表面化学调控无机固体相变与智能应用

李泽军, 赵英程, 吴长征*

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: czwu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-02-07; 接受日期: 2018-06-12; 网络版发表日期: 2018-08-08

科技部重大研究计划课题项目(编号: 2015CB932302)、国家自然科学基金(编号: 91745113, 11621063, 51702311)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: WK2060190084)和安徽省自然科学基金(编号: 1808085QB26)资助项目

摘要 低维无机固体材料中电子-电子关联作用导致了許多新奇的相变行为, 如金属-绝缘体转变、超导、电荷密度波和巨磁阻效应等. 外场调节参量可以改变有序相间的平衡关系, 实现不同相之间的转变, 诱导新的物理内容甚至全新的量子临界现象, 具有巨大的潜力应用于未来先进电子元件和智能响应器件. 低维无机相变固体具有极大的比表面积和电子关联性, 表面化学修饰为调控其相变和复杂相互作用打开了新的研究空间, 有助于低维关联电子体系物理规律和新量子序的探索, 对理解这些复杂物理现象的微观起源具有重要意义. 本文概述了近年来发展的表面化学修饰策略调控低维无机固体相变的系列进展, 并以此探究维度受限下相变固体对外界光和磁等的智能响应特性.

关键词 无机固体相变, 表面化学调控, 新奇电子态, 光敏特性, 磁电响应

1 引言

无机固体材料不同相间的转变是一种常见但又充满神秘感的物质形态表现形式, 呈现出丰富的物理化学性质, 是固体化学、材料科学和凝聚态物理领域研究的核心问题. 这种不同物相间的转变是材料由于所处的热力学条件(温度、压力)变化或者在光、电场或磁场等作用下, 通过原子结构或电子态的变化, 转变成更稳定或平衡的状态^[1,2]. 这种固体相变不仅会引起材料内部原子结构和键合性质的改变, 还会伴随着电荷密度、自旋结构和轨道属性的改变, 带来丰富的物理化学性质, 在新型电子学器件、快速开关和能源存储等领域具有巨大的应用前景^[3]. 尤其是在具有电子关

联性的材料体系中, 其内部电荷、自旋、晶格和轨道自由度之间存在着强烈的耦合作用, 形成许多相互竞争的相. 当外界条件改变时, 这些相之间的平衡被打破, 引发体系发生相变, 进而导致电学、光学和磁学等性质的集聚变化, 表现出许多新奇的物理现象, 如金属-绝缘体转变、超导、电荷密度波和巨磁阻效应等^[4-7]. 而当关联电子材料的维度降低, 如形成二维平面和一维原子链结构时, 量子限域效应会使得电子-电子关联作用进一步增强, 对外界的光、电、磁和热等的响应更加敏感, 在未来先进智能器件领域具有很大的应用潜力^[8,9]. 然而, 目前低维无机固体相变的精确稳定控制和高灵敏响应的实现仍然存在诸多困难; 另一方面, 低维无机固体相变的内在机制仍不清楚, 这

引用格式: Li Z, Zhao Y, Wu C. Surface chemical-modification of inorganic solids for engineering the phase transitions and smart applications. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 983–997, doi: 10.1360/N032018-00025

些都阻碍了无机固体相变导致的新物理性质的探索以及实用智能器件的构建。

表面化学修饰为低维无机固体精确可控的相变调控提供了一个有效的途径。正如我们所知, 化学作用具有反应类型多样化、多重选择性和连续可调性的先天优势。低维固体相变材料具有极高的比表面积, 可以暴露大量的表面配位不饱和原子和悬键^[10]。因此, 低维固体相变材料具有高的反应活性, 可以与多种给电子和吸电子分子或原子发生表面化学作用, 如表面配位和化学键合等。这些化学作用可以引发表面电荷转移和界面应力等效应, 能够有效地调控无机相变固体的电子结构和晶格, 有望诱导新物相和新性质^[11]。例如, 利用L-抗坏血酸分子配位连接在具有金属-绝缘体相变的VO₂纳米带表面, 诱导表面电子转移, 可成功在VO₂纳米带中稳定一种新的相变中间态——金属单斜相VO₂^[12]。又如, MoS₂作为一种典型的层状过渡金属硫属化合物, 具有热力学稳定的半导体2H相和亚稳的金属态1T相。通过碘甲烷或重氮盐键合连接在MoS₂纳米片表面, 可以稳定亚稳相1T-MoS₂结构, 并得到1T和2H两相共存的MoS₂纳米片^[13,14]。此外, 低维固体相变材料具有量子限域效应, 使得内部电子具有较强的关联作用, 电荷、自旋、晶格和轨道自由度之间存在强烈的耦合^[15]。通过表面化学作用对其中一个自由度的调控可以引起其他几个自由度的协同改变, 诱导新的物理性质和多功能外场响应。由此可见, 表面化学修饰为实现低维固体相变的可控调制和智能应用提供了可行策略。另外, 表面化学修饰可以引发界面电荷转移和应力作用来调控低维固体的相变, 但是不会破坏其原始晶格。总而言之, 表面化学修饰可以在保持低维相变固体结构完整性的情况下有效调控其本征物理性质, 为探索低维固体相变的物理本源和新奇电子态提供了方法, 对新型智能材料的设计和技术突破具有重要作用。

本文综述了本课题组在低维固体相变材料的合成并利用表面化学修饰策略调控低维无机固体相变的系列工作, 包括成功在室温稳定了高温金红石相VO₂和金属-绝缘体相变中间态、实现二维体系超导与铁磁共存、sp电子体系磁转变、二维双交换效应以及电荷密度波与铁磁共存等新奇的物理性质。并且通过对低维相变固体的表面化学调控构筑原型器件, 实现了对光和磁的响应性研究, 为先进智能应用提供了材料基础。研究了低维无机固体相变的表面化学可控调制和

性质, 探究了维度受限下固体相变对外界光、电、磁和热等的响应特性, 展望了基于低维无机固体相变产生的新奇物理化学性质和智能应用。

2 低维无机固体相变的合成和表面化学调控策略

2.1 低维无机固体相变材料的合成

2.1.1 一维无机固体相变材料的合成

由电子局域化引起的金属-绝缘体相变, 一直是固体化学和凝聚态物理领域研究的重要问题^[16]。自从1959年美国贝尔实验室的Morin^[17]发现二氧化钒VO₂(M)的热致相变以来, 钒氧化物一直是研究金属-绝缘体相变的原型材料体系^[18]。由于钒原子的价态种类丰富且配位模式多样, 其丰富的结构形态成就了系列金属-绝缘体相变金属氧化物。在这些氧化物中, VO₂长期以来一直都是备受关注的金属-绝缘体相变材料, 且其相变温度为68℃, 在所有本征相变材料中是最接近室温的。VO₂是由一维V-V原子链组成的, VO₂的金属-绝缘体相变即是一维V-V原子链的变化过程。在温度高于相变点时, VO₂表现为金属四方相(R), 其中V原子呈线性等距排列, 形成一维线型V-V原子链; 而当温度降到相变点以下时变为绝缘单斜相(M), V原子沿着原子链的方向发生扭曲并且二聚化形成一维zigzag型V-V原子链^[19]。VO₂在相变过程中发生可逆的电子结构和晶体结构转变, 并伴随着电阻、红外光透过率、磁化率的突变, 不但可以用于制作热电开关、光开关、磁开关, 而且在气敏传感、记忆存储器件、电致变色和非线性电阻材料等领域具有广泛的应用前景, 是国际上广泛研究和重视的功能材料^[20]。

限域空间燃烧法合成单斜相VO₂(M)。尽管VO₂(M)和VO₂(R)都是热力学稳定结构, 但是由于V的化合价种类和钒氧化合物的化学计量比众多, 合成纯相VO₂(M)仍然面临诸多困难, 这成为长期以来VO₂合成的巨大挑战^[21]。事实上, 对于合成单斜相VO₂(M)结构来说, 高温退火反应几乎是能够获得VO₂(M)的唯一途径^[22]。正是因为这种苛刻的反应条件和复杂的设备导致了VO₂(M)是目前最为昂贵的金属氧化物之一。为了解决合成上的困难, 利用限域空间燃烧法成功实现单斜相VO₂(M)的简易宏量合成(图1)^[23]。将乙酰丙酮钒(VO(acac)₃)溶解在乙醇中形成VO(acac)₂乙醇溶液,

图 1 (a) 限域空间燃烧法合成单斜相 VO_2 示意图; (b) 限域燃烧过程中玻璃容器中的温度分布演变^[23] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic of the confined space combustion for monoclinic VO_2 ; (b) evolution of spatial temperature distribution with reaction time in the confined space of the beaker ^[23] (color online).

然后将该溶液盛装在一个空间受限的玻璃容器中。通过乙醇燃烧提供足够的热能，同时也提供了还原性的气氛，这样能克服反应能垒形成稳定的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 结构，同时又能防止四价钒被氧化形成五价的钒氧化物。该方法将 VO_2 的合成带入常规实验室合成时代，且合成反应过程所需时间短、相对绿色、不需要复杂的操作和设备。 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的简便合成为研究其金属-绝缘体转变机制提供了材料平台。

空间限域物理气相沉积法合成单畴 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带。如图2(a)所示，称取 $\text{VO}_2(\text{B})$ 粉末放入自制的石英舟中间，取两片干净的 Si/SiO_2 基底放在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 粉末的两侧，然后把石英舟放在管式炉的中间，通入 Ar 气，气流控制为410 sccm。在 700°C 恒温2 h后，经过3 h冷却至室温，在 Si/SiO_2 基底两端长有高质量的单畴 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带^[24]。为了理解生长过程，利用流体动力学计算模拟合成 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带时石英舟里的气流分布，图2(b)表明反应过程中 Ar 气在石英舟内部有限的空间发生回流，在石英舟底部出现逆向气流。在高温下， $\text{VO}_2(\text{B})$ 粉末变成气体，随着石英舟内部载气的循环回流，与 Si/SiO_2 基底充分接触，最后长出高质量的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带。 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带在 68°C 发生金属-绝缘体转变，并且伴随着颜色上的改变。因此，可以通过光学显微镜观察 VO_2 纳米带随温度变化的相变过程。如图2(c)所示，在室温下，

图 2 (a) 空间限域物理气相沉积法合成单畴 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带示意图; (b) 石英舟内的气流分布模拟; (c) $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米带随温度变化的畴界演化^[24] (网络版彩图)

Figure 2 (a) The schematic diagram of the VO_2 nanobeam growth for space-confined physical vapor deposition; (b) the flow field simulation in the quartz boat; (c) the domain evolution of $\text{VO}_2(\text{M})$ nanobeam at different temperatures ^[24] (color online).

VO_2 纳米带表现为亮黄色单斜绝缘态，当温度升到相变点附近时，出现了明显的畴界，黄色和暗绿色的畴交替出现；继续加热，整根 VO_2 纳米带全部变成暗绿色的金属四方相，这种明显的畴界演变现象证明合成了高质量的单晶 VO_2 纳米带。

2.1.2 二维无机固体相变材料的合成

近年来，二维层状过渡金属硫属化合物(MX_2 , M=过渡金属, X=S、Se和Te)由于其丰富的元素组成、多种晶体构型和电子结构，在光电、能源和先进电子器件等领域具有巨大的应用潜力^[25-27]。这类材料原子层内由X-M-X以共价键构成三明治结构，原子层间以范德华力相互作用堆垛结合成块状晶体^[25,26]，表现出多种晶体构型和导电类型，如金属态的 1T-VS_2 、 1T-TiS_2 ，半金属态的 1T-TiSe_2 ，半导体态的 ZrS_2 、 HfS_2 等^[28-32]。而且，一些过渡金属硫属化合物具有多种晶相，如 MoS_2 具有热力学稳定的半导体 2H 相和亚稳的金属态 1T 相。通过向 2H-MoS_2 注入电子可以得到 1T-MoS_2 ；再将这种 1T-MoS_2 在高温下退火，又可重新转变为热力学稳定的 2H-MoS_2 ^[33]。另外，在过渡金属硫属化合物中

还有一些具有强电子关联作用, 表现出超导和电荷密度波转变等电子关联效应引起的相变行为, 如具有超导转变的 2H-NbSe_2 和 2H-TaS_2 , 具有电荷密度波转变的 1T-VSe_2 和 1T-TaS_2 等^[9,34~36]. 由此可以看出, MX_2 为研究无机相变固体的调控和功能性应用提供了一个理想的材料平台. 由于 MX_2 层间的范德华力很弱, 可以通过多种物理化学手段实现 MX_2 块材剥离成二维超薄结构, 出现与块材不同的新奇电子结构和物理化学性质^[37]. 因此, 二维无机固体相变材料的合成和性质调控为本征物理性质研究提供了新的材料平台, 为诱导新型电子态和功能性应用提供了可能.

溶剂辅助超声剥离 VX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 纳米片引发电子相变和自旋有序. 1T-VS_2 是典型的金属态层状过渡金属硫化物, 因其良好的导电性和对外界刺激的敏感性, 在高效能源存储和传感器件研究领域引起了广泛的研究兴趣^[38,39]. 通过对 1T-VS_2 块材进行溶剂辅助超声剥离成功获得了少层 1T-VS_2 超薄纳米片, 并利用改变层间范德华力相互作用对 1T-VS_2 纳米片金属和半导体进行可逆的转变控制(图3(a))^[40]. 通过电输运测试发现这种少层的 1T-VS_2 纳米片表现出半导体态的导电行为, 说明了金属态的 1T-VS_2 块材通过剥离转变为半导体 1T-VS_2 纳米片. 进一步, 对剥离获得的少层 1T-VS_2 纳米片进行加压条件下的电输运测试, 发现随着施加压力的逐渐增大半导体态的少层的 1T-VS_2 纳米片逐渐变回了金属态的导电行为. 这表明了通过剥离和加压对 1T-VS_2 层间的范德华相互作用进行调控, 可以实现可逆的 1T-VS_2 金属-半导体转变. 理论计算证明了范德华力的作用对 1T-VS_2 的电子态起到了决定性作用. 基于此, 可以通过调控间隙的范德华相互作用对 1T-VS_2 中的电子态在金属和半导体之间进行可逆转变, 为调控层状过渡金属硫属化合物的本征物性和功能应用提供了借鉴.

近年来, 通过操纵电子自旋属性设计新型自旋电子学器件引起了广泛关注^[41]. 二维过渡金属硫属化合物因其独特的d电子特性给低维自旋电子学器件研究带来了新的材料平台^[42]. 通过液相超声剥离法在具有电荷密度波相变的 1T-VSe_2 二维纳米片中引入自旋有序, 诱导室温铁磁性, 可实现一种电荷密度波与铁磁性共存的二维体系, 发展了一种基于水溶液体系表面分子辅助合成的方法, 合成具有本征电荷密度波转变的 1T-VSe_2 块材. 并且利用在甲酰胺溶剂中超声的方法可

图3 (a) 1T-VS_2 纳米片的可逆金属-半导体转变; (b) 液相超声剥离获得电荷密度波与铁磁性共存的 1T-VSe_2 纳米片^[40] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Reversible metal-semiconductor transition of 1T-VS_2 nanosheets; (b) coexistence of charge density wave and ferromagnetism in 1T-VSe_2 nanosheets obtained by liquid ultrasonic exfoliation ^[40] (color online).

获得厚度只有4~6层的 1T-VSe_2 二维超薄纳米片(图3(b))^[43]. 通过电输运测试发现获得的二维 1T-VSe_2 纳米片仍然具有电荷密度波转变; 并且磁性能测试显示 1T-VSe_2 纳米片表现出室温铁磁性, 表明获得的 1T-VSe_2 纳米片电荷密度波和室温铁磁共存. 进一步结合原子结构以及第一性原理计算分析: 在 1T-VSe_2 结构中, 二维 a - b 平面内 V^{4+} - V^{4+} 原子链会沿着 a 、 b 两个方向形成 V^{4+} - V^{4+} 网状结构, 相邻的 V^{4+} - V^{4+} 之间具有电子强关联相互作用, 表现出金属态并且伴随电荷密度波转变, 而 1T-VSe_2 纳米片中自旋特性的表现则是由 V^{4+} 的 3d^1 电子构型引起的. 因兼有 V^{4+} - V^{4+} 之间的强关联电子作用以及 3d^1 电子构型的自旋调控, 1T-VSe_2 超薄纳米片成为同时具有室温铁磁和电荷密度波转变新奇电子态的二维材料, 为二维自旋电子学研究提供了材料平台.

手摇式剥离合成大尺寸 TaS_2 单层纳米片. 为了实现基于二维 MX_2 材料电子器件的实际应用和大批量生产, 合成具有高质量的超大尺寸 MX_2 纳米片成为了研究者面临的关键科学问题^[44]. 采用大单晶溶剂热快速插锂法, 通过精确调控插锂量, 使得插锂后的 MX_2 单晶与水反应自发实现了94%的体积膨胀. 由于这种巨大的膨胀大大削弱了材料的层间作用力, 只需要轻轻手摇几秒钟就可实现超大尺寸 MX_2 单层纳米片的大量

剥离^[45]. 以具有电荷密度波转变的1T-TaS₂为例, 获得的单层1T-TaS₂纳米片最大尺寸可达百微米以上, 单层产率达95%, 并且与块材的相结构保持一致(图4). 有趣的是, 用这种方法剥离的13种MX₂单晶材料, 所得纳米片的平均尺寸呈现出与元素周期律相似的变化规律. 进一步在原子尺度上分析插层导致的晶格应力与纳米片尺寸的微观机制, 可知由于锂嵌入MX₂单晶的层间引起不同大小和种类的晶格应力, 导致层内形成具有不同尺寸的微观结构, 而这些微观结构的大小决定了纳米片的尺寸. 这项研究解决了液相法剥离纳米片尺寸小的瓶颈, 成功地得到了超大尺寸、高质量、高产率、高均一性的MX₂单层纳米片, 所提出的晶格应力对尺寸的微观作用机制为剥离大尺寸纳米片提供了指导.

2.2 表面化学调控策略

2.2.1 一维无机固体相变材料的表面修饰

氢掺杂稳定高温金红石相H-VO₂. 在固体材料的晶格中, 引入异质原子进行取代或掺杂, 对材料内部的载流子密度和迁移率进行调控, 可引起本征能带结构和电学行为的改变^[46]. 然而, 掺杂较大原子往往会对固体材料原有的长程有序晶格产生破坏, 引起结构畸变和有序, 损害材料的本征性质和功能性. 由于氢原子具有体积小和强给电子性的特点, 采用氢元素修饰掺杂不会破坏体系原本的晶体结构, 在保持晶格完整性的同时, 能够对固体材料的载流子进行有效调控^[47]. 基于此, 利用含氢前驱物的原位分解反应成功得到了H掺杂的VO₂, 在不改变V-O框架结构的基础上向VO₂晶格中注入电子, 可实现对V-V原子链电子关联性的调控^[48]. 理论计算进一步证明了H掺杂增强了V-V链的关联性, 在费米能级以下氢化VO₂(R) d_{x²-y²}轨道具有一定的态密度分布(图5(a)). 以得到的氢化VO₂(P)为前驱物在N₂气氛下退火, 控制退火温度调控VO₂中氢保留的含量, 如图5(b)所示, 可以得到氢含量为3.8‰的金红石相VO₂(R)、氢含量为1.3‰的中间相VO₂(R-M)以及不含H的单斜相VO₂(M). 通过变温电导和Hall等测试可以发现, 氢化VO₂的载流子浓度得到了提高; 并且VO₂的金属-绝缘体相变也被氢化作用所抑制, 使得金属态VO₂(R)可以在较宽的温度区间内存在. 对不同氢化程度的VO₂样品进行热电测试(图5(c, d)), 氢化后的VO₂(R)因其较高的晶格对称性导致热导率

图4 手摇式剥离合成大尺寸TaS₂单层纳米片, 最大尺寸可达百微米以上, 单层产率达95%^[45] (网络版彩图)

Figure 4 Large-sized TaS₂ monolayers obtained by manual shaking. The largest size can be up to hundreds micrometers and the yield of the monolayers can be 95% ^[45] (color online).

高于VO₂(M), 但是氢化后的VO₂(R)样品呈现更好的金属态电导性, 得到的氢化VO₂(R)具有较高的热电优值. 在室温附近仍能保持较高的优值, 在210 K时热电优值达到最大值 $ZT_{\max}=0.12$. 该研究结果表明了最小元素H掺杂的方法能够有效调控低维关联电子材料的相变, 为研究固体材料本征性质与功能性之间的关系提供了可靠方法.

表面分子电荷转移稳定新型VO₂亚稳相. 在强关联电子体系, 相变的发生过程通常都是飞秒量级, 现有的仪器设备很难直接观察到相变中间过程^[49]. VO₂在室温附近(约340 K)发生金属-绝缘体相变, 然而, 截至目前, VO₂金属-绝缘体转变的机理仍然存在争议^[50,51]. 因此, 稳定VO₂金属-绝缘体转变中间态并对其进行精确表征, 对于研究和理解其相变的机理具有重大意义. 针对上述问题, 利用界面电荷转移效应, 构建L-抗坏血酸(AA)分子/VO₂纳米带整合界面调控VO₂纳米带的电子态, 诱导VO₂中V 3d轨道发生一维电荷密度重构, 可在VO₂纳米带中成功稳定新型“单斜金属态”VO₂中间相M1* (图6(a))^[12]. 将VO₂纳米带浸泡在80℃的AA溶液中, 随着处理时间的增加, 图6(b)显示, VO₂纳米带从绝缘单斜相(M1)变为M1-M1*-R相共存, 最后整个纳米带都变为室温稳定的VO₂(R). 通过介电力显微镜(DFM)和扫描近场红外显微镜(SNIM)表征, 可以看到室温稳定的VO₂(M1*)具有高电子密度和类似金属态的红外散射, 表现为金属单斜相. 进一步地, 通过衰减全反射傅里叶转换红外光谱(ATR-FTIR)证明了AA处理后的VO₂纳米表面吸附着AA分子. 由于AA分子易与过渡金属离子发生配位作用, 且具有强的

图5 (a) 氢掺杂VO₂(R) d_z²轨道态密度分布; (b) VO₂金属-绝缘体相变温度随氢掺入含量的变化; (c, d) 不同氢化程度VO₂物相的热导系数和热电优值随温度的变化曲线^[48] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Partial density of states of d_z² orbital of the hydric VO₂(R); (b) evolution of the transition temperature with H concentration; (c, d) temperature dependence of the thermal conductivity and ZT of VO₂ with different H concentration ^[48] (color online).

给电子能力, 结合DFM和SNIM表征说明在AA溶液处理过程中AA分子配位连接到VO₂纳米带表面, 发生了AA分子电子注入VO₂纳米带(图6(c)). 这种外电子的注入增加了V 3d轨道的电荷密度, 使得填充在d_{xz}/d_{yz}亚壳层轨道的电子增加, 引起VO₆八面体链方向Vt_{2g}轨道发生一维电荷密度重构, 表现出类似金属的电子态。但是, 增加的电荷并不足以抑制V-V原子链Peierls扭曲, VO₂仍然发生向单斜结构转变, 从而稳定了新型金属单斜相变中间相。这种新型相变中间态显示了在VO₂金属-绝缘体转变过程中, 电荷密度、轨道选择占据和Peierls不稳定是相互竞争的状态, 表明VO₂金属-绝缘体相变是由Peierls转变和Mott转变协同作用导致的。

2.2.2 二维无机固体相变材料的表面修饰

氢原子修饰H-TiS₂纳米片实现超高导电性。二维导电固体材料因其优异的电学行为和可转移特性在电极材料和柔性薄膜器件中具有广泛的应用前景^[38]。TiS₂作为一种典型的金属态过渡金属硫属化合物, 由

于其层状结构以及优异的导电性, 在能源存储领域具有巨大的应用潜力^[52]。通过电子掺杂可以改变其内部载流子密度, 实现对其电学行为的调控和优化, 为发展新型功能性应用奠定基础^[48]。基于此考虑, 通过锂插层化学剥离法可获得表面氢修饰的氢化TiS₂超薄纳米片, 引入的氢原子向S-Ti-S二维骨架注入电子增加了电子密度, 使其二维晶格的电子关联作用增强, 导电性得到了很大提升(图7)。在此基础上, 可实现对氢化TiS₂纳米片的导电性调控: 在一定范围内, 导电性随氢含量的增加而提升, 并最终在氢化TiS₂超薄纳米片中获得了超高导电性^[53]。理论计算证明了氢贡献的电子对TiS₂纳米片导电性的提升具有重要作用。并且由于氢是最小、最轻的元素, 氢原子向TiS₂晶格注入电子后, 部分Ti⁴⁺被还原为Ti³⁺, 这使得氢修饰注入电子后TiS₂的二维骨架结构仍能保持。通过对超薄氢化TiS₂纳米片组装薄膜的电导率进行测试发现, 在室温下甚至优于导电玻璃ITO (1.9×10⁴ S/m)的导电性, 能够达到6.76×10⁴ S/m, 这也是液相法制备的石墨烯薄膜

图 6 (a) VO₂ 的多种晶体构型和相应的电子结构; (b) VO₂ 纳米带在 AA 溶液中随着处理时间变化的相变演化; (c) AA 分子配位连接在 VO₂ 纳米带表面的电子转移示意图^[12] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Crystal structures of different VO₂ phases with corresponding band structures; (b) phase evolution of the AA-treated VO₂ nanobeams with increasing treatment time; (c) schematic of the electron transfer on VO₂ nanobeam with AA connection^[12] (color online).

(5.5×10^4 S/m) 和类石墨烯材料薄膜 (5.0×10^2 S/m) 中的最优值。并且这种组装的氢化 TiS₂ 导电薄膜具有很好的可转移特性, 可以通过印章法转移到多种基底上, 可用于柔性薄膜电子器件中。这种氢原子修饰为调控二维固体材料电荷载流子密度提供了新方法, 为构建新型电子器件提供了材料平台。

表面化学策略调控二维固体自旋态转变与电子相变。无机固体材料内部自旋态的改变往往显示出宏观上的磁相变、诱导电学和光学性质等的改变, 具有很大的潜力应用于未来自旋电子学研究和智能器件^[41]。目前, 具有 3d 电子构型的过渡金属基固体材料已经有很多磁性相关的研究^[54,55]; 但是具有 sp 电子的磁性材料研究较少。它们表现出相对较弱的自旋-轨道耦合, 可以实现更长的自旋弛豫时间, 有利于未来自旋电子器件的实际应用^[56]。根据上述设想, 通过调控具有 sp 电子的还原氧化石墨烯 (rGO) 表面连接基团的含量和分布成功可实现 rGO 从室温铁磁向超顺磁的转变 (图 8 (a))^[57]。首先, 利用 rGO 与硫化氢 (H₂S) 直接反应, 得到了巯基含量较高的还原氧化石墨烯 (HS-rGO), 这种 HS-

rGO 表现出室温铁磁性。随后, 利用巯基的还原性, 用氧气对 HS-rGO 样品进行温和的氧化反应以除去部分的巯基, 得到了巯基含量较少的还原氧化石墨烯 (LS-rGO), 而这种 LS-rGO 则表现出室温超顺磁性。通过超导量子干涉磁量仪在 300 K 对 HS-rGO 和 LS-rGO 两种样品的磁性进行测量, 获得了 HS-rGO 与 LS-rGO 的磁化率随磁场变化的 $M-H$ 曲线。HS-rGO 样品的 S 型 $M-H$ 曲线具有明显的磁滞现象, 说明巯基诱导 rGO 产生了室温铁磁性。LS-rGO 样品的 $M-H$ 曲线仍然为 S 型, 但是其矫顽场已经可以忽略不计, 说明 LS-rGO 表现出超顺磁性。该实验结果表明, 通过控制 rGO 表面连接基团的含量可以调控 rGO 的局域自旋态, 实现从室温铁磁性向超顺磁性的转变, 为石墨烯基自旋电子学器件研究提供材料平台。

在无机固体中, 电子相变, 特别是金属-绝缘体转变, 是一种常见的物理现象, 往往伴随着电阻的巨大改变以及选择性的红外光透过等性质, 在热电转化、能量捕获、机敏响应器件等领域具有巨大的应用潜力^[20,58,59]。考虑到实际应用, 室温附近的金属-绝缘体转

图 7 (a) H修饰TiS₂纳米片表面电子注入示意图; (b) 不同H含量的TiS₂纳米片电阻率随温度变化曲线^[53] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic of the electron injection in H-modified TiS₂ nanosheets; (b) temperature-dependent resistivity of TiS₂ nanosheets with different H contents ^[53] (color online).

图 8 (a) 表面基团拓扑转换诱导rGO磁转变示意图^[57]; (b) 二维MnO₂纳米片中诱导Mn(III)-O-Mn(IV)双交换结构^[61] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic of the magnetic transition of rGO induced by the surface topochemical transformation ^[57]; (b) double exchange structure of Mn(III)-O-Mn(IV) in 2D MnO₂ nanosheets ^[61] (color online).

变一直是研究者追求的目标^[60]。然而,目前在室温附近发生的金属-绝缘体转变的材料很少,不利于实际应用。针对上述问题,基于在二维MnO₂纳米片中引入双交换结构,可成功地在MnO₂纳米片中实现室温附近的金属-绝缘体转变(图8(b))^[61]。利用液相法合成MnO₂超薄纳米片,在低氧气压下退火诱导氧空穴,可实现MnO₂纳米片中Mn化合价的精确调控,在二维MnO₂纳米片中获得Mn(III)-O-Mn(IV)结构。这种Mn(III)-O-Mn(IV)结构具有双交换效应,成功地引发了处理后的MnO₂纳米片室温附近的金属-绝缘体转变。磁性表征显示了在处理的MnO₂纳米片中存在Mn(III)-O-Mn

(IV)结构的双交换效应引起的本征的铁磁性和自旋玻璃态。通过磁电输运测试发现处理的MnO₂纳米片随着外加磁场的增加,金属-绝缘体转变变得更加明显,显示出大的负磁阻现象。因此,可以认为通过将二维MnO₂纳米片在低氧氛围中退火形成氧空穴,调控了MnO₂中Mn的化合价,形成了具有双交换效应的Mn(III)-O-Mn(IV)结构,引发了负磁阻和室温附近的金属-绝缘体转变。所得结果表明了在低维过渡金属化合物中通过表面化学调控有望诱导特殊结构和新奇的相变行为。

表面分子工程实现二维体系超导与铁磁相共存。

自超导现象被发现后, 超导与磁性之间的相互作用一直都是凝聚态物理和材料科学的核心研究内容^[62,63]. 根据传统超导机理, 超导态是由于两个自旋相反电子配对成库珀对并与周围晶格相互作用导致的宏观量子现象^[64]. 由于铁磁交换场会破坏超导材料里单线态电子库珀对, 铁磁性会破坏超导. 超导和铁磁表现出相互竞争与抑制, 两者很难实现共存^[65]. 目前, 主要通过构建超导与铁磁材料复合结构实现超导与铁磁共存^[66,67]. 但是, 在单一纳米结构中实现超导与铁磁共存仍然是艰难的问题. 针对这一挑战, 利用静电相互作用, 使极性胍分子(N_2H_4)吸附到超导的二维 NbSe_2 超薄纳米片表面引发结构畸变, 从而导致 Nb-Se 键轻微伸长, 减弱 Nb 原子和 Se 原子之间的共价相互作用, 引发 Nb 原子自旋极化, 使 NbSe_2 纳米片保持超导的同时表现出短程铁磁有序, 可成功地在单一纳米片中实现超导与铁磁共存(图9(a))^[68]. NbSe_2 纳米片表面吸附的 N_2H_4 分子是一种强极性的气体分子(1.83 D)且具有很强的还原性. 通过锂插层液相剥离法制备出的 NbSe_2 纳米片表面带负电, 与强极性的 N_2H_4 分子之间通过静电相互作用, 使其吸附在 NbSe_2 纳米片表面. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)表征证明了 N_2H_4 分子吸附在 NbSe_2 纳米片表面. 同时, N_2H_4 分子的强还原性还保证了在分子吸附过程中 NbSe_2 纳米片的稳定性. 进一步, 同步辐射X射线精细结构吸收谱图(XAFS)表明, 吸附 N_2H_4 分子的 NbSe_2 纳米片表面发生了微小的结构畸变. 结合第一性原理计算分析, 这种结构畸变

使得 Nb-Se 键变长, 诱导了 Nb 离子磁有序的自旋行为, 表现出铁磁性. 表面分子吸附保证二维材料原有结构完整性的同时又引入铁磁性, 为在二维超导纳米材料中实现可控自旋极化调控提供了思路.

尽管已经取得了上述进展, 但是还存在另一个有意思的科学问题: 是否可以在非超导和非铁磁材料基元构建的独立耦合体系中实现超导与铁磁共存? 这种耦合体系诱导出的超导与铁磁将具有更强的相互作用和关联性, 将会是一个研究超导与磁性相互作用理想体系. 基于此, 利用分子限域工程, 我们构建了二维有机-无机超晶格结构, 成功实现了非超导与非铁磁结构基元间的相互作用诱导超导-铁磁共存的独立体系(图9(b))^[69]. 层状 SnSe_2 是一种无磁性的半导体材料, $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 是顺磁分子. 通过液相反应在层状化合物 SnSe_2 层间插入二茂钴分子($\text{Co}(\text{Cp})_2$), 形成二维 $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ 超晶格结构. 通过扫描隧道显微镜(STM)和角度分辨的X射线吸收谱证明了 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子成功插入 SnSe_2 层间并且平躺在 SnSe_2 平面上, 形成了二维超晶格结构. 有趣的是, 电输运和磁性测试表明获得的 $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ 超晶格在低温下出现超导与铁磁共存现象. 通过角分辨光电子能谱(ARPES)表征发现, $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ 超晶格结构的费米能级已经提高到了导带以上, 说明了形成超晶格后发生电子向 SnSe_2 晶格转移, 增加了费米面附近的电子密度. 另一方面, 利用电子顺磁共振(EPR)测试了 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子插层 SnSe_2 前后的自旋态变化, 发现形成 $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ 超晶格后

图9 (a) 表面分子吸附诱导二维 NbSe_2 纳米片超导与铁磁共存示意图^[68], (b) 分子限域工程实现 $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ 二维超晶格结构超导与铁磁共存示意图^[69] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic coexistence of superconductivity and ferromagnetism in 2D NbSe_2 nanosheets induced by surface molecule adsorption^[68]; (b) schematic coexistence of superconductivity and ferromagnetism in 2D $\text{SnSe}_2\text{-Co}(\text{Cp})_2$ superlattice realized by the molecule-confined engineering^[69] (color online).

$\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子由低自旋变为高自旋. 考虑到了 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子是一个强给电子体, 可以认为 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子与 Se-Sn-Se 晶格发生耦合, 向 SnSe_2 层注入电子, 使其费米面附近的态密度大量地增加, 诱导了超导态的产生; 同时, 限域在 SnSe_2 层间的 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子配位场减弱, 电子结构由低自旋变为高自旋, 表现出铁磁行为, 实现了由非超导与非铁磁结构基元的强耦合作用诱导超导-铁磁共存. 并且在低温区还观察到了“近藤”效应, 表明了诱导的无机 SnSe_2 超导层和有机 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ 分子铁磁层间具有非常规相互作用, 为研究超导与磁性相互作用提供了材料平台.

3 低维无机固体相变材料的智能应用

无机固体相变是材料在温度、压力变化或光、电场和磁场等作用下, 发生原子结构和电子态的改变^[1,2]. 这种相变源自于内部电荷、自旋、晶格和轨道自由度在外场作用下的集体变化, 通常伴随着材料本征的光学、电学、力学和磁性等性质的改变^[3]. 通过监测这种外场-物质相互作用导致的物质本身的光学、电学和磁性的改变, 可以开发外场响应智能材料. 当无机相变固体材料的维度降低, 量子限域效应会使得体系内部的电子关联作用增强, 对外界的光、电、磁和热等的响应更加敏感, 具有很大的潜力用于未来先进智能器件.

3.1 光敏特性——室温附近金属-绝缘体相变诱导红外光调制

强关联电子材料发生金属-绝缘体转变的同时还往往伴随着光学和磁学等性质的急剧改变^[4-9]. 例如, VO_2 在发生金属-绝缘体相变前后对红外光的透过率也发生明显改变^[70]. 研究者根据这一光学特性设计出了红外光响应智能窗, 可根据环境温度的改变调节太阳光中红外光的透过率, 从而可以智能调节室内温度^[71]. 因此, 具有金属-绝缘体转变并伴随光学调制的材料有望用于未来智能控制应用. 然而, 目前绝大多数材料的金属-绝缘体转变都不是在室温附近发生的, 不利于发展适合实际应用的高响应智能器件.

针对以上问题, 通过在二维 MnO_2 纳米片中引入双交换效应, 可成功实现其在室温附近的金属-绝缘体转变, 并伴随对红外光的机敏调制^[61]. 通过惰性气氛下退

火在 MnO_2 纳米片中引入 Mn^{3+} 离子, 与邻近的 O^{2-} 和 Mn^{4+} 离子形成了具有双交换效应的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 结构. 这种处理过的具有双交换结构的 MnO_2 纳米片在室温附近有明显的金属-绝缘体转变. 为了研究这种 MnO_2 纳米片金属-绝缘体转变对红外光响应的影响, 采用原位红外光谱法(FTIR)在不同磁场下对其敏感的室温响应进行了探测. 如图10(a, b)所示, FTIR光谱显示出在1116和1636 cm^{-1} 处具有明显的吸光峰, 这是由于残余羟基的振动所导致. 与此同时, 在1401 cm^{-1} 所出现的峰是在原始 MnO_2 纳米片和处理过后的样品中 TMA^+ 离子的吸收峰. 值得注意的是, 在恒定的磁场下随着测试的温度越高, 处理过的 MnO_2 纳米片的红外透过率也越高. 与之对比, 纯的 MnO_2 在不同的温度下的透过率几乎不变. 特别是在270~300 K的温度区间, 处理过的 MnO_2 纳米片的透过率随着温度的升高显著提升(图10(c, d)). 可以看出, 处理后的 MnO_2 纳米片的红外光透过率变化在2700 cm^{-1} 处达到了7.1%. 并且其在1000~2000 cm^{-1} 波段内的红外光透过率在升温 and 降温过程中是可逆的. 因此, 这种具有双交换结构的 MnO_2 纳米片有望应用于室温附近对红外光响应的智能纳米器件.

3.2 磁电响应——二维纳米材料的巨磁阻效应

磁阻器件, 通过外磁场调控自旋和电荷自由度控制材料电阻进行逻辑运算的新型自旋电子学器件, 有望突破摩尔定律的极限而受到广泛研究^[72]. 二维过渡金属硫属化合物因其新奇的电子结构和自旋特性的d电子为本征自旋的引入、表征和调控提供了先天优势. 但是, 过渡金属硫属化合物缺乏本征的磁响应, 这极大地阻碍了这类二维材料在自旋电子器件中的研究应用. 目前主要利用磁性金属阳离子掺杂在二维过渡金属硫属化合物中引入自旋来调控磁性^[73]. 然而, 从合成和微观结构的角度上看, 在“三明治”层状结构的过渡金属硫属化合物中, 硫族元素阴离子在外表面, 而当带正电荷的阳离子掺入时, 在静电作用下, 它们倾向于聚集在层间空隙, 形成二维纳米结构中的插入式结构, 不利于有效掺杂和剥离.

针对上述挑战, 通过低价碘离子掺杂取代硫族元素的方法在二维过渡金属硫属化合物中引入本征净自旋, 对体系的过渡金属阳离子价态以及电学行为进行

图 10 (a) 原始 MnO_2 纳米片变温FTIR光谱; (b) 恒定磁场下处理的 MnO_2 纳米片变温FTIR光谱; (c) 放大2500~3000 cm^{-1} 波段处理的 MnO_2 纳米片变温FTIR光谱; (d) 在2700 cm^{-1} 波段下处理的 MnO_2 纳米片在室温附近的透过率变化^[61] (网络版彩图)

Figure 10 (a) FTIR spectra of pristine MnO_2 nanosheets; (b) FTIR spectra of treated MnO_2 nanosheet under an effective magnetic field; (c) magnified FTIR spectra of treated MnO_2 nanosheets; (d) change of near room-temperature FTIR response of treated MnO_2 nanosheets at 2700 cm^{-1} [61] (color online).

调控和优化, 可成功地在 TiTe_2 纳米片中实现净磁矩引入和巨磁阻效应(图11)^[55]. 通过阴离子碘固溶掺杂, 获得了 TiTeI 超薄纳米片, 诱导了金属态 TiTe_2 纳米片向半导体 TiTeI 转变. 并且在合成 TiTe_2 过程中引入I元素实现Te-Ti-Te面内I离子掺杂, 在保持 TiTe_2 二维层状结构基础上, 诱导了具有 $3d^1$ 构型的 Ti^{3+} 离子的形成. 从磁性测试可以看出, TiTeI 表现出高场不饱和和低场磁滞的反铁磁行为, 这之前报道的具有阻挫效应的六角和三角结构的反铁磁行为很相似. 考虑到 TiTeI 二维晶格的三角构型和邻近 Ti^{3+} 离子的反铁磁耦合, 可以认为制备的 TiTeI 纳米片具有自旋阻挫构型的反铁磁特征. 由于 Ti^{3+} 离子的局域自旋阻挫结构导致电子自旋相关散射, 因此在外加磁场的情况下, TiTeI 超薄纳米片表现出负磁阻效应. 随着外磁场的不断增大, TiTeI 的负磁阻也越来越大, 最终达到了-85% (10 K, 5 T), 实现了当时二维材料体系最大的本征负磁阻效应. 这一研究结果为二维过渡金属硫属化合物本征磁性的引入提供了有效的方法, 为构建下一代自旋电子学器件提供了材料平台.

然而, 为了实际需要, 室温附近低磁场下巨大的磁电响应应具有更广泛和重要的应用前景. 石墨烯极薄的

物理结构以及较长的室温自旋相干长度与相干时间, 使其具有很大的希望在室温低场下表现出大的磁电响应^[74]. 但由于原始的石墨烯未配对自旋, 表现出本征抗磁性, 阻碍了其在磁阻器件中的实际应用. 目前, 基于石墨烯的磁阻效应研究主要是通过多种物理化学手段在石墨烯中引入自旋^[75]. 例如, 通过掺入磁性杂原子或将石墨烯裁成纳米带结构的方法, 在石墨烯中引入铁磁或反铁磁有序, 在低温高场下可以得到较大的磁阻效应^[76]. 但是, 实现石墨烯基材料室温低场下大的磁电性能依然是一个难题.

为此, 利用表面修饰获得室温铁磁还原氧化石墨烯, 再通过拓扑化学转化, 得到超顺磁还原氧化石墨烯, 可成功实现还原氧化石墨烯在室温低磁场下的巨磁阻效应(图12)^[57]. 首先, 通过表面修饰将巯基连接到还原氧化石墨烯的表面诱导了室温铁磁性. 因为铁磁性的还原氧化石墨烯磁畴间相互作用较强, 零磁场时自旋已排列整齐, 电子输运过程中自旋相干散射较弱, 所以这种铁磁态还原氧化石墨烯的磁阻效应很小. 经过温和的氧化处理后, 铁磁态还原氧化石墨烯表面巯基含量减少, 铁磁畴减小, 磁畴间的距离增大, 从而转

图 11 (a) 原始TiTe₂纳米片在不同磁场下的变温电阻曲线; (b, c) TiTe_{3/2}I_{1/2}和TiTeI纳米片在不同磁场下的变温电阻曲线; (d) TiTe₂, TiTe_{3/2}I_{1/2}和TiTeI的单层结构态密度计算^[55] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The temperature-dependent resistivity under various magnetic fields for pristine TiTe₂ nanosheets; (b, c) The temperature-dependent resistivity under various magnetic fields for TiTe_{3/2}I_{1/2} and TiTeI nanosheets; (d) DOS diagram of the monolayer of TiTe₂, TiTe_{3/2}I_{1/2} and TiTeI ^[55] (color online).

图 12 (a) 不同磁场下超顺磁还原氧化石墨烯的变温电阻曲线; (b) 室温下超顺磁还原氧化石墨烯的负磁阻值随外场变化曲线^[57] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Temperature-dependent resistance of superparamagnetic rGO under various magnetic fields; (b) magnetic field dependence of negative magnetoresistance at room temperature ^[57] (color online).

变为室温超顺磁还原氧化石墨烯。这种超顺磁还原氧化石墨烯磁畴间相互作用较弱, 在未加磁场时自旋排列无序, 施加较低磁场就可以使磁畴翻转, 因此表现出明显的室温低场负磁阻效应。在300 K温度下, 外磁场为500 Oe时, 这种超顺磁还原氧化石墨烯的负磁阻

值可达到-8.6%。通过理论计算分析, 引入的巯基是还原氧化石墨烯磁性的主要来源。由于室温下不同结构的巯基对氧的稳定性不同, 通过温和氧化使部分不稳定结构的巯基脱附, 其余的巯基则贡献剩余磁性, 起到了调控还原氧化石墨烯磁性的关键作用。该实验结

果为调控石墨烯基材料的磁有序结构提供了有效的方法, 为实现室温低场下大的磁电响应和石墨烯基自旋电子器件的实际应用起到了推动作用.

4 结论与展望

低维无机固体相变材料由于其丰富的物理化学性质和广泛的应用前景, 在今后很长一段时间都将是固体化学、材料科学和凝聚态物理领域的核心研究体系. 表面化学修饰可以在保持低维无机固体相变材料结构完整的同时, 通过诱导界面电荷转移和结构畸变等效应来调控其内部的电荷和自旋等属性, 不但有望

引发新奇的物理性质, 更将推动其在未来先进电子器件和智能应用领域的发展. 本文综述了本课题组近年来在调控低维无机固体相变材料本征物性上发展的系列表面化学修饰方法, 包括氢原子修饰、表面分子吸附、分子插层和表面基团拓扑转化等, 成功稳定了亚稳相结构、实现二维体系超导与铁磁共存、sp电子体系磁转变、二维双交换效应和电荷密度波与铁磁共存等新奇的物理性质. 并在此基础上实现了低维无机固体相变材料在光敏和磁电响应等方面的智能应用研究. 表面化学修饰为调控低维无机固体相变材料本征性质提供了有效途径, 为下一代先进电子学器件和功能应用带来了新材料平台.

参考文献

- 1 Liu M, Hwang HY, Tao H, Strikwerda AC, Fan K, Keiser GR, Sternbach AJ, West KG, Kittiwatanakul S, Lu J, Wolf SA, Omenetto FG, Zhang X, Nelson KA, Averitt RD. *Nature*, 2012, 487: 345–348
- 2 Lin YC, Dumcenco DO, Huang YS, Suenaga K. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 391–396
- 3 Yang Z, Ko C, Ramanathan S. *Annu Rev Mater Res*, 2011, 41: 337–367
- 4 Tian Z, Kohama Y, Tomita T, Ishizuka H, Hsieh TH, Ishikawa JJ, Kindo K, Balents L, Nakatsuji S. *Nat Phys*, 2016, 12: 134–138
- 5 Chang J, Blackburn E, Holmes AT, Christensen NB, Larsen J, Mesot J, Liang R, Bonn DA, Hardy WN, Watenphul A, Zimmermann MV, Forgan EM, Hayden SM. *Nat Phys*, 2012, 8: 871–876
- 6 Porer M, Leierseder U, Ménard JM, Dachraoui H, Mouchliadis L, Perakis IE, Heinzmann U, Demsar J, Rossnagel K, Huber R. *Nat Mater*, 2014, 13: 857–861
- 7 von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2331–2333
- 8 Ge JF, Liu ZL, Liu C, Gao CL, Qian D, Xue QK, Liu Y, Jia JF. *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289
- 9 Yu Y, Yang F, Lu XF, Yan YJ, Cho YH, Ma L, Niu X, Kim S, Son YW, Feng D, Li S, Cheong SW, Chen XH, Zhang Y. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 270–276
- 10 Guo Y, Xu K, Wu C, Zhao J, Xie Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 637–646
- 11 Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang JS, Javey A. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7853–7856
- 12 Li Z, Wu J, Hu Z, Lin Y, Chen Q, Guo Y, Liu Y, Zhao Y, Peng J, Chu W, Wu C, Xie Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 15561
- 13 Vohry D, Goswami A, Kappera R, e Silva CCC, Kaplan D, Fujita T, Chen M, Asefa T, Chhowalla M. *Nat Chem*, 2015, 7: 45–49
- 14 Knirsch KC, Berner NC, Nerl HC, Cucinotta CS, Gholamvand Z, McEvoy N, Wang Z, Abramovic I, Vecera P, Halik M, Sanvito S, Duesberg GS, Nicolosi V, Hauke F, Hirsch A, Coleman JN, Backes C. *ACS Nano*, 2015, 9: 6018–6030
- 15 Tsen AW, Hunt B, Kim YD, Yuan ZJ, Jia S, Cava RJ, Hone J, Kim P, Dean CR, Pasupathy AN. *Nat Phys*, 2016, 12: 208–212
- 16 Basko DM, Aleiner IL, Altshuler BL. *Ann Phys*, 2006, 321: 1126–1205
- 17 Morin FJ. *Phys Rev Lett*, 1959, 3: 34–36
- 18 Andreev VN, Klimov VA, Kompan ME. *Phys Solid State*, 2017, 59: 2441–2443
- 19 Park JH, Coy JM, Kasirga TS, Huang C, Fei Z, Hunter S, Cobden DH. *Nature*, 2013, 500: 431–434
- 20 Wu C, Feng F, Xie Y. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5157–5183
- 21 Andersson G, Paju J, Lang W, Berndt W. *Acta Chem Scand*, 1954, 8: 1599–1606
- 22 Guiton BS, Gu Q, Prieto AL, Gudiksen MS, Park H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 498–499
- 23 Wu C, Dai J, Zhang X, Yang J, Qi F, Gao C, Xie Y. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 134–137
- 24 Li Z, Hu Z, Peng J, Wu C, Yang Y, Feng F, Gao P, Yang J, Xie Y. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1821–1830

- 25 Chhowalla M, Liu Z, Zhang H. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2584–2586
- 26 Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li LJ, Loh KP, Zhang H. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- 27 Li H, Wang X. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1792–1799
- 28 Yuan J, Wu J, Hardy WJ, Loya P, Lou M, Yang Y, Najmaei S, Jiang M, Qin F, Keyshar K, Ji H, Gao W, Bao J, Kono J, Natelson D, Ajayan PM, Lou J. *Adv Mater*, 2015, 27: 5605–5609
- 29 Li D, Qin XY, Li HJ, Zhang J, Hoon HH. *J Appl Phys*, 2008, 103: 123704
- 30 Li G, Hu WZ, Qian D, Hsieh D, Hasan MZ, Morosan E, Cava RJ, Wang NL. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 027404
- 31 Xin Q, Zhao X, Ma X, Wu N, Liu X, Wei S. *Phys E*, 2017, 93: 87–91
- 32 Yan C, Gan L, Zhou X, Guo J, Huang W, Huang J, Jin B, Xiong J, Zhai T, Li Y. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702918
- 33 Friedman AL, Hanbicki AT, Perkins FK, Jernigan GG, Culbertson JC, Campbell PM. *Sci Rep*, 2017, 7: 3836
- 34 Ugeda MM, Bradley AJ, Zhang Y, Onishi S, Chen Y, Ruan W, Ojeda-Aristizabal C, Ryu H, Edmonds MT, Tsai HZ, Riss A, Mo SK, Lee D, Zettl A, Hussain Z, Shen ZX, Crommie MF. *Nat Phys*, 2016, 12: 92–97
- 35 Nagata S, Aochi T, Abe T, Ebisu S, Hagino T, Seki Y, Tsutsumi K. *J Phys Chem Solids*, 1992, 53: 1259–1263
- 36 Eaglesham DJ, Withers RL, Bird DM. *J Phys C-Solid State Phys*, 1986, 19: 359–367
- 37 Keum DH, Cho S, Kim JH, Choe DH, Sung HJ, Kan M, Kang H, Hwang JY, Kim SW, Yang H, Chang KJ, Lee YH. *Nat Phys*, 2015, 11: 482–486
- 38 Feng J, Sun X, Wu C, Peng L, Lin C, Hu S, Yang J, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17832–17838
- 39 Feng J, Peng L, Wu C, Sun X, Hu S, Lin C, Dai J, Yang J, Xie Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 1969–1974
- 40 Guo Y, Deng H, Sun X, Li X, Zhao J, Wu J, Chu W, Zhang S, Pan H, Zheng X, Wu X, Jin C, Wu C, Xie Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700715
- 41 Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, von Molnár S, Roukes ML, Chtchelkanova AY, Treger DM. *Science*, 2001, 294: 1488–1495
- 42 Ma Y, Dai Y, Guo M, Niu C, Zhu Y, Huang B. *ACS Nano*, 2012, 6: 1695–1701
- 43 Xu K, Chen P, Li X, Wu C, Guo Y, Zhao J, Wu X, Xie Y. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10477–10481
- 44 Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith RJ, Shvets IV, Arora SK, Stanton G, Kim HY, Lee K, Kim GT, Duesberg GS, Hallam T, Boland JJ, Wang JJ, Donegan JF, Grunlan JC, Moriarty G, Shmeliov A, Nicholls RJ, Perkins JM, Grievson EM, Theuwissen K, McComb DW, Nellist PD, Nicolosi V. *Science*, 2011, 331: 568–571
- 45 Peng J, Wu J, Li X, Zhou Y, Yu Z, Guo Y, Wu J, Lin Y, Li Z, Wu X, Wu C, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9019–9025
- 46 Lee S, Cheng C, Guo H, Hippalgaonkar K, Wang K, Suh J, Liu K, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4850–4855
- 47 Wei J, Ji H, Guo W, Nevidomskyy AH, Natelson D. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 357–362
- 48 Wu C, Feng F, Feng J, Dai J, Peng L, Zhao J, Yang J, Si C, Wu Z, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13798–13801
- 49 Baum P, Yang DS, Zewail AH. *Science*, 2007, 318: 788–792
- 50 Qazilbash MM, Brehm M, Chae BG, Ho PC, Andreev GO, Kim BJ, Yun SJ, Balatsky AV, Maple MB, Keilmann F, Kim HT, Basov DN. *Science*, 2007, 318: 1750–1753
- 51 Wei J, Wang Z, Chen W, Cobden DH. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 420–424
- 52 Liu Y, Wang H, Cheng L, Han N, Zhao F, Li P, Jin C, Li Y. *Nano Energy*, 2016, 20: 168–175
- 53 Lin C, Zhu X, Feng J, Wu C, Hu S, Peng J, Guo Y, Peng L, Zhao J, Huang J, Yang J, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5144–5151
- 54 Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz TF. *Nat Phys*, 2014, 10: 343–350
- 55 Guo Y, Dai J, Zhao J, Wu C, Li D, Zhang L, Ning W, Tian M, Zeng XC, Xie Y. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 157202
- 56 Han W, Kawakami RK, Gmitra M, Fabian J. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 794–807
- 57 Peng J, Guo Y, Lv H, Dou X, Chen Q, Zhao J, Wu C, Zhu X, Lin Y, Lu W, Wu X, Xie Y. *Angew Chem*, 2016, 128: 3228–3232
- 58 Tan G, Zhao LD, Kanatzidis MG. *Chem Rev*, 2016, 116: 12123–12149
- 59 Jeong J, Aetukuri N, Graf T, Schladt TD, Samant MG, Parkin SSP. *Science*, 2013, 339: 1402–1405
- 60 Kim C, Shin JS, Ozaki H. *J Phys-Condens Matt*, 2007, 19: 096007
- 61 Peng X, Guo Y, Yin Q, Wu J, Zhao J, Wang C, Tao S, Chu W, Wu C, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5242–5248
- 62 Cohen LF, Jeldtoft Jensen H. *Rep Prog Phys*, 1997, 60: 1581–1672
- 63 Linder J, Robinson JWA. *Nat Phys*, 2015, 11: 307–315
- 64 Matthias BT, Geballe TH, Compton VB. *Rev Mod Phys*, 1963, 35: 1–22

- 65 Goldman AM, Vas'ko V, Kraus P, Nikolaev K, Larkin VA. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200: 69–82
- 66 Mühge T, Garifyanov NN, Goryunov YV, Khaliullin GG, Tagirov LR, Westerholt K, Garifullin IA, Zabel H. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 1857–1860
- 67 Coronado E, Martí-Gastaldo C, Navarro-Moratalla E, Ribera A, Blundell SJ, Baker PJ. *Nat Chem*, 2010, 2: 1031–1036
- 68 Zhu X, Guo Y, Cheng H, Dai J, An X, Zhao J, Tian K, Wei S, Cheng Zeng X, Wu C, Xie Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 11210
- 69 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. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16398–16404
- 70 Manning TD, Parkin IP, Clark RJH, Sheel D, Pemble ME, Vernadou D. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2936–2939
- 71 Gao Y, Luo H, Zhang Z, Kang L, Chen Z, Du J, Kanehira M, Cao C. *Nano Energy*, 2012, 1: 221–246
- 72 Huang Y, Yan C, Wang Z, Xu Z, Zhu T, Liao C, Gao S, Xu G. *Sci China Ser B-Chem*, 2000, 43: 561–566
- 73 Hu WZ, Wang GT, Hu R, Petrovic C, Morosan E, Cava RJ, Fang Z, Wang NL. *Phys Rev B*, 2008, 78: 085120
- 74 Kim WY, Kim KS. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 408–412
- 75 Nair RR, Sepioni M, Tsai IL, Lehtinen O, Keinonen J, Krashenninnikov AV, Thomson T, Geim AK, Grigorieva IV. *Nat Phys*, 2012, 8: 199–202
- 76 Magda GZ, Jin X, Hagymási I, Vancsó P, Osváth Z, Nemes-Incze P, Hwang C, Biró LP, Tapasztó L. *Nature*, 2014, 514: 608–611

Surface chemical-modification of inorganic solids for engineering the phase transitions and smart applications

Zejun Li, Yingcheng Zhao, Changzheng Wu*

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding author (email: czwu@ustc.edu.cn)

Abstract: The electron-electron correlation in low-dimensional inorganic solid materials leads to many novel phase transition behaviors, such as metal-insulator transition, superconductivity, charge density wave and giant magnetoresistance effect, etc. Adjusting parameters by external fields can change the equilibrium relationship between ordered phases, realize the phase transition between different competing phases, and induce new physical properties and even new quantum critical phenomena. These phase-transition materials have great potential to be used in advanced electronic components and smart response devices in the future. It is known that low-dimensional inorganic phase-transition solids have large specific surface area and electronic correlation effects. Surface chemical modification opens up a new research space for the regulation of their phase transitions and complex interactions, which is not only helpful to explore physical laws and new quantum orders of low-dimensional correlated electron systems, but also of great significance to understand the microscopic origin of these complex physical phenomena. In this review, we focus on a series of recent advances about the regulation of phase transitions of low-dimensional inorganic solids by surface chemical modification strategies, and investigate their smart response to external light and magnetism under the limited dimension.

Keywords: phase transitions of inorganic solids, surface chemical-modification, exotic electronic states, photosensitive properties, magnetoelectric response

doi: 10.1360/N032018-00025