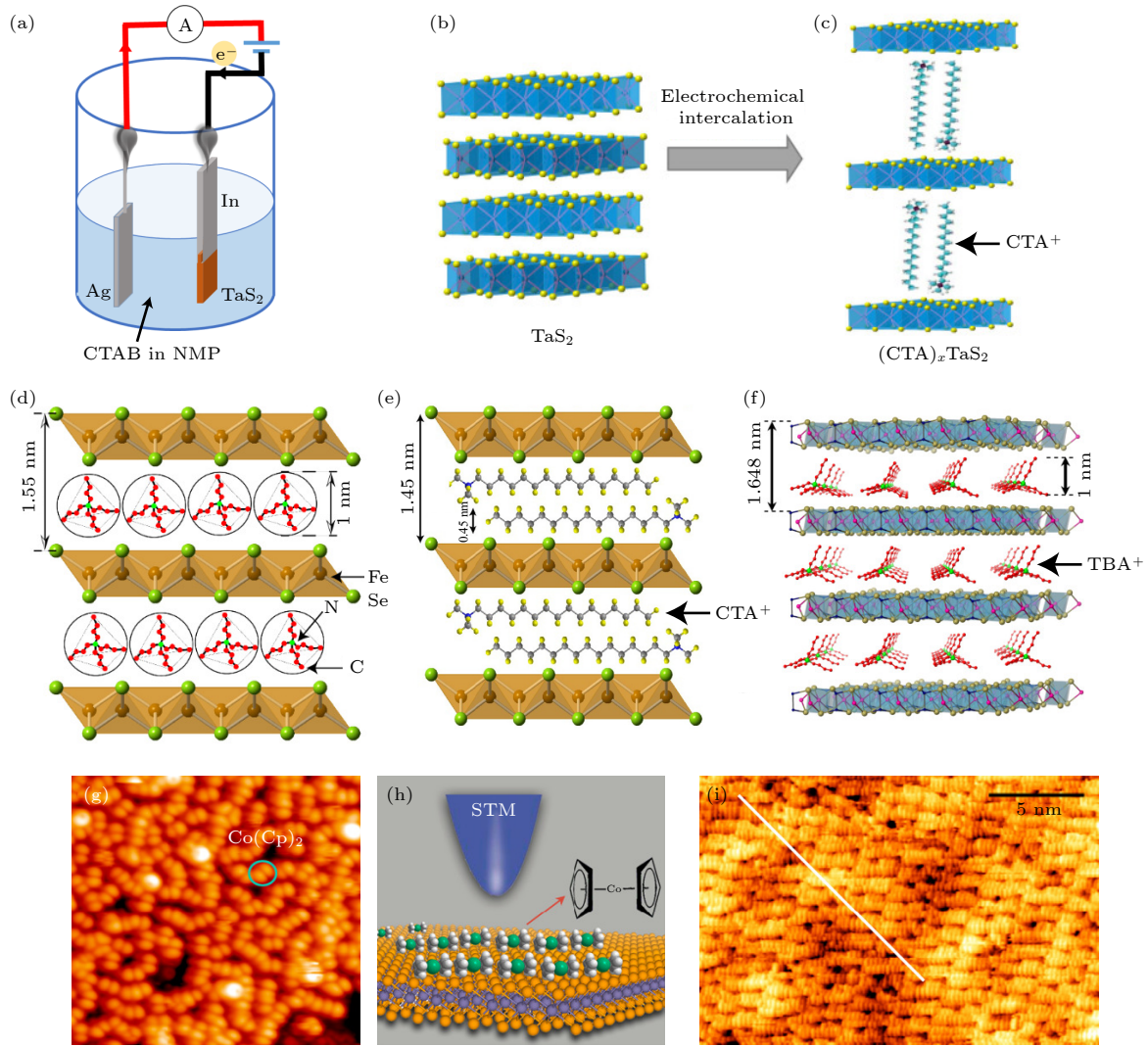


图 1 电化学有机分子插层的过程及结构演化 (a) 电化学电解池的结构及电荷流动示意图, 包括工作电极 (固定有二维材料的 In 丝)、对电极 (Ag 片) 和电解液 (溶有季铵盐的有机溶液); (b), (c) CTA^+ 插层 TaS_2 前后的结构示意图, 其中有有机分子 CTA^+ 垂直于 TaS_2 的 ab 面^[11]; (d), (e), (f) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ ^[12], $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ ^[13] 以及 $(\text{TBA})_x\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[25] 的结构示意图, 其中 TBA^+ 在层间单层排列, CTA^+ 在层间以双层平行排列; (g), (h) $(\text{Cp})_2\text{Co}$ 插层 SnSe_2 的 STM 形貌图和其对应的结构示意图, 有机分子 $(\text{Cp})_2\text{Co}$ 的五元环平面与 SnSe_2 的 ab 面垂直^[18]; (i) $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ 的 STM 形貌图, 其中 CTA^+ 分子在 FeSe 层间紧密排列, 且 CTA^+ 分子的长链与 FeSe 的 ab 面平行^[13]

Fig. 1. Process of the electrochemical intercalation and the structure of the intercalated materials: (a) The illustration of the electrolytic cell which includes the working electrode (In wire fixed with two-dimensional material), counter electrode (Ag sheet) and the electrolyte (organic solution containing quaternary ammonium salt). (b), (c) The structure of TaS_2 and $(\text{CTA})_x\text{TaS}_2$, respectively. The organic molecule CTA^+ is perpendicular to the ab plane of TaS_2 ^[11]. (d), (e), (f) The structure of $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ ^[12], $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ ^[13] and $(\text{TBA})_x\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[25], respectively. The TBA^+ is arranged in a monolayer mode, while CTA^+ is arranged in a double-layer mode. (g), (h) The STM image and surface structure of $(\text{Cp})_2\text{Co}$ intercalated SnSe_2 . The five-membered ring plane of organic molecule $(\text{Cp})_2\text{Co}$ is perpendicular to the ab plane of SnSe_2 ^[18]. (i) The STM image of $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$. The CTA^+ molecules are closely arranged in the interlayer of FeSe , and the long chain of CTA^+ molecules is parallel to the ab plane of FeSe ^[13].

散系数越大^[21], 越有利于插层反应的进行. 采用这种电化学插层的方法, 可以较好地获得 ab 面尺寸在 1—2 mm 的单晶样品. 需要指出的是, 产物在 ab 面内的结晶度高, 但是在 c 方向堆垛不太完美, 这主要是由于有机分子在层间可以采取一些不同的取向.

关于有机分子插层二维材料的结构, 人们从石墨插层化合物以及有机分子插层的黏土材料的研究中可以得到许多启发. 对于石墨, 当外界离子/分子插入层间的时候, 会形成不同的 stage- n ($n = 1, 2, 3, \dots$) 化合物. 以石墨电化学插锂为例, stage-2 化合物是指石墨层间每间隔一层插入一个锂离子

子, stage-1 化合物指石墨的每一层都被锂离子插入了. 这样的结构差异使得 stage-2 和 stage-1 化合物在 c 轴方向的周期不同, 因而采用 X 射线衍射的方法可以很轻松地分辨出这些结构. stage-2 和 stage-1 化合物的形成, 主要受到外来插入离子/分子的种类和含量控制, 插入离子的含量可以通过控制流经电解池的总电荷量来控制, 进而控制产物的晶体结构. 对于有机分子插层的黏土材料, 产物的结构主要受到黏土的类型、有机分子的种类和离子交换溶液的浓度控制. 改变有机分子插入黏土结构中的含量, 有机分子可以在层间采取不同的排列构型^[15]. 对于长链有机分子, 例如 CTA^+ , 有机分子的长链可以垂直 (图 1(c)) 或平行 (图 1(e)) 于二维层状材料的平面, 甚至能以 CTA^+ 分子二聚体的形式, 垂直或平行于二维材料的平面排列^[15]. 这些结构上的差异, 可以通过测量插层产物的成分和 X 射线衍射图谱进行推测.

需要指出的是, 这些有机分子插层二维材料, 由于有机分子中的碳原子和氢原子对 X 射线的散射能力较弱, 确认这些有机分子的位置较为困难. 同时, 由于样品对水分和氧气的敏感性, 严格的晶体结构还难以给出. 最近, 对于球型 TMA^+ 分子插层的 FeSe , 研究者采用粉末衍射精修的方式, 给出了插层产物的晶体结构, 并从第一性原理计算的角度给出了结构模型的合理性^[22].

另外, 也可以采用扫描隧道显微镜 (STM) 的方法直接观察有机分子在二维材料中的排列方式, 如图 1(g)–(i). 例如, 对于二茂钴 ($(\text{Cp})_2\text{Co}$) 插层的 SnSe_2 , 如图 1(h) 所示, STM 则观察到有机分子 $(\text{Cp})_2\text{Co}$ 中的茂基五元环平面垂直于 SnSe_2 平面^[18]. 对于 CTA^+ 分子插层的 FeSe 材料, 如图 1(i) 所示, STM 可以观察到紧密堆叠的 CTA^+ 分子的侧链平行于 FeSe 平面^[13].

最后, 需要指出的是, 由于电解液中有有机分子和溶剂分子之间的相互作用, 一些电解液溶剂分子可能会发生共插层, 与有机分子一同插入二维材料的层间. 当采用其他溶剂清洗或者浸泡的时候, 这些溶剂分子之间可相互替换, 进而改变材料的层间距离和结构. 例如, 在组铵 (HA^+) 插层的 TiS_2 中^[23], 有机溶剂分子二甲基亚砜 (DMSO) 也会一起插入 TiS_2 层间, 此时, 有机分子在插层产物中以双层形式排列. 当采用部分水分子对 DMSO 进行交换后, 有机分子 HA^+ 在层间则以单层形式排列. 另外,

采用一些有机胺溶解碱金属, 再与二维材料发生化学反应, 也可以使得溶剂分子与碱金属共插层进入层间^[24].

3 有机分子插层二维材料的输运性质

有机分子插层二维材料的输运性质受结构影响较大. 在这些有机分子插层的二维材料中, 由于层间距离通常大于 1 nm, 且有机分子本身具有绝缘性, 因此电子很难沿着 c 轴输运, 主要被限制在 ab 面内, 从而使材料表现出明显的二维性特征. 插层之前的母体材料已经具有磁性、超导和电荷密度波等丰富的电子态, 在经过插层后的二维材料中则会表现出更加有趣的物理性质, 例如磁结构的变化^[25]、二维超导^[26]、“赝能隙”^[13]、电荷密度波态^[27]和量子格里菲斯奇异性^[14]等. 此外, 由于有机分子与无机二维结构的界面极大地增加了声子散射, 导致有机分子插层后的二维材料可以表现出极低的声子热导, 这一物理性质可以在热电能量转换器件中有重要的应用价值^[23].

3.1 有机分子插层二维材料中的低热导

在热电材料中, 衡量一个材料热电性能的重要参数是热电优值 $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa}$, 其中 S , σ 和 T 分别是材料的塞贝克系数, 电导率和温度; κ 是热导率. 对于有机分子插层的二维材料, 由于电荷掺杂效应, 室温附近的电导率通常会在一定程度上增大. 由于有机分子和无机二维结构的界面散射, 这类二维材料的热导率会大幅度降低, 这有利于提高材料的热电优值 ZT . 例如, 采用电化学插层的方法, 将 HA^+ 分子插入 TiS_2 层间^[23]. 由于 HA^+ 与溶剂分子 DMSO 的相互作用, 溶剂分子 DMSO 也被一起插入了 TiS_2 层间. 采用进一步的溶剂置换, 部分水分子和 DMSO 发生交换, 材料的结构也发生相应的变化, HA^+ 分子在层间双层离子排布的方式变成单层排布. 经过以上的电化学插层与溶剂置换处理, 插层产物的电导率从 300 S/cm 提高到 800 S/cm. 热导率从 $4.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $0.69 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 下降了将近一个数量级. 如此低的热导率极大地提高了材料的热电优值 ZT , 使得插层后的材料在 300 K 的 ZT 从 0.05 提高到了 0.2. 这一结果表明, 有机分子插层是一种极具潜力的优化材料热电性能的方法.

3.2 有机分子插层二维材料中的磁性调控

对于具有各向同性海森伯相互作用的磁性材料体系, 当进入二维极限时, 面内的自旋涨落会被极大地增强, 热涨落将会阻止任何磁有序态在有限温度的形成. 然而, 对于具有各向异性相互作用的二维磁性材料, 材料在单原子层厚度的时候也可以表现出磁有序态. 对于这类二维磁性材料, 随着材料厚度的降低, 材料的层间磁耦合强度会逐渐减弱, 磁有序温度逐渐下降. 例如, 在层状磁性二维材料 CrI_3 中, 双层 CrI_3 薄层样品的铁磁转变温度为 45 K, 略低于 CrI_3 块体中的 61 K^[5]; 在二维磁性材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中, 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄层样品的铁磁转变温度为 30 K, 也远远低于块体中的 65 K^[28]; 尤其值得一提的是双层与单层 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度分别为 30 K 和 20 K, 而块体 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度则高达 205 K^[6]. 这些结果表明, 由于二维磁性材料的磁相互作用受层间耦合的调控, 改变材料的维度可以实现对这类二维材料磁性的调控. 因此, 通过对这些二维磁性材料进行电化学插层, 改变材料的层间距离, 可以调控二维磁性材料中磁性相互作用的各向异性, 从而调控材料的磁性性质及转变温度.

基于上述思路, 采用电化学插层的方法, 本课题组成功将有机分子 TBA⁺ 插入 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的层间^[25], 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 经过电化学插层以后, 插层产物的铁磁转变温度从 67 K 提高到了 208 K, 易磁化轴也从 c 方向转到 ab 面内. 铁磁转变温度的显著提高主要是由于电荷掺杂使得材料的磁性相互作用发生改变. 在电化学插层之前, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的电阻曲线表现出绝缘体的行为; 电化学插层以后, 引入载流子对 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 进行掺杂, 插层产物的电阻曲线表现出金属行为. 不同的电输运行为导致磁相互作用机制发生改变. 第一性原理计算表明, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在插层之前是一个弱的超交换相互作用, 铁磁耦合强度为 $-J_0 = 10.21$ meV. 插层以后, 由于电荷掺杂, 材料的磁相互作用变为双交换相互作用, 铁磁耦合强度为 $-J_0 = 19.69$ meV. 铁磁耦合强度的增加导致铁磁转变温度的上升. 此外, 第一性原理计算 (图 2(c)) 表明, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在插层之前是一个绝缘体, Cr 离子之间的自旋相互作用是通过 Cr 离子的 $3d_{z^2}$ 轨道间接地发生超交换相互作用. 插入有机分子以后, 由于电荷填充到 Cr

离子的 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 轨道, 插层后的材料基态变为金属. Cr 离子的面内轨道 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 的相互作用, 使得易磁化轴从原来的 c 方向转到 ab 面.

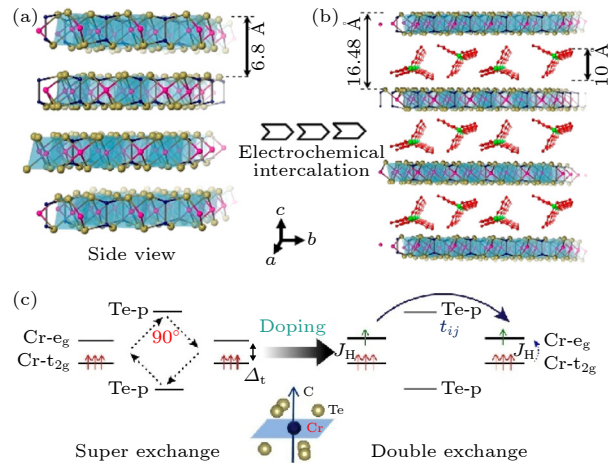


图 2 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中插层 TBA⁺ 分子后的结构和磁作用机制变化 (a), (b) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 插层 TBA⁺ 分子前后的结构示意图^[25]; (c) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 插层 TBA⁺ 分子前 (左图) 和插层 TBA⁺ 分子后 (右图) 的磁性作用机制示意图^[25]
 Fig. 2. Changes of structure and magnetism origin in TBA⁺ intercalated $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$: (a), (b) The structure of $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and $(\text{TBA})_x\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[25]; (c) the magnetism exchange interaction of $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (left panel) and $(\text{TBA})_x\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (right panel)^[25].

3.3 有机分子插层二维材料中的关联电子态

有机分子插层可以导致二维材料的层间距离显著增大. 由于有机分子本身的绝缘性, 使得材料中电子的输运被限制在 ab 面内, 这极大地增强了材料的各向异性. 这种各向异性的增强, 可以使得材料更加有利于出现电荷密度波态和二维超导电性. 例如, TBA⁺ 分子插层的 VSe_2 中出现了金属-绝缘体相变, 并伴随出现了新的 $3a \times 3a$ 的电荷密度波调制^[27]; TBA⁺ 分子插层的 SnSe_2 中则出现了准二维超导电性^[26]. 除此以外, 在 CTA⁺ 和 TBA⁺ 分子插层的 FeSe 超导体中^[13], 巨大的各向异性增强了超导涨落, 使得电子在远高于超导转变温度 (T_c) 以上就已经开始发生超导预配对 (T_p)^[13]. 本节将详细介绍上述有机分子插层关联电子体系中的电输运性质.

首先, 将简要介绍有机分子插层的 VSe_2 体系. VSe_2 中插入有机分子 TBA⁺ 后, 插层材料出现由维度转变引起的金属绝缘体相变, 并伴随着出现了新的 $3a \times 3a$ 的电荷密度波态^[27]. VSe_2 是一种层状过渡金属二硫族化合物, 在插层有机分子之前,

VSe_2 在 110 K 发生了一个电荷密度波相变. 电阻曲线上表现为金属行为, 并在 110 K 附近出现反常行为, 表明体系发生电荷密度波转变; 与此同时, 磁化率和比热曲线与电阻曲线行为一致, 也在 110 K 附近出现反常行为. 由于在 110 K 附近发生了电荷密度波转变, VSe_2 晶格发生畸变, 形成 $4a \times 4a \times 3c$ 的电荷密度波态. 当有机分子 TBA^+ 插入 VSe_2 层间以后, 电阻曲线表征的电荷密度波转变温度提高到了 165 K. 在转变温度之下, 电阻率曲线表现出绝缘体的行为, 这与母体进入电荷密度波态后的金属行为完全不同. 并且在 300 K 时, 面外电阻和面内电阻率比值 ρ_c/ρ_{ab} 明显增大, 从插层前的 150 增大到插层后的 4000, 表明材料的二维性显著增强. 与此同时, 磁化率和比热测量在

165 K 附近也出现了转变. 在低温 130 K, ab 面选区电子衍射图谱中观察到 $3a \times 3a$ 的超结构, 这与母体中 ab 面内的 $4a \times 4a$ 超结构完全不同, 暗示着插层产物在 165 K 附近出现了新的电荷密度波态. 第一性原理计算结果 (图 3(c)—(j)) 表明, 对于母体 VSe_2 , 进入电荷密度波态形成 $4a \times 4a$ 的超结构时, 费米面嵌套较弱, 费米面处打开部分能隙, 费米面附近仍有态密度存在, 系统进入电荷密度波态后仍然表现出金属行为. 然而, VSe_2 插入有机分子后, VSe_2 的层间距离增大并被电荷掺杂, VSe_2 的费米面嵌套会增强, 形成一个完全的能隙, 费米面附近的态密度完全消失, 使得材料进入绝缘态. 并且, 费米面嵌套矢量从 $\mathbf{q} = 1/4\mathbf{a}^*$ 变为 $\mathbf{q} = 1/3\mathbf{a}^*$, 这与选区电子衍射的结果相一致.

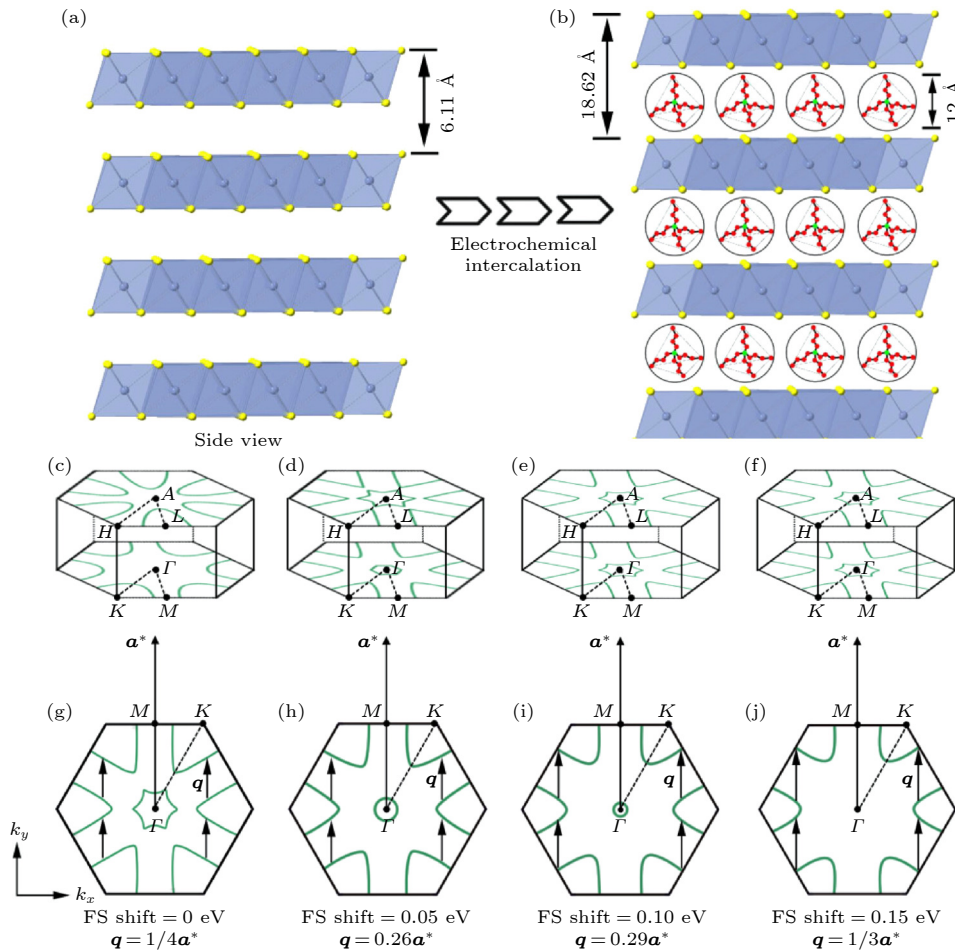


图 3 VSe_2 中插层 TBA^+ 分子后的结构和能带结构变化 (a), (b) VSe_2 和 $(\text{TBA})_x\text{VSe}_2$ 的结构示意图^[27]; (c)—(f) 第一性原理计算的 VSe_2 的层间距离为 6.12, 8.62, 11.02, 18.62 Å 时对应的能带结构^[27]; (g)—(j) 第一性原理计算的 VSe_2 的层间距离为 18.62 Å 时, 费米面移动 0, 0.05, 0.1, 0.15 eV 后, 能带结构的演化, 其对应的费米面嵌套波矢分别为 $1/4\mathbf{a}^*$, $0.26\mathbf{a}^*$, $0.29\mathbf{a}^*$, $1/3\mathbf{a}^*$ ^[27]

Fig. 3. Changes of crystal structure and Fermi surface topology in the TBA^+ intercalated VSe_2 : (a), (b) The crystal structure of VSe_2 and $(\text{TBA})_x\text{VSe}_2$ ^[27]. (c)—(f) The calculated Fermi surface topology of VSe_2 with the interlayer distance of 6.12, 8.62, 11.02 and 18.62 Å^[27]. (g)—(j) The calculated Fermi surface topology of VSe_2 with the different amount of Fermi surface shift with the interlayer distance at 18.62 Å. The shift amount is 0, 0.05, 0.1 and 0.15 eV, respectively. The nesting vectors are $1/4\mathbf{a}^*$, $0.26\mathbf{a}^*$, $0.29\mathbf{a}^*$, $1/3\mathbf{a}^*$ ^[27].

接下来, 将介绍有机分子插层后二维材料表现出的超导电性及其二维电输运行为^[26]. 除了电阻率各向异性, 有机分子插层超导体的上临界场也表现出显著各向异性. 对于准二维超导, 通过拟合 $I-V$ 曲线和超导转变温度附近的电阻率曲线, 可观察到相应的 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变. 在 CTA⁺分子插层的 SnSe₂ 中, 插层样品在磁场沿着 ab 面和 c 方向时的上临界磁场分别为 0.5 T 和 6 T. 同时, 通过测量超导转变温度附近的 $I-V$ 曲线, 证实了 (CTA)_xSnSe₂ 中存在准二维的超导电性.

对于理想的二维超导系统, 由于涡旋与反涡旋对的解束缚 (或者叫拆对), 体系会发生一个拓扑相变, 即 BKT 相变. 在 BKT 相变温度之上, 由于电流的洛伦兹力, 涡旋与反涡旋对会拆开, 导致电压与电流之间出现一个幂律关系 $V \propto I^\alpha$. 当 $\alpha = 3$ 时, 对应的温度就定义为 BKT 相变温度. 通过测量超导转变温度附近不同温度下的 $I-V$ 曲线 (图 4(a)), 可以得到不同的幂律指数 α . 当 $\alpha = 3$ 时, 相应的 (CTA)_xSnSe₂ 的 BKT 相变温度为 6.75 K (图 4(c)). 与此同时, 对于典型的 BKT 系统, 超导转变温度附近的电阻曲线遵循 Halperin-Nelson 标度律, 其表达式为 $R(T) = R_0 \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{T - T_{\text{BKT}}}}\right)$, 其中 R_0 和 b 是常数. 根据这一关系, 拟合得到的 (CTA)_xSnSe₂

的 BKT 相变温度为 6.78 K (图 4(b)), 与上述实验测得的 6.75 K 基本一致. 这表明, (CTA)_xSnSe₂ 中存在着准二维的超导电性. 同样地, 在 CTA⁺和 TBA⁺分子插层的 FeSe^[13], 以及单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜^[29] 中也观察到了这种准二维超导电性. 这些结果表明, 有机分子插层是一个非常有效的调控二维超导电子态的手段.

最后, 再介绍一下有机分子插层 FeSe 中的“赝能隙”行为^[13]. 在 CTA⁺和 TBA⁺插层的 FeSe 中, 电阻率的各向异性比值在 300 K 时分别高达 10⁴ 和 10⁵, 远大于 FeSe 母体材料中电阻率的各向异性比值 (小于 10). 这表明通过有机分子的插层, 电子被有效地限制在了 FeSe 面内传导. 同时, 对 (TBA)_xFeSe 超导转变温度附近的 $I-V$ 曲线以及 $R-T$ 曲线进行了 BKT 转变的拟合分析, 得到了比较一致的 BKT 相变温度 (分别为 44 K 和 44.7 K), 这表明在 (TBA)_xFeSe 中也存在准二维超导电性. 另一方面, 尽管电阻曲线上显示 (TBA)_xFeSe 的零电阻转变温度为 43 K, 但 ⁷⁷Se 原子核的核磁共振测量出的奈特位移和自旋晶格弛豫率表明, 样品在 60 K 就已经开始偏离高温段的温度行为, 呈现明显的下降趋势; 这与样品高场磁化率在 60 K 就开始出现抗磁性相一致. 这些结果表明, 在超导转变温度之上 (大约 60 K) 就已经存在自旋单态的

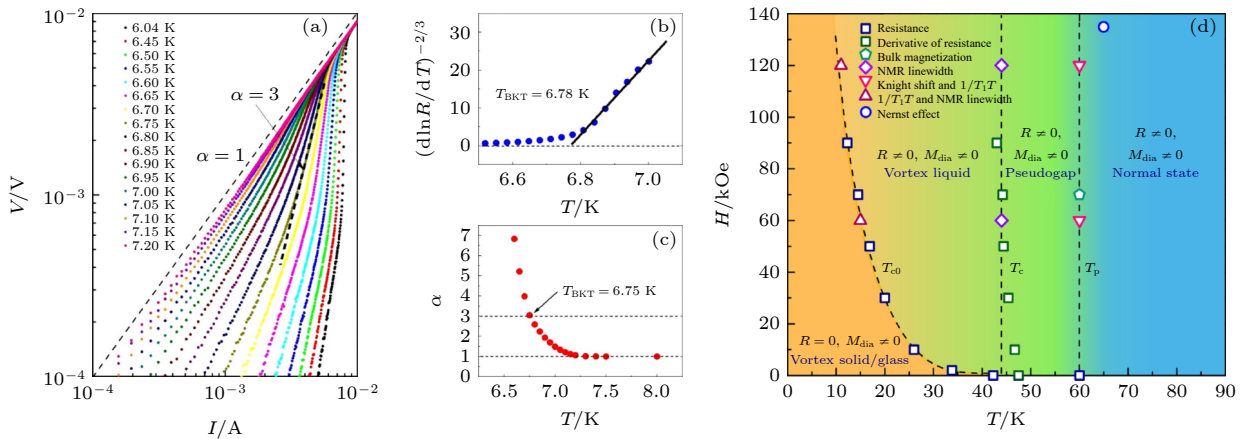


图 4 (CTA)_xSnSe₂ 中的二维超导与 (TBA)_xFeSe 中的赝能隙相图 (a) (CTA)_xSnSe₂ 在超导转变温度附近的 $I-V$ 曲线^[26]; (b) (CTA)_xSnSe₂ 的 $R(T)$ 曲线, 其中纵坐标是 $(d \ln R(T)/dT)^{-2/3}$ ^[26]; (c) 从 (CTA)_xSnSe₂ 的 $I-V$ 曲线中分离出来的幂指数 α ; (d) (TBA)_xFeSe 的磁场-温度相图, 其中 T_{c0} 是零电阻温度, T_c 是通过 NMR 谱线展宽和电阻曲线一阶微分定义的超导转变温度, T_p 是电子预配对的温度^[13]

Fig. 4. Quasi-two-dimensional superconductivity in (CTA)_xSnSe₂ and the pseudogap behavior in (TBA)_xFeSe: (a) The $I-V$ curves of (CTA)_xSnSe₂ around the T_c ^[26]; (b) the $R(T)$ curve of (CTA)_xSnSe₂ with the Y axis at the scale of $(d \ln R(T)/dT)^{-2/3}$ ^[26]; (c) the temperature dependent index α of (CTA)_xSnSe₂ using the fitting formula $V \propto I^\alpha$ ^[26]; (d) the Field-Temperature phase diagram of (TBA)_xFeSe. The T_{c0} is the zero-resistance critical temperature; T_c is the superconducting temperature defined by the onset temperature of NMR line broadening and the first derivative of resistance data; T_p is the onset temperature of the pseudogap behavior^[13].

超导电子配对, 暗示了超导预配对的物理图像. 与此同时, 对超导涨落更加灵敏的能斯特效应的测量结果则表明 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 在 65 K 时也开始出现了超导涨落信号. 综合这些运输测量的结果, 在 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 中, 由于二维化导致的超导涨落, 电子在超导转变温度之上就已经开始形成库珀对, 并导致了“赝能隙”行为, 其起始温度大约在 60 K (T_p).

需要指出的是, 在单层铁硒薄膜中, 角分辨光电子能谱观察到的能隙打开温度也远高于电阻的零电阻温度, 这暗示着在单层铁硒薄膜体系中存在与 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 类似的“赝能隙”行为. 因此, 采用有机分子插层的方法, 有可能在块体材料中研究薄层样品中的新奇物性.

4 总结与展望

有机分子插层可以非常有效地调控二维材料的运输性质, 尤其是增强材料的各向异性, 使得材料体系更加二维化. 同时, 这样的二维化系统又能堆垛成宏观块材, 使得宏观的测量手段可以用于表征这些低维系统. 除了文中介绍的热导、磁性、电荷密度波和二维超导电性, 有机分子插层在其他的量子物态调控中也有重要的作用, 例如量子格里菲斯奇异性^[14]. 进一步地, 对于受维度效应影响较大的二维体系, 有机分子插层都是一个很好的调控材料电子态的手段. 不仅如此, 结合具体的二维材料, 有机分子插层也可以提供一种很好的前驱体模板, 用于合成构筑新型二维层状异质结构. 例如, Hu 等^[30]采用 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 作为前驱物, 采用溶剂热离子交换的方法, 得到了新型的二维层状超导体, 可以考虑将这种方法推广到其他的过渡金属二硫族化合物和层状氧化物体系.

当然, 需要指出的是, 采用这种有机分子插层法获得的二维材料, 还存在着一些需要克服的困难. 首先, 有机分子插层二维材料对于水汽和氧比较敏感, 这给材料的表征测量带来一定的困难, 需要研究者仔细控制物性测量的惰性环境; 同时, 由于有机分子在层间迁移的缓慢, 有机分子插层含量的连续调控实现较为困难, 这需要不断改进优化电化学插层的条件, 例如电解液的组成和插层反应温度的控制. 通过这些改进思路, 有机分子插层法有可能在更多的二维材料体系中实现新奇的物态调控.

参考文献

- [1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [2] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [3] Wang E Y, Ding H, Fedorov A V, Yao W, Li Z, Lv Y F, Zhao K, Zhang L G, Xu Z J, Schneeloch J, Zhong R D, Ji S H, Wang L L, He K, Ma X C, Gu G D, Yao H, Xue Q K, Chen X, Zhou S Y 2013 *Nat. Phys.* **9** 621
- [4] Zhang Z C, Wang Y H, Song Q, Liu C, Peng R, Moler K A, Feng D L, Wang Y Y 2015 *Sci. Bull.* **60** 1301
- [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 2017 *Nature* **546** 270
- [6] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* **563** 94
- [7] Kamysbayev V, Filatov A S, Hu H, Rui X, Lagunas F, Wang D, Klie R F, Talapin D V 2020 *Science* **369** 979
- [8] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [9] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [10] Lu X, Stepanov P, Yang W, Xie M, Aamir M A, Das I, Urgell C, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G, Bachtold A, MacDonald A H, Efetov D K 2019 *Nature* **574** 653
- [11] Wang N Z, Shi M Z, Shang C, Meng F B, Ma L K, Luo X G, Chen X H 2018 *New J. Phys.* **20** 023014
- [12] Shi M Z, Wang N Z, Lei B, Ying J J, Zhu C S, Sun Z L, Cui J H, Meng F B, Hang C S, Ma L K, Chen X H 2018 *New J. Phys.* **20** 123007
- [13] Kang B L, Shi M Z, Li S J, Wang H H, Zhang Q, Zhao D, Li J, Song D W, Zheng L X, Nie L P, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 097003
- [14] Zhao Y C, Su Y Q, Guo Y Q, Peng J, Zhao J Y, Wang C Y, Wang L J, Wu C Z, Xie Y 2021 *ACS Mater. Lett.* **3** 210
- [15] Zhu R L, Zhu L Z, Zhu J X, Xu L H 2008 *Appl. Clay Sci.* **42** 224
- [16] Ganter P, Schoop L M, Lotsch B V 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604884
- [17] Gamble F R, Osiecki J H, Cais M, Pisharody R, Disalvo F J, Geballe T H 1971 *Science* **174** 493
- [18] Li Z, Zhao Y, Mu K, Shan H, Guo Y, Wu J, Su Y, Wu Q, Sun Z, Zhao A, Cui X, Wu C, Xie Y 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 16398
- [19] Gao Z, Zeng S Y, Zhu B C, Li B A, Hao Q Y, Hu Y W, Wang D K, Tang K B 2018 *Sci. Chin. -Mater.* **61** 977
- [20] Bartlett N, McQuillan B W (Whittingham M S, Jacobson A J, Eds) 1982 *Intercalation Chemistry* (New York: Academic Press) pp19–53
- [21] Yoo H D, Liang Y L, Dong H, Lin J H, Wang H, Liu Y S, Ma L, Wu T P, Li Y F, Ru Q, Jing Y, An Q Y, Zhou W, Guo J H, Lu J, Pantelides S T, Qian X F, Yao Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 339
- [22] Rendenbach B, Hohl T, Harm S, Hoch C, Johrendt D 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 3043
- [23] Wan C, Gu X, Dang F, Itoh T, Wang Y, Sasaki H, Kondo M, Koga K, Yabuki K, Snyder G J, Yang R, Koumoto K 2015 *Nat. Mater.* **14** 622
- [24] Jin S F, Fan X, Wu X Z, Sun R J, Wu H, Huang Q Z, Shi C L, Xi X K, Li Z L, Chen X L 2017 *Chem. Commun.* **53** 9729

- [25] Wang N, Tang H, Shi M, Zhang H, Zhuo W, Liu D, Meng F, Ma L, Ying J, Zou L, Sun Z, Chen X 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17166
- [26] Ma L K, Shi M Z, Kang B L, Peng K L, Meng F B, Zhu C S, Cui J H, Sun Z L, Wang H H, Lei B, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 124803
- [27] Meng F B, Liu Z, Yang L X, Shi M Z, Ge B H, Zhang H, Ying J J, Wang Z F, Wang Z Y, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 165410
- [28] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [29] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [30] Hu G B, Shi M Z, Wang W X, Zhu C S, Luo X G, Chen X H 2022 *New J. Phys.* **24** 043035

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Research progress of tuning correlated state in two-dimensional system by organic molecule intercalation*

Shi Meng-Zhu¹⁾²⁾ Kang Bao-Lei¹⁾²⁾ Meng Fan-Bao¹⁾²⁾

Wu Tao¹⁾²⁾ Chen Xian-Hui^{1)2)3)4)†}

1) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*CAS Key Laboratory of Strongly-coupled Quantum Matter Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

4) (*CAS Center for Excellence in Superconducting Electronics (CENSE), Shanghai 200050, China*)

(Received 29 April 2022; revised manuscript received 30 May 2022)

Abstract

Abundant novel physical properties have been observed in thin-flake samples of two-dimensional correlated electronic systems prepared by mechanical exfoliation. Developing new methods of preparing bulk two-dimensional samples can further understand the low-dimensional system by combining traditional bulk characterization methods like X-ray diffraction, magnetic susceptibility and specific heat measurements. It is possible to maintain the novel properties of thin-flake samples in bulk state and promote these novel physical properties for potential applications. This article introduces a class of organic molecular intercalation methods to regulate two-dimensional correlated electronic systems, focusing on the changes of structure and physical properties of two-dimensional materials after organic molecular intercalation. The applications of organic molecular intercalation method in regulating thermoelectricity, two-dimensional magnetism, charge density wave and two-dimensional superconductivity are also presented.

Keywords: organic molecular intercalation, two-dimensional superconductivity, low dimensional magnetism, organic-inorganic hybrid materials

PACS: 74.25.-q, 74.25.F-, 74.70.Xa

DOI: 10.7498/aps.71.20220856

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0303001), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11888101), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB25000000), the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies, China (Grant No. AHY160000), and the Key Research Program of Frontier Sciences, CAS, China (Grant No. QYZDYSSW-SLH021).

† Corresponding author. E-mail: chenxh@ustc.edu.cn