



# 离子液体调控超导研究

曲壮壮<sup>1</sup>, 江星宇<sup>2,3</sup>, 路建明<sup>1\*</sup>, 陈其宏<sup>2,3\*</sup>, 叶剑挺<sup>4</sup>

1. 北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100109;

2. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

3. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

4. Device Physics of Complex Materials, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Groningen 9746AG, the Netherlands

\*联系人, 路建明, E-mail: [jmlu@pku.edu.cn](mailto:jmlu@pku.edu.cn); 陈其宏, E-mail: [qihongchen@iphy.ac.cn](mailto:qihongchen@iphy.ac.cn)

收稿日期: 2021-02-01; 接受日期: 2021-03-04; 网络出版日期: 2021-03-17

**摘要** 载流子在超导材料中扮演关键角色, 其浓度调控对研究超导特性及相关量子器件至关重要. 然而载流子浓度通常与其他自由度相互耦合, 难以做到单一物理量变化, 例如, 化学掺杂同时会导致晶格等发生变化. 最近迅速发展的离子液体调控技术, 兼具了传统的化学掺杂和场效应晶体管优点——大范围、原位、可逆地调节载流子浓度. 随着这项技术的发展, 逐渐演变出两类调控思路: 静电场效应和电化学调控. 本文从这两个方面, 回顾了离子液体调控在诱导新奇超导态和调控高温超导薄膜物性上的应用: 静电场效应对绝缘或半导体体系十分有效, 而对于本身载流子浓度较高的材料(如高温超导体等), 电化学调控则发挥了重要作用. 离子液体因其强大的原位调控能力和易于与其他手段结合的特点, 正逐渐成为超导研究中不可或缺的手段, 在构建精确相图、突破高温超导机理等方面发挥不可替代的作用.

**关键词** 离子液体调控, 过渡金属硫族化物, 伊辛超导体, 高温超导体

**PACS:** 74.70.-b, 85.30.Tv, 73.63.-b, 68.08.-p, 68.65.-k

## 1 引言

载流子浓度是影响超导态的重要物理参量, 对其调控是研究和利用超导量子态的重要手段. 传统上载流子浓度调控可以大致分为元素掺杂和静电场效应. 前者应用非常广泛, 比如, 三价的B、五价的P和As注入四价的Si晶体中可分别形成P或N型半导体; 高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中, La贡献三个电子, 而替代元素Sr为二价, 需额外攫取一个电子成键, 从而体系获得空穴载流

子. 后者往往是利用介质层的电荷极化(电偶极子的形成和排序), 将样品作为平行板电容器的一部分进行电荷积累, 比如, 现代电子工业中重要的金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET). 两种调控手段各有优缺点: 元素掺杂调控幅度大但不可避免地干扰原有晶格的完整性, 更重要的是, 它只能在晶体合成时实施, 不能原位调控; 静电场效应不影响晶体的完整性, 但只适合二维表面而且调控幅度相对较小. 为此人们发展了多种调控技术, 其中离子调控具有高电荷密度、电化学稳定性、

**引用格式:** 曲壮壮, 江星宇, 路建明, 等. 离子液体调控超导研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047410

Qu Z Z, Jiang X Y, Lu J M, et al. Ionic gating in the study of superconductivity (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047410, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0033

低挥发性、极性可调等优点<sup>[1-5]</sup>, 在光电、相变、超导、磁性等众多领域得到了广泛应用<sup>[6-13]</sup>.

离子调控主要涉及两类离子媒介: 一种是靠无机盐电离形成的小型离子, 如溶于有机凝胶PEO的碱金属盐LiClO<sub>4</sub>电离后的金属离子Li<sup>+</sup>, 或者电解质中H<sub>2</sub>O被电离后的H<sup>+</sup>和O<sup>2-</sup>; 另一种是电解质仅由可移动的阴阳有机离子构成, 称为离子液体(Ionic Liquid), 比如, 在N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧乙基)铵基双(三氟甲基磺酰)酰亚胺(DEME-TFSI)中, 阳离子是DEME<sup>+</sup>, 阴离子是TFSI<sup>-</sup>. 将离子液体作为栅极介质, 可形成电容值极大的双电层晶体管, 实现比传统晶体管更大范围的场效应物性调控. 从本质上讲, 两者是类似的, 即带电离子在样品中诱导出极性相反的高密度电荷; 在电场的作用下单元素离子易于渗入晶体内部, 而较大的有机基团更倾向于聚集在样品表面, 因此分别被描述为电化学和静电场效应. 认识这个区分经过了一定的研究积累和发展, 比如, 在2013年, Jeong等人<sup>[14]</sup>通过离子液体调控抑制了VO<sub>2</sub>薄膜的金属-绝缘转变, 发现其原理并不是之前认为的静电场效应导致载流子浓度改变<sup>[7]</sup>, 而是电化学反应导致的氧迁移<sup>[14]</sup>.

本文主要聚焦于超导态的调控, 简述近年来离子调控在多种材料体系特别是二维范德华晶体中诱导的新型超导, 以及电化学调控在高温超导中的进展, 关注可逆

性、易失性、不均匀性和可能造成的样品腐蚀等特点.

## 2 离子液体的静电场效应调控超导态

静电场效应晶体管的最大特点是能够在不改变晶体结构的情况下调节载流子浓度. 但是要实现多种材料体系的物性调控其挑战性在于大载流子浓度的需求, 而普通场效应管能够提供的载流子严重不足. 如图1所示, 相对于铌等金属超导体, 掺杂绝缘体(如铜氧化物)达到超导态所需的载流子浓度已经小了至少1个数量级, 但是仍然远高于常用的MOSFET<sup>[15-17]</sup>(图1箭头标出了利用SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等常用介电材料能够达到的最大载流子浓度的理论数值, 实际情况与介质薄膜质量有关). 因此, 只有当样品处于绝缘-超导边界处, 才可能实现栅极电压对超导态的开启和关闭. 利用上述方法成功的案例包括: Parendo等人<sup>[18]</sup>利用SrTiO<sub>3</sub>较高的介电常数在1 nm的Bi膜中调控出超导态(超导转变温度T<sub>c</sub>~0.15 K); Ahn等人<sup>[19]</sup>采用铁电材料PZT将20 nm的GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜从绝缘体转变为超导体(T<sub>c</sub>~7 K). 但从载流子浓度调控幅度的角度来讲, 这些特殊介电材料还没有出现突破性的进展.

离子液体能够将调控幅度提高到10<sup>14</sup>~10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>, 因此可以有效调节有机超导、MoS<sub>2</sub>等二维范德华晶

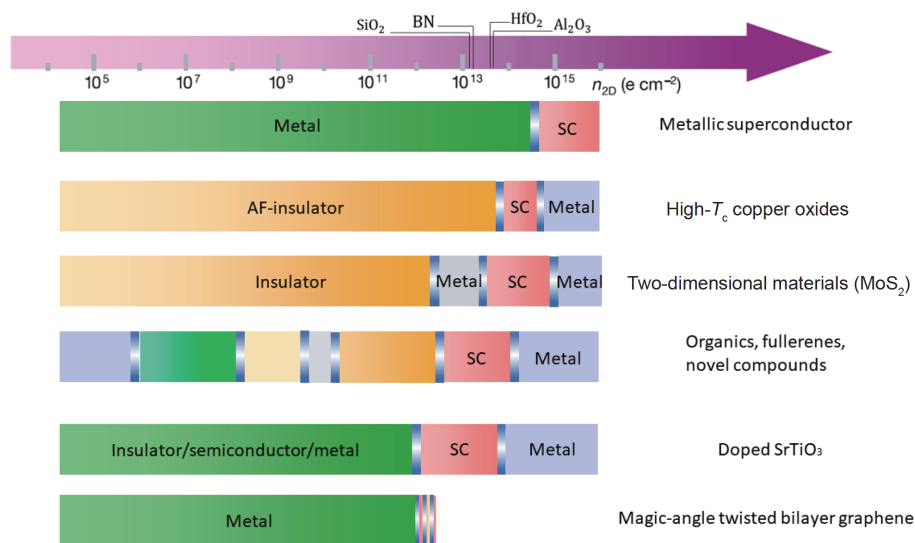


图1 (网络版彩图) 典型超导体(Superconductor, SC)的载流子浓度, 以及常用场效应晶体管中多种介质诱导载流子浓度的能力<sup>[15,16,20]</sup>

Figure 1 (Color online) Lists of carrier densities in typical superconductors, and the tuning capacity for carrier density in field effect transistors of several widely used dielectric materials [15,16,20].

体和铜氧、铁基高温超导体等. 离子液体调控的原理在电化学领域广为人知(图2): 将栅极和样品置于电解液中并施加偏压, 在电场作用下, 阴阳离子分别被驱动到阳极和阴极表面. 当偏置电压不足以引起电化学反应时, 离子将持续在电极表面积累, 直至将偏置电场完全屏蔽到达平衡状态. 此时电场被局域在电极/样品和附着的离子层之间, 在样品中诱导出与离子层符号相反的电荷. 离子层和诱导电荷层被冯·亥姆霍兹(von Helmholtz)称为双电层. 绝缘体表面诱导出高密度的二维电荷层, 结合样品本征特性, 有可能产生超导态.

## 2.1 三维绝缘氧化物诱导超导

离子液体场效应工作在样品表面, 诱导电荷层厚度一般以托马斯-费米(Thomas-Fermi)屏蔽长度计算, 通常为数纳米量级或更短. 因此, 当样品本身导电性较好时, 仅薄膜样品中可以观测到表层电导的变化; 如果是绝缘体, 样品厚度则没有限制. 从电子输运角度来讲, 三维绝缘样品的表面必须较为平整, 因为粗糙的表面存在较多的中性或带电荷的缺陷, 造成严重的载流子散射, 从而降低了迁移率. 下面以两个典型材料为例阐述离子液体在三维绝缘体表面诱导超导性的现象.

### 2.1.1 SrTiO<sub>3</sub>

SrTiO<sub>3</sub>(STO)超导体以低载流子密度闻名(图3(a)). 本征绝缘的SrTiO<sub>3</sub>经过还原反应产生氧空位缺陷或Nb掺杂后能够产生载流子, 当浓度达到 $10^{19}$ – $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>时产生超导态<sup>[21]</sup>(绿色空心圆). 如果以10–100 nm估算栅极诱导电荷层的厚度, MOSFET场效应产生超导的阈值约为 $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. 但实验上直到2008年Ueno等人<sup>[22]</sup>才

利用KClO<sub>4</sub>/PEO在STO表面实现电场诱导的超导态(红色圆形). 随后Lee等人<sup>[23]</sup>利用离子液体DEME-TFSI也实现了表面超导, 并在绝缘-超导临界线附近发现了反常霍尔效应, 暗示了磁性序的存在(蓝色三角).

对比Nb掺杂STO与离子液体诱导超导, 可以发现诱导超导中必须要考虑较强的界面电场对能带的影响<sup>[22]</sup>: (1) 实现诱导超导态的载流子浓度阈值约为 $1 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, 最高浓度可至 $1 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. 在此宽广范围内 $T_c$ 一直保持在0.3–0.4 K. 当栅极电压增大即界面处的电场强度增加时, STO介电常数急剧降低, 从而界面电场将电子束缚在窄势阱内, 导致子能带劈裂增强, 抵消了原本费米面升高而增加的电子态密度, 最终导致 $T_c$ 随载流子浓度变化幅度较小. (2) 当减少栅极电压时, 介电常数增大, 界面电场势阱变弱, 三维载流子浓度快速减少至阈值以下, 导致 $T_c$ 在绝缘-超导相变附近变化更加陡峭, 与 $T_c$ 在绝缘-超导临界点突然降为零相符. 另外, 离子液体诱导超导具有较小的上临界磁场 $B_{c2}$ , 表明其库珀对相干长度较长, 这意味着产生的缺陷更少, 显示了离子液体场效应相比于化学掺杂的优越性.

同时, STO表面超导态能够被栅极自由调控的特性, 被广泛应用于量子效应的研究. 比如, 在STO晶体上蒸镀介质纳米结构(如单根纳米线或具有纳米间隙的分立栅极)能隔绝离子液体产生的场效应(图3(b)), 故诱导超导区仅能在微观结构两侧产生, 而其覆盖区域成为可调节的超导弱连接<sup>[24,25]</sup>. 当顶栅极电压较小时, 此超导-金属-超导结表现为量子点接触, 零偏压最低电导平台为 $e^2/h$ , 即自旋非简并量子电导, 支持磁有序的电子基态. 当量子点也处于超导态时, 超流亦表现

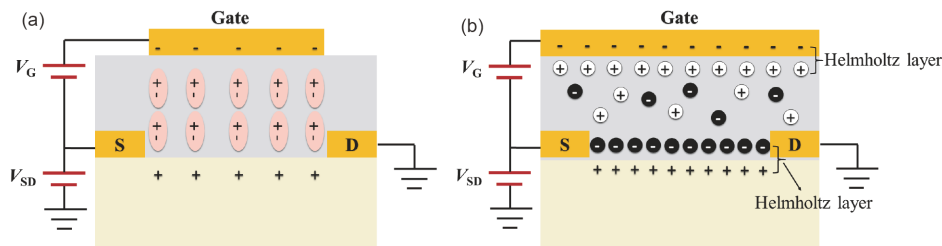
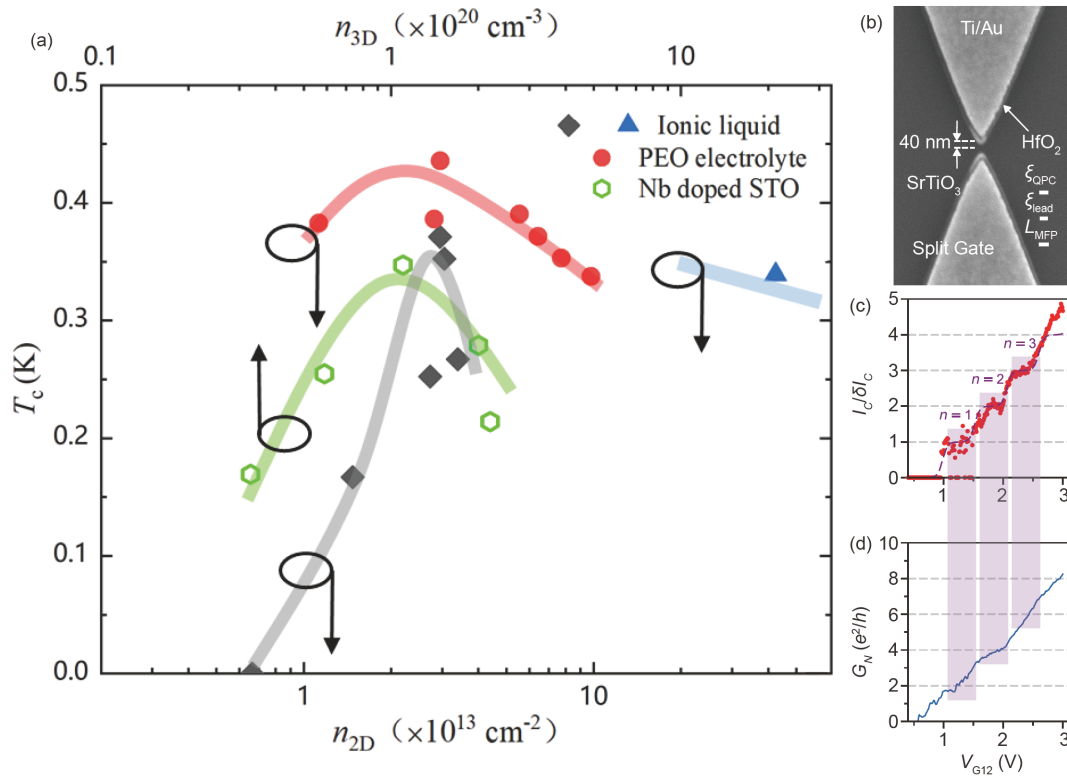


图2 (网络版彩图)场效应调控载流子示意图. (a) 介质场效应晶体管, 介电材料在栅极电场作用下产生电偶极子(椭圆); (b) 离子液体场效应晶体管, 离子液体内部的阴离子和阳离子(黑、白圆球)被栅极电场驱动到栅极和样品表面积累形成双电层

Figure 2 (Color online) Schematics of field-effect carrier doping. (a) A dielectric-based field-effect transistor (FET). The electric dipoles (ellipse in pink) are generated in the dielectric layer by field-effect gating. (b) Ionic liquid FET, where cations and anions (white and black spheres, respectively) within the ionic liquid are driven to the surfaces of the gate and sample and—together with induced charges (denoted by positive and negative signs)—form electric double layers.



**图 3** (网络版彩图)离子液体在SrTiO<sub>3</sub>表面诱导超导相图及典型介观量子器件。(a) 与Nb掺杂三维超导体(Nb-STO, 空心圆)相比, 各种离子液体栅极调控的超导相图(实心菱形、圆和三角形)中, 绝缘-超导相变更加陡峭, 但与电子浓度的相关性较弱(数据离散性较大)<sup>[27]</sup>。(b) 以分立栅极作为局域栅极实时调控尖角处通道的导电性, 而栅极两侧的样品暴露在离子液体中形成超导体。随着局域栅极电压的增大, 栅极两侧超导区域之间的导通性逐渐增强。(c), (d) 量子点接触形成量子化电导平台, 与量子化导电通道数目相对应, 超导临界电流亦出现量子化。(b)–(d)来自文献[25], the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0

**Figure 3** (Color online) Superconducting phase diagram of SrTiO<sub>3</sub> induced by ionic liquid gating and related mesoscopic quantum devices. (a) Compared to the three-dimensional superconductors Nb-STO (empty circle in green), the results obtained by ionic liquid gating (solid diamond, circle, and triangles) exhibit much sharper phase boundaries between insulators and superconductivity. Nevertheless, the dependence of superconductivity on carrier density has not been conclusive due to the scattered experimental results [27]. (b) A pair of split gates patterned on STO surfaces is taken as a local gate to control the conductance channels located at the apexes, whereas the exposed region on both sides of the local gate becomes superconducting due to ionic gating. Upon increasing local gate voltages, two superconducting areas besides the gate are better connected electrically. (c), (d) Quantum point contact formed by local gates shows quantum conductance. Supercurrent is also quantized, consistent with the number of quantum channels. (b)–(d) Adapted from ref. [25], the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0.

出量子化(图3(c), (d))。

为了进一步降低离子液体带来的无序, Gallagher等人<sup>[26]</sup>在STO表面覆盖少层氮化硼(BN), 迁移率得到了显著提高, 且由于BN较薄对诱导电荷密度并无显著影响( $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )。此项措施隔绝了离子液体与样品材料, 对化学反应比较活泼的晶体具有保护作用。

### 2.1.2 KTaO<sub>3</sub>

KTaO<sub>3</sub>是一个宽禁带氧化物半导体, 在晶体结构和电子能带上与STO非常类似。但是利用氧缺陷或掺杂等常规化学方法, 最高载流子浓度仅能达到

$1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 所以一直以来人们都认为它不存在超导体。Ueno等人<sup>[28]</sup>采用KClO<sub>4</sub>/PEO和DEME-BF<sub>4</sub>, 在KTaO<sub>3</sub>表面诱导出高达 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的二维电子气(相当于三维载流子浓度 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), 首次突破了 $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的超导临界点, 观察到了类似于高温超导体的超导圆顶相图, 实现了最佳 $T_c \sim 50 \text{ mK}$ 。离子液体在非超导体中实现化学掺杂难以达到的电子浓度, 为探索新型超导材料体系提供了新的机会。

## 2.2 二维层状晶体

如前所述, 诱导表面电荷层需要平整的表面, 以减

少载流子与表面缺陷态之间的碰撞, 获得较高的迁移率. 在STO和KTaO<sub>3</sub>中都容易实现原子级的平整表面, 为在三维体系中用电输运方法测量到场致超导提供了有利条件. 自从石墨烯被发现以来, 二维层状范德华材料的研究得到了迅速的发展. 这些材料在层内具有极强的共价键, 而层与层之间是微弱的范德华力(图4(a)), 因此在机械剥离时, 少层乃至单层具有原子级平整的表面, 完全满足离子液体诱导超导的要求.

### 2.2.1 过渡金属硫族化物

2H型的过渡金属硫族化物MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te)大多为间接禁带半导体, 禁带宽度在近红外区域. 当剥离至单层时, 转变为直接禁带半导体, 带宽

增至可见光(红光)附近. 导带和价带的极值点在六角形布里渊区的顶点, 即高对称K/K'点, 具有显著的贝里曲率, 使得不同的K/K'能谷耦合不同手性的圆偏振光. 此能谷效应在光电子领域吸引了众多关注, 成为后石墨烯时代的研究热点<sup>[29,30]</sup>.

人们很早就发现MX<sub>2</sub>在碱金属掺杂后能实现超导态, 但由于转变温度较低, 碱金属掺杂在空气中不稳定等原因没有引起重视和深入研究. Ye等人<sup>[31]</sup>结合离子液体和固态介质栅极调控, 在机械剥离的薄层MoS<sub>2</sub> (10–20 nm)中实现准连续的静电场载流子掺杂, 在温度-载流子密度相图中得到了类似于高温超导的超导圆顶(图4(b)). 值得注意的是, 最佳掺杂态T<sub>c</sub>能够超过10 K. 对比碱金属化学掺杂的相图, 最佳掺杂处于碱

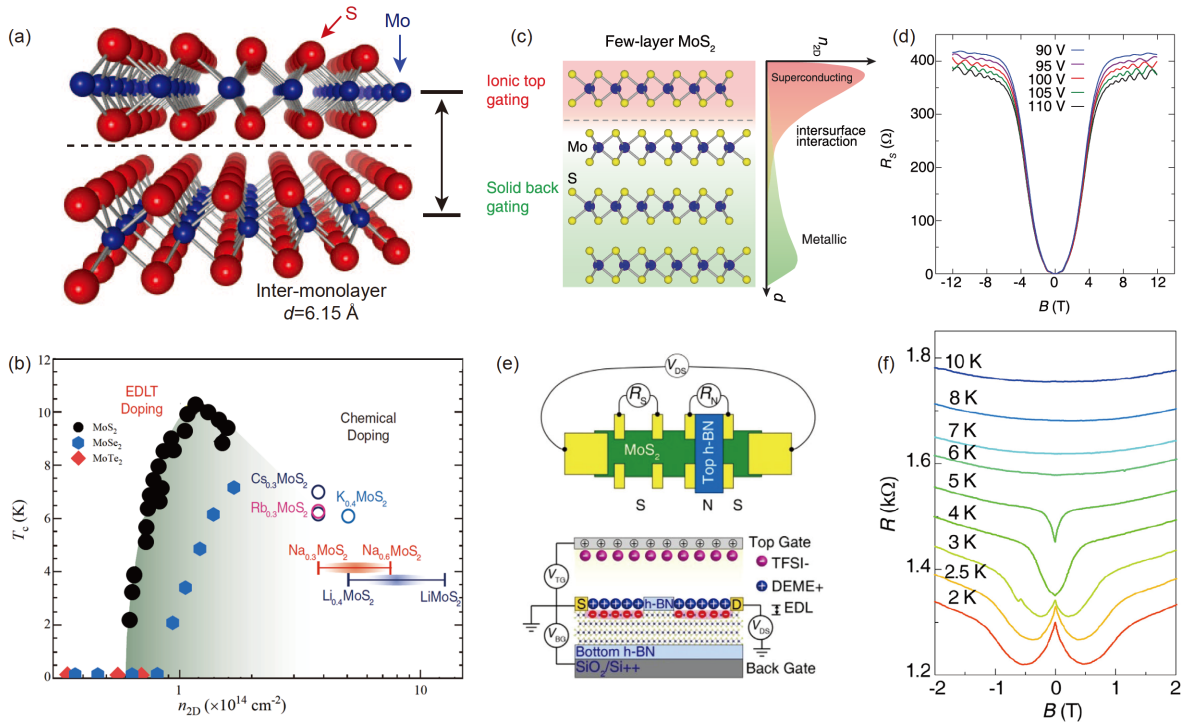


图4 (网络版彩图)过渡金属硫族化物中, 离子液体诱导超导的典型相图及相关超导量子器件. (a) 2H-MoS<sub>2</sub>晶体结构, 层与层之间以范德华力结合. (b) MoS<sub>2</sub>(实心圆), MoSe<sub>2</sub>(六边形)和MoTe<sub>2</sub>(菱形)等多种样品的超导相图. (c) 离子液体和固态介电层双栅极调控载流子的空间分布示意图, 上层是超导态, 下层是高迁移率金属态, 构成同质异态结. (d) 不同背栅极电压下, 同质结的电阻随磁场关系. (e) BN覆盖在样品上形成局域栅极, 在场效应下构成超导-金属-超导结. (f) 超导-金属结的磁阻随温度变化关系. (a)来自文献<sup>[31]</sup>, the AAAS; (c), (d)来自文献<sup>[34]</sup>, APS; (e), (f)来自文献<sup>[36]</sup>, John Wiley and Sons

Figure 4 (Color online) Ionic liquid gating induced superconductivity and quantum devices in transition metal dichalcogenides. (a) Crystal structure of MoS<sub>2</sub> with van der Waals force between adjacent layers. (b) Collection of superconducting phase diagrams for MoS<sub>2</sub> (solid circle), MoSe<sub>2</sub> (hexagon) and MoTe<sub>2</sub> (Diamond). (c) Spatial distribution of charge carriers in a dual-gated transistor (top: ionic liquid; bottom: dielectric capacitor), where the superconducting top layer and the metallic bottom layers compose a homo-junction. (d) With different back gate voltages, the magnetic field firstly suppresses the superconductivity and then modulates the oscillation of its normal state resistance. (e) Top view and cross section of a superconductor-metal-superconductor junction made by placing a narrow BN strip (as a local gate) on top of MoS<sub>2</sub> samples. (f) Resistance of the junction in (e) versus magnetic fields at different temperatures. (a) Adapted from ref. <sup>[31]</sup>, the AAAS; (c), (d) adapted from ref. <sup>[34]</sup>, APS; (e), (f) adapted from ref. <sup>[36]</sup>, John Wiley and Sons.

金属不易均匀分散的低载流子区域,体现了离子液体栅极调控的优点. Shi等人<sup>[32]</sup>系统地研究了MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>体系的诱导超导. 由于禁带与离子液体功函数的相对位置不同,电子浓度的积累效率在各个体系中也不同,故在MoSe<sub>2</sub>中可以用场效应诱导超导,但在MoTe<sub>2</sub>中却不能. 而利用KClO<sub>4</sub>/PEO使表面场效应掺杂过渡到电化学体掺杂,则可以诱导MoTe<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>的超导态. Jo等人<sup>[33]</sup>发现,在电子积累接近 $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时,薄层WS<sub>2</sub>临界温度约为4 K;静电场栅极调控是否可以在2H-MoTe<sub>2</sub>表面直接诱导超导态,值得进一步探索.

在器件方面,Chen等人<sup>[34]</sup>利用离子液体在少层MoS<sub>2</sub>的上表面引入超导态,并用固态背栅极调控下表面处于高迁移率的半导体态,从而在同种晶体中实现超导-半导体的异质结(图4(c), (d)). 该器件在不同的磁场下分别显示了零电阻态和Shubnikov-de Haas震荡. 利用同一结构,同时通过控制上下表面态相互作用的强弱,创新性地实现了双极性的超导晶体管. 通过改变同一个二维材料中不同层的电学性质,可以模拟二维材料的堆叠. 这种场致分层现象不仅能有效地简化二维异质结转移制备过程,实现无污染的界面,更能大大拓宽层状材料的多功能性. 在更进一步的实验中,他们还将离子液体和高介电常数(HfO<sub>2</sub>)固态门电容结合<sup>[35]</sup>,利用离子液体精确而且大范围的调控能力在MoS<sub>2</sub>中引入处在量子临界点附近的超导态,在低温下可以利用固态背栅极电压实现超导-绝缘相变. 这个量子相变过程符合二维的标度理论,得到的标度因子跟无定型铋膜和LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>界面的二维超导相变非常吻合. 得益于高介电常数门电容,该过程在低温下连续可调,只需要约10 V的背栅极电压就能实现绝缘到超导相变;并且其 $T_c$ 高于液氮温度,实验上易于实现,对探索在量子临界点附近超导的起源有重要的意义. 在薄层MoS<sub>2</sub>表面<sup>[36]</sup>(图4(e)),利用转移二维材料的办法,用氮化硼(BN)盖住MoS<sub>2</sub>表面的局部区域,保护该区域不受外界调控而处于本征的半导体态;而未被盖住的区域被离子液体调控至超导态<sup>[37]</sup>. 因此在BN保护和未保护区域的交界处形成一个超导-正常(S-N)金属界面,在该界面电子发生Andreev反射. 该结构的优点是S和N在同一个单晶中形成,因此没有界面杂质和接触电阻的影响,不存在超导/非超导界面的透明度问题,是研究Andreev反射的理想平台. 在电阻和磁阻上,

都观察到了电阻随超导能隙的增大而出现非单调变化的现象(图4(f)),与BTK模型中发生Andreev反射概率随电子能量的变化关系吻合较好.

## 2.2.2 单层超导

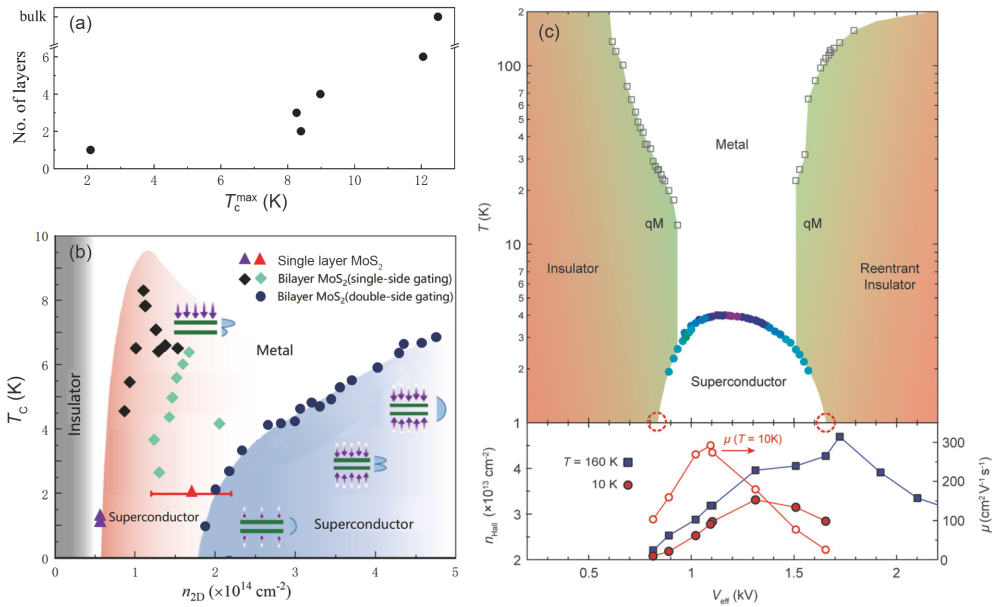
除了薄层,二维极限的单层样品也可以被离子液体栅极调控到超导态. Costanzo等人<sup>[38]</sup>探讨了多层到单层MoS<sub>2</sub>超导态性质的演变(图5(a)),发现 $T_c$ 和 $B_c$ 表现出明显降低的趋势,归结于两方面:(1)单层厚度 $\sim 0.7 \text{ nm}$ 小于静电场屏蔽长度 $\sim 1 \text{ nm}$ ,故单层超导体的厚度受限于物理尺寸,比多层样品的表面超导层更薄;(2)厚层样品的介电常数约为12,但单层的降为4,且SiO<sub>2</sub>衬底更低( $\sim 3.9$ ). 因此单层样品中电子-电子库仑排斥作用更强,影响电声耦合库珀对的形成.

相反地,Fu等人<sup>[39]</sup>发现单层MoS<sub>2</sub>更容易超导. 如图5(b)所示,其载流子密度阈值可低至 $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (紫色三角),比双层(青色菱形)或文献<sup>[38]</sup>中的单层( $1 \times 10^{14}$ – $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,红色三角)要少得多. 第一性原理计算表明,同样电子浓度下,单层样品的声子在M点附近的软化要比多层更显著,因此电声耦合的BCS机制可能在诱导超导中起到了关键作用. 但更多研究表明,双层<sup>[40]</sup>(黑色菱形)乃至多层<sup>[31,41]</sup>(粉色轮廓)MoS<sub>2</sub>的超导阈值电荷密度并没有显著增加.

单层样品更为简单的能带结构为研究超导机制提供了便利. 相比单层样品中能量最低谷在K点,多层样品中电子占据能谷更可能起始于Q谷点,因较强的电场作用亦不排除K谷同时被填充<sup>[42]</sup>,因此多能谷效应对电声子耦合强度可能具有显著影响<sup>[43,44]</sup>.

相比于层间耦合较强的MoS<sub>2</sub>,层间耦合较弱的WS<sub>2</sub>样品能够提供很好的参照. 早期实验发现<sup>[33]</sup>,当多层WS<sub>2</sub>表面超导态在 $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时,超导起始温度仅为4 K,而Lu等人<sup>[45]</sup>通过测量单层WS<sub>2</sub>的完整超导相图,在 $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时得到了更高的超导温度4.5 K. 这些实验结果上的矛盾,凸显了完整测量和可靠实验结果对超导机制研究的重要性.

需要指出的是,在单层WS<sub>2</sub>的超导相图中<sup>[45]</sup>,还出现了意料之外的再入绝缘态(图5(c)). 通常来讲,随着栅极增大,载流子浓度会逐步上升,电声子耦合可能会先增加后减弱,从而呈现圆顶形状的超导相图. 但超导被抑制之后,体系往往与费米液体行为符合较好. 在离子液体场效应管中,出现再入绝缘态,与此预期相违背.



**图 5** (网络版彩图) (a) MoS<sub>2</sub>超导温度随层数减少而逐渐降低. (b) 以载流子浓度为变量, 单层与双层超导相图. 其中, 三角形表示单层, 菱形表示离子液体栅极单边调控, 圆点表示离子液体同时从样品两侧进行调控. (c) 上图: 单层WS<sub>2</sub>的完整超导圆顶, 其右侧出现了再入绝缘体; 下图: 载流子浓度(左)和迁移率(右)随有效门电压变化趋势. (c)来自文献[45], PNAS

**Figure 5** (Color online) (a) The maximum critical temperature of MoS<sub>2</sub> decreases with layer numbers. (b) Phase diagrams of monolayer and bilayer superconductors as a function of carrier density and temperature. Triangles: monolayer; the diamonds and circles correspond to the data from single and double side ionic gating, respectively. (c) Top panel: the complete superconducting dome of monolayer WS<sub>2</sub>. At the high-carrier density side, the system enters the re-entrant insulating phase. Bottom panel: carrier density (left) and mobility (right) as a function of effective gate voltage. (c) Adapted from ref. [45], PNAS.

同样地, 在ReS<sub>2</sub>样品中亦发现类似现象<sup>[46]</sup>, 虽然ReS<sub>2</sub>并非从超导态而是从金属态再入到绝缘态. 这被认为是窄能带受到不断增加的无序结构影响, 进入了安德森局域化. 这个解释利用离子液体为样品表面带来无序这一特性, 但实验中发现正的介质栅极(HfO<sub>2</sub><sup>[46]</sup>或SiO<sub>2</sub><sup>[45]</sup>)亦能够将样品从金属态转变为再入绝缘态, 这个过程的物理图像尚不能被很好地描述. 再入绝缘态与超导圆顶相毗邻, 它们之间是否存在共生或竞争关系, 值得将来进一步探究.

### 2.2.3 电荷密度波材料

传统上, 超导与电荷密度波都与电声耦合导致的费米面失稳密切相关. 尽管两者的关系尚有争议(竞争或合作), 它们确实在很多材料中共存, 如过渡金属硫族化物MX<sub>2</sub> (M=Nb, Ta; X=S, Se). 利用载流子浓度调节样品, 同时观测超导和电荷密度波的演变, 有助于研究两者的物理机制.

以1T-TiSe<sub>2</sub>为例, Cu掺杂(即Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>)可以抑制电荷密度波并产生超导态( $x>0.04$ ), 在 $x>0.1$ 时逐渐消失,

形成超导圆顶<sup>[47]</sup>. 对此现象的众多解释包括: (1) Cu原子位于层间, 有助于增强层间耦合以至于变为准三维晶体, 从而抑制了电荷密度波; (2) 与铜氧高温超导类似, 掺杂导致电子密度增大, 当达到量子临界点时, 超导态占据优势并形成超导圆顶相图; (3) 少量掺杂增加了电荷密度, 有利于超导, 同时引入的无序显著抑制了电荷密度波但对超导影响不大, 因此超导逐渐占据优势而出现; 当掺杂浓度/无序太强时, 超导亦被抑制, 故形成超导圆顶<sup>[48]</sup>. 随后的高压实验<sup>[49]</sup>产生了类似的超导圆顶, 排除了无序的影响, 但由于压力导致能带发生变化, 两个超导圆顶的机理是否相似值得进一步探讨. Li等人<sup>[50]</sup>利用离子液体栅极调控的细致方法, 最终揭示了电荷密度波与超导之间的复杂关系. 首先, 超导态从量子临界点 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 逐步发展到最高 $T_c=3 \text{ K}$  ( $7.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), 而电荷密度波在此过程中逐步消失( $T_{\text{CDW}}$ 从170 K降至40 K, 直至无法探测), 显示了两者的竞争关系. 其次, 量子临界标度分析得到超导相变的常数 $z\nu=3/2$ , 表明样品处于洁净极限; 同时发现超导态磁阻的周期性震荡, 反映了库珀对在空间中的

周期性分布(Little-Parks效应); 结合电荷密度波的行为, 可以推测公度性电荷密度波畴(CCDW)周期性分布, 畴壁处的非公度电荷密度波与电声耦合一起促生了超导态. 由此可见, 离子液体栅极的高度可控性对1T-TiSe<sub>2</sub>的物理机制的深入研究发挥了不可或缺的作用.

2H-NbSe<sub>2</sub>同时拥有超导和电荷密度波. 其费米面深入价带, 离子液体注入电子, 可以减少空穴浓度, 可逆地调控超薄NbSe<sub>2</sub>单晶的超导临界温度<sup>[51,52]</sup>. 有趣的是, 电荷密度波具有类似的载流子依赖关系: 随空穴减少而被抑制. 所以在此材料中, 超导与电荷密度波没有表现出明显的竞争关系.

值得指出的是, 上述材料在潮湿空气中并不稳定, 因此研究中将薄层BN或MoS<sub>2</sub>等惰性绝缘层覆盖样品, 亦有助于杜绝样品与离子液体的电化学反应. 最后, 我们注意到离子插层的电化学方法对电荷密度波材料——尤其是较厚的晶体亦非常有效(如TaS<sub>2</sub><sup>[53]</sup>), 将在第3节简单介绍.

## 2.2.4 拓展到更多材料体系

ZrNCl与HfNCl等具有同样的CdCl<sub>2</sub>型层状结构, 每层内的原子排列为Cl-Zr-N-N-Zr-Cl, 层厚约0.9 nm, 层间是范德华力. 它们是典型的宽禁带半导体(~3 eV). 早在1996年, 研究发现通过碱金属掺杂它们会产生超导<sup>[54-56]</sup>, 其临界温度最高可分别达12.5和25 K. Ye等人<sup>[57]</sup>利用离子液体DEME-TFSI作为栅介质, 在薄层样品(~20 nm)表面层获得 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的电子浓度, 观察到超导临界温度达15.2 K. 注意, 在碱金属掺杂的样品Li<sub>x</sub>ZrNCl中,  $x=0.06$ 既是金属与超导相变的临界点, 也表现出最高 $T_c$ ; 而在离子液体场效应晶体管中,  $T_c$ 随着栅极电压降低而减小. 后者可能是由于诱导电荷不均匀分布, 导致局域超导. 最近Nakagawa等人<sup>[58]</sup>发现Li<sub>x</sub>Zr(Hf)NCl体系中, 电子浓度降为 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 超导温度增加到24.9 K, 赝能隙温度约为35.5 K, 超导耦合强度 $2\Delta/k_B T_c$ 增至5.9, 表明此超导体系与常规超导不同, 有望实现BCS-BEC的转变. 为了更详尽地探索超导-金属转变附近的奇异特性, 改进的离子液体技术需要实现比碱金属掺杂更为均匀的诱导电荷分布, 在此方向仍有很多工作需要开展. 当离子液体施加较大的电压时, ZrNCl表现出洁净的超导态, 其电子自由程高达35 nm, 与超导相干长度相当<sup>[59]</sup>. 施加垂直磁场抑

制超导时, 由于较弱的缺陷钉扎, 涡旋的量子蠕变可能导致有限电阻, 最终得到二维量子金属态, 为此领域的研究提供了良好的开端和研究平台.

1T-SnSe<sub>2</sub>的晶体结构不同, 但其本征态亦是半导体特性. 离子液体场效应可以诱导出二维超导<sup>[60]</sup>, 转变温度 $T_c \sim 3.9 \text{ K}$ , 面内方向的上临界场 $B_{c2}$ 被发现比泡利极限高出2-3倍.

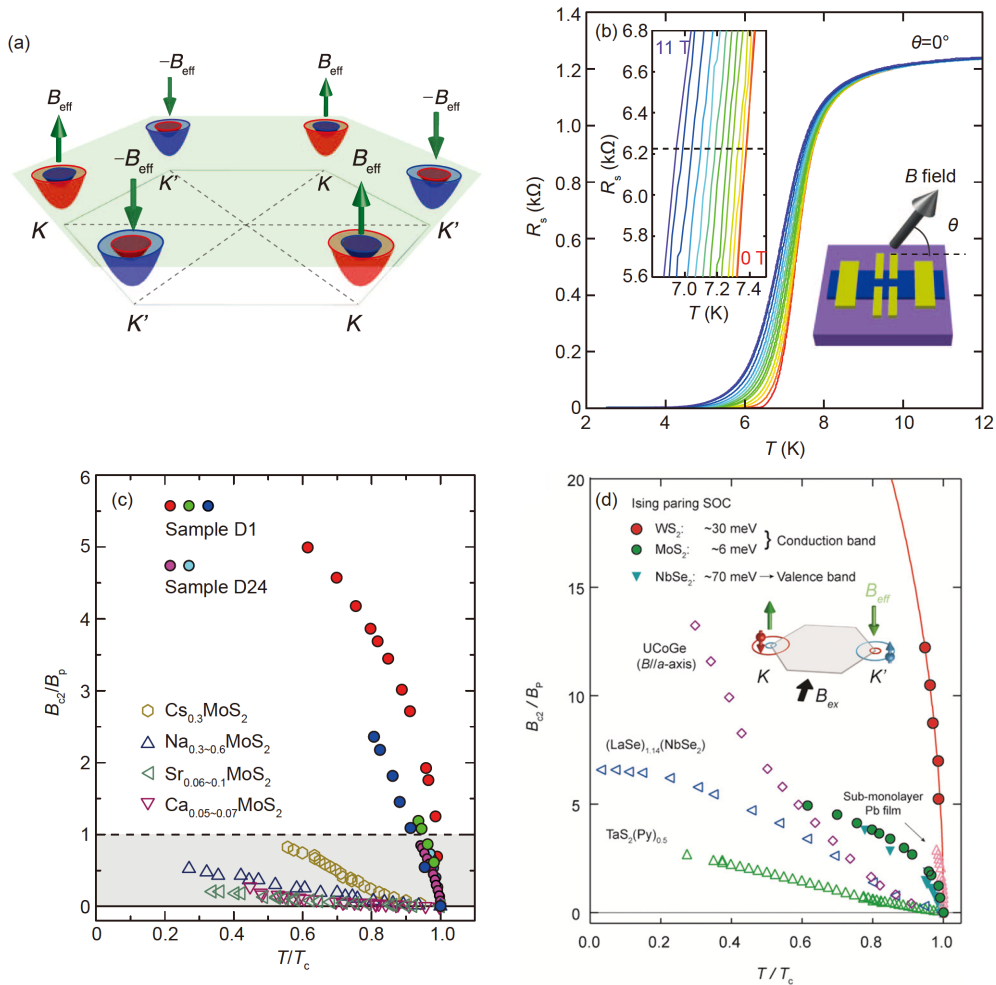
## 2.3 离子液体诱导二维超导特性

### 2.3.1 伊辛超导体

离子液体在二维材料中诱导超导态, 不仅是对化学掺杂的可控性补充, 而且有可能发现前所未有的新特性. 比如, 单层MoS<sub>2</sub>的空间反演对称性破缺, 从而导致布里渊区高对称K点的自旋简并失去了保护. 由于Mo原子核较重, 自旋轨道耦合(SOC)使得K点能带劈裂, 可以等效为受到了较强的有效磁场 $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ . 由于MoS<sub>2</sub>面内镜像对称性仍然存在, 故此 $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ 只能与二维表面的法线方向平行. 同时, 时间反演对称性要求有效磁场总和为零, 所以在布里渊区内K与K'谷的 $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ 大小相等, 方向相反(图6(a)). 这些特性在双层样品或块状样品中被削弱乃至消失, 但当离子液体双电荷层内较强的电场施加在样品表面时, 强表面电场致使块状MoS<sub>2</sub>展示出单层相似的性质, 从而可以深入研究有效磁场对超导态的影响.

Lu等人<sup>[41]</sup>研究了多层MoS<sub>2</sub>上表面诱导超导态在强磁场中的输运性质, 发现 $B_{c2}$ 具有非常强的各向异性(图6(b)): 外加磁场与表面垂直时, 超导易于被抑制, 这是由于轨道效应产生超导涡旋导致的; 当磁场方向与表面平行时, 超导难以被磁场抑制. 二维超导的面内上临界磁场, 由于较小横截面导致轨道效应不显著, 磁场抑制往往取决于顺磁效应. 库珀对的两个电子自旋方向相反, 两者在同一磁场中具有不同的塞曼能, 当能量差超过库珀对的凝聚能时, 超导态被破坏, 此磁场被定义为泡利极限. 但上述实验中发现的面内临界磁场远远超过泡利极限(图6(c)), 与一般超导体甚至是重费米子超导具有明显的不同. 结合MoS<sub>2</sub>的能带结构, 我们可以很好地理解这一特性. K与K'谷具有方向相反的有效磁场, 如果库珀对的两个电子分别来自这两个能谷, 那么它们的自旋方向就被牢牢钉扎在平面的法线方向上. 而这个有效磁场高达100 T, 远大于外界施加的平行磁场, 因此库珀对中的电子自旋方向受





**图 6** (网络版彩图)场效应诱导的伊辛超导体. (a) 类MoS<sub>2</sub>的典型过渡金属硫族化物导带示意图, 六边形布里渊区的顶角上有K和K'两种能谷, 分别拥有方向相反的贝里曲率, 同时自旋轨道耦合引起了较大的能级劈裂(简化为有效磁场 $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ , 绿色箭头). (b) 二维伊辛超导体的上临界磁场具有很强的各向异性, 其中面内磁场对超导态的抑制非常微弱. 左边插图显示了 $\Delta T \approx 1$  K内正常状态电阻率一半( $R_N/2$ )附近的扩展细节. 右边插图说明了 $\theta$ 的定义,  $\theta$ 是磁场和MoS<sub>2</sub>表面之间的夹角. (c) 与元素掺杂三维超导态相比, 面内上临界场远远超过了泡利极限场( $B_p$ , 阴影区域). (d) 与MoS<sub>2</sub>或NbSe<sub>2</sub>相比, 通过上临界磁场与相应泡利极限的对比, 单层WS<sub>2</sub>有更强伊辛保护的超导态. 修改自文献[41,45]. (a)–(c)来自文献[41], the AAAS; (d)来自文献[45], PNAS

**Figure 6** (Color online) Ising superconductivity and its field-effect realization. (a) Schematic band structures of MoS<sub>2</sub>-like transition metal dichalcogenides. On the corners of the hexagonal Brillouin zone, there are K and K' valleys with opposite Berry curvatures, and each valley has spin-splitting bands due to large spin-orbit coupling (viewed as effective magnetic fields denoted by green arrows). (b) Two-dimensional Ising superconductors are featured with strongly anisotropic upper critical fields, and the in-plane magnetic field exerts negligible suppression on the Ising superconductivity. The left insert shows expanded details near half of the normal state resistivity  $R_N/2$  within  $\Delta T \approx 1$  K. The right insert illustrates the definition of  $\theta$ , which is the angle between the  $B$  field and the MoS<sub>2</sub> surface. (c) In-plane critical fields far exceed Pauli limit ( $B_p$ , denoted by shadow), in stark contrast to the chemically doped three-dimensional superconductors. (d) Compared to MoS<sub>2</sub> and NbSe<sub>2</sub>, the monolayer WS<sub>2</sub> is a superior prototype of Ising superconductivity as evidenced by the much more pronounced upper critical field. (a)–(c) Adapted from ref. [41], the AAAS; (d) adapted from ref. [45], PNAS.

影响不大. 除非磁场强度达到100 T的量级, 否则库珀对很难被平行外场破坏. 这种超导体的电子自旋方向仅仅有上下两种方向, 与伊辛模型类似, 故被称为伊辛超导体[41,61,62].

伊辛超导体在过渡金属硫族化物中具有普适性,

除了MoS<sub>2</sub>[41,62], Xi等人[61]在反对称型自旋轨道耦合的NbSe<sub>2</sub>中也发现了面内临界磁场的大幅度增强. Lu等人[45]在单层WS<sub>2</sub>中发现了迄今为止最强的伊辛超导(图6(d)). 与多层MoS<sub>2</sub>相比(伊辛配对受6 meV的SOC保护), 更重的过渡金属W产生的SOC是它的5倍

(30 meV), 这意味着更高的面内上临界场 $B_{c2}$ . 值得注意的是,  $WS_2$ 中的SOC比最佳态超导序参量大1个数量级. 从这个意义上说, 单层 $WS_2$ 更趋近于伊辛配对理想平台, 但因每个K谷内费米面上仍然同时存在两种自旋方向的电子, 完全自旋非简并配对的理想情况仍有待实现.

### 2.3.2 伊辛超导的拓扑物性

除了超过泡利极限的面内临界磁场, 伊辛超导体最为显著的特性是潜在的拓扑性质. Yuan等人<sup>[63]</sup>早在2014年就预测了 $MoS_2$ 中可能存在的 $p+ip$ (拓扑超导)或自旋三重态; 随后指出伊辛超导体中同位旋三重态的存在, 预测了半金属与伊辛超导的复合异质结将产生马约拉纳费米子<sup>[64]</sup>, 并得到了Lv等人<sup>[65]</sup>在理论上的支持和拓展. Möckli和Khodas<sup>[66]</sup>认为面内平行磁场将 $s$ 波转变为同位旋的 $f$ 波, 最终得到 $s+if$ 非常规超导. Liu<sup>[67]</sup>, Nakamura和Yanase<sup>[68]</sup>分别预测奇宇称的拓扑超导态( $s$ 波)在双层体系中存在. 针对单能谷的伊辛超导体, Hsu等人<sup>[69]</sup>计算得到 $p+ip/d-d$ 混合配对本征拓扑超导态.

为了探索伊辛超导的基本特性, Costanzo等人<sup>[70]</sup>测量了多层 $MoS_2$ 诱导超导态的能隙, 其表现为V型, 有可能预示着奇异性的超导配对. 但Khestanova等人<sup>[71-73]</sup>发现伊辛超导体 $NbSe_2$ 的能隙为U型, 表明是常规的全能隙. 考虑到前者所用隧穿结中的绝缘层是 $MoS_2$ 本身, 因此在绝缘层和超导层之间必定存在过渡区域, 即在此区域由近邻效应导致的超导能隙逐渐减弱, 使V型能隙的来源变得复杂. 澄清伊辛超导的能隙形状及拓扑超导特性, 需要更多的实验支持.

### 2.3.3 非互易输运

离子液体栅极调控的一个特性是在样品表面施加了极强的电场, 可以破坏晶体的对称性. 空间反演对称性的破缺可以产生丰富的物理现象, 如铁电性和非线性光学效应(二次谐波). 下面举例介绍磁手性各向异性, 即外加磁场下电阻与电流方向有关. Wakatsuki等人<sup>[74]</sup>从理论上证明, 一旦材料进入超导状态, 其磁手性各向异性会显著增强数个数量级, 并实验研究了 $MoS_2$ 中二维非中心对称超导态的磁输运特性. 这些结果证实, 当电子形成库珀对时, 在相干长度的尺度内它们对非中心对称的晶体电势非常敏感, 为非互易反应开辟了一条新途径, 为超导二极管提供新功能. Itaha-

shi等人<sup>[75]</sup>在二维超导体 $SrTiO_3$  ( $SrTiO_3$ 具有较强的Rashba自旋轨道耦合)的非互易输运中, 发现除了超导涨落区非互易信号的巨大增强外, 还在临界温度附近发现了扭结和尖峰结构, 对研究超导涨落和涡旋对输运性质的影响提供了新的手段.

## 2.4 高温超导体

### 2.4.1 铜氧化物超导体

除了在传统材料上的应用, 离子液体调控技术也被广泛用于高温超导材料的研究. 成功的案例包括在多种高温超导体系中实现了超导-绝缘相变(SIT), 比如, 空穴掺杂的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ <sup>[76,77]</sup>,  $YBCO$ <sup>[78,79]</sup>,  $La_2CuO_{4+\delta}$ <sup>[80]</sup>,  $Pr_2CuO_{4+\delta}$ <sup>[81]</sup>和 $NdBaCu_3O_7$ <sup>[82]</sup>, 以及电子掺杂的 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ <sup>[83,84]</sup>和 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ <sup>[85,86]</sup>. 离子液体栅极具有高度可控性, 可详尽描述从超导到绝缘的变化过程, 为物性研究提供了良好的平台. 对这些体系的数据进行有限尺寸标度理论分析, 可以了解SIT相变、量子临界点等信息. 例如, Bollinger等人<sup>[76]</sup>发现 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的相变过程在4.3 K以上符合标度理论的分析, 证明存在直接的SIT相变, 且相变临界点的电阻为 $h/(2e)^2$ , 暗示了相变来源于量子相位涨落导致的库珀对局域化. Leng等人<sup>[78]</sup>在 $YBCO$ 的超导绝缘相变中发现6-22 K温度区间数据可以用标度理论拟合, 说明存在量子临界点, 但更低温度时的数据的非单调温度依赖关系不符合上述理论, 暗示在超导与绝缘区域之间还存在额外的电子相或者有多个量子临界点. 而在静电场效应主导的 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ 中, Zeng等人<sup>[82]</sup>也在2.2-7 K的温区内观测到符合标度理论的SIT相变, 但临界电阻远小于库珀对量子电阻, 预示着有限温度下还存在费米子激发.

### 2.4.2 铁基超导体

在铁基超导体中, Katase等人<sup>[87]</sup>通过离子液体引入载流子, 将富含铁空位的绝缘 $TlFe_{1.6}Se_2$ 薄膜电导率提高了3个数量级, 是首个利用离子液体调控Mott绝缘铁硒通道的成功案例. Lei等人<sup>[88]</sup>和Wang等人<sup>[89]</sup>通过离子液体调控, 将机械剥离的 $FeSe$ 薄膜的 $T_c$ 从低于5 K调至超导转变起始温度在45-48 K之间, 并获得超导 $T_c$ 和Lifshitz相变关联的证据. 同时, Hanzawa等人<sup>[90]</sup>利用离子液体调控在绝缘的 $FeSe$ 外延薄膜上获得了 $T_c \sim 35$  K的超导性, 证实通过电子掺杂能够在 $FeSe$ 中引入

高 $T_c$ 的超导态. Miyakawa等人<sup>[91]</sup>发现使用多价的离子液体可以进一步增强高 $T_c$ 的超导态. Shikama等人<sup>[92]</sup>在FeSe/LaAlO<sub>3</sub>薄膜中获得了高达46 K的零电阻 $T_c$ ,是目前离子液体调控FeSe薄膜 $T_c$ 的最高记录.

### 2.4.3 离子液体调控高温超导原理

目前,离子液体调控高温超导的机制还存在争议.尽管大部分实验被解释为静电场效应,然而很多现象却超出了研究人员对场效应的预期.以YBCO为例<sup>[79]</sup>, Dhoot等人<sup>[93]</sup>和Chandrasekhar等人<sup>[94]</sup>考虑到电场驱动氧离子运动,导致化学结构的改变从而调节载流子浓度,而不是纯粹由静电场引起的电荷转移.这种电化学调控特性早在2009年被注意到<sup>[95,96]</sup>: KClO<sub>4</sub>或CsClO<sub>4</sub>/PEO作用于YBCO,正栅极电压造成不可逆的空穴耗尽, $c$ 轴晶格常数的变化表明氧原子含量被大幅度改变. Perez-Muñoz等人<sup>[97]</sup>在YBCO中明确证实离子液体栅极调控由氧空位的产生主导. Zhang等人<sup>[84]</sup>发现,拥有CuO<sub>x</sub>链的NdBaCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>中游离的氧原子会从样品表面逸出造成氧空位,但在只有CuO面的Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>中栅压调控主要是静电场<sup>[82,83]</sup>.在FeSe体系中, Shiogai等人<sup>[98]</sup>和Kouno等人<sup>[99]</sup>认为高 $T_c$ 态是由化学腐蚀导致的临界厚度加上静电场调控的结果,并在不同的衬底上观察到了一致的 $T_c$ 和Hall系数的对应关系<sup>[100]</sup>. Shimizu等人<sup>[101]</sup>注意到,伴随着 $T_c$ 的增强,FeSe热电系数大大提高,这可能跟离子液体调控FeSe厚度减薄导致的二维特性有关.然而,在离子液体调控中不可忽略的是,离子液体中的水分子被电解为H<sup>+</sup>和O<sup>2-</sup>后可在栅极电场驱动下进入晶格内部,这会产生类似于化学掺杂的调控效应<sup>[102]</sup>. Wei等人<sup>[81]</sup>发现在Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>的调控中,正栅压下H<sup>+</sup>进入样品引入电子掺杂,而负栅压时CuO面上的氧缺陷被修复. Cui等人<sup>[103]</sup>则用核磁共振(NMR)实验证实了H<sup>+</sup>注入在系列铁基超导体(11和122体系)的调控中发挥了重要的作用.巧合的是, Lei等人<sup>[104]</sup>和Ying等人<sup>[105]</sup>通过固态离子导体中的Li<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>的插入或脱出也在FeSe中引入了类似的高 $T_c$ 态.因此,离子液体调控高温超导的机理还存在争议,除了静电场效应,H<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>等离子带来的电化学掺杂效应也不容忽视,第3节将展开讨论.

## 2.5 静电场调控的实验讨论

如前所述,在静电场栅极调控中,离子电荷层仅聚

集在样品表面,而不是渗入样品晶体内部或者抽离样品本身的离子.但是,人们所研究的样品并不限于紧密的三维晶体,比如,前文中提到的层状范德华晶体,当驱动电场较大时,即使是有机物团簇构成的带电离子也有可能插入层间,从而产生电化学调控.在实践中,人们采取了一些措施来保证静电场调控.(1)利用惰性薄层保护样品<sup>[26,50,51]</sup>.比如,前文中提到的BN,单层厚度仅0.3 nm.少层BN不会显著降低栅极调控效果,但能起到隔离空气和离子液体的作用,一方面防止样品发生(电)化学反应,另一方面也阻止了离子插入较大的层间间隙.另一个例子是MoS<sub>2</sub>,因为负的栅极电压下MoS<sub>2</sub>往往仍然表现出绝缘性,因此在特定情况下能够替代BN作为保护层.(2)栅极调控往往是在离子液体的玻璃转变温度附近进行,此时的离子迁移率较低,故离子在栅极电场中运动具有滞后性.为了能够较好的控制,栅极电压要从小逐渐增大,往复施加;过程足够慢,以使得界面离子层表现均匀.

最后,我们介绍一种提高实验安全/效率的方法<sup>[45]</sup>.栅极效果往往是从大到小,其实我们亦可以按从大到小的次序进行.首先将栅极施加到最大,然后将样品置于玻璃转变点稍低的温度,并将栅极电压设定为0 V.因为此时没有栅极电场,界面处聚集的离子逐渐扩散回离子液体内部,这个释放的过程因极低的离子迁移率而变得非常可控.注意,上述实验方法中在高温仅仅进行了一次调控栅极,其余的调控全部是在玻璃转变点附近的“释放”,有效地避免了多次高温栅极调控对样品带来的风险.

## 3 电化学效应调控超导态

如前所述,除了静电场效应外,在特定条件下离子液体在和样品相互作用时会产生电化学过程,包括电化学腐蚀、离子嵌入、脱出等,这一电化学效应大大拓展了离子液体调控适用的材料体系.对一些本身载流子浓度较高的材料(如很多高温超导体),由于静电屏蔽作用,离子液体的静电场调控效应只能延伸至样品表面数纳米(托马斯-费米屏蔽长度)深度,难以对样品整体形成有效调节.而电化学效应则没有这一问题,其离子进入样品深度不受限制,能够有效调控本身导电性较好样品的整体性质.下面简单回顾这方面的一些研究进展.

### 3.1 离子出入样品

通过在电解质和样品之间加偏压, 使得电解质在电场作用下发生电解. 当对电解质加正偏压时, 阳离子(如 $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ )会注入到样品中或阴离子(如 $O^{2-}$ )会从样品中抽出; 反之, 当对电解质加负偏压时, 阴离子会注入到样品中或阳离子会从样品中抽出. 相应地, 离子的注入或抽出一方面可能会使材料的晶体结构发生改变, 另一方面会在材料中引入电子或空穴掺杂:  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ 等阳离子注入或 $O^{2-}$ 等阴离子抽出会引入电子掺杂, 而 $O^{2-}$ 等阴离子注入或阳离子抽出会引入空穴掺杂. 不管是改变晶体结构还是进行电荷掺杂, 都可以显著影响材料物性.

#### 3.1.1 离子液体调控 $O^{2-}$ 和 $H^+$ 出入样品

对于氧化物材料, 当对离子液体施加正偏压时, 样品中的 $O^{2-}$ 会被抽出样品, 迁移到离子液体中, 从而在样品中产生氧空位. 最早Jeong等人<sup>[14]</sup>在 $VO_2$ 的调控中发现了这种氧迁移现象. 而后, 他们又研究了真空和不同气氛(高纯氧气、氩气、氮气)对 $SrTiO_3$ 调控效果的影响, 发现在真空环境下, 离子液体调控可以增强 $SrTiO_3$ 的金属性, 但是如果在调控过程中施加极小的氧分压, 就会显著抑制调控效果, 这反过来证明了离子调控确实会在样品中产生氧空位<sup>[106]</sup>. 从另一个角度看, 这也成为一种调控氧含量的有效方法. 近来, 该方法被越来越多地应用到铜氧化物高温超导体研究中, 例如, 在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ <sup>[107]</sup>,  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>[84]</sup>,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ <sup>[97]</sup>等材料中, 通过在铜氧面引入氧空位, 可实现超导-绝缘转变.

除了从氧化物抽出 $O^{2-}$ , 离子液体调控也可以向样品中注入 $O^{2-}$ 或 $H^+$ . 由于离子液体中总是不可避免地有水分残留, 通过电解会分离成 $H^+$ 和 $O^{2-}$ , 当对离子液体施加正(负)偏压时,  $H^+$  ( $O^{2-}$ )则会注入样品中. Lu等人<sup>[102]</sup>在对 $SrCoO_{2.5}$ 进行离子液体调控时, 通过调控正、负偏压来调控 $H^+$ 和 $O^{2-}$ 出入样品, 实现了 $SrCoO_{3-\delta}$ ,  $SrCoO_{2.5}$ ,  $HSrCoO_{2.5}$ 三种具有不同晶体结构以及不同光学、磁学和电学性质的物相之间的可逆转换. 在高温超导体的离子液体调控研究中, 通过对欠掺杂的空穴型铜氧化物 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 注入 $O^{2-}$ (空穴掺杂), 可以显著提高其超导转变温度( $T_c$ )和临界电流密度( $J_c$ )<sup>[108]</sup>; Rafique等人<sup>[86]</sup>通过对最佳掺杂的电子型铜氧

化物 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 样品注入 $H^+$  (电子掺杂, 该过程也被称作质子化, 见图7), 可以实现超导-绝缘转变, 并且磁电阻、霍尔电阻测量证明在调控过程中发生了费米面重构, 这与 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 在传统的随Ce化学掺杂的相图中过掺杂区域的行为是一致的, 因此利用离子调控可以帮助我们研究 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 在过掺杂区域的量子相变和量子临界行为; Cui等人<sup>[103]</sup>通过对 $FeSe_{0.93}S_{0.07}$ ,  $FeS$ ,  $BaFe_2As_2$ 等铁基超导体进行氢离子注入, 显著提高了它们的 $T_c$ , 并且晶格中质子的存在使得能够用核磁共振技术直接探测调控后的超导态.

#### 3.1.2 向样品注入 $Li^+$ , $K^+$ , $Na^+$ 等离子

由于离子液体中含有的水分, 通过电化学调控可以将 $H^+$ 和 $O^{2-}$ 注入样品中; 类似地, 如果在离子液体中加入含 $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ 等离子的盐, 便可以通过电化学调控将这些离子注入到样品中. Piatti等人<sup>[109]</sup>研究了 $Li^+$ 和 $K^+$ 注入对 $MoS_2$ 电输运行行为的影响(图8), 发现虽然 $Li^+$ 和 $K^+$ 作为同族元素的离子具有很多相似性, 但 $MoS_2$ 在两种离子注入下的行为却是截然不同的:  $Li^+$ 注入会导致体系转变为不均匀的超导态, 而 $K^+$ 注入会引入无序从而诱发金属-绝缘相变, 这种差异来源于注入离子的大小不同. 进一步, 他们对 $Li^+$ 注入过程中 $MoS_2$ 的电输运行行为演化进行了更为细致的研究, 发现温度依赖的电阻行为及其一阶导数出现一些奇异性, 这种奇异性很可能是发生电荷密度波相变的标志<sup>[110]</sup>.

除了液态电解质, 固态电解质也常被用来进行离子调控. Biscaras等人<sup>[111]</sup>使用含可移动离子( $Na^+$ )的玻璃衬底作为电解质, 将 $Na^+$ 注入到 $MoS_2$ 中, 实现了绝缘-金属-超导转变. Yu等人<sup>[53]</sup>利用含 $Li^+$ 的凝胶状固态电解质, 将 $Li^+$ 注入到 $1T-TaS_2$ 中, 研究了绝缘、超导以

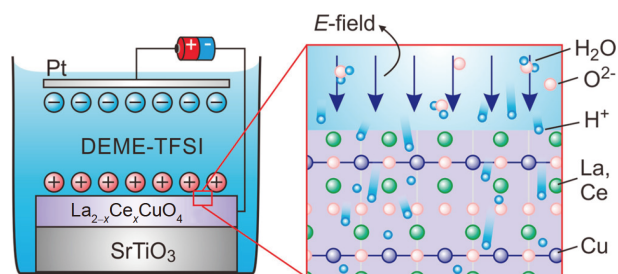
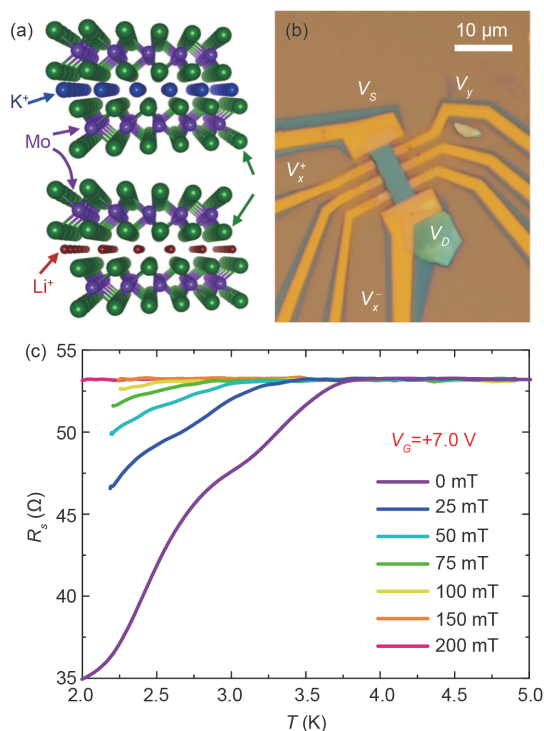


图7 (网络版彩图)通过离子液体调控向 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 薄膜中注入 $H^+$ 的原理图. 来源于文献<sup>[86]</sup>

Figure 7 (Color online) Schematics of injecting protons ( $H^+$ ) into thin films of  $La_{2-x}Ce_xCuO_4$  by ionic liquid gating. Adapted from ref. <sup>[86]</sup>.



**图 8** (网络版彩图)通过离子调控向 $\text{MoS}_2$ 中注入 $\text{Li}^+$ 和 $\text{K}^+$ 。(a) 注入 $\text{Li}^+$ 和 $\text{K}^+$ 后的 $\text{MoS}_2$ 晶格示意图。(b)  $\text{MoS}_2$ 场效应器件在滴加离子液体之前的光学显微图像。(c)  $\text{Li}^+$ 插层后的 $\text{MoS}_2$ 在不同磁场下片电阻随温度变化关系。修改自文献[109]

**Figure 8** (Color online) Intercalation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  into  $\text{MoS}_2$  crystals by ionic gating. (a) Cartoons of ion intercalated  $\text{MoS}_2$  crystals. (b) The optical image of a typical ionic liquid transistor device of  $\text{MoS}_2$  before applying the ionic liquid. (c) Temperature dependence of the square resistance ( $R_s$ ) in the  $\text{Li}^+$ -intercalated state for different values of the applied magnetic field. Adapted from ref. [109].

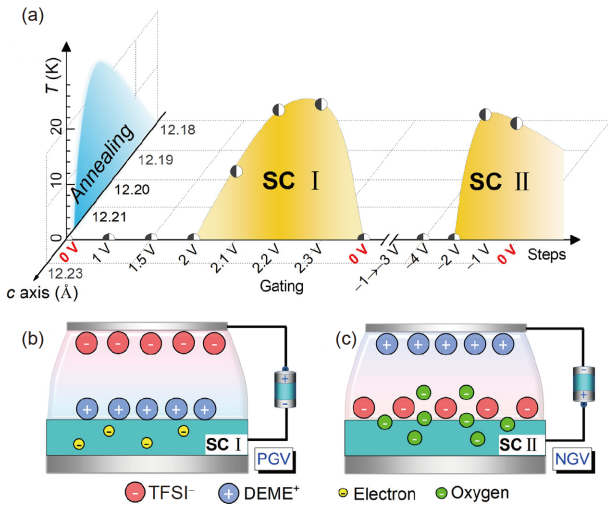
及电荷密度波等多种有序相随调控的演化及它们之间的关系。同样利用含 $\text{Li}^+$ 的固态电解质, Lei等人<sup>[104]</sup>和 Ying等人<sup>[105]</sup>在铁基超导体 $\text{FeSe}$ 中注入 $\text{Li}^+$ , 研究了 $T_c$ 随调控的演化, 发现 $T_c$ 先是以跳变的形式增高, 增到~40 K后开始降低, 最终变为绝缘相, 并且原位X射线衍射(XRD)测量表明调控过程中形成了新的 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 相。Ma等人<sup>[112]</sup>对另一种 $\text{FeSe}$ 基材料 $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ 进行了 $\text{Li}^+$ 注入, 其 $T_c$ 的演化也呈现出先升后降的“圆顶(Dome)”型, 且最终转变为铁磁绝缘体。

### 3.2 可逆性与易失性

电化学掺杂的可逆性是指当施加反向电压时, 样品还能恢复原来的状态。例如上文所说, 在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 的调控中, 当加正偏压+3.5 V时,  $\text{SrCoO}_{2.5}$ 会转化为新相 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ , 而当加反向电压至-2.3 V时, 样品会回到

$\text{SrCoO}_{2.5}$ 相; 继续将负向电压增至-2.7 V,  $\text{SrCoO}_{2.5}$ 会转化为 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 相, 而再加反向电压+1.8 V时, 样品又会回到 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相<sup>[102]</sup>。通过改变偏压, 便可实现三种相之间的可逆转换。在上述例子中, 通过控制离子( $\text{H}^+$ )进入和脱出样品, 实现了样品状态的可逆调控。此调控过程有一定滞后性, 所以必须施加比原电压更大的反向电压才能使样品回到原状态。也就是说, 样品达到某一状态所对应的偏压不是确定的, 与样品的调控历史有关。离子进入和脱出样品实际上是一种电化学过程, 跟电池充放电原理相似。实现这一过程需要的调控温度和偏压往往比较高, 以保证离子具有足够的迁移率和能量越过壁垒, 但温度和电压过高往往容易造成连带的不可逆化学反应。因此在实际的实验过程中, 需要精细调节温度、电压、调控时间等, 在兼顾调控有效性的同时达到可控可逆的调控效果。但正如上文所示, 如果要使样品的状态与施加的偏压一一对应, 而且回到原偏压时总能回到原状态, 即调控过程完全可逆, 必须对样品进行静电场调控, 确保离子液体不跟样品发生化学反应, 没有离子进入或脱出样品, 并且施加偏压要足够慢以使得双层离子电场的建立足够有效和均匀。

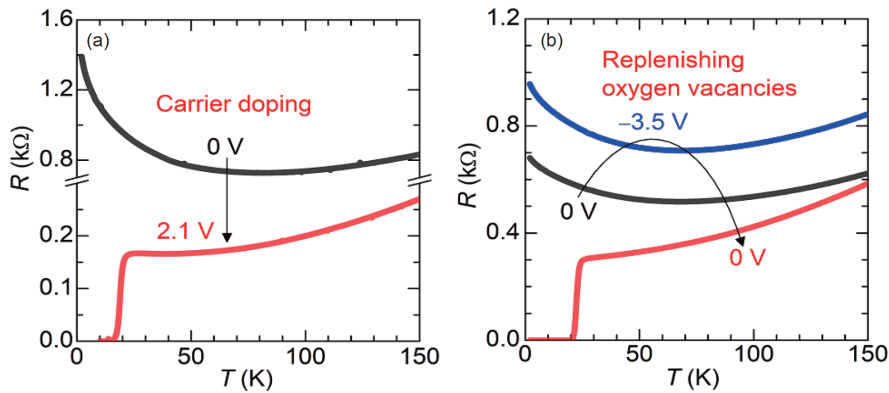
易失性是指当撤掉偏压后, 样品会恢复到原状态, 即会失去调控后的状态。静电场调控总是易失的, 而电化学调控可能是易失的, 也可能是非易失的, 这取决于调控时出入样品的离子在撤去偏压后回到原位置的难易程度。Wei等人<sup>[81]</sup>对铜氧化物绝缘母体 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜进行了离子液体电化学调控, 发现在正偏压调控下因 $\text{H}^+$ 注入引入电子掺杂而得到的超导态是易失的, 即撤掉偏压后, 样品会回到绝缘态。但有意思的是, 当对绝缘样品进行负偏压调控时(至-4 V), 样品的电阻会明显增大。然而, 在降低偏压过程中样品会出现超导电性, 而且该超导态在撤去偏压时仍然存在, 即非易失超导态(图9和10)。原位XRD以及高分辨透射电子显微镜电子能量损失谱研究进一步表明, 负向增加偏压过程可以修复铜氧面的氧空位。而降低负偏压的过程中超导电性的出现可能有两种机制: (1) 修复铜氧面中的氧空位后, 降偏压过程的等效掺杂使得上Hubbard能带与氧的2p能带发生交叠, 从而诱导超导电性; (2) 铜氧面中氧空位修复的同时, 部分氧离子占据了间隙位, 当撤去偏压时, 间隙氧离子富集在样品表面形成高空穴型载流子区域, 从而获得超导电性。因此,



**图 9** (网络版彩图)  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}$  薄膜在退火和离子调控下的相图. (a) 通过退火得到的超导转变温度( $T_c$ )随 $c$ 轴晶格常数的变化(蓝色区域)以及通过离子调控得到的 $T_c$ 随所加偏压的变化(黄色区域). (b) 正偏压下离子调控示意图, 对应(a)中的 SC I 区域. (c) 负偏压下离子调控示意图, 对应(a)中的 SC II 区域. 来源于文献[81]

**Figure 9** (Color online) Phase diagrams of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}$  thin films tuned by annealing and ionic liquid gating. (a) For the annealing treatment,  $T_c$  varies with  $c$ -axis lattice constant (blue dome), whereas by ionic liquid gating two domes (yellow) are observed corresponding to different gating voltages. (b) Illustration of controlling ion movement under a positive bias, resulting in the dome of SC I in (a). (c) Schematic of ion movement under a negative bias, leading to the dome of SC II in (a). Adapted from ref. [81].

不同偏压虽然都能够使绝缘母体转变为超导态, 但其机制却是不一样的, 从而使得我们可以通过使用不同偏压来选择性得到易失或非易失的超导态<sup>[113]</sup>.



**图 10** (网络版彩图)  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}$  薄膜分别在正偏压(a)和负偏压(b)调控下温度依赖的电阻行为的演化. 修改自文献[81]

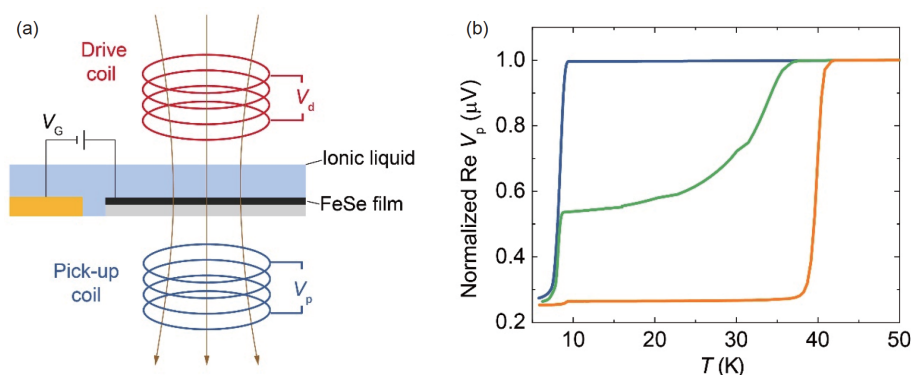
**Figure 10** (Color online) Evolution of the temperature dependence of resistivity of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}$  films controlled by positive gate (a) and negative gate voltages (b). Adapted from ref. [81].

### 3.3 不均匀性

离子调控通过控制离子注入或脱出样品来改变其物性, 由于离子的迁移是一个动力学过程, 这往往会导致样品被调控后的性质是不均匀的, 这与调控的偏压、温度、时间以及样品的尺寸等都有关系. 而这种不均匀性会对我们深入分析某种性质背后的物理机制造成一定阻碍. 例如, 当我们研究超导电性随调控的演化时, 如果样品处于不均匀调控的状态(包含多个 $T_c$ 相), 那么通过电输运测量得到的正常态及其对应的超导态信息就是不本征的, 而由于在某个温度下高 $T_c$ 相总会短路低 $T_c$ 相或非超导相, 从电输运测量上我们并不能判断样品是否被均匀调控. 利用原位双线圈互感技术来测量调控过程中样品的抗磁性便能够帮助我们解决这个问题, 因为通过抗磁信号我们可以得到超导体体积分数的大小(图11). Qin等人<sup>[114]</sup>通过自主搭建的离子液体调控+原位双线圈互感测量装置研究了百纳米厚的FeSe薄膜和 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜随调控的 $T_c$ 和抗磁性演化, 证明了在 $T_c$ 变化的过程中样品处于均匀调控的状态, 这一方面进一步证明了是电化学效应而非静电场效应在调控过程中起着主导作用, 另一方面也为深入研究超导演化的物理机制打下了基础.

### 3.4 腐蚀性

由于离子液体与样品之间发生了电化学反应, 调控过程往往会导致样品表面发生腐蚀而使得样品厚度逐渐减小. Shiohagi等人<sup>[98,100]</sup>正是利用了这种腐蚀效应, 将~10 nm厚的FeSe薄膜(不超导)减薄到单层(~0.6 nm),



**图 11** (网络版彩图)离子液体调控结合原位双线圈互感测量. (a) 装置示意图. 驱动线圈和接收线圈分别位于薄膜两侧, 驱动线圈中的交变电流在接收线圈中感应产生交变电压 $V_p$  (通过锁相放大器采集). (b) 不同调控状态下 $\text{Re}V_p$ 对温度的依赖关系. 数据采用50 K的值归一化. 随着调控的进行, 高 $T_c$ 态的体积分数变大并且变得更均匀

**Figure 11** (Color online) *In situ* two-coil mutual inductance measurement integrated with ionic liquid gating. (a) The measurement scheme, in which the drive and pick-up coils are placed on the two sides of ionic gated films. The alternating current in the drive coil induces alternating voltages  $V_p$  in the pick-up coil, then  $V_p$  is collected by lock-in amplifiers. (b) Temperature dependence of  $\text{Re}V_p$  with various gating control, normalized by the values at 50 K. The volume of the high- $T_c$  superconducting state increases and it becomes more homogeneous with continuous gating.

并实现了高 $T_c$  (~40 K)的超导态. 他们认为这是与分子束外延生长不同的一种得到单层薄膜的方法. 但是, 腐蚀往往会造成样品的损坏. 与调控均匀性一样, 腐蚀程度也与调控的偏压、温度、时间等因素有关<sup>[92]</sup>. 例如, 温度越高时, 样品越易被腐蚀, 但同时调控也越容易实现均匀性. 当利用固态电解质时, 一般没有腐蚀效应<sup>[104,105,112,115]</sup>.

## 4 总结与展望

作为近期发展起来的电学调控手段, 离子液体在超导调控方面已经有了广泛的应用. 离子液体静电场调控与传统场效应晶体管原理相似, 通过双电层的界面电场作用于样品, 不改变样品的结构和组分, 调控过程完全可逆. 同时由于施加的电场比传统场效应晶体管大1-2个数量级, 因此载流子调节浓度更大. 这个手段非常适合二维材料的研究, 比如, 采用这项技术已成功将层状半导体 $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ 和 $\text{MoSe}_2$ 等二维半导体诱导至伊辛超导态, 显示了离子液体静电场调控在探索新型超导体方面的潜力. 鉴于近年来对二维材料的研究仅限于低掺杂区, 静电场深度调控费米面将带来更多的新奇物性.

对一些本身导电性能较好的样品, 如常见的高温超导材料、金属性过渡金属硫族化合物 $\text{TaS}_2$ 等, 静电场调控受托马斯-费米屏蔽效应限制, 其调控范围仅为样

品表面数纳米深度, 调节能力十分受限. 在这种情况下, 电化学离子调控通过往样品中注入或从样品中抽出离子, 不受静电屏蔽长度限制, 能够有效地改变材料物性. 一方面, 电化学调控可以选择体积较小的离子(如 $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), 在大幅减小对原始晶格干扰的情况下, 实现对样品的电子掺杂; 另一方面, 亦可选择较为传统的碱金属离子(如 $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ 等), 或者 $\text{O}^{2-}$ (适用于氧化物), 虽然与化学掺杂效果相似, 但可以更加高效地在同一样品上大范围连续调控掺杂量, 从而使电子态在不同的有序相之间变化, 不失为一种研究量子相变的有效手段.

尽管离子液体调控超导态取得了丰富的成果, 但目前仍然存在适用体系不足、测量结果离散、表征手段单一等缺点, 导致对超导态本身特性的深入研究比较匮乏. 相对应地, 我们建议从如下几个方面推进实验工作:

(1) 开发超薄惰性材料发展封装技术, 在保持栅极调控效果的同时, 保护空气敏感型样品, 这将极大地拓展离子液体调控的适用体系;

(2) 发展离子栅与固态栅极调控的结合技术, 做到载流子浓度大范围调节与局部精细表征的统一, 从而提高样品特性表征的重复性、可靠性, 这将对理论模型的建立提供重要的支持;

(3) 调控的均匀性, 对超导样品的后续表征、调控技术的反馈改进等至关重要. 发展均匀性表征技术, 比

如原位双线圈互感等, 势在必行;

(4) 加强离子液体调控与多种原位表征手段的结合, 比如在超导调控的同时实现超导能隙、热电势、

穿透深度等的原位测量, 快速建立  $T_c$  与关键物理参量的依赖关系, 为非常规超导机理的建立和新超导材料探索提供数据支撑.

## 参考文献

- 1 Ueno K, Shimotani H, Yuan H, et al. Field-induced superconductivity in electric double layer transistors. *J Phys Soc Jpn*, 2014, 83: 032001
- 2 Goldman A M. Electrostatic gating of ultrathin films. *Annu Rev Mater Res*, 2014, 44: 45–63
- 3 Fujimoto T, Awaga K. Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 8983–9006
- 4 Du H, Lin X, Xu Z, et al. Electric double-layer transistors: A review of recent progress. *J Mater Sci*, 2015, 50: 5641–5673
- 5 Liu N, Chen R, Wan Q. Recent advances in electric-double-layer transistors for bio-chemical sensing applications. *Sensors*, 2019, 19: 3425
- 6 Yuan H, Shimotani H, Tsukazaki A, et al. High-density carrier accumulation in ZnO field-effect transistors gated by electric double layers of ionic liquids. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1046–1053
- 7 Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, et al. Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation. *Nature*, 2012, 487: 459–462
- 8 Zhang Y, Ye J, Matsushashi Y, et al. Ambipolar MoS<sub>2</sub> thin flake transistors. *Nano Lett*, 2012, 12: 1136–1140
- 9 Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, et al. Electrically switchable chiral light-emitting transistor. *Science*, 2014, 344: 725–728
- 10 Wang Y, Xiao J, Zhu H, et al. Structural phase transition in monolayer MoTe<sub>2</sub> driven by electrostatic doping. *Nature*, 2017, 550: 487–491
- 11 Liang L, Shan J, Chen Q H, et al. Gate-controlled magnetoresistance of a paramagnetic-insulator platinum interface. *Phys Rev B*, 2018, 98: 134402, arXiv: 1808.06266
- 12 Liang L, Chen Q, Lu J, et al. Inducing ferromagnetism and Kondo effect in platinum by paramagnetic ionic gating. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar2030, arXiv: 1802.04448
- 13 Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. Gate-induced superconductivity in two-dimensional atomic crystals. *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 093001
- 14 Jeong J, Aetukuri N, Graf T, et al. Suppression of metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> by electric field-induced oxygen vacancy formation. *Science*, 2013, 339: 1402–1405
- 15 Ahn C H, Triscone J M, Mannhart J. Electric field effect in correlated oxide systems. *Nature*, 2003, 424: 1015–1018
- 16 McPherson J W, Kim J, Shanware A, et al. Trends in the ultimate breakdown strength of high dielectric-constant materials. *IEEE Trans Electron Devices*, 2003, 50: 1771–1778
- 17 Hattori Y, Taniguchi T, Watanabe K, et al. Layer-by-layer dielectric breakdown of hexagonal boron nitride. *ACS Nano*, 2015, 9: 916–921
- 18 Parendo K A, Tan K H S B, Bhattacharya A, et al. Electrostatic tuning of the superconductor-insulator transition in two dimensions. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 197004, arXiv: cond-mat/0501666
- 19 Ahn C H, Gariglio S, Paruch P, et al. Electrostatic modulation of superconductivity in ultrathin GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films. *Science*, 1999, 284: 1152–1155
- 20 Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556: 43–50, arXiv: 1803.02342
- 21 Schooley J F, Hosler W R, Ambler E, et al. Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett*, 1965, 14: 305–307
- 22 Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, et al. Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nat Mater*, 2008, 7: 855–858
- 23 Lee Y, Clement C, Hellerstedt J, et al. Phase diagram of electrostatically doped SrTiO<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 136809, arXiv: 1101.3750
- 24 Gallagher P, Lee M, Williams J R, et al. Gate-tunable superconducting weak link and quantum point contact spectroscopy on a strontium titanate surface. *Nat Phys*, 2014, 10: 748–752
- 25 Mikheev E, Rosen I T, Goldhaber-Gordon D. Quantized critical supercurrent in SrTiO<sub>3</sub>-based quantum point contacts. arXiv: 2010.00183
- 26 Gallagher P, Lee M, Petach T A, et al. A high-mobility electronic system at an electrolyte-gated oxide surface. *Nat Commun*, 2015, 6: 6437, arXiv: 1410.3034
- 27 Thiemann M, Beutel M H, Dressel M, et al. Single-gap superconductivity and dome of superfluid density in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett*,



- 2018, 120: 237002, arXiv: [1703.04716](#)
- 28 Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, et al. Discovery of superconductivity in  $\text{KTaO}_3$  by electrostatic carrier doping. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 408–412
- 29 Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 1–5
- 30 Berkelbach T C, Reichman D R. Optical and excitonic properties of atomically thin transition-metal dichalcogenides. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2018, 9: 379–396
- 31 Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, 338: 1193–1196
- 32 Shi W, Ye J, Zhang Y, et al. Superconductivity series in transition metal dichalcogenides by ionic gating. *Sci Rep*, 2015, 5: 12534
- 33 Jo S, Costanzo D, Berger H, et al. Electrostatically induced superconductivity at the surface of  $\text{WS}_2$ . *Nano Lett*, 2015, 15: 1197–1202, arXiv: [1501.06531](#)
- 34 Chen Q H, Lu J M, Liang L, et al. Inducing and manipulating heteroelectronic states in a single  $\text{MoS}_2$  thin flake. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 147002
- 35 Chen Q, Lu J, Liang L, et al. Continuous low-bias switching of superconductivity in a  $\text{MoS}_2$  transistor. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800399
- 36 Chen Q, Liang L, El Yumin A A, et al. High quality superconductor-normal metal junction made on the surface of  $\text{MoS}_2$  flakes. *Phys Status Solidi B*, 2017, 254: 1700181
- 37 Chen Q, El Yumin A A, Zheliuk O, et al. Probing and tuning the spin textures of the K and Q valleys in few-layer  $\text{MoS}_2$ . *Phys Status Solidi RRL*, 2019, 13: 1900333
- 38 Costanzo D, Jo S, Berger H, et al. Gate-induced superconductivity in atomically thin  $\text{MoS}_2$  crystals. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 339–344, arXiv: [1512.03222](#)
- 39 Fu Y, Liu E, Yuan H, et al. Gated tuned superconductivity and phonon softening in monolayer and bilayer  $\text{MoS}_2$ . *npj Quant Mater*, 2017, 2: 52, arXiv: [1710.05389](#)
- 40 Zheliuk O, Lu J M, Chen Q H, et al. Josephson coupled Ising pairing induced in suspended  $\text{MoS}_2$  bilayers by double-side ionic gating. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 1123–1128
- 41 Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, et al. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated  $\text{MoS}_2$ . *Science*, 2015, 350: 1353–1357, arXiv: [1506.07620](#)
- 42 Brumme T, Calandra M, Mauri F. First-principles theory of field-effect doping in transition-metal dichalcogenides: Structural properties, electronic structure, Hall coefficient, and electrical conductivity. *Phys Rev B*, 2015, 91: 155436, arXiv: [1501.07223](#)
- 43 Sohler T, Ponomarev E, Gibertini M, et al. Enhanced electron-phonon interaction in multivalley materials. *Phys Rev X*, 2019, 9: 031019
- 44 Piatti E, De Fazio D, Daghero D, et al. Multi-valley superconductivity in ion-gated  $\text{MoS}_2$  layers. *Nano Lett*, 2018, 18: 4821–4830, arXiv: [1802.06675](#)
- 45 Lu J, Zheliuk O, Chen Q, et al. Full superconducting dome of strong Ising protection in gated monolayer  $\text{WS}_2$ . *Proc Natl Acad Sci*, 2018, 115: 3551–3556, arXiv: [1703.06369](#)
- 46 Ovchinnikov D, Gargiulo F, Allain A, et al. Disorder engineering and conductivity dome in  $\text{ReS}_2$  with electrolyte gating. *Nat Commun*, 2016, 7: 12391, arXiv: [1608.08765](#)
- 47 Morosan E, Zandbergen H W, Dennis B S, et al. Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . *Nat Phys*, 2006, 2: 544–550, arXiv: [cond-mat/0606529](#)
- 48 Zhao J F, Ou H W, Wu G, et al. Evolution of the electronic structure of  $1\text{T-Cu}_x\text{TiSe}_2$ . *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 146401, arXiv: [cond-mat/0612091](#)
- 49 Kusmartseva A F, Sipoš B, Berger H, et al. Pressure induced superconductivity in pristine  $1\text{T-TiSe}_2$ . *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 236401
- 50 Li L J, O’Farrell E C T, Loh K P, et al. Controlling many-body states by the electric-field effect in a two-dimensional material. *Nature*, 2016, 529: 185–189, arXiv: [1607.04438](#)
- 51 Xi X, Berger H, Forró L, et al. Gate tuning of electronic phase transitions in two-dimensional  $\text{NbSe}_2$ . *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 106801, arXiv: [1604.03455](#)
- 52 Yoshida M, Ye J, Nishizaki T, et al. Electrostatic and electrochemical tuning of superconductivity in two-dimensional  $\text{NbSe}_2$  crystals. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 202602
- 53 Yu Y, Yang F, Lu X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of  $1\text{T-TaS}_2$ . *Nat Nanotech*, 2015, 10: 270–276, arXiv: [1407.3480](#)
- 54 Yamanaka S, Kawaji H, Hotehama K, et al. A new layer-structured nitride superconductor. Lithium-intercalated  $\beta$ -zirconium nitride chloride,

- $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ . *Adv Mater*, 1996, 8: 771–774
- 55 Taguchi Y, Kitora A, Iwasa Y. Increase in  $T_c$  upon reduction of doping in  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  superconductors. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 107001
- 56 Yamanaka S, Hotehama K I, Kawaji H. Superconductivity at 25.5 K in electron-doped layered hafnium nitride. *Nature*, 1998, 392: 580–582
- 57 Ye J T, Inoue S, Kobayashi K, et al. Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nat Mater*, 2010, 9: 125–128
- 58 Nakagawa Y, Saito Y, Nojima T, et al. Gate-controlled low carrier density superconductors: Toward the two-dimensional BCS-BEC crossover. *Phys Rev B*, 2018, 98: 064512, arXiv: [1808.06635](https://arxiv.org/abs/1808.06635)
- 59 Saito Y, Kasahara Y, Ye J, et al. Metallic ground state in an ion-gated two-dimensional superconductor. *Science*, 2015, 350: 409–413, arXiv: [1511.03266](https://arxiv.org/abs/1511.03266)
- 60 Zeng J, Liu E, Fu Y, et al. Gate-induced interfacial superconductivity in 1T-SnSe<sub>2</sub>. *Nano Lett*, 2018, 18: 1410–1415, arXiv: [1802.00900](https://arxiv.org/abs/1802.00900)
- 61 Xi X, Wang Z, Zhao W, et al. Ising pairing in superconducting NbSe<sub>2</sub> atomic layers. *Nat Phys*, 2016, 12: 139–143, arXiv: [1507.08731](https://arxiv.org/abs/1507.08731)
- 62 Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S, et al. Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS<sub>2</sub>. *Nat Phys*, 2016, 12: 144–149, arXiv: [1506.04146](https://arxiv.org/abs/1506.04146)
- 63 Yuan N F Q, Mak K F, Law K T. Possible topological superconducting phases of MoS<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 097001, arXiv: [1405.3519](https://arxiv.org/abs/1405.3519)
- 64 Zhou B T, Yuan N F Q, Jiang H L, et al. Ising superconductivity and Majorana fermions in transition-metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2016, 93: 180501, arXiv: [1510.06289](https://arxiv.org/abs/1510.06289)
- 65 Lv P, Zhou Y F, Yang N X, et al. Magnetoanisotropic spin-triplet Andreev reflection in ferromagnet-Ising superconductor junctions. *Phys Rev B*, 2018, 97: 144501, arXiv: [1802.06414](https://arxiv.org/abs/1802.06414)
- 66 Möckli D, Khodas M. Magnetic-field induced  $s+if$  pairing in Ising superconductors. *Phys Rev B*, 2019, 99: 180505
- 67 Liu C X. Unconventional superconductivity in bilayer transition metal dichalcogenides. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 087001, arXiv: [1608.04139](https://arxiv.org/abs/1608.04139)
- 68 Nakamura Y, Yanase Y. Odd-parity superconductivity in bilayer transition metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2017, 96: 054501, arXiv: [1707.05964](https://arxiv.org/abs/1707.05964)
- 69 Hsu Y T, Vaezi A, Fischer M H, et al. Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nat Commun*, 2017, 8: 14985, arXiv: [1606.00857](https://arxiv.org/abs/1606.00857)
- 70 Costanzo D, Zhang H, Reddy B A, et al. Tunnelling spectroscopy of gate-induced superconductivity in MoS<sub>2</sub>. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 483–488, arXiv: [1806.03222](https://arxiv.org/abs/1806.03222)
- 71 Khestanova E, Birkbeck J, Zhu M, et al. Unusual suppression of the superconducting energy gap and critical temperature in atomically thin NbSe<sub>2</sub>. *Nano Lett*, 2018, 18: 2623–2629, arXiv: [1803.04920](https://arxiv.org/abs/1803.04920)
- 72 Dvir T, Massee F, Attias L, et al. Spectroscopy of bulk and few-layer superconducting NbSe<sub>2</sub> with van der Waals tunnel junctions. *Nat Commun*, 2018, 9: 598, arXiv: [1711.09615](https://arxiv.org/abs/1711.09615)
- 73 Sohn E, Xi X, He W Y, et al. An unusual continuous paramagnetic-limited superconducting phase transition in 2D NbSe<sub>2</sub>. *Nat Mater*, 2018, 17: 504–508, arXiv: [1811.07946](https://arxiv.org/abs/1811.07946)
- 74 Wakatsuki R, Saito Y, Hoshino S, et al. Nonreciprocal charge transport in noncentrosymmetric superconductors. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602390
- 75 Itahashi Y M, Ideue T, Saito Y, et al. Nonreciprocal transport in gate-induced polar superconductor SrTiO<sub>3</sub>. *Sci Adv*, 2020, 6: eaay9120
- 76 Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J, et al. Superconductor-insulator transition in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  at the pair quantum resistance. *Nature*, 2011, 472: 458–460
- 77 Dubuis G, Bollinger A T, Pavuna D, et al. Electric field effect on superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *J Appl Phys*, 2012, 111: 112632
- 78 Leng X, Garcia-Barriocanal J, Bose S, et al. Electrostatic control of the evolution from a superconducting phase to an insulating phase in ultrathin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 027001
- 79 Leng X, Garcia-Barriocanal J, Yang B, et al. Indications of an electronic phase transition in two-dimensional superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films induced by electrostatic doping. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 067004
- 80 Garcia-Barriocanal J, Kobrinskii A, Leng X, et al. Electronically driven superconductor-insulator transition in electrostatically doped  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  thin films. *Phys Rev B*, 2013, 87: 024509, arXiv: [1210.7458](https://arxiv.org/abs/1210.7458)
- 81 Wei X, Li H B, Zhang Q, et al. A selective control of volatile and non-volatile superconductivity in an insulating copper oxide via ionic liquid gating. *Sci Bull*, 2020, 65: 1607–1613
- 82 Zeng S W, Huang Z, Lv W M, et al. Two-dimensional superconductor-insulator quantum phase transitions in an electron-doped cuprate. *Phys Rev B*, 2015, 92: 020503, arXiv: [1507.01668](https://arxiv.org/abs/1507.01668)

- 83 Jin K, Hu W, Zhu B, et al. Evolution of electronic states in *n*-type copper oxide superconductor via electric double layer gating. *Sci Rep*, 2016, 6: 26642, arXiv: [1506.05727](#)
- 84 Zhang L, Zeng S, Yin X, et al. The mechanism of electrolyte gating on high- $T_c$  cuprates: The role of oxygen migration and electrostatics. *ACS Nano*, 2017, 11: 9950–9956
- 85 Matsuoka H, Nakano M, Uchida M, et al. Signatures of charge-order correlations in transport properties of electron-doped cuprate superconductors. *Phys Rev B*, 2018, 98: 144506, arXiv: [1809.07469](#)
- 86 Rafique M, Feng Z, Lin Z, et al. Ionic liquid gating induced protonation of electron-doped cuprate superconductors. *Nano Lett*, 2019, 19: 7775–7780
- 87 Katase T, Hiramatsu H, Kamiya T, et al. Electric double-layer transistor using layered iron selenide Mott insulator  $\text{TlFe}_{1.6}\text{Se}_2$ . *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111: 3979–3983, arXiv: [1402.2767](#)
- 88 Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- $T_c$  phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 077002, arXiv: [1509.00620](#)
- 89 Wang W K, Liu Y, Yang J Y, et al. The 45 K onset superconductivity and the suppression of the nematic order in FeSe by electrolyte gating. *Chin Phys Lett*, 2016, 33: 057401
- 90 Hanzawa K, Sato H, Hiramatsu H, et al. Electric field-induced superconducting transition of insulating FeSe thin film at 35 K. *Proc Natl Acad Sci*, 2016, 113: 3986–3990, arXiv: [1508.07689](#)
- 91 Miyakawa T, Shiogai J, Shimizu S, et al. Enhancement of superconducting transition temperature in FeSe electric-double-layer transistor with multivalent ionic liquids. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 031801
- 92 Shikama N, Sakishita Y, Nabeshima F, et al. Enhancement of superconducting transition temperature in electrochemically etched FeSe/LaAlO<sub>3</sub> films. *Appl Phys Express*, 2020, 13: 083006, arXiv: [2005.06982](#)
- 93 Dhoot A S, Wimbush S C, Benseman T, et al. Increased  $T_c$  in electrolyte-gated cuprates. *Adv Mater*, 2010, 22: 2529–2533
- 94 Chandrasekhar N, Valls O T, Goldman A M. Mechanism for electric field effects observed in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 1079–1082
- 95 Tada H, Nojima T, Nakamura S, et al. Preparation of *n*-type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  films by an electrochemical reaction method. *J Phys-Conf Ser*, 2009, 150: 052255
- 96 Nojima T, Tada H, Nakamura S, et al. Hole reduction and electron accumulation in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  thin films using an electrochemical technique: Evidence for an *n*-type metallic state. *Phys Rev B*, 2011, 84: 020502
- 97 Perez-Muñoz A M, Schio P, Poloni R, et al. *In operando* evidence of deoxygenation in ionic liquid gating of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Proc Natl Acad Sci*, 2017, 114: 215–220
- 98 Shiogai J, Ito Y, Mitsuhashi T, et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{MgO}$ . *Nat Phys*, 2016, 12: 42–46, arXiv: [1510.00175](#)
- 99 Kouno S, Sato Y, Katayama Y, et al. Superconductivity at 38 K at an electrochemical interface between an ionic liquid and  $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$  on various substrates. *Sci Rep*, 2018, 8: 14731, arXiv: [1805.02380](#)
- 100 Shiogai J, Miyakawa T, Ito Y, et al. Unified trend of superconducting transition temperature versus Hall coefficient for ultrathin FeSe films prepared on different oxide substrates. *Phys Rev B*, 2017, 95: 115101
- 101 Shimizu S, Shiogai J, Takemori N, et al. Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor. *Nat Commun*, 2019, 10: 825
- 102 Lu N, Zhang P, Zhang Q, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. *Nature*, 2017, 546: 124–128
- 103 Cui Y, Zhang G, Li H, et al. Protonation induced high- $T_c$  phases in iron-based superconductors evidenced by NMR and magnetization measurements. *Sci Bull*, 2018, 63: 11–16, arXiv: [1712.01191](#)
- 104 Lei B, Wang N Z, Shang C, et al. Tuning phase transitions in FeSe thin flakes by field-effect transistor with solid ion conductor as the gate dielectric. *Phys Rev B*, 2017, 95: 020503, arXiv: [1609.07726](#)
- 105 Ying T P, Wang M X, Wu X X, et al. Discrete superconducting phases in FeSe-derived superconductors. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 207003, arXiv: [1802.01484](#)
- 106 Li M, Han W, Jiang X, et al. Suppression of ionic liquid gate-induced metallization of  $\text{SrTiO}_3$  (001) by oxygen. *Nano Lett*, 2013, 13: 4675–4678
- 107 Dubuis G, Yacoby Y, Zhou H, et al. Oxygen displacement in cuprates under ionic liquid field-effect gating. *Sci Rep*, 2016, 6: 32378

- 108 Fête A, Rossi L, Augieri A, et al. Ionic liquid gating of ultra-thin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 192601, arXiv: [1611.05287](https://arxiv.org/abs/1611.05287)
- 109 Piatti E, Chen Q, Ye J. Strong dopant dependence of electric transport in ion-gated  $\text{MoS}_2$ . *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 013106, arXiv: [1704.07618](https://arxiv.org/abs/1704.07618)
- 110 Piatti E, Chen Q, Tortello M, et al. Possible charge-density-wave signatures in the anomalous resistivity of Li-intercalated multilayer  $\text{MoS}_2$ . *Appl Surf Sci*, 2018, 461: 269–275, arXiv: [1802.08449](https://arxiv.org/abs/1802.08449)
- 111 Biscaras J, Chen Z, Paradisi A, et al. Onset of two-dimensional superconductivity in space charge doped few-layer molybdenum disulfide. *Nat Commun*, 2015, 6: 8826
- 112 Ma L, Lei B, Wang N, et al. Electric-field-controlled superconductor-ferromagnetic insulator transition. *Sci Bull*, 2019, 64: 653–658
- 113 Maeda A. Volatile and non-volatile superconductivity in cuprate by ionic liquid gating opens novel roads for superconductivity research. *Sci Bull*, 2021, 66: 1–2
- 114 Qin M, Zhang R, Lin Z, et al. *In situ* magnetic measurements of ionic-liquid-gated superconducting films. *J Supercond Nov Magn*, 2020, 33: 159–163
- 115 Lei B, Xiang Z J, Lu X F, et al. Gate-tuned superconductor-insulator transition in  $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ . *Phys Rev B*, 2016, 93: 060501, arXiv: [1503.02457](https://arxiv.org/abs/1503.02457)

## Ionic gating in the study of superconductivity

QU ZhuangZhuang<sup>1</sup>, JIANG XingYu<sup>2,3</sup>, LU JianMing<sup>1\*</sup>,  
CHEN QiHong<sup>2,3\*</sup> & YE JianTing<sup>4</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory for Mesoscopic Physics and Frontiers Science Center for Nano-optoelectronics, School of Physics, Peking University, Beijing 100109, China;

<sup>2</sup> Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

<sup>3</sup> School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>4</sup> Device Physics of Complex Materials, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Groningen 9746AG, the Netherlands

The tuning of the carrier density is pivotal for uncovering the underlying superconducting mechanisms and constructing quantum devices because the carrier density is a major parameter that influences superconductivity. However, the carrier density is frequently entangled with other physical degrees of freedom. Tuning the carriers via chemical doping will perturb the pristine crystal lattice, thereby making independent control of carrier density difficult to realize. In the recent development on ionic gating, the advantages of traditional chemical doping and field-effect tuning have been combined, i.e., *in situ* and reversible tuning of the carriers in a large amount is achieved. In the recent rapid advances of ionic gating, two complementary schemes, i.e., electrostatic field-effect tuning and electrochemical doping, have been coherently developed. This review summarizes the application of ionic gating in inducing novel superconductivity and tuning the properties of high-temperature superconductors. Electrostatic field-effect tuning using ionic liquids can induce superconductivity in insulating/semiconducting systems with excellent efficiency, whereas electrochemical doping plays an essential role in tuning metallic samples with intrinsically high carrier densities. Thus, because of the unparalleled tuning capability and the ease of incorporation of ionic gating with other characterization techniques, it is expected to become an indispensable technique for investigating superconductivity, based on which unexplored phase diagrams with high precision can be obtained, and contribute to the comprehension of novel superconducting states such as the high-temperature superconductivity.

**ionic liquid gating, transition metal dichalcogenides, Ising superconductor, high- $T_c$  superconductor**

**PACS:** 74.70.-b, 85.30.Tv, 73.63.-b, 68.08.-p, 68.65.-k

**doi:** [10.1360/SSPMA-2021-0033](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0033)