

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 74.20.Mn, 74.25.Jb, 74.70.Xa, 78.70.-g, 79.60.Bm, 82.80.Pv

Температурна залежність електронної структури FeSe

Ю. В. Пустовіт^{*,**}, В. В. Безгуба^{*}, О. А. Кордюк^{*,**}

**Київський академічний університет,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

***Інститут металлофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Характерною загальною особливістю електронної структури надпровідників на основі заліза є систематичний зсув реальних електронних зон у порівнянні з розрахованими, який, ймовірно, пов'язаний із міжелектронною взаємодією. У ряді недавніх робіт було висловлено гіпотезу, що цей зсув разом із величиною взаємодії мають зменшуватися зі збільшенням температури, а також наведено експериментальні дані на її підтримку. Ми детально дослідили еволюцію електронної структури FeSe від 20 до 250 К та прийшли до висновку, що зсув із температурою d_{xy} -зони в центрі Бріллюєнової зони приводить до протилежного ефекту — енергія зв'язку d_{xy} -електронів збільшується з ростом температури.

Ключові слова: електронна спектроскопія з кутовою роздільною здатністю, електронна структура FeSe, надпровідники на основі заліза, метода кривини.

A characteristic feature of the electronic structure of iron-based superconductors is the shift of experimental electronic bands in comparison to the results of calculations. This shift is most likely a result of electron–electron interaction. In some recent papers, a hypothesis that the shift, together with

Corresponding author: Yuriy Valeriyovych Pustovit
E-mail: jura.pustvit@gmail.com

**Kyiv Academic University, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*
***G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: Yu. V. Pustovit, V. V. Bezguba, and A. A. Kordyuk, Temperature Dependence of the Electronic Structure of FeSe, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 6: 709–718 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.06.0709.

interaction magnitude, should decrease with temperature is proposed, and some experimental evidences are presented to support it. We investigate in details the evolution of electronic band structure of FeSe in temperature range from 20 to 250 K. We conclude that the shift of d_{xy} -band in the centre of the Brillouin's zone results in the opposite effect—binding energy of d_{xy} -electrons increases with increasing of temperature.

Key words: angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES), electronic structure of FeSe, iron-based superconductors, curvature method.

Характерной особенностью электронной структуры сверхпроводников на основе железа является систематическое смещение реальных электронных зон по сравнению с рассчитанными, которое, вероятно, связано с взаимодействием между электронами. В ряде недавних работ была высказана гипотеза, что это смещение вместе с величиной взаимодействия должны уменьшаться с увеличением температуры, и даже были приведены экспериментальные данные в её поддержку. Мы детально исследовали эволюцию электронной структуры FeSe от 20 до 250 K и пришли к выводу, что смещение с температурой d_{xy} -зоны в центре зоны Бриллюэна приводит к обратному эффекту — энергия связи d_{xy} -электронов увеличивается с ростом температуры.

Ключевые слова: фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, электронная структура FeSe, сверхпроводники на основе железа, метод кривизны.

(Отримано 19 травня 2017 р.)

1. ВСТУП

На сьогоднішній день відома велика кількість сімейств надпровідників на основі заліза (Fe-НП). Їхньою характерною особливістю є наявність залізно-пніктидної або залізно-халькогенідної площини у структурі. Електронна структура має досить складну ферміологію, яка швидко змінюється з допуванням і зазвичай складається з 5 зон поблизу рівня Фермі [1–3]. Слід відзначити, що найбільші інтерес та увагу привертає електронна структура FeSe — найпростішого надпровідника на основі заліза, що приховує потенціал різкого збільшення температури надпровідного переходу, який реалізується під тиском або в моношаровій плівці. Кристалічна структура FeSe є досить простою та складається лише з шарів FeSe, який є одним з елементарних будівельних блоків для залізовмісних надпровідників, тому така структура є особливо зручною для теоретичних та експериментальних досліджень механізмів надпровідності у Fe-НП [4–7].

Характерними особливостями експериментально одержаної електронної структури залізовмісних надпровідників є ренормування зон (з різним фактором від 2 до 9) [8–10] та зменшення площі елек-

тронної та діркової поверхні Фермі порівняно з DFT-розрахунками у LDA-наближенні [8, 9, 11]. Ренормування можна пояснити в межах DMFT-розрахунків, змінюючи сталу обмінної взаємодії [11]; але ці розрахунки не пояснюють зменшення площі, що спостерігається навіть для найпростішого залізвмісного надпровідника FeSe.

Зменшення площі електронних та діркових кишень еквівалентне руху діркової зони у точці Γ вгору, а електронної — у точці M вниз («червоно-синій зсув») [9, 12, 13]. Порівняння розрахованої та експериментально визначеної електронних зонних структур FeSe уможливило зробити висновок, що електрон-електронна взаємодія в цих матеріалах приводить до систематичного зсуву всіх енергетичних зон, для яких енергія d -електронів у центрі Бріллюєнової зони зменшується (а енергія зв'язку цих електронів, відповідно, збільшується), а у кутах Бріллюєнової зони енергія d -електронів, навпаки, збільшується (рис. 1).

Для пояснення такого зсуву було запропоновано декілька теорій. Перш за все це може бути наслідком ренормалізації зон за рахунок ефектів власної енергії, пов'язаних зі спіновими флуктуаціями [14]. Інша теорія пов'язана з $s\pm$ -нестабільністю за Померанчуком, при якій розсіяння вперед приводить до деформації поверхні Фермі, яка зберігає симетрію кристалу. Площа електронних та діркових кишень зменшується або збільшується таким чином, що повний заряд залишається постійним. При підвищенні температури в межах моделей, що пояснюють такий зсув як результат взаємодії з бозонною модою, поверхня Фермі мала б наблизитися до розрахованої [15, 16].

Для визначення зонної структури, як правило, використовується метода покрокового фітування ARPES-спектрів: спектр розбивається на сукупність спектральних кривих, що апроксимуються певним наближенням спектральної функції з низкою параметрів, од-

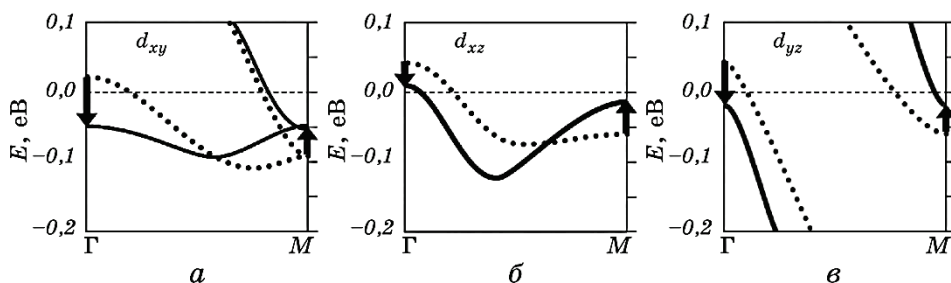


Рис. 1. Порівняння розрахованої електронної структури (пунктирні криві) та експериментально одержаної (суцільні криві) FeSe.

Fig. 1. Comparison of calculated (dotted lines) and experimental (solid lines) electronic structure of FeSe.

ним з яких є «експериментальна дисперсія». При цьому розрізняють аналізу кривих розподілу за імпульсом (MDC) [17] і за енергією (EDC) та одержують, відповідно, MDC- й EDC-дисперсії, які загалом не збігаються [18, 19]. Перша так звана метода MDC потребує моделю (функції), за допомогою якого апроксимується набір MDC, а з коефіцієнтів апроксимації одержується положення зони та залежність уявної частини власної енергії квазічастинки від енергії. Але для використання такої методи необхідним є виконання певних умов, таких як слабка залежність власної енергії квазічастинки від імпульсу, великі значення Фермі-швидкості. Також виникають проблеми для вершини (у випадку діркових зон) або дна зони (у випадку електронних зон).

Інший підхід, що уможливорює одержати зонну структуру, базується на використанні метод цифрового оброблення зображень. Спершу для візуалізації дисперсії зон широко використовувалася метода другої похідної [20], яку було вдосконалено у методі кривини [21].

2. МЕТОДА КРИВИНИ

Застосування методи кривини для аналізу ARPES-спектрів краще пояснити на одновимірних спектрах, тобто для знаходження максимумів MDC (функція інтенсивності в залежності від імпульсу при фіксованій енергії) чи EDC (функція інтенсивності в залежності від енергії при фіксованому імпульсі).

Математичне визначення кривини для кривої, що задається функцією $f(x)$:

$$C(x) = \frac{f''(x)}{(C_0 + f'(x)^2)^{3/2}},$$

де C_0 — певний параметр. Для цієї формули є наступні граничні випадки:

- 1) $C_0 \gg (f'(x))^2$; тоді можна знехтувати похідною у знаменнику, і у такому випадку формула переходить у формулу методи другої похідної — $C(x) \sim f''(x)$;
- 2) $C_0 \ll (f'(x))^2$; тоді можна знехтувати параметром порівняно з похідною, і формула набуде вигляду $C(x) = f''(x) / (f'(x))^3$; у такому випадку маємо сингулярність при $f'(x) = 0$.

При наближенні C_0 до 0 позиція максимуму у $C(x)$ наближається до реального максимуму. Отже, метода кривини у найгіршому випадку уможливорює одержувати результати, аналогічні до методи другої похідної. На практиці для уникнення сингулярностей без втрати вірогідності $C(x)$ слід обирати проміжні значення C_0 . Емпірично було встановлено, що найліпші результати можна одержати,

коли C_0 порядку середнього або максимального значення $|f'(x)|^2$. Оскільки потрібно шукати позицію піку (максимуму), то необхідно враховувати від'ємну частину знакозмінних других похідних [21].

Незважаючи на можливість відстежити дисперсію зон, при застосуванні одновимірної методи кривини для аналізу зображень виникає ряд проблем. Основна проблема пов'язана з тим, що зображення самі по собі є двовимірними об'єктами.

У випадку двовимірного простору формула для кривини ускладнюється. Коли одиниці мірювання неоднакові (у випадку ARPES-спектру енергія–імпульс), формула перетворюється на [21]:

$$C(x, y) \sim \left[1 + C_x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \right] C_y \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - 2C_x C_y \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \left[1 + C_y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \right] C_x \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \left[1 + C_x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + C_y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \right]^{-3/2}.$$

3. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

ARPES-спектри були одержані на фотонній лінії CASSIOPEE синхротрону Soleil. Монокристали FeSe було вирощено Д. А. Чареєвим (Інститут експериментальної мінералогії РАН) в вакуумованих кварцових ампулах з використанням потоку KCl/AlCl₃. Температура синтезу і фазового складу були обрані відповідно до фазової діаграми FeSe. Тетрагональна FeSe_{1-x} фаза співіснує з гексагональною фазою Fe₇Se₈ і чистим залізом [22].

4. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДИ КРИВИНИ ДО ARPES-СПЕКТРІВ FeSe

Експериментальне дослідження змін зонної структури при підвищенні температури має надати додаткову інформацію для прояснення механізмів, які впливають на звуження поверхні Фермі у залізовмісних надпровідниках. Покажемо як електронна зонна структура залежить від температури.

На рисунку 2 наведено порівняння одержаних результатів обробки ARPES-спектрів для метод кривини та другої похідної за температури 20 К. З рисунку видно, що метода кривини уможливорює при тих самих параметрах згладжування одержати набагато ліпші результати та точно відстежувати положення d_{xy} -зони.

На рисунку 3 наведено ARPES-спектри FeSe (Z-точка), одержані для температур 20, 100, 160, 190, 220 та 250 К з використанням випромінювання з лінійною вертикальною поляризацією (верхній ряд),

та результати оброблення їх методом кривини (нижній ряд). Через матричні елементи для такої поляризації видно лише одну з двох діркових зон. Можна бачити, що зона рухається вниз (рис. 4) з підвищенням температури. Цікаво, що нематичний перехід при 90 К не впливає ні на напрямок, ані на швидкість руху зони. На рисунку 5 наведено залежності положення максимуму зони від температури, одержані методами кривини та прямого фітування.

5. ОБГОВОРЕННЯ

Одержана залежність зонної структури від температури узгоджується з залежностями, одержаними в роботі [23], але суперечать висновкам стосовно еволюції зонної структури [24]. Одержані нами кількісні характеристики зсуву є близькими до результатів [23]. Зокрема, зміна положення вершини зони у [23] при зміні температури від 100 до 300 К склала 25 меВ; у нашому випадку зміна положення d_{xy} -зони при підвищенні температури від 100 до 250 К склала 20 меВ.

Експериментально одержані дані суперечать теоріям, що розглядають звуження поверхні Фермі як наслідок ефектів, пов'язаних з електронними кореляціями [14, 15]. Якісно зміну електронної структури при підвищенні температури можна було б пояснити зміною хімічного потенціалу. Якщо використовувати у моделі па-

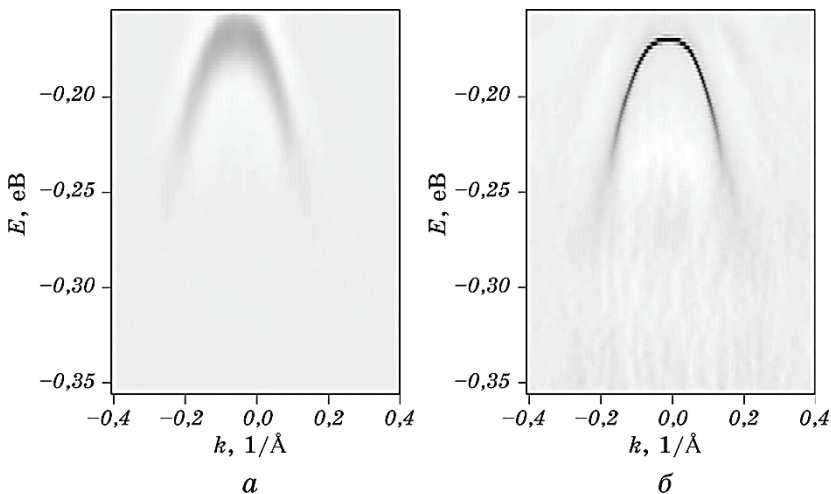


Рис. 2. Порівняння результатів, одержаних методом другої похідної (ліворуч) та методом кривини (праворуч) для 20 К.

Fig. 2. Comparison of results obtained by curvature method (right) and second derivative method (left) for 20 K.

раметри, одержані з DFT-розрахунків, зміни хімічного потенціалу є дуже малими і не можуть істотно вплинути на поверхню Фермі. Однак при врахуванні експериментально одержаних даних (ренормованих дисперсій поблизу хімічного потенціалу, зменшення площі поверхонь Фермі) зміни хімічного потенціалу стають істотнішими та їх слід враховувати. При цьому теоретичні розрахунки зсуву зони для такого моделю відрізняються більше ніж у 2 рази від експериментально одержаних даних.

Слід також зазначити, що для обраної поляризації випромінювання в ARPES-дослідженні можна відстежити лише одну з двох діркових

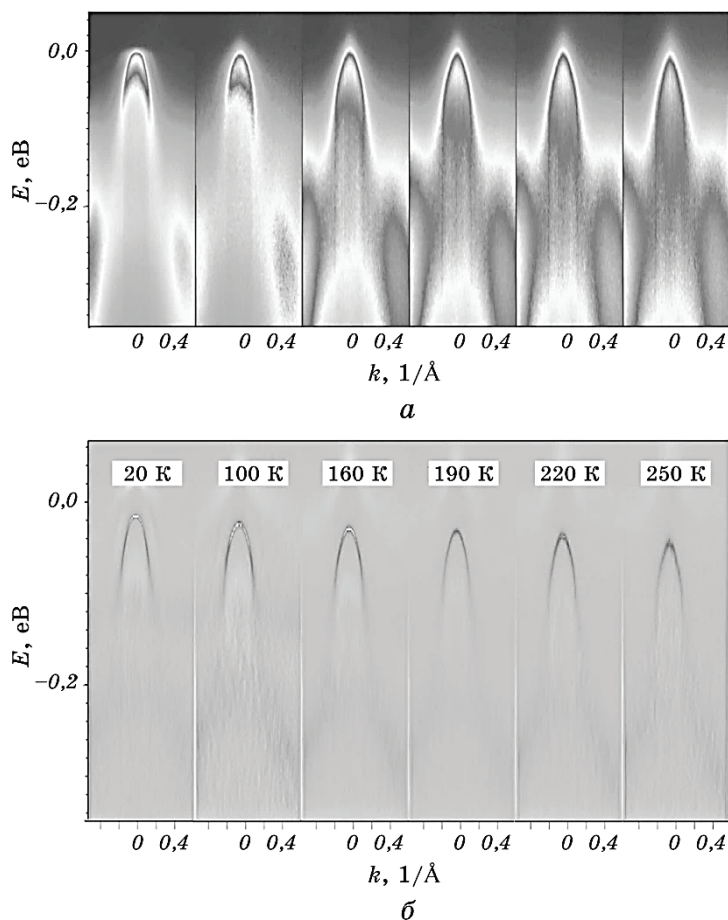


Рис. 3. ARPES-спектри та результати оброблення ARPES-спектрів методом кривини.

Fig. 3. ARPES spectra and results of ARPES spectra processing with curvature method.

зон. Тому не можна відкидати випадок, коли зона, яку видно, рухається в одному напрямку, а інша зона — в протилежному. Така ситуація могла б пояснити розбіжності у результатах експериментальних даних для різних досліджень [23, 24].

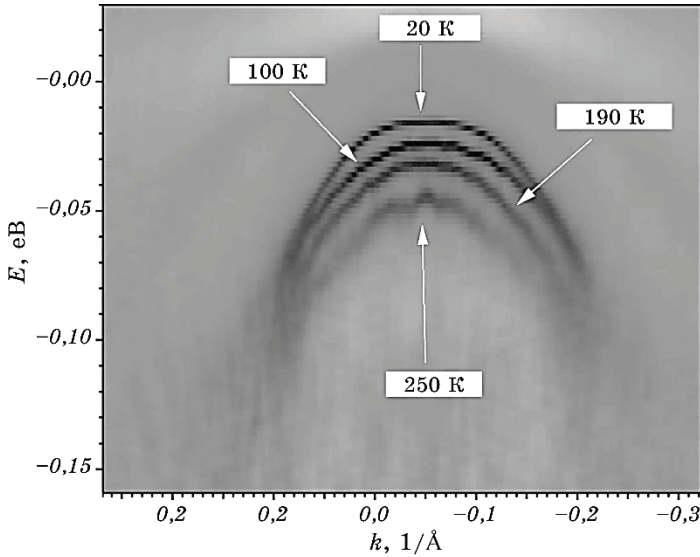


Рис. 4. Положення діркової зони у Z точці FeSe для різних температур, одержане методом другої похідної.

Fig. 4. Hole-band position at the Z point for FeSe at different temperatures obtained by curvature method.

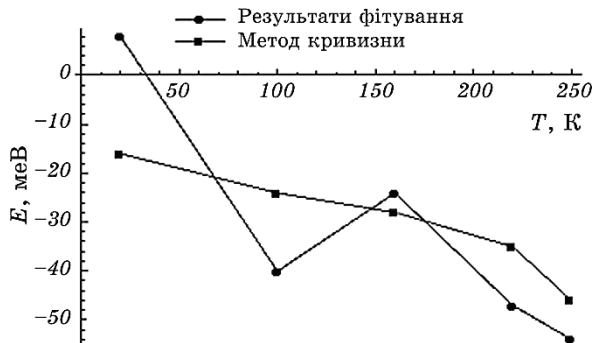


Рис. 5. Залежності положення вершини діркової зони від температури для FeSe, одержані методом фітування та методом кривини.

Fig. 5. Hole-band peak position dependences on the temperature for FeSe obtained by fitting method and by curvature method.

6. ВИСНОВКИ

Продемонстровано ефективність методи кривини для оброблення ARPES-зображень для виявлення температурних залежностей електронної структури FeSe та виявлено монотонну залежність положення центральної «діркової» зони від температури. Одержана залежність суперечить передбаченням моделей, що пояснюють звуження експериментальних поверхонь Фермі як результат Померанчукової нестабільності внаслідок електронних кореляцій. Очікуваний зсув хімічного потенціалу з температурою внаслідок близькості до краю зони збігається за напрямком зі зсувом d_{xy} -зони, що спостерігається в експерименті, але значення, одержані експериментально, відрізняються від теоретично розрахованих більше ніж у 2 рази. Пояснення одержаних залежностей потребує інших моделей, які уможливають описати як кількісні, так і якісні зміни електронної структури.

Автори вдячні Д. А. Чарєву за надання високоякісних монокристалів та Veronique Brouet за допомогу з ARPES-експериментом.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. A. Kordyuk, *Low Temperature Physics*, **40**, Iss. 4: 286 (2014).
2. M. V. Sadovskii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **51**: 1201 (2008).
3. A. L. Ivanovskii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **51**: 1229 (2008).
4. Yu. V. Pustovit and O. A. Kordyuk, *Usp. Fiz. Met.*, **18**, No. 1: 1 (2017) (in Ukrainian).
5. X. Liu, L. Zhao, S. He, J. He, D. Liu, D. Mou, B. Shen, Y. Hu, J. Huang, and X. J. Zhou, *J. Physics: Condens. Matter*, **27**, No. 18: 183201 (2015).
6. M. V. Sadovskii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **59**: 947 (2016).
7. Y. V. Pustovit and A. A. Kordyuk, *Low Temperature Physics*, **42**: 995 (2016).
8. J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, and S. V. Borisenko, *Phys. Rev. B*, **89**: 220506(R) (2014).
9. A. Fedorov, A. Yaresko, T. K. Kim, Y. Kushnirenko, E. Haubold, T. Wolf, and M. Hoesch, *Scientific Reports*, **6**, Article Number 36834 (2016).
10. A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, A. N. Yaresko, B. Buechner, and S. V. Borisenko, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **26**: 2837 (2013).
11. M. Aichhorn, S. Biermann, T. Miyake, A. Georges, and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **82**: 064504 (2010).
12. V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, A. A. Kordyuk, G. L. Sun, J. T. Park, D. Haug, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, M. Knupfer, A. N. Yaresko, B. Büchner, A. Varykhalov, R. Follath, and S. V. Borisenko, *Nature*, **457**: 569 (2009).
13. V. Brouet, Ping-Hui Lin, Y. Texier, J. Bobroff, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Casula, P. Werner, S. Biermann, F. Rullier-Albenque, A. Forget, and D. Colson, *Phys. Rev. Lett.*, **110**: 167002 (2013).

14. L. Fanfarillo, J. Mansart, P. Toulmonde, H. Cercellier, P. Le Fevre, F. Bertran, B. Valenzuela, L. Benfatto, and V. Brouet, *Phys. Rev. B*, **94**: 155138 (2016).
15. J. C. Davis and D.-H. Lee, *PNAS*, **110**, No. 44: 17623 (2013).
16. H. Zhai, F. Wang, and D.-H. Lee, *Phys. Rev. B*, **80**: 064517 (2009).
17. T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, *Science*, **285**, Iss. 5436: 2110 (1999).
18. A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, M. S. Golden, S. Legner, K. A. Nenkov, M. Knupfer, J. Fink, H. Berger, L. Forro, and R. Follath, *Phys. Rev. B*, **66**: 014502 (2002).
19. A. A. Kordyuk, *Low Temperature Physics*, **40**: 286 (2014).
20. R. C. Gonzalez and R. E. Woods, *Digital Image Processing* (Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall: 2008).
21. P. Zhang, P. Richard, T. Qian, Y.-M. Xu, X. Dai, and H. Ding, *Review of Scientific Instruments*, **82**: 043712 (2011).
22. D. A. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, Y. Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 1989 (2013).
23. L. C. Rhodes, M. D. Watson, A. A. Haghighirad, M. Eschrig, and T. K. Kim, *Phys. Rev. B*, **95**: 195111 (2017).
24. Y. S. Kushnirenko, A. A. Kordyuk, A. V. Fedorov, E. Haubold, T. Wolf, B. Büchner, and S. V. Borisenko, *Phys. Rev. B*, **96**: 100504 (2017).