

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的掺杂效应*

李永恺¹⁾²⁾³⁾ 刘锦锦¹⁾³⁾ 张鑫¹⁾³⁾⁴⁾ 朱鹏¹⁾³⁾ 杨柳¹⁾³⁾
张钰琪¹⁾³⁾⁴⁾ 吴黄宇¹⁾³⁾ 王秩伟^{1)2)3)†}

1) (北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

2) (北京理工大学长三角研究院, 嘉兴 314019)

3) (北京理工大学物理学院, 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

4) (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)

(2023 年 12 月 12 日收到; 2024 年 1 月 18 日收到修改稿)

Kagome 材料为研究电子关联效应、拓扑物态、非常规超导电性和几何阻挫等新奇物理现象提供了良好的平台. 最近, Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 在凝聚态物理领域引起了广泛关注和研究, 国内外多个课题组通过化学掺杂对其物性进行有效调控, 为进一步理解和认识该体系材料提供了巨大帮助. 本文综述了 AV_3Sb_5 掺杂研究的最新进展, 对这一快速发展材料体系的掺杂效应进行了总结, 以促进 Kagome 超导体 AV_3Sb_5 的进一步探索和研究. 具体地说, 回顾了 CsV_3Sb_5 中 Nb, Ta, Ti 和 Sn 的原子掺杂, 以及 Cs, O 等元素表面掺杂对材料量子效应和电子能带结构的影响, 讨论了掺杂对物性调控的物理机制. 为进一步理解和研究该材料体系的电荷密度波、时间反演对称性破缺、超导电性等丰富量子效应提供相关基础.

关键词: Kagome 晶格, 元素掺杂, 超导电性, 电荷密度波**PACS:** 74.25.Dw, 74.62.Dh, 74.20.Pq, 73.43.Nq**DOI:** 10.7498/aps.73.20231954

1 引言

晶体的电子行为是由其能带结构决定的, 而晶体中原子的排列顺序则可以控制能带结构, 因此, 晶格模型的构建对凝聚态物理学中揭示新的物理效应起着至关重要的作用. Kagome 晶格是一种由对顶的三角格子组成的特殊晶格, 如果将 honeycomb 结构次近邻的每个边的中心点连接起来就变成 Kagome 结构^[1]. Kagome 三角格点上的自旋阻挫系统, 使其成为量子自旋液体最有希望的候选材料之一^[2-12]. 同时, 在仅考虑最近邻原子之间的

电子相互作用时, Kagome 晶格材料同时具有平带、狄拉克点、范霍夫奇点等能带结构, 是研究电子关联效应、能带拓扑及它们之间相互作用的重要平台.

2019 年, Ortiz 等^[13] 合成了 Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$), 在凝聚态物理领域引起广泛的研究热情. AV_3Sb_5 晶体空间群为 $p6/mmm$, 其中 K/Rb/Cs 组成的原子层嵌入 V-Sb 原子层. 在 V-Sb 平面上, V 原子形成 Kagome 晶格, 如图 1(a), (b) 所示, 是这个材料具有许多有趣物理特性的根源. AV_3Sb_5 是被发现的第 1 个准二维 Kagome 超导材料体系, 3 种材料低温均处于超导态, 其中

* 国家自然科学基金 (批准号: 92065109)、国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0308800, 2022YFA1403401) 和北京市基金委重点专项 (批准号: Z210006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhiweiwang@bit.edu.cn

CsV_3Sb_5 的超导转变温度 T_c 最高, 约为 2.5 K, 如图 2(a) 所示^[14]. 在 CsV_3Sb_5 超导转变温度以下, 核磁共振测量观测到奈特位移的下降, 自旋晶格弛豫率测量显示 Hebel-Slichter 共振峰出现在 T_c 以下, 如图 2(b), (c) 所示, 表现出典型的常规 s-波超导体的特征^[15], 这与角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 和扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 测得的电子以电声耦合机制配对的结论一致^[16,17]. 尽管 AV_3Sb_5 是 s-波超导体, 利用 STM, 在

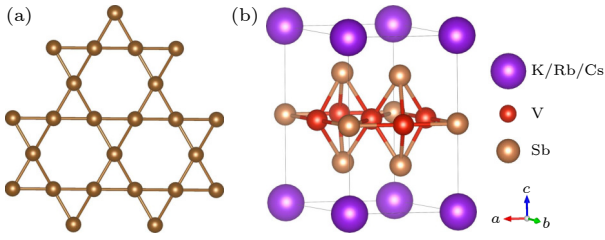


图 1 (a) Kagome 晶格结构示意图; (b) AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 晶格结构示意图, V 原子构成 Kagome 层

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the Kagome lattice structure; (b) Lattice structure of the AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), vanadium atoms constitute the Kagome lattice.

CsV_3Sb_5 的涡旋核中已经解析出与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结中的零能峰相似的态, 理论上可能出现 Majorana 零模^[18]. 通过 STM 还观测到了该体系存在配对密度波 (pair density wave, PDW) 态, 即无磁场的情况下库珀对动量不为零的情况^[19], 这与之前在铜基和铁基高温超导体中观察到配对密度波存在的证据相似^[20,21].

Kagome 晶格材料具有丰富的能带特征, 图 3(a), (b) 分别是 CsV_3Sb_5 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算和 ARPES 测量的电子能带结构^[13,14,16,22-29], 显示有多个能带穿过费米能级 (Fermi level, E_F). 在 Γ 点周围, 有一个类似抛物线的电子口袋, 起源于平面内 Sb- p_z 轨道. 布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 边界附近的能带主要归属于 V_d 轨道, 并在 M 点周围构建两个靠近 E_F 的范霍夫奇点, 它们对 AV_3Sb_5 中观察到的对称性破缺起着重要作用. KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 三种材料分别在 78 K, 103 K 和 94 K 发生电荷密度波 (charge density wave, CDW) 相变^[13,14,30,31]. STM 测量表明 CDW 转变使得电荷分布不再具有原来晶格的平移对称性, 而是形成 2×2 超晶格

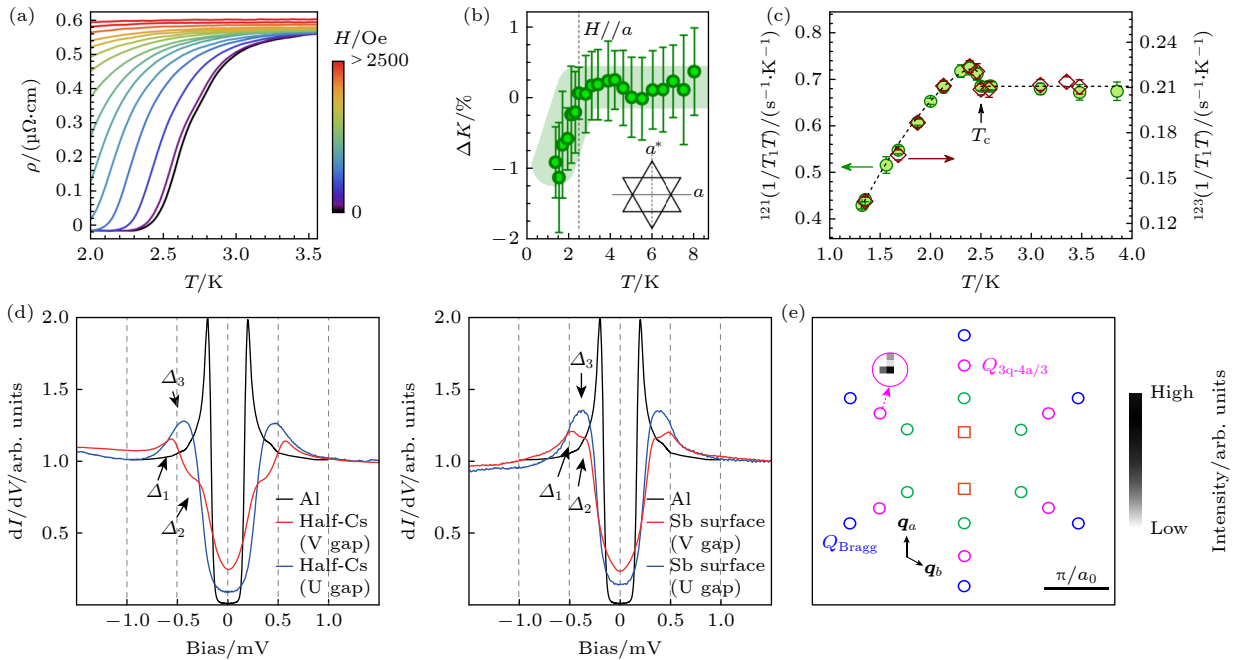


图 2 (a) 低温不同磁场下 CsV_3Sb_5 电阻率的温度依赖关系^[14]; (b) 磁场平行于 a 轴时, CsV_3Sb_5 奈特位移的温度依赖关系^[15]; (c) 低温下自旋晶格弛豫率的 Hebel-Slichter 共振峰^[15]; (d) 在 CsV_3Sb_5 的 Cs 表面 (左图) 和 Sb 表面 (右图) 观察到的两种超导能隙谱^[17]; (e) CsV_3Sb_5 的 STM 原子形貌的傅里叶变换, 粉色圈中 $Q_{4/3a}$ 处的峰对应 PDW 相^[19].

Fig. 2. (a) Temperature-dependent resistivity at low temperature for CsV_3Sb_5 under various magnetic fields^[14]; (b) temperature dependence of the Knight shift for CsV_3Sb_5 ^[15]; (c) Hebel-Slichter resonance peak of the spin lattice relaxation rate at low temperature^[15]; (d) two kinds of superconducting gap spectra observed on the half-Cs surface (left image) and half-Sb surface (right image) for CsV_3Sb_5 ^[17]; (e) Fourier transformation of atomically resolved STM topography for CsV_3Sb_5 , the pink cycle at $Q_{4/3a}$ shows the PDW phase^[19].

结构, 且具有手性特征^[32,33], 如图 3(c) 所示; 角分辨光电子能谱结果表明 CDW 带隙由 V 原子在 M 点处范霍夫奇点附近的衍生能带主导^[25], 此外, 中子散射等实验结果表明电声耦合也在 CDW 的形成过程中起着重要作用^[34]. 零场缪子自旋弛豫 (muon spin relaxation, μ SR) 研究发现了 CDW 相具有时间反演对称性破缺的证据^[35], 同时电输运测量探测到巨大的反常霍尔效应 (anomalous Hall effect, AHE), 并且发现这种 AHE 与 CDW 发生在同温

度下^[36,37]. 图 3(d) 表明本征 Berry 曲率和杂质诱导的偏斜散射共同导致该体系的巨大 AHE 产生^[37], 然而, 在测量仪器分辨率的极限下, 中子散射、核磁共振和 μ SR 实验已经排除了材料具有长程磁序的可能^[13,35,38,39]. AHE 与 CDW 同时发生的一种可能解释是体系中存在手性磁通相, 如图 3(e) 所示, 但实验上并没有观测到相关证据^[40-42]. 除了与 CDW 态相关的平移对称性破缺和时间反演对称性破缺外, CsV_3Sb_5 会在 35—50 K 转变为电子向

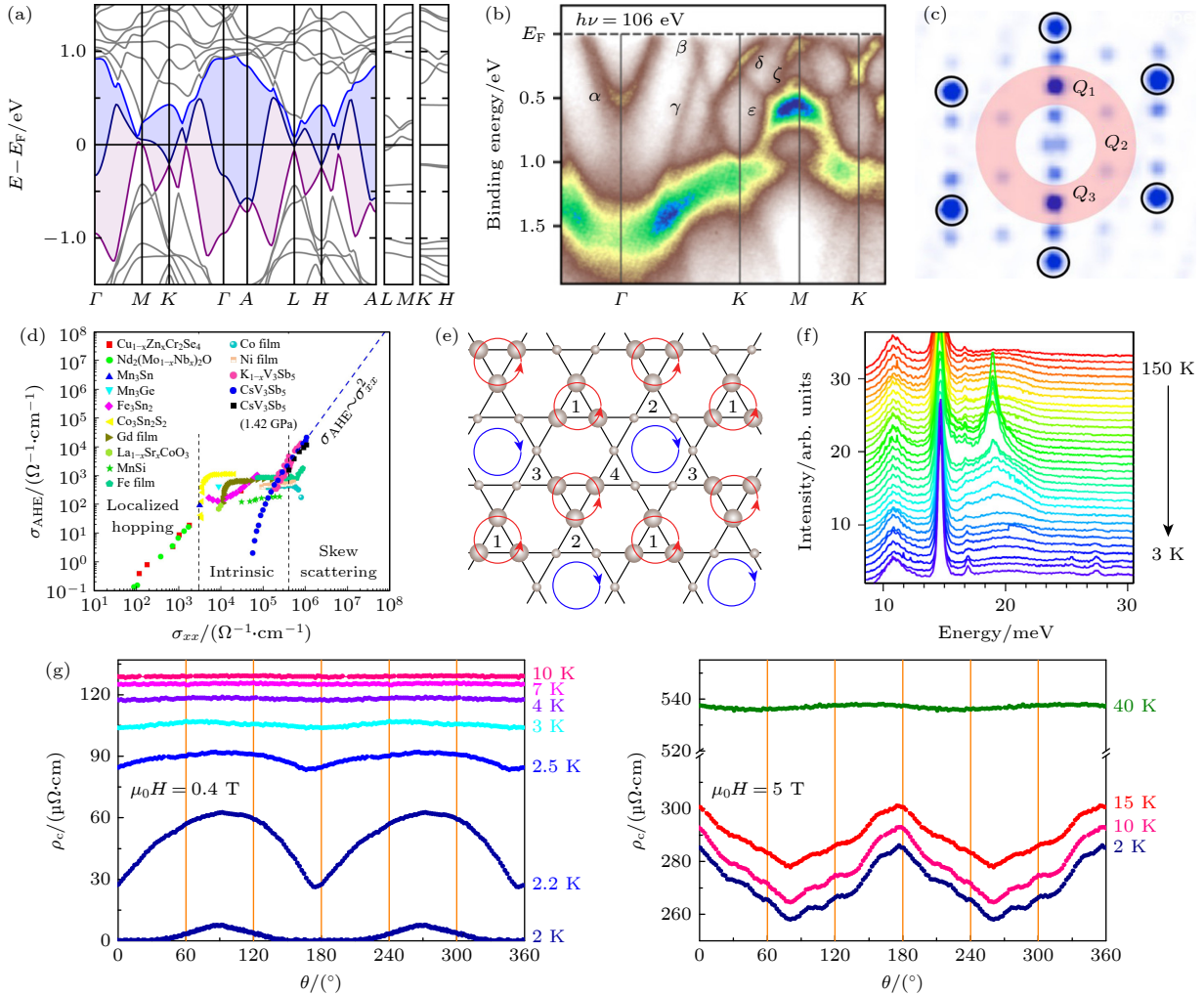


图 3 (a) DFT 计算的 CsV_3Sb_5 能带结构^[14]; (b) ARPES 观察到的沿 $\Gamma K M$ 方向的电子能带结构^[26]; (c) Sb 表面形貌图的傅里叶变换, 显示 2×2 电荷序 (红色阴影区域) 和 1×4 电荷序^[33]; (d) 覆盖从局域跃迁机制到偏斜散射机制的 σ_{AHE} 与 σ_{xx} 关系图, 包含多种材料与 CsV_3Sb_5 和 $\text{K}_{1-x}\text{V}_3\text{Sb}_5$ 的对比^[37]; (e) 手性磁通相的局域轨道磁矩分布及电荷分布^[40]; (f) KV_3Sb_5 的拉曼光谱, 低温条件下在 25.4 meV 和 27.5 meV 时观察到两种新的声子模式^[45]; (g) 外加 0.4 T 和 5 T 磁场时, 不同温度下 c 轴方向的电阻率随测量角度的依赖关系^[43]

Fig. 3. (a) Band structure of CsV_3Sb_5 calculated by DFT^[14]; (b) ARPES intensity as a function of wave vector and binding energy measured along the $\Gamma K M$ ^[26]; (c) Fourier transform of an Sb topographic image, showing 2×2 charge order vector peaks (red shaded area), and 1×4 vector peaks along Q_1 direction^[33]; (d) plot of σ_{AHE} versus σ_{xx} for a variety of materials compared with CsV_3Sb_5 and $\text{K}_{1-x}\text{V}_3\text{Sb}_5$ spanning various regimes from the localized hopping regime to the skew scattering regime^[37]; (e) local orbital magnetic moment distribution and charge distribution of chiral flux phase^[40]; (f) Raman spectroscopy for KV_3Sb_5 ; two new phonon modes at 25.4 and 27.5 meV are observed below 30 K^[45]; (g) angular dependent c -axis resistivity measured at different temperatures under magnetic fields of 0.4 and 5 T^[43].

列相^[43-45], 如图 3(g) 所示. 这会进一步破坏电子结构原有的面内六重 (或三重) 对称性, 仅保留二重旋转对称性.

为了更深入地研究 AV_3Sb_5 体系所蕴藏的新奇物性的物理本质, 近期国内外研究者通过化学掺杂对该体系进行了调控, 例如用 Ti, Nb, Ta, Cr 等原子代替 V 原子, 或者用 Sn 原子代替 Sb 原子等. 通过化学掺杂不但成功调控母体的费米能级和电子能带结构, 便于进一步研究体系中各种量子态的相互关联, 推动对该体系材料的认识. 本文根据掺杂位置的不同, 综述 Kagome 超导 AV_3Sb_5 体系掺杂效应研究的最新进展.

2 V 位掺杂效应

V 原子构成的 Kagome 结构很大程度上主导

了 AV_3Sb_5 的物理性质, 在布里渊区 (BZ) 边界附近的能带主要由 V 的 d 轨道贡献. 特别值得注意的是, 在 M 点周围的两个靠近 E_F 的范霍夫奇点, 它们对 AV_3Sb_5 的对称性破缺起着重要作用. 因此, 对 V 原子的掺杂容易调控 AV_3Sb_5 的物理性质, 对揭示此体系本征物理有更大帮助.

用与 V 同主族元素 Nb 和 Ta 对 CsV_3Sb_5 进行掺杂, 得到的单晶材料 $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ 和 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ ^[46-48] 掺杂极限分别为 7% 和 14%. 如图 4(a), (b) 所示, 与母体相比, Nb 掺杂抑制体系 CDW 并且增强超导电性, 表明 CDW 和超导之间存在竞争关系. 同时随着掺杂浓度提高, 反常霍尔效应也随之减弱, 这表明 CDW 和反常霍尔效应密切相关, 如图 4(c) 所示^[46]. 第一性原理计算和 ARPES 的测量结果很好地解释了 CDW 和超导之

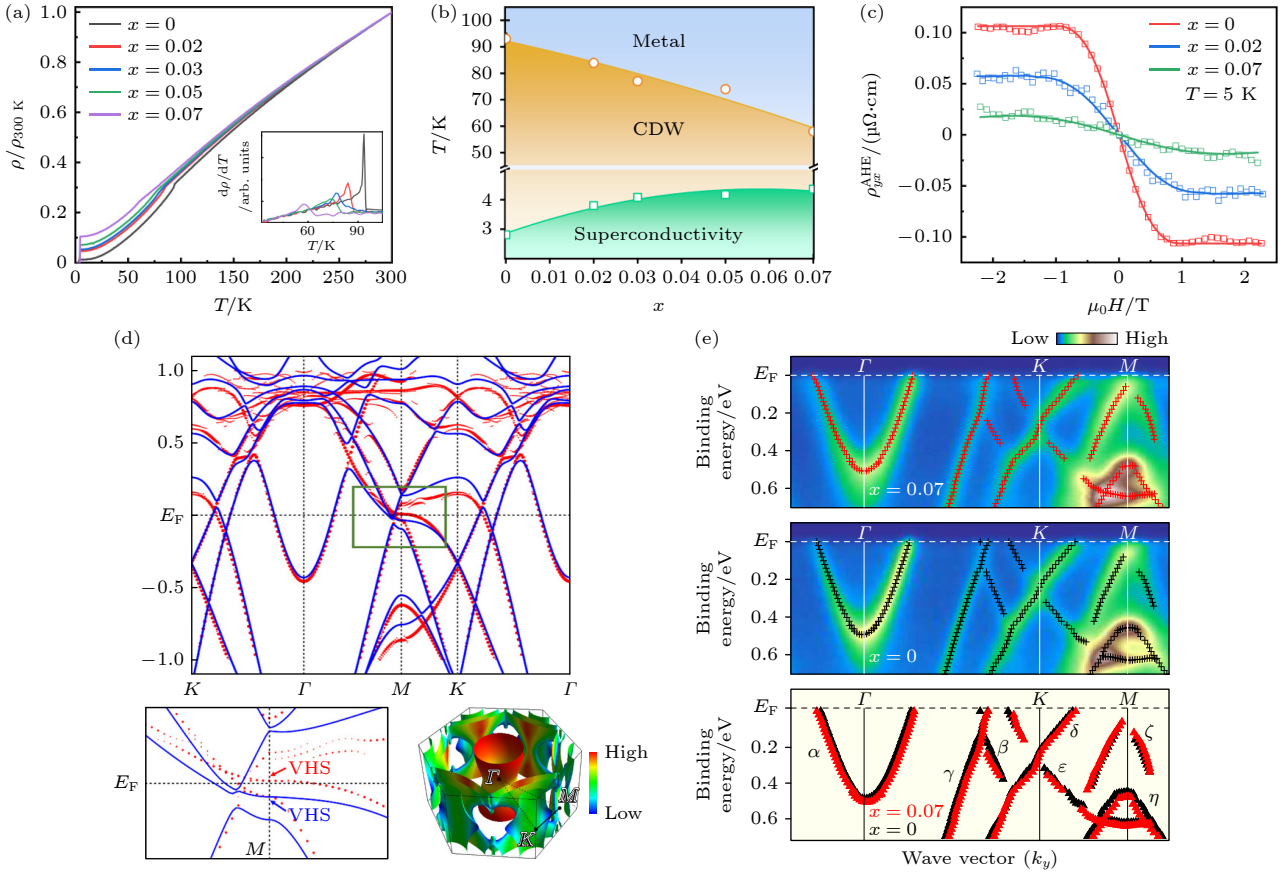


图 4 (a) 从 1.8 K 到 300 K, $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ 的面内电阻率的温度依赖关系^[46]; (b) $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ 的相图, 表明了 CDW 和超导之间的竞争关系^[46]; (c) 温度为 5 K 时, 去除线性正常霍尔背后提取的反常霍尔电阻率^[46]; (d) 第一性原理计算得到的 CsV_3Sb_5 和 $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ 的电子能带结构; (e) 上图和中图分别为 CsV_3Sb_5 和 $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ 沿 ΓKM 方向切割的 ARPES 强度图, 下图为拟合点的对比图^[49]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of in-plane resistivity measured from 300 to 1.8 K for $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$ ^[46]; (b) phase diagram of $Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$, which illustrates the competition between CDW and superconductivity^[46]; (c) extracted ρ_{yx}^{AHE} taken by subtracting the local linear ordinary Hall background at 5 K^[46]; (d) the electronic structure of CsV_3Sb_5 and $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ obtained through first principle calculation^[46]; (e) the upper and middle figures show the ARPES intensity maps of CsV_3Sb_5 and $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ along ΓKM , while the lower figure shows a comparison of the fitting points^[49].

间的竞争关系: 随着 Nb 掺杂, 范霍夫奇点从费米能级以下移动到费米能级以上, 同时使得 M 点附近的电子态减少, 由于 M 点附近的费米面嵌套是引起 CDW 的重要因素, 因此掺杂抑制了 CDW; Nb 掺杂会导致 Γ 点处的电子口袋变大, 同时掺杂可能使得费米面附近的电子态密度 (density of state, DOS) 增大, 导致了超导电性的增强 [46,49]. 与 Nb 掺杂类似, Ta 掺杂也会抑制 CDW 并且增强超导, 如图 5(a), (c). 不同的是, 在 Ta 高掺杂浓度 (掺杂浓度大于等于 10%) 的样品中 CDW 可以完全被抑制, 而且最高超导转变温度比 Nb 掺杂样品更高. 研究发现 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的 CDW 是三维的, 有报道称在 KV_3Sb_5 中观测到了 $2 \times 2 \times 2$ 的 CDW 态, 而在 CsV_3Sb_5 观测到了 $2 \times 2 \times 2$ 和 $2 \times 2 \times 4$ 两种 [29,32,45,50], 这种不同可能是沿 c 轴的扰动影响了晶格结构引起的. 如图 5(d), (e) 所示, X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 实验表明, CDW 周期也会随着 Nb 和 Ta 的掺杂而改

变: 少量的 Ta 或者 Nb 掺杂便会抑制周期为 $2 \times 2 \times 4$ 的 CDW 转变, 周期 $2 \times 2 \times 2$ 的 CDW 会逐渐退变为二维 [51].

对超导材料微观机理的阐述是超导研究的重要方面, 为了阐明 AV_3Sb_5 的超导电性及其与其他量子态之间的合作或竞争关系, 一个关键但尚缺乏共识的问题则是确定超导能隙对称性. Zhong 等 [47] 利用超高分辨率低温 ARPES 测试了 $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ 和 $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ 的超导能隙, 结果表明该体系存在无节点、各向同性, 且和轨道无关的超导能隙, 如图 6(a)–(c) 所示. 同时, 能隙结构可以通过 Nb 和 Ta 的掺杂来调节. 此外, 在 Ta 掺杂样品的超导态观测到时间反演对称性破缺的迹象 [47], 如图 6(d), (e), 而母相 CsV_3Sb_5 中仅在 CDW 相时观测到了时间反演对称性破缺的现象 [35], 表明 Ta 掺杂样品的超导态和母相的超导态有所不同.

除了 Nb 和 Ta 的同族掺杂, 同周期元素 Ti 掺杂 CsV_3Sb_5 的相关研究也在近期被报道, 掺杂极

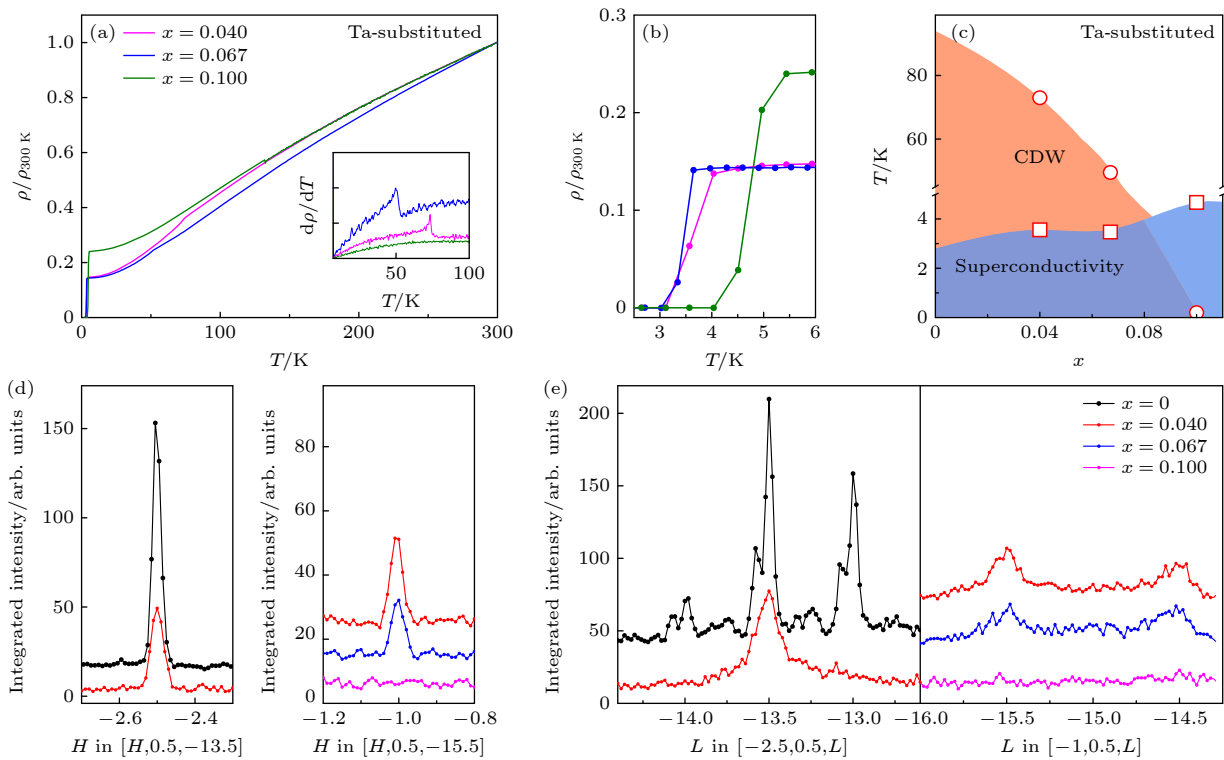


图 5 (a) 在 1.8—300 K 范围内测得的 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 面内电阻率的温度依赖关系, 插图显示了 CDW 转变温度; (b) 超导转变温度附近 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的 $\rho(T)$ 曲线放大图; (c) $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的相图; (d), (e) 不同掺杂浓度 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的 X 射线散射强度, 其中 (d) 为 H -切割 (左图沿 $[-2.5, 0.5, -13.5]$, 右图沿 $[-1, 0.5, -15.5]$), (e) 为 L -切割 (左图沿 $[-2.5, 0.5, L]$, 右图沿 $[-1, 0.5, L]$) [51]

Fig. 5. (a) Temperature dependence of in-plane resistivity measured from 1.8 K to 300 K for $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$, where the inset shows $d\rho/dT$ as a function of temperature near the CDW transition. (b) Zoomed-in views of the $\rho(T)$ curves near the superconductivity transition temperatures for $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$. (c) Schematic phase diagrams of $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ [48]. (d), (e) X-ray scattering intensity of $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ with different doping concentrations: the (d) H -cut (left image along $[-2.5, 0.5, -13.5]$, right image along $[-1, 0.5, -15.5]$) and (e) L -cut (left image along $[-2.5, 0.5, L]$, right image along $[-1, 0.5, L]$) [51].

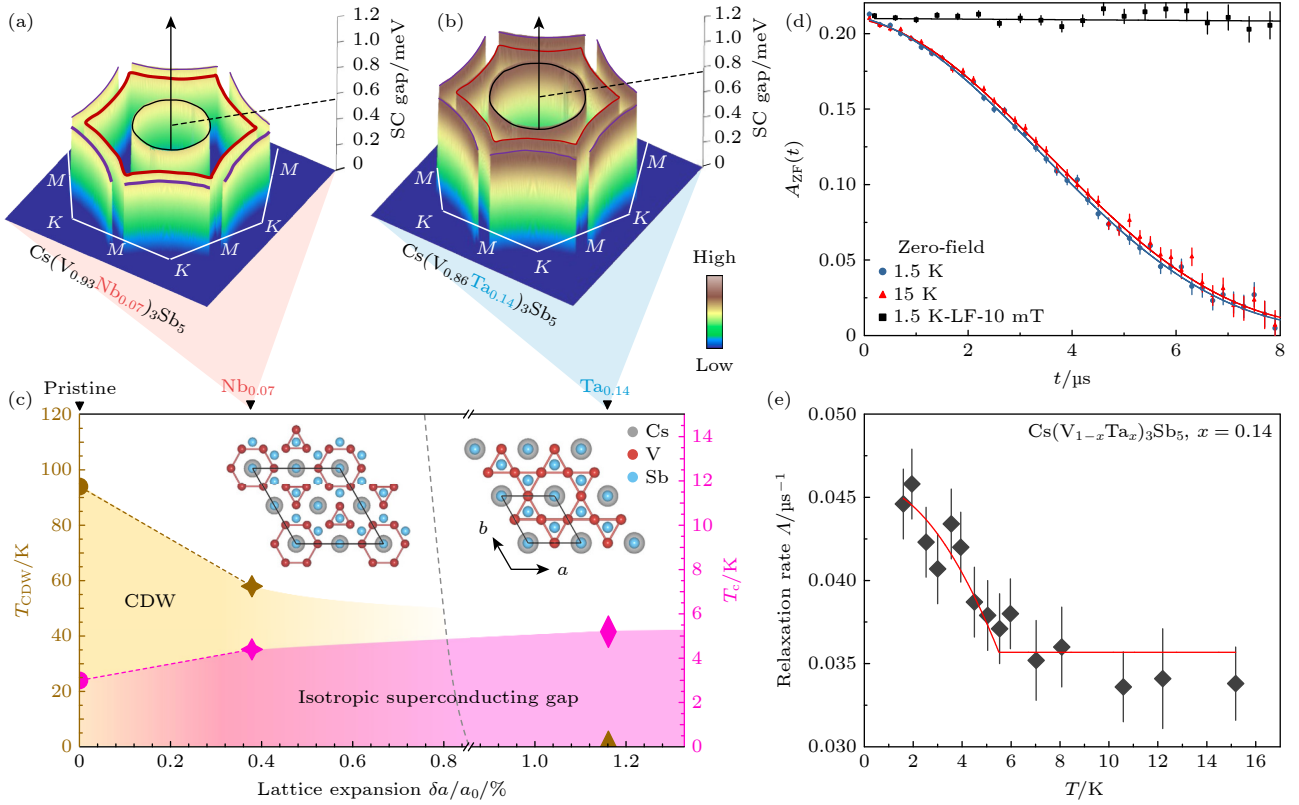


图 6 (a), (b) $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$ 和 $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ 样品超导能隙的动量依赖关系示意图; (c) T_{CDW} , T_c 与晶格膨胀率的依赖关系的相图, 晶格膨胀率是由于化学替代引起的; (d) T_c 以下和以上 $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ 的零场 μSR 时间谱; (e) 零场 μ 子自旋弛豫率在 T_c 附近的温度依赖关系; 表明在 CDW 被完全抑制时, $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ 的超导电性具有时间反演对称性破缺的特性^[47]

Fig. 6. (a), (b) Schematic momentum dependence of the SC gap magnitude of the $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$ and $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ samples, respectively; (c) schematic phase diagram in which T_{CDW} and T_c are plotted as function of the lattice expansion due to the chemical substitutions; (d) zero-Field (ZF) μSR time spectra for $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ below and above T_c ; (e) temperature dependence of the zero-field muon spin relaxation rate in the temperature range across T_c , which indicates that time-reversal symmetry breaking in the superconducting state of the $\text{Cs}(\text{V}_{0.86}\text{Ta}_{0.14})_3\text{Sb}_5$ sample with CDW fully suppressed^[47].

限约为 10%^[52,53]. 通过电输运测试, 发现 Ti 掺杂成功在体系中引入了空穴, 并显著抑制了体系的 CDW 转变. 进一步利用 ARPES 和第一性原理计算, 研究者们揭示了 Ti 掺杂抑制 CDW 的独特机制. 与之前 Nb 掺杂改变能带结构的机制不同, Ti 掺杂更多地是通过引入空穴来降低化学势, 从而使费米能级降到范霍夫奇点以下, 导致范霍夫奇点周围的能带填充电子被抽空, 最终成功抑制了 CDW 的形成, 如图 7(c) 所示. 关于 Ti 掺杂对超导电性的影响, 不同课题组的研究结果有所差异. Liu 等^[52] 发现随着 Ti 掺杂浓度的提高, 超导转变温度 T_c 先升高再降低, 在 5% 掺杂时达到最大值, T_c 随 Ti 掺杂量出现类似于山峰的形状, 如图 7(e) 所示; 而中国科学院物理研究所高鸿钧课题组^[53] 发现超导转变温度先降低再升高, 在掺杂 5% 时最低, 类似于山谷的形状, 如图 7(d) 所示. 前者认为低浓度的 Ti 掺杂能够提高超导转变温度, 主要是因为抑制

了 CDW 转变, 进而促进了超导电性; 而高浓度的 Ti 掺杂则是因为引入的空穴导致费米面下移, 使得 Γ 点周围的电子口袋变小, 改变了提供超导配对的 DOS, 证据是发现 Sb 电子口袋在 Γ 点的有效质量 m^* 与超导转变温度 T_c 存在密切关联^[52]. 而后者则认为 Ti 的掺杂 CsV_3Sb_5 时会产生两种超导态, 导致超导转变温度降低后再升高, 并且通过 STM 的 dI/dV 谱测试发现两种超导带隙分别呈现 V 形和 U 形^[53], 如图 7(f) 所示. 两者的结果不同, 或许是单晶样品的差异导致的, 之前报道称碱金属的含量对样品特性有显著影响^[13].

V 位掺杂还包括近期 Cr 和 Mo 对 CsV_3Sb_5 电子掺杂的报道^[48,54]. 在 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ 样品中, 与空穴掺杂不同, M 点处的范霍夫奇点会在费米能级以下移动, 这导致 Cr 掺杂抑制体系的 CDW 比其他元素掺杂慢^[46-48,52-54]. 值得注意的是, Cr 元素的掺杂不仅抑制 CDW 的形成, 还抑制超导态的形

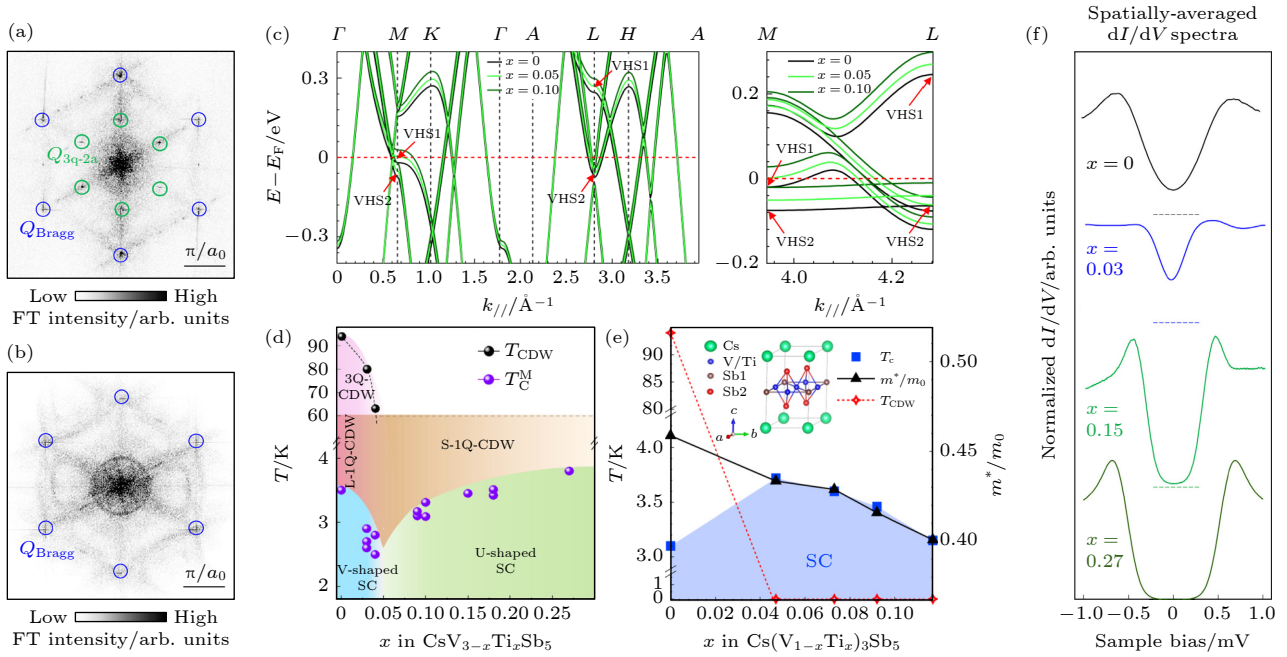


图 7 (a), (b) $\text{Cs}(\text{V}_{0.987}\text{Ti}_{0.013})_3\text{Sb}_5$ 和 $\text{Cs}(\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_3\text{Sb}_5$ 样品 Sb 表面电子态的傅里叶变换, 前者存在 2×2 的 CDW 态, 后者 CDW 态消失^[53]; (c) 第一性原理计算得到的 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ 能带结构^[53]; (d), (e) 两课题组得到的 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ 的相图^[52,53]; (f) 在 CsV_3Sb_5 (黑色曲线) 和 $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$ ($x = 0.03, 0.04, 0.15$ 和 0.27 分别对应于蓝色、绿色和深绿色曲线) 样品的 Sb 表面上获得的空间平均 dI/dV 谱, 随着 Ti 掺杂从 V 形变为 U 形^[53]

Fig. 7. (a), (b) Fourier transform was performed on the Sb surface electronic states of $\text{Cs}(\text{V}_{0.987}\text{Ti}_{0.013})_3\text{Sb}_5$ and $\text{Cs}(\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_3\text{Sb}_5$, the former shows the presence of 2×2 CDW states and the latter disappearing^[53]; (c) the bands of $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ by first-principles calculations^[53]; (d), (e) phase diagrams of $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ for two research groups^[52,53]; (f) spatially-averaged dI/dV spectra obtained on the Sb surfaces of the CsV_3Sb_5 (black curve) and $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$ samples ($x = 0.03, 0.04, 0.15$ and 0.27 , corresponding to blue, green, and dark green curves, respectively), showing a transition from V-shape to U-shape symmetry through Ti substitution^[53].

成, 如图 8(a), (b) 所示. 此外, Cr 还引入磁性破坏库珀对的形成, 表现出对超导的抑制作用^[54]. Mo 元素与 V 元素不同族也不同周期, 掺杂效应更为复杂, 表现为促进 CDW 形成并破坏超导态^[48], 如图 8(c) 所示, 具体物理机制有待进一步研究.

3 Sb 位掺杂效应

CsV_3Sb_5 中 Sb 位原子掺杂报道的并不多, 目前只有 Sn 和 As 掺杂的报道, 掺杂极限分别是 20% 和 2.3%^[55-59]. 与 V 原子不同, Sb 原子有两种不同的占位, 一种与 V 原子 Kagome 晶格共面, 另一种是位于 Kagome 面和碱金属原子之间. 如图 9(b), (c) 插图所示. 第一性原理计算表明, 用 Sn 原子对两种不同占位的 Sb 进行掺杂的效果是不同的, 第 1 种占位的掺杂使得 CsV_3Sb_5 的整体电子结构在很大程度上被保留下来, 能带被刚性位移; 而第 2 种则对能带结构改变较大, 计算显示第 1 种掺杂方式能量更低^[56]. 如图 9(a) 所示, 磁学测量表明 Sn 原子的掺杂会逐渐抑制 CDW 的形成^[56], 这一点与

Nb, Ta 对 V 位的掺杂类似, 少量的 Sn 掺杂便会完全抑制 $2 \times 2 \times 4$ 的 CDW 序, 而在体 CDW 消失的情况下, 表面准一维的 CDW 仍然存在, 如图 9(d)–(f) 所示, Wilson 等^[55] 的研究进一步表明体 CDW 的产生与范霍夫奇点和费米面相对位置密切相关.

图 10(a) 显示 Sn 掺杂 CsV_3Sb_5 样品超导电性随着 Sn 的含量表现出双穹顶现象, 其中一个与 CDW 态共存, 另一个在 CDW 态被抑制后出现^[56], 而 Sn 掺杂 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 则表现出单个 SC 穹顶, 且 CDW 被快速抑制, 表明 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 中 CDW 的起源与 CsV_3Sb_5 有所差异^[55,58]. Sn 掺杂 CsV_3Sb_5 超导双穹顶与高压测的现象较为相似^[60-67], 如图 10(b)–(d) 所示. 但机制有所不同, 低掺杂 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_5$ 超导转变温度 T_c 的升高可能与 CDW 的抑制有关, 而 T_c 进一步降低则由于空穴掺杂导致 Γ 点处的电子口袋的变小; 而第 2 个穹顶与两个范霍夫奇点与费米能级相对位置变化密切相关^[68], 如图 10(e), (f) 所示. 根据理论计算,

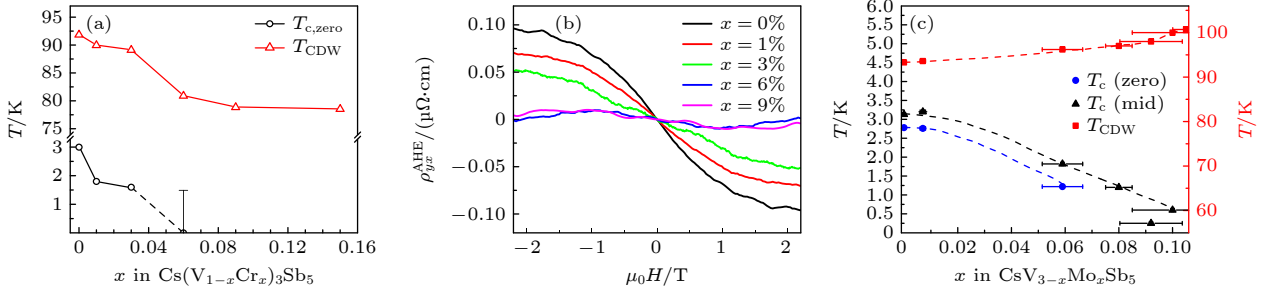


图 8 (a) $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ 的电子掺杂相图^[54]; (b) 通过减去 5 K 的线性霍尔背景提取 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ ($x = 0$ 到 $x = 0.09$) 样品的反常霍尔电阻率^[54]; (c) $\text{CsV}_{3-x}\text{Mo}_x\text{Sb}_5$ 的相图^[48]

Fig. 8. (a) Electron doping phase diagram $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ ^[54]; (b) the extracted anomalous Hall resistivity by subtracting the local linear ordinary Hall background at 5 K for chromium doping content from $x = 0$ to $x = 0.09$ ^[54]; (c) the electron doping phase diagram $\text{CsV}_{3-x}\text{Mo}_x\text{Sb}_5$ ^[48].

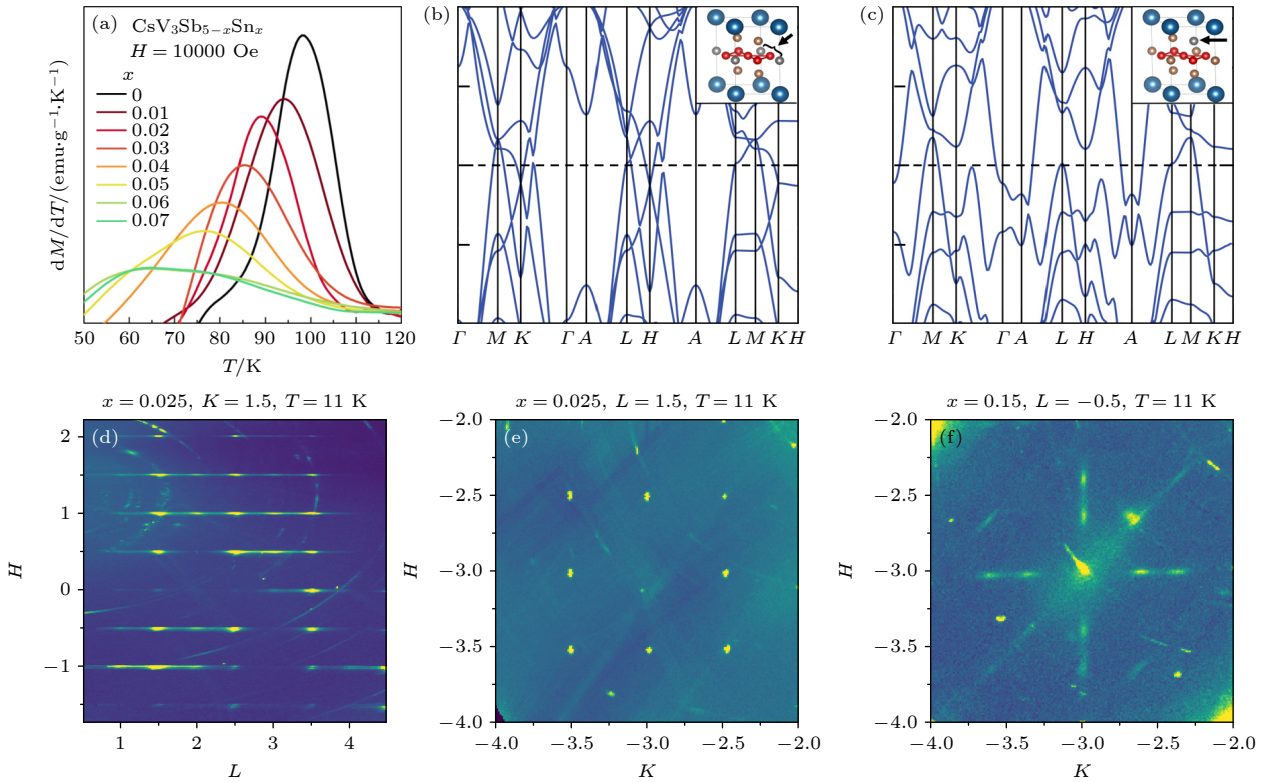


图 9 (a) $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.06$) 的 dM/dT 随温度依赖曲线, CDW 转变温度随着 Sn 掺杂降低, 高浓度 Sn 掺杂样品 CDW 转变消失^[56]; (b) $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ 的能带结构, 其中一个位于 Kagome 平面内的 Sb 原子被 Sn 取代^[56]; (c) $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ 的能带结构, 其中一个位于 Kagome 平面外的 Sb 原子被 Sn 取代^[56]; (d)–(f) 在 $T = 11$ K 时 $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ 样品的 X 射线散射强度图, 其中 (d) 和 (e) 分别是 $x = 0.025$ 样品 ($H, K, 1.5$) 和 ($H, 1.5, L$) 平面的 X 射线散射强度图, (f) $x = 0.15$ 样品 ($H, K, -0.5$) 平面的 X 射线散射强度图^[55]

Fig. 9. (a) dM/dT vs T for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.06$), show a decrease in CDW transition temperature, and this transition disappears for higher Sn concentration^[56]; (b) calculation of the band structure of $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ where one Sn has been substituted within the Kagome layer^[56]; (c) calculation of the band structure of $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ where one Sn has been substituted at a Sb site outside of the Kagome layer^[56]; (d)–(f) X-ray scattering intensities for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ samples at 11 K, in which (d) and (e) are the X-ray scattering intensity in ($H, K, 1.5$)-plane and ($H, 1.5, L$)-plane, respectively, for the $x = 0.025$ sample, while (f) is the X-ray scattering intensities in the ($H, K, -0.5$)-plane for the $x = 0.15$ sample^[55].

最高掺杂浓度时, 范霍夫奇点从费米能级以下 0.072 eV 移动到费米能级以上 0.083 eV, 使得范霍夫奇点处的电子被抽空, 这是该体系 CDW 被抑制的重要因素。

As 掺杂 CsV_3Sb_5 会导致样品的 c 轴变小, 相当于施加了化学压力. 相比于母相, 单晶 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$ 的 CDW 转变温度从 94 K 降低到 83 K, 超导转变温度从 2.5 K 提高到 3.6 K, 基本上等同

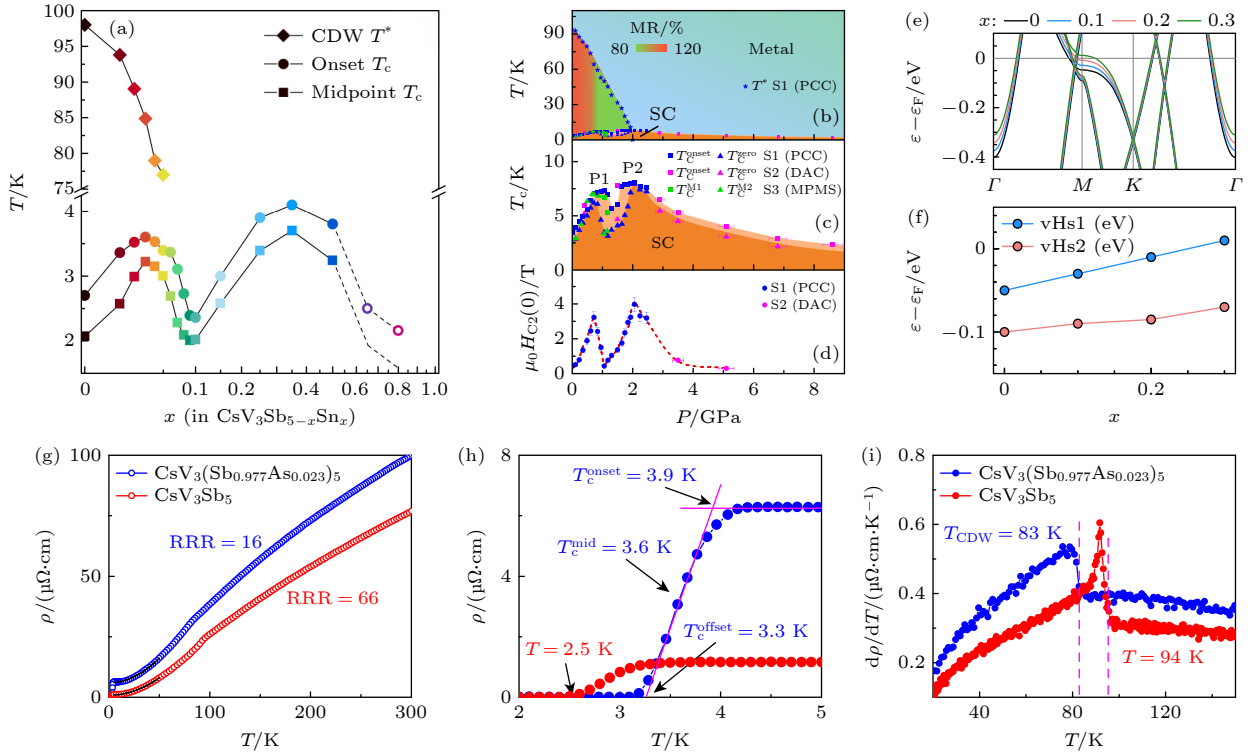


图 10 (a) $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ 的空穴掺杂相图^[56]; (b) 高压下 CsV_3Sb_5 的相图^[63]; (c) CsV_3Sb_5 样品超导转变温度的压强依赖关系^[63]; (d) $T = 0 \text{ K}$ 时上临界场的压强依赖性^[63]; (e) 能带结构随空穴掺杂的演变和 (f) 两个范霍夫奇点相对于费米能级的位置^[68]; (g) CsV_3Sb_5 和 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$ 电阻率的温度依赖性; (h) 超导转变温度附近的放大图; (i) 在 CDW 转变温度附近的电阻率的导数^[59]

Fig. 10. (a) Hole-doping phase diagram for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ ^[56]; (b) phase diagram of CsV_3Sb_5 under high pressure^[63]; (c) pressure dependence of superconducting transition temperature for CsV_3Sb_5 samples^[63]; (d) the pressure dependence of the upper critical field at $T = 0 \text{ K}$ ^[63]; (e) evolution of energy band structure with hole doping and (f) the position of two van Hove singularities relative to Fermi level^[68]; (g) temperature dependence of resistivity for CsV_3Sb_5 and $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$; (h) amplification around the superconducting transition; (i) the derivative of resistivity around the CDW transition^[59].

于 0.2 GPa 外加压力产生的影响, 如图 10(g)–(i) 所示. 此外, As 掺杂材料的电阻率明显降低, 沿 c 轴的磁阻也降低了一个数量级, 这表明 As 掺杂导致无序散射的增强^[59]. 与此同时, AHE 仅在 T_{CDW} 以下被观察到, 表明在 As 掺杂体系中 AHE 与 CDW 之间存在密切的关联, 这与母相中得到的结论一致^[40–42].

4 A 位掺杂效应

含有碱金属的材料在晶体生长过程中通常很容易形成碱金属空位, 主要原因是碱金属的熔点、沸点比较低, 在晶体生长过程中容易挥发. 在 AV_3Sb_5 初期的研究中已经报道存在碱金属空位的情况, 只是并未深入探讨其对物性的影响^[13]. 目前, 对碱金属位置的掺杂研究主要集中于 K, Rb, Cs 这 3 种元素的互掺. 图 11(a), (b) 展示了 $\text{K}_x\text{Rb}_y\text{Cs}_z\text{V}_3\text{Sb}_5$ ($x + y + z = 1$) 单晶样品中超导电性、CDW 相变温度与 3 种碱金属元素成分关系的相图, 互掺样

品中超导和 CDW 转变温度均随掺杂浓度连续变化^[69]. 根据这 3 种母相的超导临界温度、CDW 转变温度, 通过线性插值方法对不同成分比例的 $\text{K}_x\text{Rb}_y\text{Cs}_z\text{V}_3\text{Sb}_5$ 单晶的超导、CDW 转变温度进行了估算, 发现线性插值得到的相变温度与实验得到的结果略有不同, 实验观察到的 T_{CDW} 要高于线性插值的结果, 而超导相变则表现为下凹趋势, 如图 11(c), (d), 这表明提高样品熵值会抑制超导, 同时增强 CDW. 此外, 多晶和单晶样品在超导和 CDW 转变温度存在差异, 多晶样品中 CDW 转变温度随掺杂浓度的变化是线性的, 体现了在研究这类材料时使用多种样品类型的重要性^[69].

5 表面掺杂效应

表面修饰是载流子掺杂的常用方法之一, 将 Cs 或 O 附着在 CsV_3Sb_5 表面可以实现电子或空穴掺杂. Nakayama 等^[70] 在 CsV_3Sb_5 材料表面进

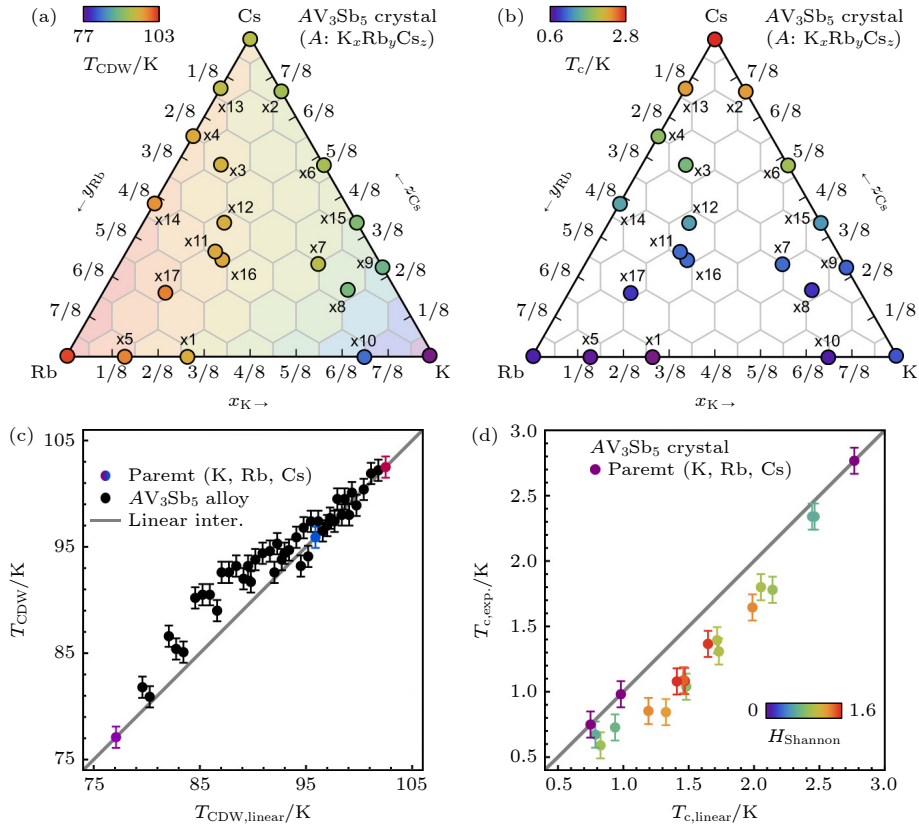


图 11 (a), (b) $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x+y+z=1$) 样品的 (a) CDW 转变和 (b) 超导转变三元相图: 使用 $dM(T)/dT$ 数据中的峰值提取到 CDW 转变温度 T_{CDW} ; 使用电输运数据中零电阻率点提取超导转变温度 T_c 。 (c), (d) 将 $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x+y+z=1$) 样品的 (c) T_{CDW} 和 (d) T_c 与 KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 三种母体的转变温度按照掺杂比例线性插值的数据进行比较^[69]

Fig. 11. (a) CDW transition and (b) superconducting transition ternary phase diagram of $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x+y+z=1$). The CDW transition temperature T_{CDW} data extracted using the peak in the $d(MT)/dT$ data, the superconducting transition temperature T_c data extracted using zero resistivity points from electrical transport data. The (c) T_{CDW} and (d) T_c of $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x+y+z=1$) is compared with the linear interpolation of transition temperature of the parent KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 , and CsV_3Sb_5 ^[69].

行原位 Cs 原子沉积, 实现了体系的电子掺杂, 并可以操控体系的 CDW 相变及费米能级。对比第一性原理计算结果图 12(a) 和 ARPES 实验结果的图 12(b)—(d) 可知, Cs 沉积对该材料的电子掺杂具有轨道选择性, 其中 Sb $5p_z$ 和 V $3d_{xz/yz}$ 能带的电子填充显著增大, 而 V $3d_{xy/x^2-y^2}$ 能带则相对稳定^[62,70]。通过研究 CDW 能隙随温度的变化关系, 发现尽管 Cs 掺杂的样品范霍夫奇点保持在费米能级附近, 但 CDW 却被完全抑制, 这是因为 Cs 原子的掺杂可以导致范霍夫奇点处的 CDW 能隙关闭, 表明多轨道效应对 CDW 的产生起着至关重要的作用^[70]。

将 CsV_3Sb_5 薄层暴露在空气中, 可实现空气中 O 元素对 CsV_3Sb_5 的空穴掺杂^[71]。空气中的 O_2 与样品表面的 Cs 原子结合, 使得样品中出现 Cs 空位, 进而导致空穴掺杂。空穴掺杂主要影响 Γ 和 M 点附近的能带, 而不是刚性的能带移动。如图 12(e) 所示, O 元素对 CsV_3Sb_5 薄层掺杂使得超导转变

温度 T_c 先上升后下降, 呈现单穹顶状。第一性原理计算表明这种变化主要由掺杂导致的 DOS 变化决定^[71]。

6 总结与展望

经过多年的研究, 研究者们对 AV_3Sb_5 所蕴含的新奇物性有了更深入的了解, 通过对其 CDW、PDW、超导电性、电子向列相等物性以及电子能带结构开展的详细研究, 阐明该体系材料新奇物性所蕴藏的物理本质。化学掺杂是调控材料物性和能带结构的重要手段之一, 对 AV_3Sb_5 体系掺杂效应的研究为了解该体系新奇物性及其相互关联提供了巨大帮助。本文总结了不同掺杂位置、掺杂元素以及掺杂手段对 AV_3Sb_5 物性的影响, 包括 V 位的 Nb, Ta, Cr, Mo 和 Ta 元素掺杂, Sb 位的 Sn 和 As 元素掺杂, A 位上的碱金属元素互掺, 以及 O 和 Cs 元素

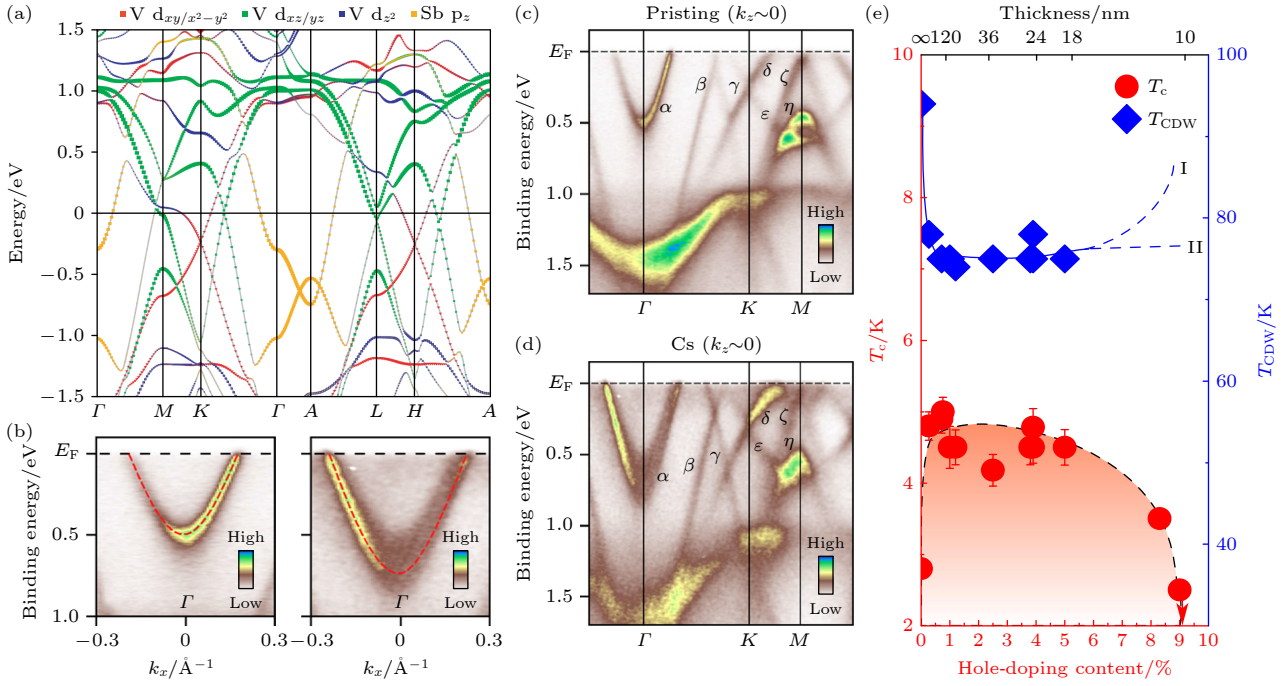


图 12 (a) CsV_3Sb_5 的能带结构, 不同颜色代表了不同轨道能带的特征; (b) 母体和 Cs 处理后样品在 Γ 点附近的 ARPES 强度的比较^[70]; (c) 在 $T = 120 \text{ K}$ 沿 ΓKM 方向测得的 ARPES 强度与波矢、结合能的依赖关系; (d) 与 (c) 相同, 但是 Cs 处理后的样品; (e) CsV_3Sb_5 随空穴掺杂含量变化的相图^[71]

Fig. 12. (a) Band structure of CsV_3Sb_5 , the orbital characters of different bands are represented by different colors; (b) comparison of the ARPES intensity around the Γ point between pristine and Cs-dosed samples^[70]; (c) ARPES intensity as a function of wave vector and binding energy, measured at $T = 120 \text{ K}$ along the ΓKM for pristine sample; (d) the same as (c), but for Cs-dosed sample; (e) phase diagram of CsV_3Sb_5 with the variation of hole-doping content^[71].

表 1 不同位置、不同元素掺杂 CsV_3Sb_5 的掺杂效应
Table 1. Doping effect of CsV_3Sb_5 by different elements on different atomic sites.

掺杂位置	掺杂元素	电荷密度波	超导	反常霍尔效应	能带结构及费米面位置变化	掺杂类型	掺杂极限/%
V	Nb	抑制	增强	抑制	Γ 点电子口袋扩张, 范霍夫奇点上移	等价掺杂	7
V	Ta	抑制	增强	抑制	Γ 点电子口袋扩张, 范霍夫奇点上移	等价掺杂	14
V	Ti	抑制	待定	抑制	费米面降低, Γ 点电子口袋减小, 范霍夫奇点上移	空穴	10
V	Mo	增强	抑制	—	—	电子	3.5
V	Cr	抑制	抑制	抑制	—	电子	25
Sb	Sn	抑制	双穹顶状	—	费米面降低, Γ 点电子口袋减小, 范霍夫奇点上移	空穴	20
Sb	As	抑制	增强	抑制	—	等价掺杂	2.3
Cs	K	抑制	抑制	—	—	等价掺杂	100
Cs	Rb	抑制	增强	—	—	等价掺杂	100
表面	Cs	抑制	—	—	费米面上升, Γ 点电子口袋扩张	电子	—
表面	O	抑制	穹顶状	—	范霍夫奇点上移, Γ 点电子口袋减小	空穴	—

的表面掺杂, 详见表 1. 简要讨论了产生这些现象的物理本质, 希望有助于进一步理解 Kagome 超导 AV_3Sb_5 体系. 与此同时, 根据掺杂对 Kagome 超导材料物性的影响, 为后续探索新型 Kagome 超导材料、提高 Kagome 超导材料的超导转变温度、以及未来 Kagome 超导材料在新型电子器件中的应用提供理论和实验指导.

参考文献

- [1] Syozi I 1951 *Prog. Theor. Phys.* **6** 306
- [2] Villain J, Bidaux R, Carton J P, et al. 1980 *Phys. France* **41** 1263
- [3] Helton J S, Matan K, Shores M P, Nytko E A, Bartlett B M, Yoshida Y, Takano Y, Suslov A, Qiu Y, Chung J H, Nocera D G, Lee Y S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 107204
- [4] Ran Y, Hermele M, Patrick A L, Wen X G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 117205

- [5] Jiang H C, Weng Z Y, Sheng D N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117203
- [6] Zhou Y, Kanoda K, Ng T K 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 025003
- [7] Balents L 2010 *Nature* **464** 199
- [8] Yan S, Huse D A, White S R 2011 *Science* **332** 1173
- [9] Norman M R 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 041002
- [10] Broholm C, Cava R J, Kivelson S A, Nocera D G, Norman M R, Senthil T 2020 *Science* **367** eaay0668
- [11] Depenbrock S, McCulloch I P, Schollwock U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 067201
- [12] Liao H J, Xie Z Y, Chen J, Liu Z Y, Xie H D, Huang R Z, Normand B, Xiang T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 137202
- [13] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R, Winiarski M, Bordelon M, Mangum J S, Oswald I W H, Rodriguez-Rivera J A, Neilson J R, Wilson S D, Ertekin E, McQueen T M, Toberer E S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094407
- [14] Ortiz B R, Teicher S, Hu Y, Zuo J L, Sarte P M, Schueller E C, Milinda Abeykoon A M, Krogstad M J, Rosenkranz S, Osborn R, Seshadri R, Balents L, He J F, Wilson S D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247002
- [15] Mu C, Yin Q W, Tu Z J, Gong C S, Lei H C, Li Z, Luo J L 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 077402
- [16] Luo H L, Gao Q, Liu H X, Gu Y H, Wu D S, Yi C J, Jia J J, Wu S L, Luo X Y, Xu Y, Zhao L, Wang Q Y, Mao H Q, Liu G D, Zhu Z H, Shi Y G, Jiang K, Hu J P, Xu Z Y, Zhou X J 2022 *Nat. Commun.* **13** 273
- [17] Xu H S, Yan Y J, Yin R T, Xia W, Fang S J, Chen Z Y, Li Y J, Yang W Q, Guo Y F, Feng D L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 187004
- [18] Xu J P, Wang M X, Liu Z Y, Ge J F, Yang X J, Liu C H, Xu Z A, Guan D D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
- [19] Chen H, Yang H T, Hu B, Zhao Z, Yuan J, Xing Y Q, Qian G J, Huang Z H, Li G, Ye Y H, Ma S, Ni S L, Zhang H, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Lei H C, Tan H X, Zhou S, Shen C M, Dong X L, Yan B H, Wang Z Q, Gao H J 2021 *Nature* **599** 222
- [20] Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H, Kostin A, Eisaki H, Uchida S, Lawler M J, Kim E A, Mackenzie A P, Fujita K, Lee J, Séamus Davis J C 2016 *Nature* **532** 343
- [21] Edkins S D, Kostin A, Fujita K, Mackenzie A P, Eisaki H, Uchida S, Sachdev S, Lawler M J, Kim E A, Séamus Davis J C, Hamidian M H 2019 *Science* **364** 976
- [22] Lou R, Fedorov A, Yin Q W, Kuibarov A, Tu Z J, Gong C S, Schvier E F, Büchner B, Lei H C, Borisenko S 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 036402
- [23] Kang M G, Fang S A, Kim J K, Ortiz B R, Ryu S H, Kim J, Yoo J, Sangiovanni G, Di Sante D, Park B G, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Wilson S D, Park J H, Comin R 2022 *Nat. Phys.* **18** 301
- [24] Kato T, Li Y, Kawakami T, et al. 2022 *Commun. Mater.* **3** 30
- [25] Cho S Y, Ma H Y, Xia W, Yang Y C, Liu Z T, Huang Z, Jiang Z C, Lu X L, Liu J S, Liu Z H, Li J, Wang J H, Liu Y, Jia J F, Guo Y F, Liu J P, Shen D W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 236401
- [26] Nakayama K, Li Y K, Kato T, Liu M, Wang Z W, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2021 *Phys. Rev. B* **104** L161112
- [27] Hu Y, Teicher S M, Ortiz B R, Luo Y, Peng S T, Huai L W, Ma J Z, Plumb N C, Wilson S D, He J F, Shi M 2022 *Sci. Bull.* **67** 495
- [28] Liu Z H, Zhao N N, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Li M, Song W H, Liu Z T, Shen D W, Huang Y B, Liu K, Lei H C, Wang S C 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041010
- [29] Ortiz B R, Teicher S M L, Kautzsch L, Sarte P M, Ratcliff N, Harter J, Ruff J P C, Seshadri R, Wilson S D 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041030
- [30] Ortiz B R, Sarte P M, Kenney E M, Graf M J, Teicher Samuel M L, Seshadri R, Wilson S D 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 034801
- [31] Yin Q W, Tu Z J, Gong C S, Fu Y, Yan S H, Lei H C 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 037403
- [32] Jiang Y X, Yin J X, Denner M M, Shumiya N, Ortiz B R, Xu G, Guguchia Z, He J Y, Shafayat Hossain M, Liu X X, Ruff J, Kautzsch L, Zhang S T, Chang G Q, Belopolski I, Zhang Q, Cochran T A, Multer D, Litskevich M, Cheng Z J, Yang X P, Wang Z Q, Thomale R, Neupert T, Wilson S D, Hasan M Z 2021 *Nat. Mater.* **20** 1353
- [33] Wang Z W, Jiang Y X, Yin J X, Li Y K, Wang G Y, Huang H L, Shao S, Liu J J, Zhu P, Shumiya N, Hossain M S, Liu H X, Shi Y G, Duan J X, Li X, Chang G Q, Dai P C, Ye Z J, Xu G, Wang Y C, Zheng H, Jia J F, Hasan M Z, Yao Y G 2021 *Phys. Rev. B* **104** 075148
- [34] Xie Y F, Li Y K, Bourges P, Ivanov A, Ye Z J, Yin J X, Hasan M Z, Luo A Y, Yao Y G, Wang Z W, Xu G, Dai P C 2022 *Phys. Rev. B* **105** L140501
- [35] Mielke C, Das D, Yin J X, Liu H, Gupta R, Jiang Y-X, Medarde M, Wu X, Lei H C, Chang J, Dai P C, Si Q, Miao H, Thomale R, Neupert T, Shi Y, Khasanov R, Hasan M Z, Luetkens H, Guguchia Z 2022 *Nature* **602** 245
- [36] Yang S Y, Wang Y, Ortiz B R, et al. 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb6003
- [37] Yu F H, Wu T, Wang Z Y, Lei B, Zhuo W Z, Ying J J, Chen X H 2021 *Phys. Rev. B* **104** L041103
- [38] Yu L, Wang C, Zhang Y, et al. 2021 arXiv: 2107.10714 [cond-mat. suppr-con]
- [39] Kenney E M, Ortiz B R, Wang C N, Wilson S D, Graf M J 2021 *J. Phys. : Condens. Matter* **33** 235801
- [40] Feng X L, Jiang K, Wang Z, Hu J P 2021 *Sci. Bull.* **66** 1384
- [41] Feng X L, Zhang Y, Jiang K, Hu J P 2021 *Phys. Rev. B* **104** 165136
- [42] Li H Z, Wan S Y, Li H, Li Q, Gu Q Q, Yang H, Li Y K, Wang Z W, Yao Y G, Wen H H 2022 *Phys. Rev. B* **105** 045102
- [43] Xiang Y, Li Q, Li Y K, Xie W, Yang H, Wang Z W, Yao Y G, Wen H H 2021 *Nat. Commun.* **12** 6727
- [44] Ni S L, Ma S, Zhang Y H, Yuan J, Yang H T, Lu Z Y W, Wang N N, Sun J P, Zhao Z, Li D, Liu S B, Zhang H, Chen H, Jin K, Cheng J G, Yu L, Zhou F, Dong X L, Hu J P, Gao H J, Zhao Z X 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057403
- [45] Li H X, Zhang T T, Pai Y Y, Marvinney C E, Said A, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Vescovo E, Nelson C S, Moore R G, Murakami S, Lei H C, Lee H N, Lawrie B J, Miao H 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031050
- [46] Li Y K, Li Q, Fan X W, Liu J J, Feng Q, Liu M, Wang C L, Yin J X, Duan J X, Li X, Wang Z W, Wen H H, Yao Y G 2022 *Phys. Rev. B* **105** L180507
- [47] Zhong Y G, Liu J J, Wu X X, Guguchia Z, Yin J X, Mine A, Li Y K, Najafzadeh S, Das D, Mielke C, Khasanov R, Luetkens H, Suzuki T, Liu K C, Han X L, Kondo T, Hu J P, Shin S, Wang Z W, Shi X, Yao Y G, Okazaki K 2023 *Nature* **617** 488
- [48] Liu M, Han T X, Hu X R, Huon A, Lee H N, Said A, Lei H C, Ortiz B R, Wilson S D, Yin J X, Hasan M Z, Wang Z Q, Tan H X, Yan B H 2022 *Phys. Rev. B* **106** L140501
- [49] Kato T, Li Y K, Nakayama K, Wang Z W, Souma S, Matsui

- F, Kitamura M, Horiba K, Kumigashira H, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 206402
- [50] Miao H, Li H, Meier W R, Huon A, Lee H N, Said A, Lei H C, Ortiz B R, Wilson S D, Yin J X, Hasan M Z, Wang Z Q, Tan H X, Yan B H 2021 *Phys. Rev. B* **104** 195132
- [51] Xiao Q, Li Q Z, Liu J J, Li Y K, Xia W, Zheng X Q, Guo Y F, Wang Z W, Peng Y Y 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 074801
- [52] Liu Y, Wang Y, Cai Y, Hao Z Y, Ma X M, Wang L, Liu C, Chen J, Zhou L, Wang J H, Wang S M, He H T, Liu Y, Cui S T, Wang J F, Huang B, Chen C Y, Mei J W 2021 arXiv: 2110.12651 [cond-mat. supr-con]
- [53] Yang H T, Huang Z H, Zhang Y H, Zhao Z, Shi J N, Luo H L, Zhao L, Qian G J, Tan H X, Hu B, Zhu K, Lu Z Y W, Zhang H, Sun J P, Cheng J G, Shen C M, Lin X, Yan B H, Zhou X J, Wang Z Q, Pennycook S J, Chen H, Dong X L, Zhou W, Gao H J 2022 *Sci. Bull.* **67** 2176
- [54] Ding G F, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Zhao J 2022 *Phys. Rev. B* **106** 235151
- [55] Kautzsch L, Oey Y M, Li H, Ren Z, Ortiz B R, Pokharel G, Seshadri R, Ruff J, Kongruangkit T, Harter J W, Wang Z Q, Zeljkovic I, Wilson S D 2023 *npj Quantum Mater.* **8** 37
- [56] Oey Y M, Ortiz B R, Kaboudvand F, Frassinetti J, Garcia E, Cong R, Sanna S, Mitrović V F, Seshadri R, Wilson S D 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** L041801
- [57] Li H, Zhao H, Ortiz B R, Wang Z Q, Wilson S D, Zeljkovic I 2023 *Nat. Phys.* **19** 637
- [58] Oey Y M, Kaboudvand F, Ortiz B R, Seshadri R, Wilson S D 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 074802
- [59] Liu Y, Liu C C, Zhu Q Q, Ji L W, Wu S Q, Sun Y L, Bao J K, Jiao W H, Xu X F, Ren Z, Cao G H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 124803
- [60] Zhang Z Y, Chen Z, Zhou Y, Yuan Y F, Wang S Y, Wang J, Yang H Y, An C, Zhang L L, Zhu X D, Zhou Y H, Chen X L, Zhou J H, Yang Z R 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224513
- [61] Du F, Li R, Luo S S, Gong Y, Li Y C, Jiang S, Ortiz B R, Liu Y, Xu X F, Wilson S D, Cao C, Song Y, Yuan H Q 2022 *Phys. Rev. B* **106** 024516
- [62] Chen K Y, Wang N N, Yin Q W, Gu Y H, Jiang K, Tu Z J, Gong C S, Uwatoko Y, Sun J P, Lei H C, Hu J P, Cheng J G 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 247001
- [63] Yu F H, Ma D H, Zhuo W Z, Liu S Q, Wen X K, Lei B, Ying J J, Chen X H 2021 *Nat. Commun.* **12** 3645
- [64] Du F, Luo S S, Ortiz B R, Chen Y, Duan W Y, Zhang D T, Lu X, Wilson S D, Song Y, Yuan H Q 2021 *Phys. Rev. B* **103** L220504
- [65] Zhang J F, Liu K, Lu Z Y 2021 *Phys. Rev. B* **104** 195130
- [66] Chen X, Zhan X H, Wang X J, Deng J, Liu X B, Chen X, Guo J G, Chen X L 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057402
- [67] Zhu C C, Yang X F, Xia W, Yin Q W, Wang L S, Zhao C C, Dai D Z, Tu C P, Song B Q, Tao Z C, Tu Z J, Gong C S, Lei H C, Guo Y F, Li S Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** 094507
- [68] LaBollita H, Botana A S 2021 *Phys. Rev. B* **104** 205129
- [69] Ortiz B R, Salinas A N C, Knudtson M J, Sarte P M, Pokharel G, Wilson S D 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 014801
- [70] Nakayama K, Li Y K, Kato T, Kato T, Liu M, Wang Z H, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011001
- [71] Song Y, Ying T, Chen X, Han X, Wu, X X, Schnyder A P, Huang Y, Guo J G, Chen X L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 237001

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Doping effects of Kagome superconductor AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$)*

Li Yong-Kai¹⁾²⁾³⁾ Liu Jin-Jin¹⁾³⁾ Zhang Xin¹⁾³⁾⁴⁾ Zhu Peng¹⁾³⁾ Yang Liu¹⁾³⁾
 Zhang Yu-Qi¹⁾³⁾⁴⁾ Wu Huang-Yu¹⁾³⁾ Wang Zhi-Wei^{1)2)3)†}

1) (*Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314019, China*)

3) (*Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

4) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

(Received 12 December 2023; revised manuscript received 18 January 2024)

Abstract

Material with Kagome lattice provides an excellent platform for studying electronic correlation effects, topological states of matter, unconventional superconductivity, and geometric frustration. The recently discovered Kagome superconductors AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) have attracted widespread attention in the field of condensed matter physics, and many efforts have been made to elucidate their novel physical properties, such as charge density wave, unconventional superconductivity, and band topology. Meanwhile, many groups have effectively tuned these novel properties through chemical doping, offering a good opportunity for further understanding the materials of this system. In this paper, we comprehensively review the latest research progress of the doping effect of this rapidly developed AV_3Sb_5 system, with the objective of further promoting the in-depth research into Kagome superconductor. Specifically, we review the chemical doping in CsV_3Sb_5 with elements such as Nb, Ta, Ti, and Sn, and the surface doping with elements Cs or O as well, and describe their influences on the novel quantum properties, especially superconductivity, charge density wave, and electronic band structure of the material. Furthermore, the intricate physical mechanism of doping manipulation is discussed, in order to provide a basic knowledge for further understanding and studying the rich quantum effects of the system, such as charge density waves, time reversal symmetry breaking, and superconductivity.

Keywords: Kagome lattice, chemical doping, superconductivity, charge density wave

PACS: 74.25.Dw, 74.62.Dh, 74.20.Pq, 73.43.Nq

DOI: [10.7498/aps.73.20231954](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231954)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92065109), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2022YFA1403401), and the Key Research Program of Beijing Municipal Fund, China (Grant No. Z210006).

† Corresponding author. E-mail: zhiweiwang@bit.edu.cn



Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的掺杂效应

李永恺 刘锦锦 张鑫 朱鹏 杨柳 张钰琪 吴黄宇 王秩伟

Doping effects of Kagome superconductor AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$)

Li Yong-Kai Liu Jin-Jin Zhang Xin Zhu Peng Yang Liu Zhang Yu-Qi Wu Huang-Yu Wang Zhi-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 067401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231954

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231954>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低维材料中的电荷密度波

Charge density waves in low-dimensional material

物理学报. 2022, 71(12): 127103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220052>

钒基笼目超导体

Kagome superconductors

物理学报. 2022, 71(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220891>

新型FeSe基超导材料研究进展

Research progress on FeSe-based superconducting materials

物理学报. 2018, 67(20): 207412 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181701>

二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

物理学报. 2022, 71(18): 187401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films

物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

零维 Sb^{3+} 掺杂 $Rb_7Bi_3Cl_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional Sb^{3+} doped $Rb_7Bi_3Cl_{16}$ metal halides with triplet self-trapped exciton emission

物理学报. 2021, 70(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>