

---

# 研究首次实现对“笼目”超导体 $AV_3Sb_5$ 笼目层的化学掺杂

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21553.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

研究首次实现对“笼目”超导体 $AV_3Sb_5$

$b_5$ 笼目层的化学掺杂。2020年，有研究报道了一种新型层状kagome结构超导体， $AV_3Sb_5$  ( $A=K, Rb, Cs$ )。这种 $AV_3Sb_5$ 超导体因独特的kagome结构而具有平带 (flat band)、鞍点 (saddle point)，以及具有线性色散关系的狄拉克点 (Dirac point) 等特殊的电子能带结构，展现出电子强关联、拓扑与多体效应，成为探究几何阻挫、非平庸拓扑能带以及多种电子序耦合与竞争的重要平台，是凝聚态物理的研究热点之一。目前，研究表明该材料体系具有非常规超导性、反常的手性电荷密度波 (CDW)、手性磁通相、反常Hall效应，以及配对密度波 (Nature 599, 222 (2021))、电子向列相 (Nature 604, 59 (2022))、电磁手性各向异性 (Nature 611, 461 (2022)) 等丰富的有序态和奇异物理现象，并发现其电子能谱、输运性质等方面均表现出很强的二维特征，逐渐认为笼目超导体 $AV_3Sb_5$ 中的物理特性，主要来源于二维平面内V原子和Sb原子构成的笼目层，同时，第一性原理计算表明，二维平面内V原子的3d轨道和平面内Sb原子的5p轨道在费米面附近贡献较大，其超导配对机制和其他关联电子态均与费米面附近的多个范霍夫奇异点 (Van Hove singularities, VHS) 有关。

目前，对笼目结构超导体 $AV_3Sb_5$

的超导态与CDW等竞争电子态之间复杂的演生现象及其物理机制尚存争议。仅对常压下的纯相 $AV_3Sb_5$

进行研究，无法提高其超导转变温度，也很难获得其超导电性随载流子浓度、电子能带结构、磁有序和电荷序等关键因素的系统演化规律

。为探讨 $AV_3Sb_5$

超导电性在这种复杂的电子环境中的行为特征及其与共存有序态的关联，探索非常规超导起源，研究最先利用高压这一便捷的手段去有效缩短

$CsV_3Sb_5$

晶格的原子间距，通过键长、键角等晶格结构参数的变化调控各种序参量。对压力变化的超导转变温度、CDW态的演化进行研究发现

，压力单调抑制 $CsV_3Sb_5$ 的CDW，而 $CsV_3Sb_5$ 超导转变温度 $T_c$

呈现出M形的非单调双拱形演化行为【Phys. Rev. Lett. 126, 247001 (2021); Nat. Commun. 12, 3645 (2021)】，主要归结于加压引起电子结构沿c轴的色散或者公度的CDW态转变为近公度CDW态，但微观演化机制仍不明晰。在不显著改变晶体参数的条件下，另一研究超导机制和关联电子态演化的有效手段是进行化学掺杂精细调控载流子浓度，特别是对kagome层的V原子和近邻kagome层的Sb原子的元素替代，有望揭示过渡金属元素的电荷序、自旋序、轨道序对平带、范霍夫奇异点等

---

特殊电子结构，进而对超导、CDW、PDW、电子向列相等关联电子态的影响规律。由于对化学掺杂元素的原子半径、价态、掺杂量的精确调控具有高的要求，通过化学掺杂实现对kagome层结构及其关联电子态的调制研究未见报道。

近几年，中

国科学院物理研究所/

北京凝聚态物理国家研究中心高鸿钧研究团

队对 $AV_3Sb_5$ 体系进行系统而深入的研究。该团队研究员杨海涛等制备出 $T_c$ 达3.5

K的高质量 $CsV_3Sb_5$ 单晶，并在原子尺度揭示了 $CsV_3Sb_5$

的非

常规超导态的独特性质，首次在铜基超导体外的超导体系中发现了非常规配对密度波（Nature 599, 222 (2021)）。科研人员基于高质量的单晶，并与国内外多个研究团队开展合作，对其超导态的各向异性（Chin. Phys. Lett. 38, 057403 2021, as Express Lett.）、新的CDW态电荷调制机理【npj Quantum Mater. 7, 30 (2022)】、kagome层间有序性对费米面的影响【Phys. Rev. Lett. 129, 157001 (2022)】、单向电荷密度波【Chin. Phys. B 31, 058102 (2022)】、动量依赖的CDW能隙（arXiv:2104.05556）、时间反演对称性破缺关联的隐藏序（arXiv: 2107.10714）等进行了系统研究，取得了一系列具有重要影响的成果。

近日，杨海涛与博士研究生赵振等，通过改进的助熔剂法在国际上首次合成了Ti掺杂的新型层状笼目结构超导体 $CsV_{3-x}Ti_xSb_5$

单晶。该研究实现了Ti掺杂比例从0.03到0.27的精细调控，单晶尺寸可达1 cm。（008）晶面的X射线衍射峰摆

摆曲线的半高宽仅为0.07

°，表明制备的晶体具有极高质量，为研究 $CsV_3Sb_5$

的各种电子关联态随化学掺杂的演化奠定了基础。该团队与中国科学院大学教授周武合作，利用扫描透射电子显微镜（STEM）进行高分辨截面原子结构的测量，证明Ti原子直接替代了kagome层的V原子；与物理所研究员董晓莉和程金光等合作，进行系统的磁化率、各向异性磁电阻（AMR）、 $T_c$

等宏观物性测量与研究；与副研究员陈辉和博士研究生黄子豪合作，采用极低温强磁场扫描隧道显微镜/谱（STM/S）联合系统对 $CsV_{3-x}Ti_xSb_5$

单晶，

开展原子水平

上的结构与物性研究。研究

发现，在Ti原子的掺杂比率小于0.05时， $T_c$

单调降低，同时，STS观察到的V形非常规超导能隙与减弱的长程CDW、PDW、AHE和电子向列相共存，其中长程的双向 $2a_0 \times 2a_0$ 和单向 $4a_0$  CDW以及 $4/3a_0$

PDW同时被抑制，

表明三者具有强的关联性。在Ti原子

掺杂比率大于0.05时， $T_c$ 又随掺杂比率的增加而升高，在掺杂比率为0.27时增加到3.7

K，稍高于纯相的 $T_c$

。同时，STS观察到U型的常规超导能隙，其仅和旋转对称性破缺的短程CDW共存，长程双向 $2a_0 \times 2a_0$ 和单向 $4a_0$  CDW以及 $4/3a_0$

PDW、面内磁阻的两重对称性和AHE均消失，其中短程的条纹序在55

K的临界温度消失。这表明了高掺杂比率导致新超导相的出现。

为了揭示化学掺杂引起的超导、CDW等电子关联态的演化机制，科研人员与物理所研究员周兴

---

江、美国波士顿学院教授汪自强、以色列科学研究所教授颜炳海等合作，利用角分辨光电子能谱与密度泛函理论计算等对不同掺杂比例的 $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$ 单晶进行系统研究，发现了纯相 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ 在  $\Gamma$  点费米面以下存在一些由  $2a_0$

$\times 2a_0$  长程CDW在M点的能带折叠产生的电子能带，且轻微掺杂即导致这些能带消失。随着掺杂比率的增加，整个费米面向上偏移，到 $x=0.27$ 时产生了100 meV的偏移，表明Ti掺杂产生了hole doping效应并能有效调节费米能级。进一步研究发现，M点的范霍夫奇异点在Ti掺杂后向上偏移并越过费米能级，因此在M点附近的电子散射被抑制，导致CDW、AHE、AMR和电子向列相等关联电子态的抑制以及新超导相的出现。此外，研究实现了其他过渡金属原子（Cr、Nb等）对kagome层V原子的替代，发现了不同元素掺杂对 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ 体系的超导转变温度、超导能隙具有不同的调制作用，有助于全面剖析示kagome层在笼目结构超导体中的关键作用。

该研究首次实现了对笼目结构超导体 $\text{AV}_3\text{Sb}_5$ 体系的化学掺杂，首次报道了笼目结构超导体 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$

中超导、CDW等多种竞争序随化学掺杂的演化相图，对阐释配对密度波、电荷密度波、电子向列相的形成机制以及揭示多种相互交缠电子态和非常规超导机制的关联作用具有重要意义。相关研究成果发表在Science Bulletin上。研究工作得到科技部、国家自然科学基金和中科院的支持。

[论文链接](#)

图1.  $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$  单晶的原子结构、单晶照片和STEM-HAADF Z衬度像，表明Ti原子替代了kagome层中V原子。

图2.  $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$  单晶的超导、CDW、AHE和AMR随Ti掺杂比例的演化。

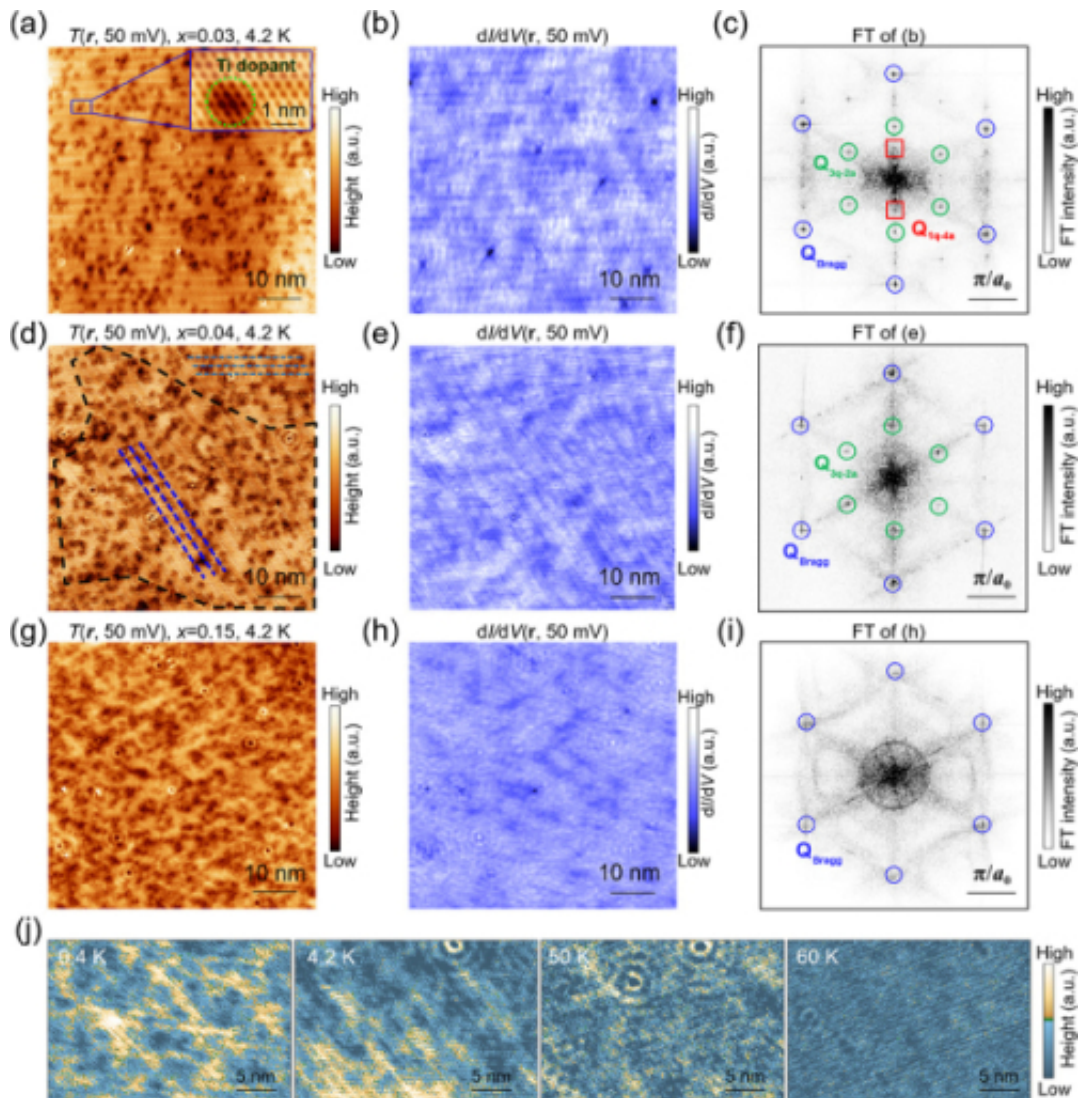


图3.  $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$  单晶局域电子结构随不同Ti原子掺杂比例的演化。

---

图4.CsV<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>Sb<sub>5</sub>单晶随不同Ti原子掺杂比例变化的超导能隙和超导、电子关联态演化相图。

研究团队单位：物理研究所

---

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发