高压下过渡金属二硫属化物的超导电性

黄艳萍'迟振华'崔田^{1,2,†}

(1 宁波大学物理科学与技术学院 高压物理科学研究院 宁波 315211)

(2 吉林大学物理学院 超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

Pressure-tunable superconductivity in transition-metal dichalcogenides

HUANG Yan-Ping¹ CHI Zhen-Hua¹ CUI Tian^{1,2,†}
(1 Institute of High Pressure Physics, School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)
(2 State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

摘要 过渡金属二硫属化物是一类典型的二维类石墨烯层状结构的材料,相比于石墨烯的全碳元素组成以及无带隙的电子结构特点,具有更丰富的元素组成、多样的微观结构和奇异的物理性质。过渡金属二硫属化物强烈的各向异性以及在催化、光伏器件和储能材料等领域的优异表现,引起了科学家们浓厚的研究兴趣。它们的层间范德瓦耳斯间隙、层间范德瓦耳斯相互作用、层间堆垛次序对压力非常敏感,易于通过压力调控其晶体结构和电子能带结构,进而发生电子基态的变化。过渡金属二硫属化物的电子基态可以是莫特绝缘体、激子绝缘体、电荷密度波、半导体、(拓扑)半金属、金属,甚至是超导体。在常压条件下,部分过渡金属二硫属化物具有超导电性。实验表明,压力可以诱导过渡金属二硫属化物非超导母体发生超导转变,或者提高超导母体的超导转变温度。文章以典型的过渡金属二硫属化物为例,概述了其在高压调控下超导电性的响应,并简要讨论产生超导电性的物理机制。

关键词 高压,过渡金属二硫属化物,超导电性

Abstract Transition metal dichalcogenides (TMDs) are typical two-dimensional graphenelike layered structure materials. Compared with graphene's all-carbon composition and bandgapfree electronic structure, TMDs have more abundant element composition, various crystal structure and novel physical properties. Their strong anisotropy and excellent performance in catalysis, photovoltaic devices and energy storage materials have aroused great interest of scientists. These layered structure TMDs are very sensitive to pressure due to their interlayer stacking mode and weak interlayer van der Waals forces, and it is easy to alter their crystal structure and electronic band under high pressure, and further to change the electronic ground state. they span a wealth of electronic ground states encompassing Mott insulators, excitonic insulators, charge density waves, semiconductors, (topological) semimetals, metals, and superconductors. Some pristine polymorphs can even exhibit intrinsic superconductivity at ambient pressure. Experiments show that extrinsic superconductivity can be induced or enhanced in a multitude of pristine polymorph TMDs via external pressure. In this review, the emergence and evolution of superconductivity in these polymorphs upon application of pressure is addressed.

Keywords high pressure, transition-metal dichalcogenides, superconductivity

2021-09-23 收到

† email: cuitian@nbu.edu.cn DOI: 10.7693/wl20220404

1 引言

压强是指物体单位面积上所受到的垂直压 力,单位是帕斯卡(Pa),1个标准大气压(atm)= 1.01325×10⁵ Pa。在高压科学中,人们习惯性地称 压强为压力,其常用单位是 GPa,除此之外,还 经常用到bar, 它们之间的转换关系是1 GPa = 10° Pa=10⁴ bar。与温度、化学组分类似,压力(强) 也是一个非常重要的热力学参量[1-6],对物质的结 构和性质有着重要的影响。高压泛指一切高于常 压条件的压力环境, 高压环境在日常生活中比比 皆是,比如,电压力锅中的压力大概在1.5 atm, 汽车轮胎中的压力大概在2-3 atm, 而蒸汽系统 中的压力环境可以达到20 atm 左右。同时, 高压还 广泛地存在于宇宙中,比如,对地球来说,其内 部就是一个处于高温高压环境下的物质体系,其 中心的压力超过了350 GPa。而银河系中土星和 木星内部的压力环境大概可以达到2—10 TPa。也 就是说,自然界中的压力跨度可能在60个数量级 以上^[7],如图1所示。

高压科学研究是从18世纪中期慢慢发展起来的,J.坎顿对水的压缩性进行了实验研究。随后,阿马加(Amagat)在19世纪末发明了活塞压力



计。而对高压相变的研究则起源于塔曼利(Tammann)测量了物质的体积在压力变化时出现的不 连续现象,这些工作都属于高压物理研究的初始 阶段。发展到20世纪50年代以后,高压物理科学 有了重大突破,德里卡莫通过固体的电子谱、稀 土盐类的光谱、有机化合物的电子谱等工作将高 压研究推向了一个新的高潮^[8—11]。而今,科研人 员通过金刚石对顶砧加压装置获得的最高压力已 经超过了500 GPa^[12,13]。并且越来越多的常压实验 测试手段已经可以成熟地运用在高压物质科学的 研究当中,比较常见的有高压拉曼光谱、高压布 里渊光谱、高压同步辐射 XRD、高压吸收光谱、 高压电磁学测量等诸多技术^[14–17]。

高压可以广泛地应用在凝聚态物理科学中,物质在几万、几十万甚至上百万大气压的高压作 用下,其内部原子之间的距离被压缩,使得原子 之间的相互作用大大增强,从而使键合性质发生 改变,出现不同于常压时的新结构及新现象。比 较典型的例子有:石墨在高温高压的条件下可以 转换成完全不同于原来物性的金刚石^[18-21];金属钠 在高压的作用下从金属变成了透明的绝缘体^[22]; 简单的双原子分子氢气在压力作用下也会呈现出 很多不同的结构,并且理论预测氢气很有可能从 原来的绝缘体变成超导体^[23-25]。近几年在一系列

> 富氢化合物中发现了高压诱导的 高于200 K甚至接近室温的超导转 变现象,例如H₃S,LaH₁₀等二元 体系^[26-28]和C-S-H三元体系^[29]。这 些结果显示高压对提高超导转变 温度和深入认识高温超导体的物 理本质起到了重要作用。

> 基于高压等极端条件对物质结 构与性质影响的重要性,为了深入 认识二维层状材料压力诱导超导电 性的规律及内在的机理,本文以 典型的过渡金属二硫属化物(transition metal dichalcogenides,TMDs) 为例,概述其在高压调控下超导 电性的响应,并简要讨论产生超 导电性的物理机制。

2 层状结构过渡金属二硫属化物

2.1 晶体结构

典型的层状结构过渡金属二硫属化物主要 是由元素周期表中第IVB、VB、VIB族过渡金属元 素和硫族元素组成的二元化合物。其化学式可以 表示为MX₂,其中M代表过渡金属元素,如Ti, Nb, Ta, Mo, W等, X代表硫属元素, 如S, Se, Te。从结构上来讲,其基本结构单元为X-M-X三 明治结构,层内的X-M通过强的共价键或离子键 耦合, 层间的X-X通过弱的范德瓦耳斯相互作用 耦合。根据单胞中X-M-X三明治单元的数目及 MX。多面体配位方式的不同,可分为1T相(八面体 配位,三方结构),1T'相(畸变八面体配位,单斜 结构), T₄相(畸变八面体配位, 正交结构), 2H相 (三角棱镜配位,六方结构)和3R相(三角棱镜配 位, 菱方结构)等等, 如图2所示^[30]。由于不同的 过渡金属元素 d 电子的数目及其与硫属元素特定 的组合方式,过渡金属二硫属化物的热力学稳定 相通常为其中一种结构,而其他结构则为热力学 亚稳相。由于IVB族过渡金属原子和硫族原子之 间强的离子键耦合,其二硫属化物的晶体结构 主要为八面体配位的1T相(三方结构);由于VB 族过渡金属原子和硫属原子之间适度的离子键耦 合,其二硫属化物的晶体结构既可以是八面体配 位的1T相,也可以是三角棱镜配位的2H相;由 于VIB族过渡金属原子和硫属原子之间的强共价 键耦合,其二硫属化物的晶体结构主要是三角棱 镜配位的2H相。

2.2 电子结构

过渡金属二硫属化物多样的化学组成和丰富 的结构导致其具有丰富的电学性能,它的电子能 带结构强烈依赖于过渡金属原子的配位环境及其 *d*电子数目。不同的电学性能起源于过渡金属原 子的电子对非成键*d*能带的填充状态,如图3所 示^[31]。当*d*轨道部分填充的时候,具有(半)金属导







图3 第IVB、VB、VIB族TMDs成键态(σ)和反成键态(σ*) 带隙内*d*轨道的填充示意图^[31]



力的变化情况(下图),温度因子表明在临界压力3 GPa附近存在量子涨落^[32]

电性,当d轨道完全填满的时候,具有绝缘性或 半导体性。第IVB族过渡金属二硫属化物具有空 的*d*能带,通常是半导体或半金属(图3(a))。第 VB族过渡金属二硫属化物的*d*能带部分填充,通 常是金属(图3(b))。第VIB族过渡金属二硫属化物 的1T相通常是金属,而2H相通常是半导体(图3 (c))。电荷密度波(charge density wave, CDW),即 与晶格周期(非)共度的电荷密度的周期性调制, 通常出现在第IVB和第VB族过渡金属二硫属化 物,在低温下与超导共存竞争。常压条件下,



2H-NbS₂,2H-NbSe₂,2H-TaS₂,2H-TaSe₂,1T'-MoTe₂, 1T-MoS₂,1T'-MoS₂,1T'-WS₂等均具有超导电性。

3 压力诱导的超导电性

3.1 第ⅣB族过渡金属二硫属化物

对于第IVB 族过渡金属二硫属化物来说,其 晶体结构只有1T相。常压条件下,1T-TiSe2的电 子学基态为电荷密度波或激子绝缘体。A.F. Kusmartseva等人通过高压低温电输运测量发现了 压力诱导1T-TiSe2的超导电性^[32]。如图4所示,发 生于200K附近的电荷密度波转变被压力逐渐抑 制并在3 GPa左右消失。超导电性在2 GPa左右开 始出现并一直持续到4 GPa,呈现一个圆顶形状 的超导区域。Y.I. Joe 等人利用高压X射线衍射研 究电荷密度波序,在1T-TiSe2的压力—温度相图 中确立了一个量子临界点的存在。有趣的是,他 们在3 GPa左右观察到一个再入的非公度相,说 明一个利夫希茨三临界点(Lifshitz tricritical point) 存在于超导圆顶之上^[33]。这些研究表明:超导的 出现不是由于电荷密度波的消失,而是由于电荷 密度波畴壁的形成,与铜氧化物的高温超导现象 类似。

1T-TiTe₂是费米液体的一个典型代表。相比于 同结构的1T-TiSe2, 1T-TiTe2在低温时并没有发生 电荷密度波转变,而比1T-TiSe2更强的自旋一轨 道耦合和费米能级附近增强的*p-d*轨道杂化,使 得1T-TiTe2的费米面形貌更易于受到外部因素的 影响。前人分别从结构及超导电性方面研究了其 在高压下的相图。U. Dutta 等人通过高压低温电 输运测量发现了压力诱导的超导电性,有趣的 是, 1T-TiTe2在准静水压和非静水压条件下的行为 并不完全相同。在准静水压条件下,当压力达到 5 GPa时出现超导转变,随着压力的增大,超导 转变温度缓慢增大至5.3 K, 整个准静水压力区 间,并没有出现其他的量子竞争序。而在非静水 压条件下,当压力达到1.8 GPa时,100 K附近的 电阻出现了一个类似驼峰的转变,类似于准公度 的CDW转变,当压力达到6GPa左右时,CDW 被抑制,同时超导转变出现,并且超导电性在卸

压到常压的过程中仍然可以保 持^[34],如图5所示。对于非静水 压和准静水压下不同现象的原 因,可能是在非静水压下1T-TiTe₂发生了不可逆的晶体结构 相变。

3.2 第VB族过渡金属二硫属 化物

1T-TaS2作为量子自旋液体的候选材料,是已知的唯一具

有莫特相和电荷密度波转变的过渡金属二硫属 化物。B. Sipos等人发现了压力诱导1T-TaS₂的超 导电性^[35]。如图6所示,莫特局域化和公度电荷 密度波相在0.8 GPa左右被压力完全抑制。近公度 电荷密度波相则可持续到7 GPa。首个超导迹象 在近公度电荷密度波相中出现并在3—25 GPa的 压力范围内保持在5 K左右。

S. Sahoo 等人通过高压低温电输运测量研究 了1T-VSe₂中电荷密度波随压力的演化及超导电性 的出现¹⁵⁶。如图7所示,与等结构的1T-TiSe₂和 1T-TaS₂相反,电荷密度波转变随压力升高逐渐增 强直到5 GPa,随后电荷密度波转变随压力升高 急剧增强直到14 GPa,此时电荷密度波转变温度 达到290 K。继续加压,电荷密度波被压力急剧 抑制,超导电性在15 GPa左右出现。

王铂森等人通过同时测量高压低温电阻率和 磁化率观测到了在公度电荷密度波附近压力诱导 1T-TaSe₂的超导电性^[37]。如图8所示,在4.5 GPa 超导出现,在6.5 GPa左右,体超导出现并伴随 着公度电荷密度波的坍塌。在6.5 GPa以上,超导 转变临界温度随压力升高单调提升。超导转变温 度在15 GPa达到最大值5.3 K。

3.3 第VIB族过渡金属二硫属化物

迟振华等人通过高压低温电输运测量结合高 压拉曼散射和同步辐射X射线衍射研究发现了 压力诱导2H-MoS₂的金属化及超导电性^[38, 39]。







30 GPa的电阻—温度曲线在 270 K 附近有一个鼓 包,随着压力升高,鼓包逐渐被抑制并在 60 GPa 左右完全消失。继续加压到 70 GPa,电阻—温 度曲线呈现典型的金属导电行为。超导电性在 90 GPa左右开始出现。超导转变临界温度从 5 K 逐渐提高到 11 K,最后在 200 GPa左右达到 12 K。 超导转变通过施加外磁场测量得到进一步验证, 超导转变临界温度被外磁场明显抑制。

如图9所示,由2H_e-MoS₂到2H_a-MoS₂的等 结构金属化相变从20GPa左右开始,至40GPa左 右结束。超导转变从90GPa左右开始出现,超导 转变临界温度随压力增大逐渐提升,并在很宽的 压力范围内保持在12K附近。高压同步辐射X 射线衍射研究表明,一直到155GPa,2H_a-MoS₂不 发生结构相变、分解及非晶化。密度泛函理论计 算表明超导电性的出现与电子结构中一个新的平







费米口袋的出现有关。

黄晓丽等人还深入地研究了2M-WS2在高压 下的晶体结构以及超导电性的演变。2M-WS2在常 压下固有的超导转变温度随外加压力逐渐降低直 至消失。高压下发生了由2M向呈半导体特性的 3R-WS2的结构相变过程。单胞内S-W-S原子层由 2M相的2个变为3R相的3个,层间距大幅度减小 使单胞体积在20 GPa发生了5.1% 的塌缩。随着压力的增加,3R-WS2 在48.8 GPa发生了半导体一金属 的转变并伴随着超导转变的出现,超导转变温度约为2.5 K。结 合理论计算结果,2M-WS2超导转 变温度的降低以及3R-WS2超导的 出现可能与费米面处态密度随压力 的变化有关,如图10所示。该工作 首次报道了第六副族硫化物中关于 3R 相的高压研究以及超导转变的 出现^[40]。

对于同样是 2M 结构的 WSe₂ 也出现了超导电性,李全军等人

发现当压力达到4 GPa 左右时,开始出现超导, 并在11 GPa时超导转变温度达到最高值,然后随 着压力的增大,超导转变温度开始降低^[41],呈现 出明显的超导圆顶,如图11所示。

WTe,通常以正交结构稳定存在,是第一个被 预言的第二类外尔半金属,具有超大不饱和磁阻 的特征。宋风麒等人发现 T₄-WTe2 中超导电性在 2.5 GPa 左右开始出现,在17 GPa 左右,超导转 变临界温度迅速提升到7K,然后随着压力升 高,超导转变温度逐渐降低,呈现一个超导圆 顶^[42],如图12所示。然而,孙力玲等人的研究表 明: 超导电性在10.5 GPa左右开始出现, 伴随着 巨磁阻效应被压力完全抑制,同时霍尔系数符 号发生从正到负的变化[43],如图13所示。孙建 等人认为超导电性的出现可归因于压力诱导的正 交相到单斜相的结构相变。电子--声子耦合计算 预言了和实验值非常接近的超导转变临界温度, 表明高压下T₄-WTe₂是传统的BCS 超导体^[44]。另一 个典型的外尔半金属1T'-MoTe2在压力诱导下也呈 现出了超导圆顶的现象[45]。

4 总结与展望

本文简要概述了压力对过渡金属二硫属化物 超导电性的调控作用,其超导电性的起源包括但

不限于压力诱导的电荷密度波转变被抑制、费米 面附近态密度增强、电--声耦合强度增强及结构 相变等。对于第IVB族和第VB族过渡金属二硫属 化物的1T相,电荷密度波形成的物理机制不是传 统的费米面嵌套,而可能是激子或能带型扬一特 勒(Jahn-Teller)效应。在1T-TiSe2的温度-压力相 图中,超导电性的出现伴随着电荷密度波被压力 逐渐抑制并最终消失,在电荷密度波区域附近呈 现一个超导穹顶,与非常规超导体如重费米子超 导体、铁基超导体和铜氧化物超导体类似。因为 电荷密度波和超导电性都来源于费米面不稳定和 电子---声子耦合,所以电荷密度波振幅的涨落有 可能是1T-TiSe2中超导电子库珀配对的媒介。然 而,由于超导穹顶区域远离电荷密度波的量子临 界点,所以电荷密度波和超导电性之间关联性不 强, 超导电性可能是常规的s波超导。1T-TaS₂和 2H-MoS₂的温度一压力相图不呈现超导穹顶,与 1T-TiSe2截然不同,表明超导电性产生的物理机制 不同。

第VB族和第VIB族过渡金属二硫属化物中超 导电子库珀配对可能主要是通过电子—声子耦 合,而第IVB族过渡金属二硫属化物中超导电子 库珀配对的媒介可能主要是电荷密度波振幅的 涨落。值得一提的是,压力诱导拓扑半金属 1T'-MoTe₂和T₄-WTe₂的超导电性为拓扑超导研究提

参考文献

- [1] Mujica A, Rubio A, Muñoz A et al. Rev. Mod. Phys., 2003, 75:863
- [2] Hemley R J, Ashcroft N W. Phys. Today, 1998, 51:26
- [3] Jayaraman A. Rev. Sci. Instrum., 1986, 57:1013
- [4] Parise J B. Rev. Mineral. Geochem., 2006, 63:205
- [5] Stoffler D. Science, 1997, 278:1576
- [6] Williams Q, Hemley R J. Annu. Rev. Earth. Pl. Sc., 2001, 29:365
- [7] Ashcroft N W. Condensed Matter at Higher Densities. In: High Pressure Phenomena. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Vol. 147, IOS Press, 2002, p151
- [8] Housley R M, Dash J G, Nussbaum R H. Phys. Rev., 1964, 136: A464
- [9] Clendenen G L, Drickamer H G. Phys. Rev., 1964, 135: A1643
- [10] Moyzis Jr J A, DePasquali G, Drickamer H G. Phys. Rev., 1968, 172:665
- [11] Debrunner P, Vaughan R W, Champion A R et al. Rev. Sci. In-



图13 (a)1_a-W1e₂的高压相图; (b)霍尔系数随压刀的变化 示意图^[4]

供了一个平台。电子—电子相互作用,电子—声 子耦合及自旋—轨道耦合在压力诱导过渡金属二 硫属化物超导电性中都发挥着一定作用。关于过 渡金属二硫属化物在高压下超导电性的机制还存 在很多值得研究的问题,希望本文的回顾、梳理 和探讨为后续的理论和实验研究提供有益的参考。

strum., 1966, 37:1310

- [12] Ruoff A L, Luo H, Vohra Y K. J. Appl. Phys., 1991, 69(9):6413
- [13] Ruoff A L, Xia H, Xia Q. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63(10):4342
- [14] Weinstein B A, Piermarini G J. Phys. Rev. B, 1975, 12:1172
- [15] Hirsch K R, Holzapfel W B. Rev. Sci. Instrum., 1981, 52:52
- [16] Sassen K, Sonnenschein R. Rev. Sci. Instrum., 1982, 53:644
- [17] Spain I L, Black D R. Rev. Sci. Instrum., 1985, 56: 1461
- [18] Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S. Science, 1993, 259 (5101):1592
- [19] Chepurov A I, Yelisseyev A P, Zhimulev E I et al. Inorg. Mater., 2008,44:377
- [20] Lv S J, Hong S M, Yuan C S et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95 (24):242105
- [21] Liu X B, Ma H A, Zhang Z F et al. Diam. Relat. Mater., 2011, 20 (4):468
- [22] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R et al. Nature, 2009, 458:182

- [23] Wigner E, Huntington H B. J. Chem. Phys., 1935, 3:764
- [24] Mao H K, Bell P M, Hemley R J. Phys. Rev. Lett., 1985, 55:99
- [25] Lorenzana H E, Silvera I F, Goettel K A. Phys. Rev. Lett., 1989, 63:2080
- [26] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A et al. Nature, 2015, 525:73
- [27] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S et al. Nature, 2019, 569: 528
- [28] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K et al. Phys. Rev. Lett., 2019,122:027001
- [29] Snider E, Dasenbrock G N, Mcbride R et al. Nature, 2020, 586 (7829):373
- [30] Fang Y et al. Adv. Mater., 2019, 31: 1901942
- [31] Chhowalla M, Shin H S, Eda G et al. Nature Chem., 2013, 5:263
- [32] Kusmartseva A F, Sipos B, Berger H et al. Phys. Rev. Lett., 2019,103:236401
- [33] Joe Y I, Chen X M, Ghaemi P et al. Nature Phys., 2014, 10:421.
- [34] Dutta U, Malavi P S, Sahoo S et al. Phys. Rev. B, 2018, 97: 060503(R)
- [35] Sipos B, Kusmartseva A F, Akrap A et al. Nature Mater., 2008,

7:960

- [36] Sahoo S, Dutta U, Harnagea L et al. Phys. Rev. B, 2020, 101: 014514
- [37] Wang B S, Liu Y, Ishigaki K et al. Phys. Rev. B, 2017, 95: 220501(R)
- [38] Chi Z H, Zhao X M, Zhang H D et al. Phys. Rev. Lett., 2014, 113:036802
- [39] Chi Z H, Chen X L, Yen F et al. Phys. Rev. Lett., 2018, 120: 037002
- [40] Zhang W T, Fang Y Q, Tian F B et al. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12:3321
- [41] Fang Y Q, Dong Q, Pan J et al. J. Mater. Chem. C, 2019, 7:8551
- [42] Pan X C, Chen X L, Liu H M et al. Nature Commun., 2015, 6:7805
- [43] Kang D F, Zhou Y Z, Yi W et al. Nature Commun., 2015, 6: 7804
- [44] Lu P C, Kim J S, Yang J et al. Phys. Rev. B, 2016, 94: 224512
- [45] Qi Y P, Naumov P G, Ali M N et al. Nature Commun., 2016, 7: 11038

