

PACS numbers: 74.20.-z, 74.25.Jb, 74.62.-c, 74.70.Xa, 74.78.-w, 79.60.Jv

## **FeSe: високотемпературна надпровідність, нематичність та електронна структура**

Ю. В. Пустовіт, О. А. Кордюк

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

Електронна структура FeSe, — найпростішого надпровідника на основі заліза (Fe-SC), — має потенціал різкого збільшення температури надпровідного переходу, який реалізується під тиском або в моношаровій плівці. Це також система, в якій спонтанна поява електронної анізотропії, відома як «нематичність», формується набагато вище надпровідного переходу та не супроводжується магнетним упорядкуванням. Даний огляд присвячено визначенню електронної структури цих сполук, її еволюції з температурою, тиском, допуванням та іншими чинниками, що спричиняють такі ключові феномени Fe-SC як нематичність та високотемпературна надпровідність.

The electronic structure of FeSe—the simplest iron-based superconductor (Fe-SC)—conceals a potential of abrupt increase of superconducting transition temperature realized under the pressure or in a single-layer film. This is also a system where the appearing of a spontaneous electronic anisotropy known as the nematicity is formed far above the superconducting transition and is not accompanied with a magnetic ordering. The given review deals with the determining electronic structure of these compounds, its evolution with temperature, pressure, doping, and other impacts, which cause such key phenomena in Fe-SC as nematicity and high-temperature superconductivity.

Электронная структура FeSe, — самого простого сверхпроводника на основе железа (Fe-SC), — скрывает потенциал существенного увеличения температуры сверхпроводящего перехода, который реализуется под давлением или в монослойной плёнке. Также эта система, в которой спонтанное возникновение электронной анизотропии, известной как «нематичность», происходит при температурах намного выше сверхпроводящего перехода и не сопровождается магнитным упорядочением. Данный обзор посвящён электронной структуре этих соединений, её эволюции с температурой, давлением, допированием и другими факто-

рами, которые обуславливают такие ключевые феномены Fe-SC как нематичность и высокотемпературная сверхпроводимость.

**Ключові слова:** залізни надпровідники, нематичність, ARPES, інтеркальовані системи, плівки FeSe/SrTiO<sub>3</sub>.

**Key words:** iron-based superconductors, nematicity, ARPES, intercalated system, FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films.

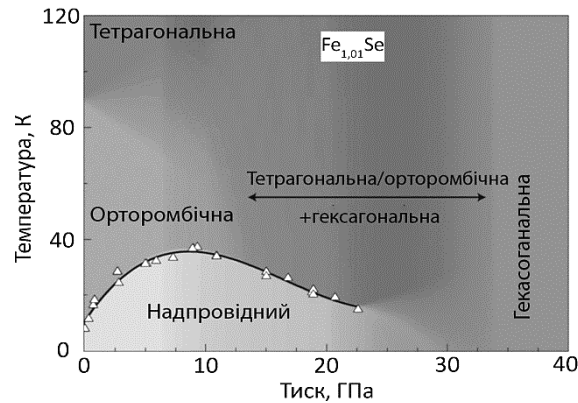
**Ключевые слова:** железные сверхпроводники, нематичность, ARPES, интеркалированные системы, плёнки FeSe/SrTiO<sub>3</sub>.

(Отримано 11 листопада 2016 р., остаточний варіант — 30 січня 2017 р.)

## 1. ВСТУП

Серед усіх надпровідників на основі заліза [1, 2] найбільшу увагу привертає FeSe через просту кристалічну структуру і цікаві електронні та фізичні властивості. Надпровідність у FeSe з критичною температурою 8 К було відкрито у 2008 році у тетрагональній  $\beta$ -FeSe фазі з PbO структурою за атмосферного тиску [3]. Кристалічна структура FeSe є гранично простою — складається лише з шарів FeSe, що є ключовим будівельним блоком всіх надпровідних фероселенідів. Така структура, завдяки своїй простоті, є ідеальною для теоретичних та експериментальних досліджень механізмів надпровідності у залізних надпровідниках.

Вражаюча залежність від тиску (рис. 1) є однією з особливос-



**Рис. 1.** Електронна фазова діаграма Fe<sub>1,01</sub>Se як функція тиску. За відсутності зовнішнього тиску відбувається структурне перетворення від тетрагональної до орторомбічної фази при температурі 90 К. Максимальна критична температура  $T_c \approx 36,7$  К спостерігається при 8,9 ГПа. За високих тисків зразок знаходиться виключно у гексагональній фазі [4].<sup>1</sup>

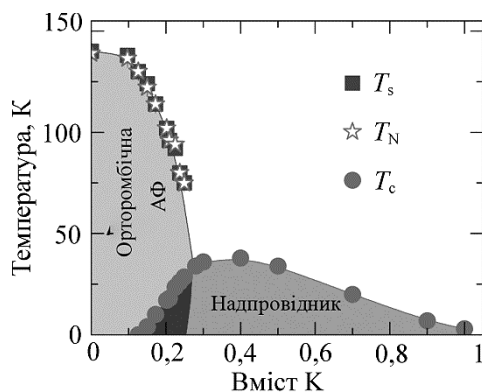


Рис. 2. Фазова діаграма  $Ba_{(1-x)}K_xFe_2As_2$  з критичними температурами  $T_c$  (кола), температурами Нееля  $T_N$  (зірочки) та температурами структурного переходу  $T_s$  (квадрати) [49].<sup>2</sup>

тей, що привертають увагу до цієї сполуки [4]. Критична температура може бути збільшена прикладанням зовнішнього тиску з 8 К до 36,7 К при прикладанні зовнішнього тиску у 8,9 ГПа. При подальшому збільшенні тиску критична температура починає зменшуватися та потім відбувається зникнення надпровідного стану, що пояснюється переходом у гексагональну структуру типу NiAs.

Крім цього, слід відзначити ще одну особливість FeSe: на відміну від інших залізних надпровідників (рис. 2) він не зазнає антиферромагнетного впорядкування, хоча структурний перехід відбувається за температури 90 К (рис. 3) [5].

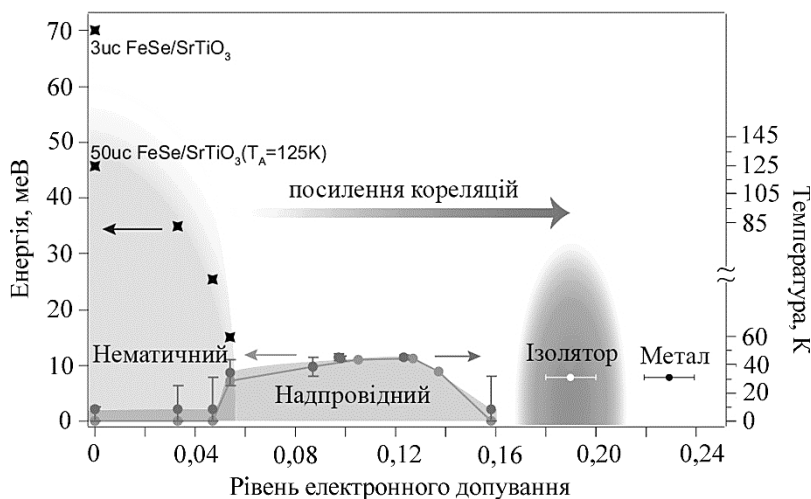


Рис. 3. Фазова діаграма допованого електронами FeSe [50].<sup>3</sup>

## 2. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА FeSe

Зонна структура та поверхня Фермі надпровідного FeSe, одержана за допомогою розрахунків, має ті ж особливості, що притаманні й іншим надпровідникам на основі заліза. Низькоенергетичні електронні стани походять в основному від  $3d$ -орбіталей заліза. Існує дві діркові поверхні Фермі у центрі Бріллюєнової зони і дві електронні поверхні Фермі, що перетинаються, навколо кута зони [6]. Експериментальне визначення електронної структури FeSe методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням (ARPES) було значно ускладнено через труднощі в одержанні кристалів FeSe належної якості. Однак останнім часом, завдяки прогресу в одержанні високоякісних монокристалів FeSe, було одержано багато якісних ARPES-спектрів [7–10].

Результати ARPES досліджень загалом співпадають з теоретичними розрахунками: дві діркові поверхні Фермі ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) — у центрі Бріллюєнової зони та дві електронні — в кутах зони. Але, як і в інших надпровідників на основі заліза [1], зони ренормуються та зсуваються. Наприклад у центрі Бріллюєнової зони,  $\alpha$  та  $\beta$  зони, що перетинають рівень Фермі, ренормуються з фактором  $\approx 3$  та  $\approx 3,7$  відповідно, а  $\gamma$ -зона, що лежить нижче енергії Фермі  $E_F$ , ренормується з фактором  $\approx 9$  (рис. 4, а). При цьому зони  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  є зсунутими у порівнянні з розрахунком на 0,09 еВ, 0,065 еВ, та 0,045 еВ відповідно (рис. 4, б) [8].

Експериментальну поверхню Фермі наведено на рис. 5, а [11]. Зонна структура навколо  $M$ -точки складається з невеликих електронних кишень та супроводжуваних зон з дірковою дисперсією (рис. 5). Додаткових зон або незвичайних розщеплень зафіксовано не було [11].

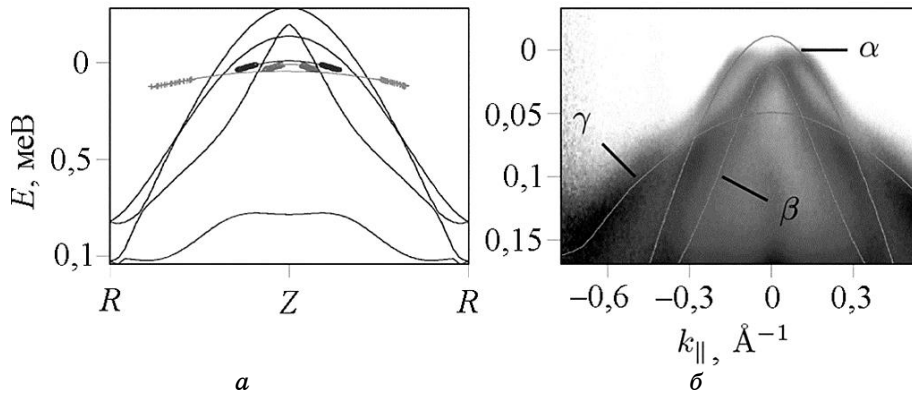
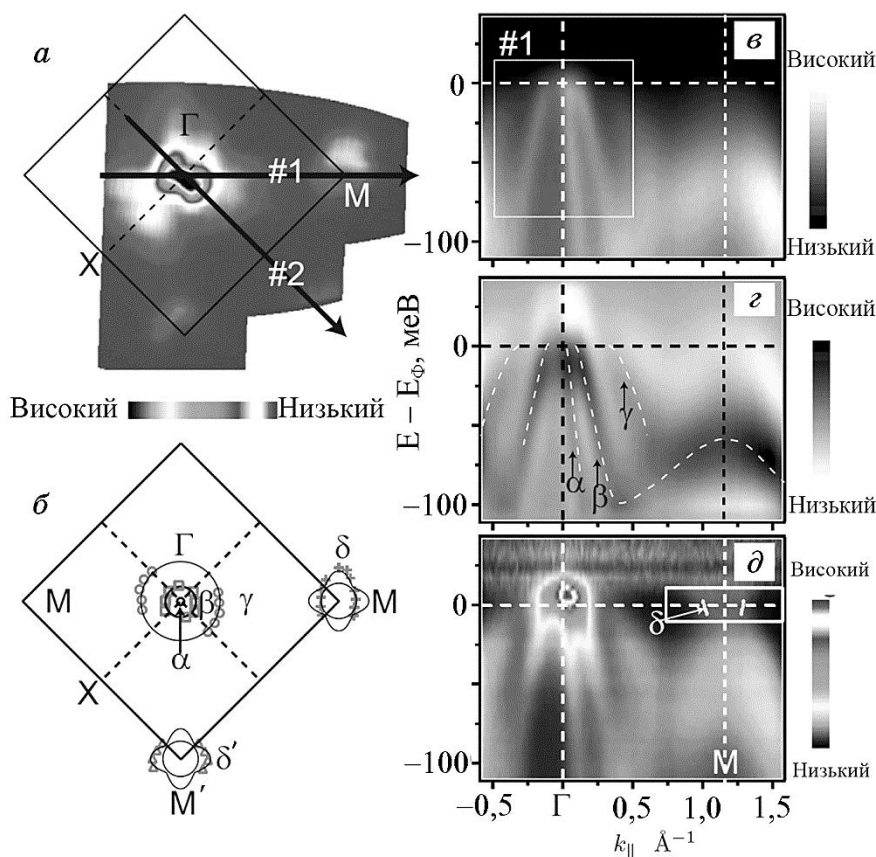


Рис. 4. Порівняння розрахованих (темні суцільні криві) та експериментальних (криві з маркерами) дисперсій [8].<sup>4</sup>



**Рис. 5.** (а) Розподіл фотоемісійної інтенсивності, проінтегрованої в інтервалі ( $E_F - 5$  меВ,  $E_F + 5$  меВ) для  $\text{Fe}_{1,04}\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,34}$ . (б) Фермі поверхня побудована на базі вимірюваних перетинів поверхні Фермі, які позначені квадратами, колами, хрестиками та трикутниками для  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  та  $\delta'$  зони відповідно. (в) Фотоемісійна інтенсивність вздовж перерізу #1 у напрямку  $\Gamma$ - $M$  та (г) друга похідна по енергії наведеної на (в) [11].<sup>5</sup>

При заміні Se на Te, тобто в системі  $\text{Fe}_{(1+\delta)}\text{Se}_{(1-x)}\text{Te}_x$ , спостерігається надпровідність з максимальною критичною температурою 14,5 К у широкому діапазоні допувань  $x$ . Надлишок вмісту Fe( $\delta$ ) має значний вплив на фізичні властивості та надпровідність у цьому випадку.  $\text{Fe}_{(1+\delta)}\text{Te}_x$  зазнає антиферромагнетного впорядкування за температур 60–75 К та надпровідний стан не спостерігається [12, 13]. Натяк на надпровідність спостерігається у плівках FeTe, втім, скоріше за все, це спричинено наявністю Оксигенових вакансій [12].

Спершу багато ARPES-експериментів проводились на системах Fe(Se,Te) [11] з метою дослідження їхньої електронної структури

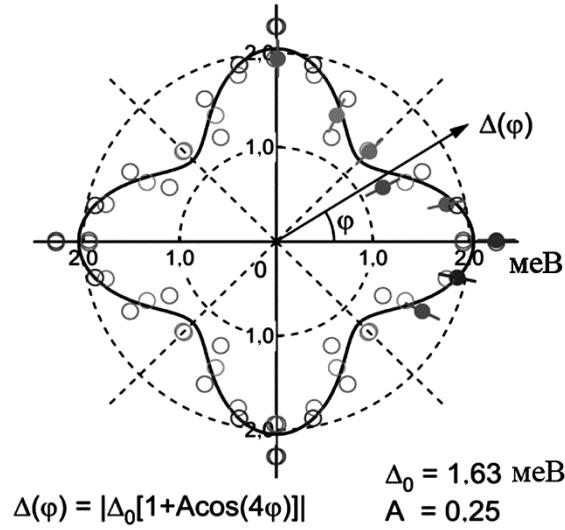


Рис. 6. Надпровідна щілина навколо  $\Gamma$ -точки для  $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  [17].<sup>6</sup>

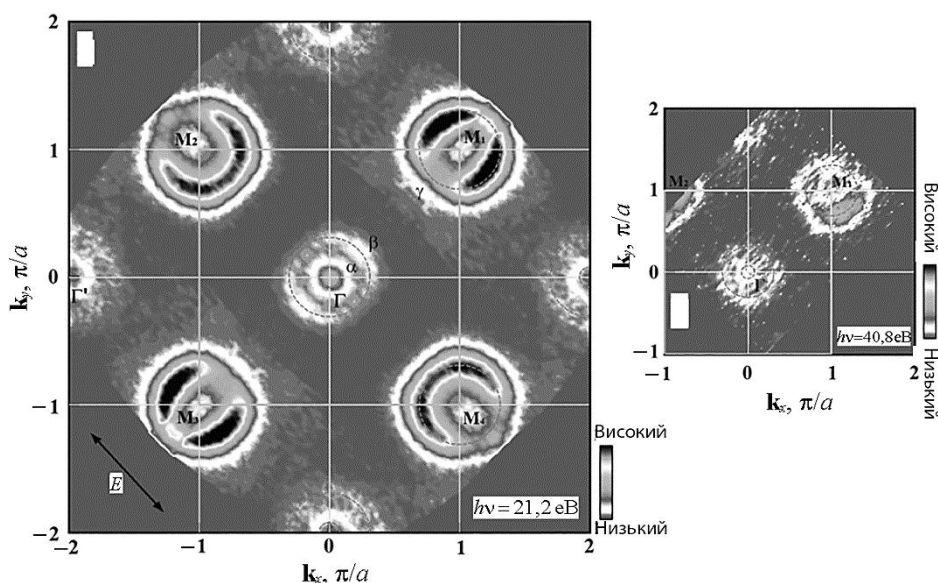
та надпровідної щілини. Типові результати наведені на рис. 5: існує три діркові зони навколо  $\Gamma$  точки з двома зонами, що перетинають рівень Фермі ( $\beta$  та  $\gamma$ ) та  $\alpha$ , що майже дотикається до рівня Фермі, та дві електронні зони навколо  $M$ -точки (рис. 5, *а-г*).

Враховуючи залежність матричних елементів від поляризації випромінювання, можна встановити, з яких орбіталей походять зони  $\alpha$  з  $d_{xz}/d_{yz}$ ,  $\beta$  з  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  + деякі  $d_{xy}$ , походження  $\gamma$  з  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі [11]. Порівняння виміряної та розрахованої зонної структури показує сильне ренормування, що залежить від орбіталі [13]. Такі результати узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків, які демонструють, що системи  $\text{Fe}_{(1+\delta)}\text{Se}_{(1-x)}\text{Te}_x$  і  $\text{FeSe}$  мають сильніші кореляційні ефекти, ніж інші залізни надпровідники [15].

У оптимально допованому  $\text{FeSeTe}$  виміряна надпровідна щілина майже ізотропна біля центру та біля кута зони [16]. Подальші вимірювання з високою роздільною здатністю показали, що надпровідна щілина навколо  $\Gamma$ -точки анізотропна та може бути наближено описана модуляцією  $\cos(4\varphi)$  (рис. 6) [17]. Такі результати узгоджуються з  $\text{STM}$ -вимірюваннями, що вказують на  $s\pm$ -симетрію надпровідної щілини [18].

### 3. ІНТЕРКАЛЬОВАНІ СИСТЕМИ

При спробі інтеркалювання  $\text{FeSe}$  з  $\text{K}$  було одержано  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , що є надпровідником з критичною температурою 30 К. Пізніше

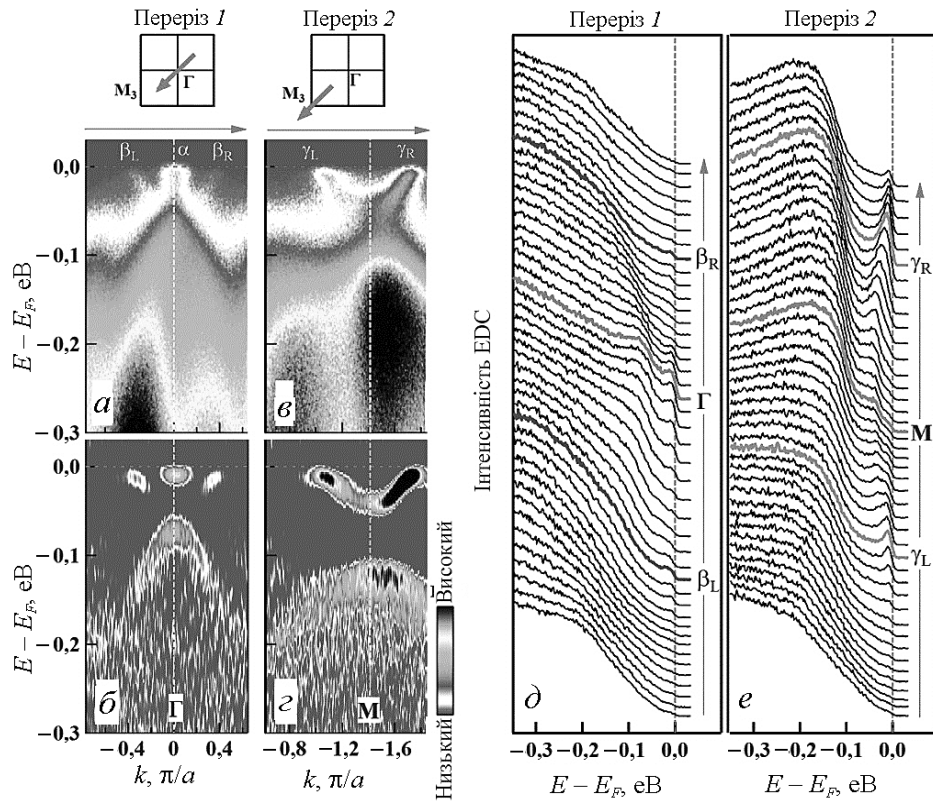


**Рис. 7.** Фермі-поверхня надпровідного  $(\text{Tl}_{0,58}\text{Rb}_{0,42})\text{Fe}_{1,72}\text{Se}_2$  ( $T_c = 32$  K). (а) Розподіл спектральної ваги, інтегрований на інтервалі енергій  $[-20$  меВ,  $10$  меВ] навколо рівня Фермі, як функція  $k_x$  та  $k_y$ , що виміряна використовуючи джерело випромінювання з енергією фотона  $21,2$  еВ. Можна побачити дві Фермі-поверхні навколо  $\Gamma$ -точки, що позначені  $\alpha$  та  $\beta$  для меншої та більшої внутрішньої поверхні відповідно. Біля  $M(\pi,\pi)$ -точки чітко спостерігається одна поверхня, що позначена  $\gamma$ . (б) Поверхня Фермі, виміряна використовуючи випромінювання з енергією  $40,8$  еВ. Незважаючи на слабкість сигналу, можна побачити дві Фермі-поверхні навколо  $\Gamma$ -точки та одну навколо  $M$ -точки [19].<sup>7</sup>

було встановлено [19, 20] можливість інтеркаляції різними елементами (Cs, Rb, Tl, Li, Na, Sr, Yb) та навіть молекулами. Такі системи є набагато складнішими порівняно з FeSe та Fe(Se,Te), за рахунок співіснування декількох фаз [8].

Основні ARPES результати для систем типу  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Cs}$  (Tl, K), (Tl, Rb)), незважаючи на те, що інтеркалянти можуть змінюватися, є дуже схожими та електронна структура відрізняється несуттєво (рис. 7). У випадку таких систем Фермі-поверхня біля  $\Gamma$ -точки складається з двох електронних поверхонь. Маленька внутрішня кишеня позначена як  $\alpha$ , зона, яка її утворює, майже дотикається до рівня Фермі своїм дном (рис. 8, а, б). Зовнішня кишеня більшого розміру є також електронною. Біля точки  $M$  чітко проглядається електронна поверхня, що характерно для залізних надпровідників (рис. 8, в, г) [21].

Припускалося, що за спарювання електронів та надпровідність у залізних надпровідниках відповідає міжзонне розсіяння між



**Рис. 8.** Зонна структура та фотоемісійний спектр  $(\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42})\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ , виміряна вздовж двох симетричних перерізів. (а) Зонна структура вздовж перерізу 1, що перетинає  $\Gamma$ -точку; положення перетину показано над (а). Позначені  $\alpha$ -зона та два перетини  $\beta$ -зони ( $\beta_L$  і  $\beta_R$ ). (б) Друга похідна фотоемісійного спектру (EDC) на рисунку (а). (в) Зонна структура вздовж перерізу 2, що перетинає  $M$ -точку; положення перерізу показано над (в). Позначені два Фермі-перетини  $\gamma$ -зони ( $\gamma_L$  і  $\gamma_R$ ). (г) Друга похідна EDC на рисунку (в). (д) EDC, що відповідають рисунку (а) для перерізу 1. (е) EDC, що відповідають (в) для перерізу 2 [19].<sup>8</sup>

дірковими поверхнями біля  $\Gamma$ -точки та електронними поверхнями біля  $M$ -точки [21–24].

Відмінності топології поверхні Фермі для інтеркальованих систем від топології поверхні Фермі інших надпровідників на основі заліза ставлять під сумнів можливість такого механізму спарювання через відсутність діркової поверхні біля  $\Gamma$ -точки. Запропонований альтернативний механізм спарювання завдяки розсіянню між електронними кишнями [24–26], має у результаті утворювати щілину з  $d_{x^2-y^2}$ -симетрією. На практиці, електронні кишні навколо центру зони забезпечують гарну можливість для роз-

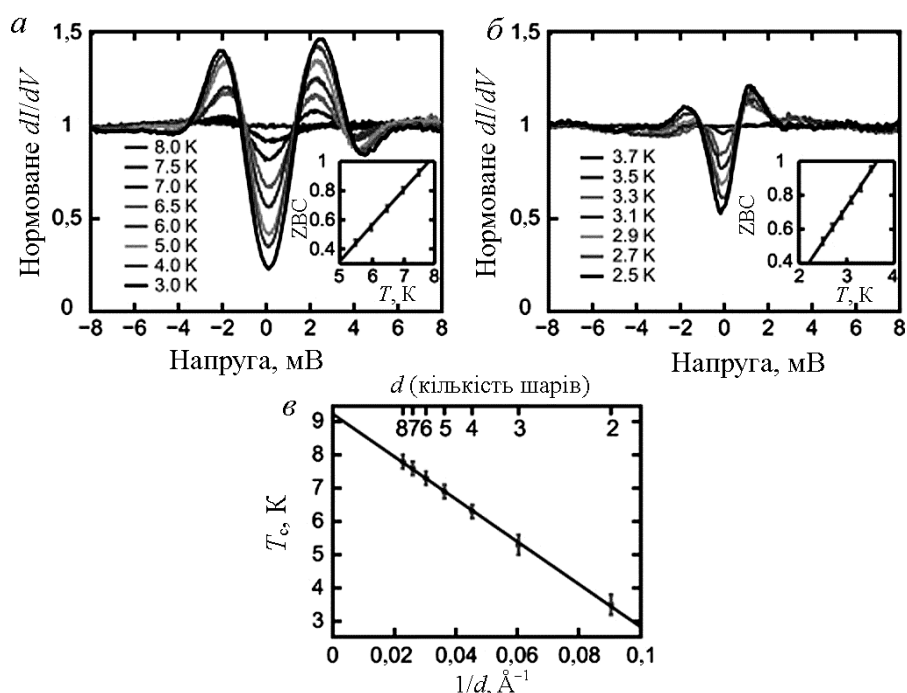


різнення різних типів симетрії щілини. Майже ізотропна надпровідна щілина спостерігається на малій  $\alpha$ -кишені [27, 28] та на більшій  $\beta$ -кишені навколо  $\Gamma$ -точки [21]. Ці результати не підтверджують можливість  $d$ -симетрії щілини у таких системах.

#### 4. ПЛІВКИ FeSe

Плівки FeSe варті окремої уваги. Мали місце спроби вирощування надпровідних плівок на графеновому підложжі методом молекулярно-променевої епітаксії. Взаємодія між плівкою та підложжям є дуже слабкою, оскільки стала ґратниці FeSe у плівці така сама, як і для FeSe (3,76 Å). Через таку слабку взаємодію, плівка формується у вигляді багатьох доменів з різними орієнтаціями. Тому ARPES вимірювання не проводились. При зменшенні товщини плівки температура надпровідного перетворення знижується (рис. 9) [29].

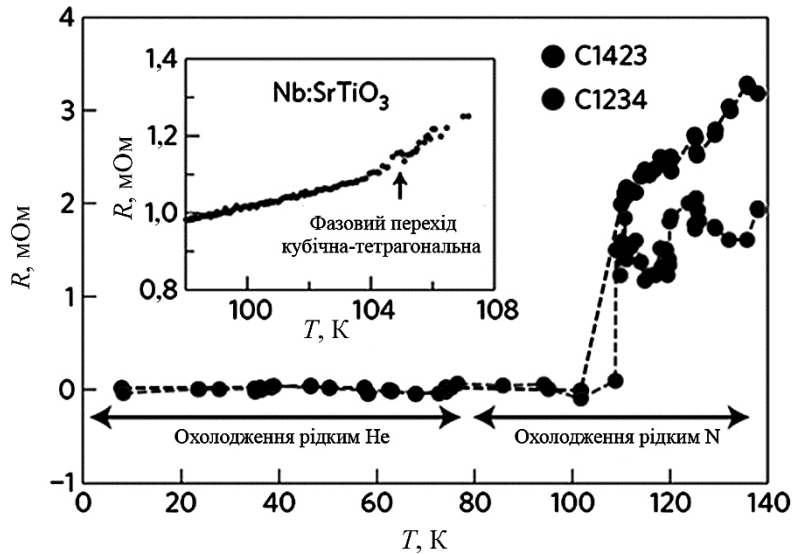
Плівки FeSe, вирощені на підложжі SrTiO<sub>3</sub> (STO), демонструють неочікувану й відмінну від плівок на графені поведінку. STM-



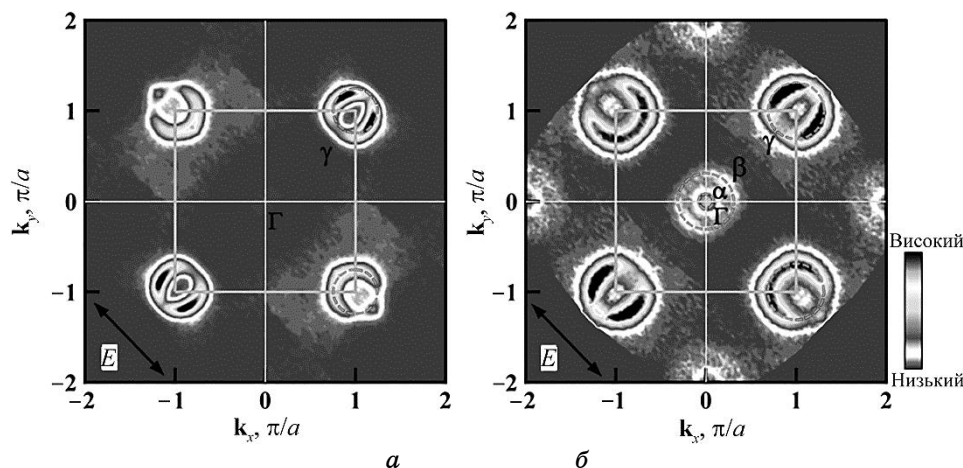
**Рис. 9.** (а, б) Серія нормалізованих тунельних спектрів провідності для (а) восьмишарової та (б) двошарової плівки FeSe на графеновому підложжі. На вставках — залежна від температури провідність нульового зміщення (ZBC). Напряга зміщення — 0,1 мВ. (в) Температура надпровідного перетворення  $T_c$  як функція оберненої товщини плівки  $d$  [29].<sup>9</sup>

дослідження моношару  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  (за допомогою скандувально-го тунельного мікроскопу) зафіксували надпровідну щілину, що відповідала б надпровідному переходу при 80 К [30], якщо застосувати співвідношення між критичною температурою й щілиною, одержане для плівок  $\text{FeSe}/\text{графен}$ . Подальші ARPES-мірвання зафіксували відкриття надпровідної щілини при 65 К [34].

Транспортні вимірювання таких надтонких плівок є досить складними через ряд факторів: по-перше, можливість пошкодження зразка у атмосфері; по-друге, через провідність підложжя; по-третє через слабкий магнетний сигнал. Початкові транспортні мірвання проводились на 5-шаровій плівці, яка покривалась шаром (20 нм) аморфного силікону для захисту, при цьому було зафіксовано надпровідне перетворення з температурою 53 К [31]. Пізніше плівка  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  покривалась десятьма шарами  $\text{FeTe}$  та шаром аморфного силікону в 30 нм, таким чином зразок міг бути стабільний за звичайних умов протягом досить тривалого часу. У цьому випадку було зафіксовано критичну температуру 40,2 К [32]. Ці дослідження продемонстрували, що плівка є надпровідною, незважаючи на те, що критична температура не є такою високою, як очікувалась з STM та ARPES вимірювань. Можливою причиною таких розбіжностей може бути вплив захисних шарів на плівку, тому найкращим варіантом було б провести *in situ* транспортні вимірювання на плівках  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ . Такі мірвання було проведено (див. рис. 10), а результатом їх стала



**Рис. 10.** Температурна залежність опору для плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ . Вставка показує температурну залежність опору для підложжя [33].<sup>10</sup>

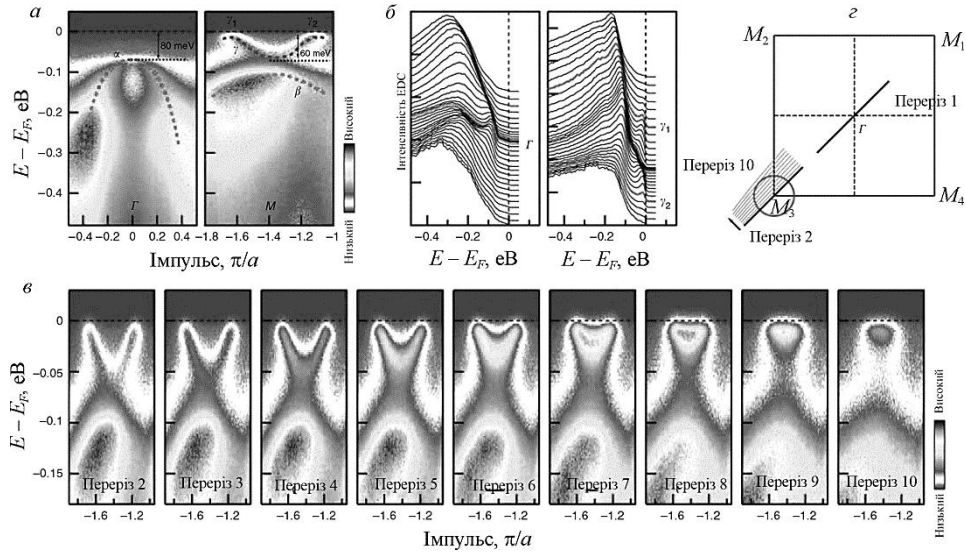


**Рис. 11.** (а) Фермі-поверхня моношару FeSe, виміряна за температури 20 К, яка складається лише з електронних Фермі-поверхонь ( $\gamma$ ) навколо  $M(\pi, \pi)$ . (б) Фермі-поверхня надпровідного  $(\text{Tl,Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $T_c = 32$  К), що складається з електронних Фермі-поверхонь навколо ( $\gamma$ )  $M$  й електронних Фермі-поверхонь ( $\alpha$  та  $\beta$ ) навколо  $\Gamma(0,0)$  [34].<sup>11</sup>

виміряна температура нульового опору, яка склала 109 К [33].

Подальші ARPES дослідження надпровідної плівки моношару FeSe/SrTiO<sub>3</sub> виявили електронну структуру, яка відрізняється від усіх попередніх результатів для залізних надпровідників. Поверхня Фермі (рис. 11, а), що була одержана, складається лише з електронних кишень навколо кута зони (точки  $M$ ) без будь-яких поверхонь навколо центру зони ( $\Gamma$ ). Така топологія поверхні Фермі, є найпростішою серед тих, що спостерігались для залізних надпровідників, а також суттєво відрізняється від розрахунків поверхні Фермі для FeSe. Зонна структура біля центру зони (рис. 12, а) представлена дірковою зоною з вершиною, що знаходиться приблизно 80 меВ нижче рівня Фермі. Зонна структура навколо кута зони (рис. 12, а) складається з електронної зони, дно якої розташоване приблизно 60 меВ нижче рівня Фермі.

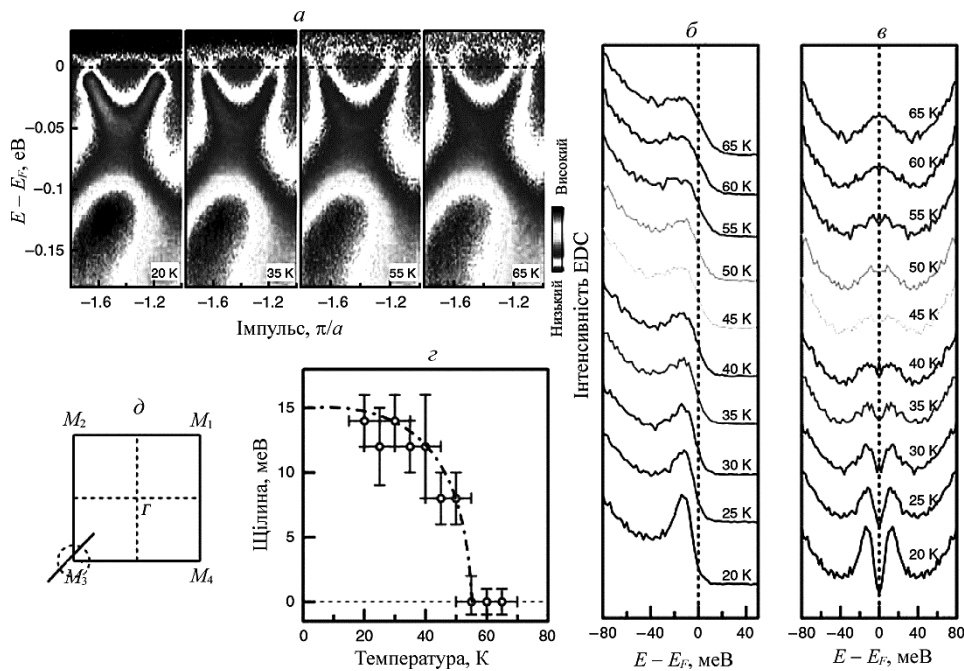
ARPES дослідження забезпечують альтернативний спосіб перевірки того, чи є FeSe/SrTiO<sub>3</sub> надпровідником, та визначення температури надпровідного переходу завдяки прямим вимірюванням відкриття щілини та її температурної залежності. Симетризований фотоемісійний спектр показано на рис. 13, в для візуального визначення можливого відкриття щілини та уникнення ефектів, пов'язаних з функцією розподілу Фермі біля рівня Фермі. Відкриття щілини чітко видно при низьких температурах. Щілина зменшується при збільшенні температури та зникає при температурах приблизно 50–55 К. Залежність розміру щілини від темпе-



**Рис. 12.** Зонна структура та фотоемісійні спектри надпровідного моношару FeSe. (а) Зонна структура навколо перерізу 1, що перетинає  $\Gamma$ -точки (ліва панель на рис. а), та вздовж перерізу 2, що перетинає точку  $M_3$  (права панель). Пунктирна лінія на лівій панелі рис. а показує схематично діркову зону біля  $\Gamma$ -точки з її максимумом на 80 меВ нижче рівня Фермі. Пунктирна лінія ( $\gamma$ ) на правій панелі рис. а показує схематично електронну зону з низом 60 меВ нижче рівня Фермі. (б) Фотоемісійний спектр (EDC), що відповідає рис. а, для перерізу 1 (ліва панель на б) та перерізу 2 (права панель на б). (в) Детальна еволюція зонної структури біля точки  $M_3$  від перерізу 2 (крайня ліва панель на в) до перерізу 10 (права крайня панель на в). (г) Положення перерізів [34].<sup>12</sup>

ратури має стандартну БКШ-форму (див. рис. 13, г). Щілина є ізотропною без будь-яких натяків на наявність вузлів навколо поверхні Фермі. Загин зон за низьких температур поблизу  $E_F$ , гострі когерентні піки при низьких температурах, БКШ-форма залежності розміру щілини від температури та залежність щілини від імпульсу подаються як доведення, що щілина є надпровідною [34–37].

Оскільки фізичні властивості та власне надпровідність сильно залежать від концентрації носіїв, важливо встановити фазову діаграму для моношару півки FeSe/SrTiO<sub>3</sub>, з подальшою метою оптимізації надпровідності. Така ідея виникла через деталі процесу росту півки методом молекулярно-променевої епітаксії, коли моношар спочатку вирощується за досить низьких температур та не є надпровідним, а надпровідність з'являється лише після відпалу півки при значно вищих температурах [31, 38, 39]. Для відстеження еволюції електронної структури під час відпалу



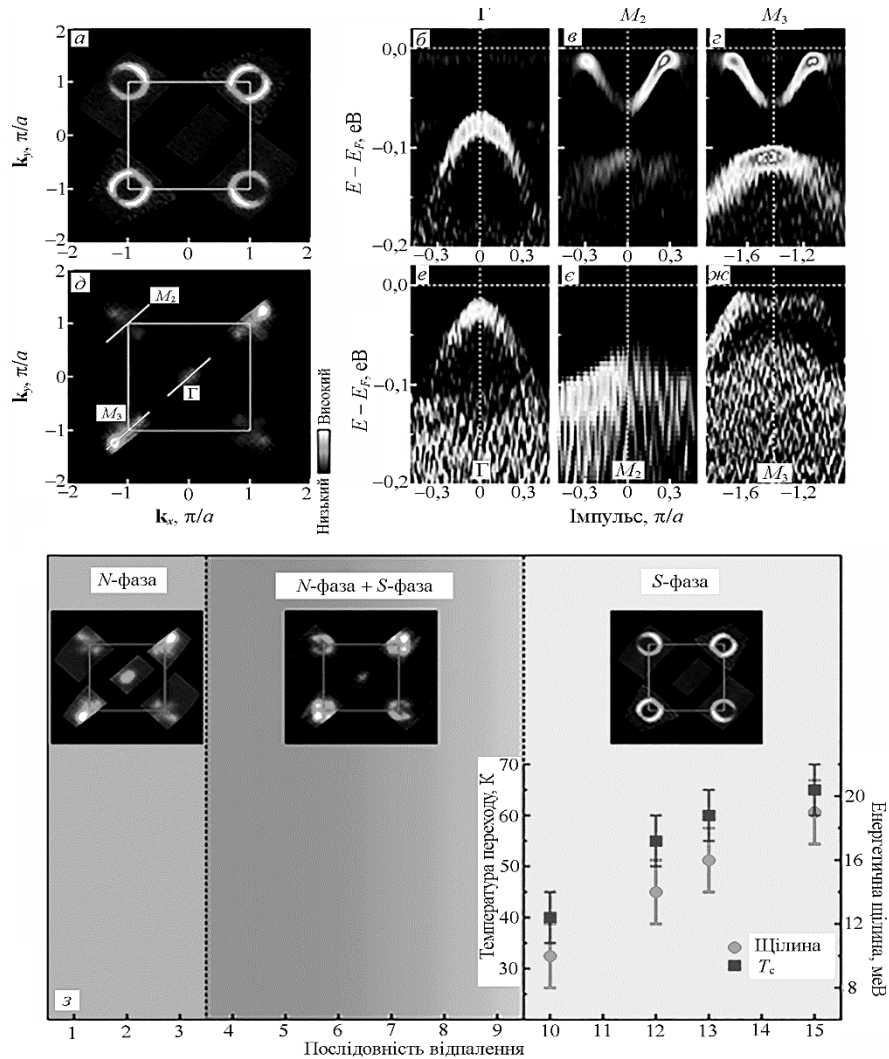
**Рис. 13.** Температурна залежність надпровідної щілини у надпровідному моношарі FeSe. (а) Фотоемісійний спектр вздовж перерізу біля  $M_3$  (позначений лінією на  $\delta$ ), що виміряний при різних температурах. Кожний рисунок поділений на відповідну функцію розподілу Фермі, щоб виділити відкриття або закриття енергетичної щілини. (б) Фотоемісійний спектр перерізу  $\gamma$  поверхні Фермі та симетризований спектр (в), що виміряні за різних температур. (г) Температурна залежність надпровідної щілини. Контурна лінія — БКШ-щілина, яка при нульовій температурі становить 15 меВ [34].<sup>13</sup>

плівки були проведені *in situ* ARPES-вимірювання для різних температур та різного часу відпалу.

Основні результати наведено на рис. 14. Для ненадпровідної плівки електронна структура суттєво відрізняється (рис. 14,  $\delta$ ) від електронної структури надпровідної плівки (рис. 14,  $a$ ). У цьому випадку можна побачити чотири яскраві плями навколо  $M$ -точки. Вершина діркової зони знаходиться ближче до рівня Фермі (рис. 14,  $b$ ), порівняно з надпровідною плівкою (рис. 14,  $e$ ). Чітко виражена діркова зона спостерігається вздовж напрямку  $\Gamma$ - $M$  біля  $M$ -точки, що суттєво відрізняється від результатів для надпровідної плівки. Відмінна електронна структура між тільки що вирощеною ненадпровідною плівкою та надпровідною плівкою вказує на наявність двох різних фаз, що існують у плівці моношару FeSe/SrTiO<sub>3</sub> (рис. 14,  $a$ ,  $\delta$ ): ненадпровідна  $N$ -фаза,

та надпровідна  $S$ -фаза.

Виявилось, що процес еволюції відбувається у три етапи. Спо-



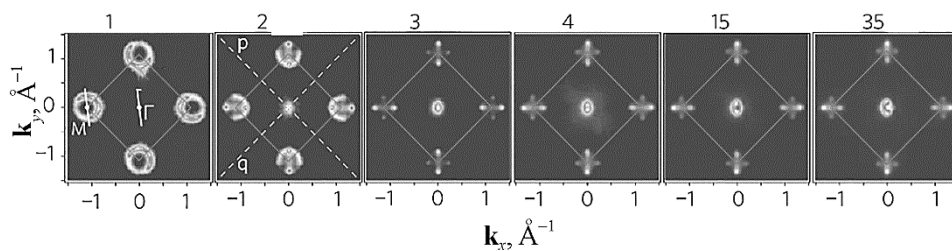
**Рис. 14.** Електронна структура  $S$ -фази,  $N$ -фази та фазова діаграма моношару  $\text{FeSe}/\text{SiTiO}_3$  після відпалення у вакуумі. (а) Фермі-поверхня  $S$ -фази моношару  $\text{FeSe}/\text{SiTiO}_3$ . (б-г) Зонна структура  $S$ -фази біля  $\Gamma$ -,  $M_2$ - та  $M_3$ -перерізів відповідно. (д) Фермі-поверхня  $N$ -фази моношару  $\text{FeSe}/\text{SiTiO}_3$ . (е-ж) Зонна структура  $S$ -фази біля  $\Gamma$ -  $M_2$ - та  $M_3$ -перерізів, відповідно. Зонна структура на (б-г) і (е-ж) — друга похідна по енергії від оригінальної зонної структури. (з) Схематична фазова діаграма моношару  $\text{FeSe}$ -плівки в процесі відпалення. Вставки демонструють поверхню Фермі на кожній стадії процесу відпалення [35].<sup>14</sup>

чатку після м'якого відпалу існує лише  $N$ -фаза (1-ий етап), при подальшому відпалі з'являється  $S$ -фаза, що поступово збільшується зі зменшенням  $N$ -фази (2-ий етап). Після тривалого інтенсивного відпалу за високих температур плівка може повністю перетворитися у  $S$ -фазу (3-ій етап) (рис. 14, з) [35].

Електронна структура та надпровідність плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  демонструє поведінку відмінну від плівок  $\text{FeSe}/\text{графен}$ , так само як і від плівок, що вирощенні на підложжі  $\text{MgO}$ . Моношар плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  може стати надпровідним, водночас дослідження двошарової та багатошарової  $\text{STM}/\text{STS}$  плівок не знаходять натяку на надпровідність, незважаючи на те, яким чином вони відпалювались. Такі відмінності між одношаровою та багатошаровою плівкою є вражаючими, враховуючи звичайну залежність для плівок  $\text{FeSe}/\text{графен}$ . Детальні  $\text{ARPES}$ -дослідження залежності електронної структури від товщини плівки показано на рис. 15. Було встановлено, що електронна структура плівок  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  стає однаковою при кількості шарів 2 та більше [40]. У цьому випадку поверхня Фермі суттєво відрізняється від електронної структури надпровідного моношару плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ : експериментальна поверхня Фермі багатошарової плівки складається з чотирьох плям біля  $M$ -точки та зони біля точки  $\Gamma$ , що перетинає поверхню Фермі.

Різна поведінка для плівок  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  та  $\text{FeSe}/\text{графен}$  свідчить про важливу роль, яку відіграє інтерфейс у появі високотемпературної надпровідності. Відкриття високотемпературної надпровідності у моношарі плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  демонструє перший випадок так званої інтерфейсної надпровідності, коли критична температура системи плівка-підложжя є вищою, ніж температури надпровідного переходу підложжя або плівки окремо.

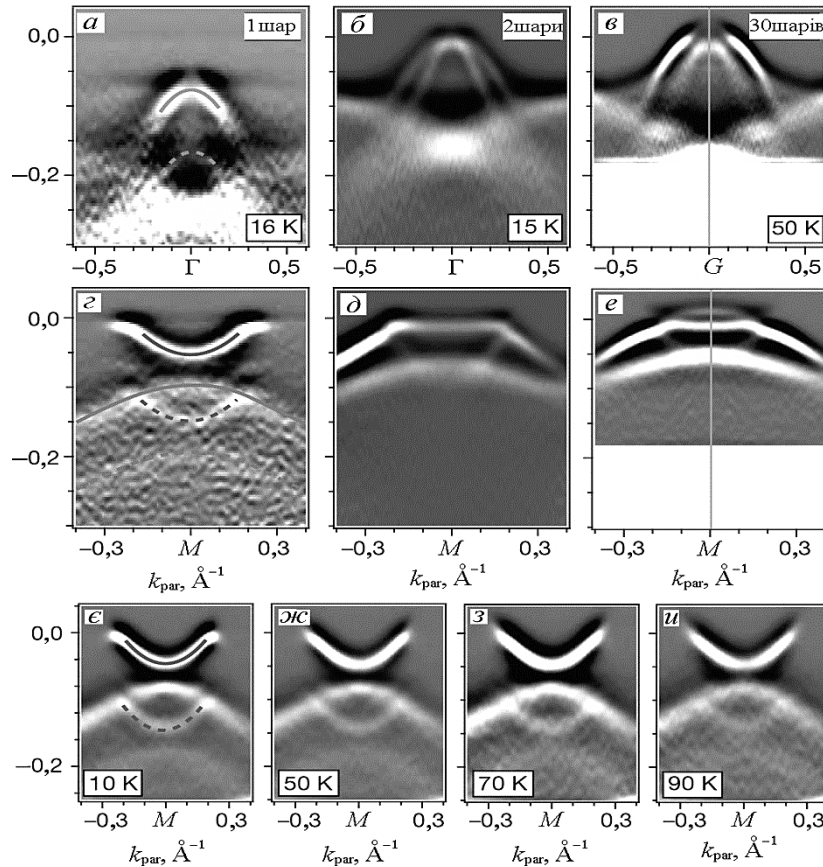
Враховуючи залежність температури надпровідного перетворення  $\text{FeSe}$  від зовнішнього тиску, природно було б говорити про вплив напружень на суттєве зростання критичної температури. Оскільки  $\text{FeSe}$  має сталу ґратниці  $3,76 \text{ \AA}$ , а  $\text{SrTiO}_3$   $3,9 \text{ \AA}$ , коли плівка вирощується на підложжі, вона зазнає напружень з боку підложжя. Для перевірки впливу напружень плівки  $\text{FeSe}$  вирощували на різ-



**Рис. 15.**  $\text{ARPES}$ -результати для поверхні Фермі плівки  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  для 1-го, 2-х, 3-х, 4-х, 15-ти та 35-ти шарів.<sup>15</sup>

них підложжях, змінюючи  $\text{SrTiO}_3$  на  $\text{SrTiO}_3/\text{KTaO}_3$  ( $\text{SrTiO}_3$  вирощений на  $\text{KTaO}_3$ ) та  $\text{BaTiO}_3/\text{KTaO}_3$  ( $\text{BaTiO}_3$  вирощений на  $\text{KTaO}_3$ ), але температура закриття щілини, з ARPES-досліджень, змінювалась в діапазоні  $70 \pm 5$  К, що свідчить про відсутність значного впливу напружень на надпровідність [42, 43].

Можливим поясненням збільшення критичної температури для моношару  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  є поява зон-реплік. З рисунку 16, *a* і *г* видно, що діркова зона зони біля  $\Gamma$ -точки та  $M$ -точки продукують



**Рис. 16.** Залежність електронної структури від товщини плівки. Спектр одношарової плівки біля  $\Gamma$ - (*a*) і  $M$ -точки (*г*). Спектр для двошарової плівки біля  $\Gamma$ - (*б*) і  $M$ -точки (*д*). Спектр для 30-шарової плівки біля  $\Gamma$ - (*в*) і  $M$ -точки (*е*). Дані на (*в*) та (*е*) симетризовані навколо точок  $M$  та  $\Gamma$ , дані для одношарової та двошарової плівок несиметризовані. Суцільні лінії на (*a*) і (*г*) показують основну зону, штрихованими лініями показано зони репліки. Для 2- та 30-шарової плівок зони репліки не спостерігались. (*є*)–(*и*) Температурна залежність зон-реплік, що існують за температур, вище відкриття надпровідної щілини [44].<sup>16</sup>



слабкі репліки, що приблизно на 100 меВ нижче від оригінальної зони. Зони-репліки продовжують існувати за температур вище температури відкриття щілини (рис. 16,  $\epsilon-u$ ). В інших вимірюваннях вони не спостерігалися, можливо, через різні умови проведення вимірювань. Появу зон-реплік можна пояснити наявністю бозонної моди, найбільш ймовірно оптичного фонона у  $\text{SrTiO}_3$ , що може відповідати за спарювання електронів [44].

## 5. НЕМАТИЧНІСТЬ

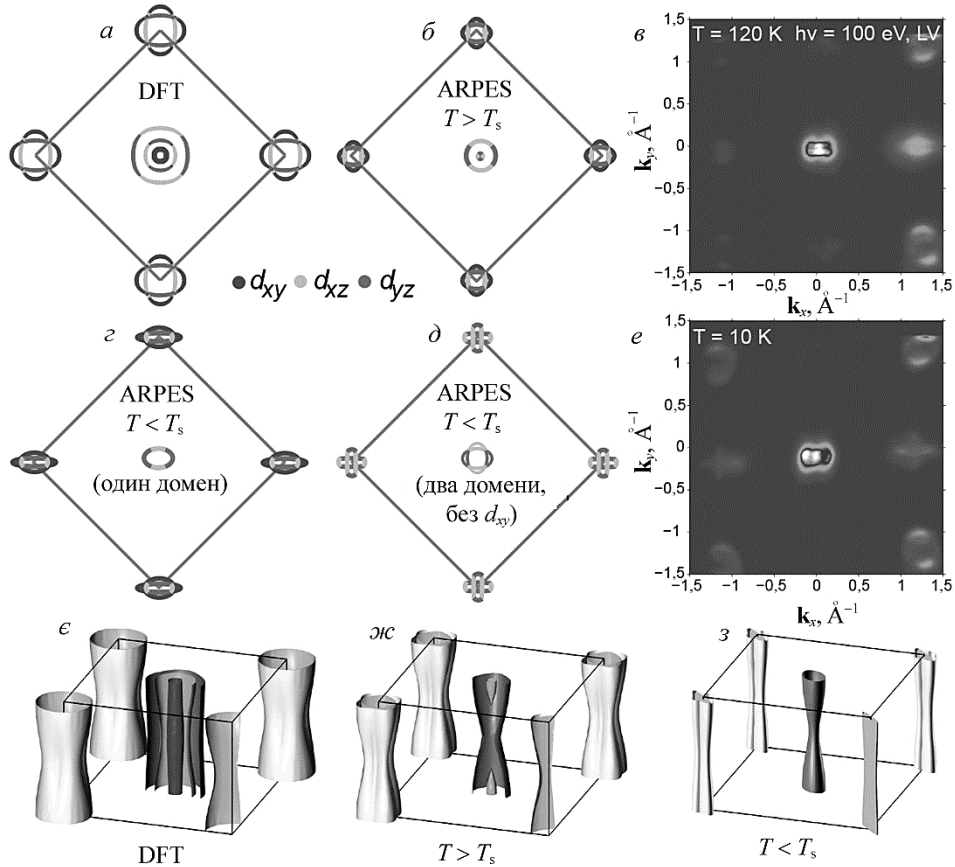
Більшість надпровідників на основі заліза зазнають структурного й антиферромагнетного перетворень. Зазвичай, ці два переходи пов'язані між собою та мають дуже близькі температури перетворення. FeSe суттєво відрізняється від інших залізних надпровідників відсутністю антиферромагнетного впорядкування, але структурне перетворення від тетрагональної до орторомбічної ґратниці відбувається при 90 К. Існування сильної анізотропії у площині для залізних надпровідників було доведено завдяки нейтронному розсіянню [45], тунельній мікроскопії [46] та транспортними вимірюванням [47]. Незвичайність стану полягає в тому, що просте перетворення від тетрагональної до орторомбічної фази не може пояснити результати вимірювань. Саме тому анізотропія пояснюється змінами електронної структури, а зміна кристалічної ґратниці є лише наслідком цих змін. Відповідно, впорядкування електронної структури, у якому порушується  $C_4$ -симетрія, виділяють в окремий екзотичний стан, який називають нематичним.

Було запропоновано декілька можливих механізмів, для пояснення нематичного стану опираючись на порушення симетрії, спричинені ґратницею або електронами. Оскільки пов'язані з ґратницею ефекти дуже слабкі, а нематичний стан знаходиться поблизу від антиферромагнетного впорядкування, вважалось, що нематичний стан обумовлюється спіновими флуктуаціями [48] та є передвісником антиферромагнетного стану. Інші моделі [41] наголошують на орбітальному впорядкуванні  $d$ -орбіталей заліза, що у результаті веде до неоднакової заповненості  $d_{xz}$ - і  $d_{yz}$ -орбіталей, що призводить до порушення симетрії та в подальшому до стабілізації магнетного впорядкування.

Оскільки розщеплення зон, що спостерігалось в експерименті [9, 10] у декілька разів більше розрахованого розщеплення для деформації ґратниці (50 та 17 меВ), можна стверджувати, що структурне перетворення спричинено нестабільністю (змінami) у електронній структурі, що порушує тетрагональну симетрію, а зміна ґратниці є лише її наслідком. Більш того, відсутність спінових флуктуацій вище температури структурного переходу  $T_s$

вказує на відсутність зв'язку нематичного стану з магнетними властивостями.

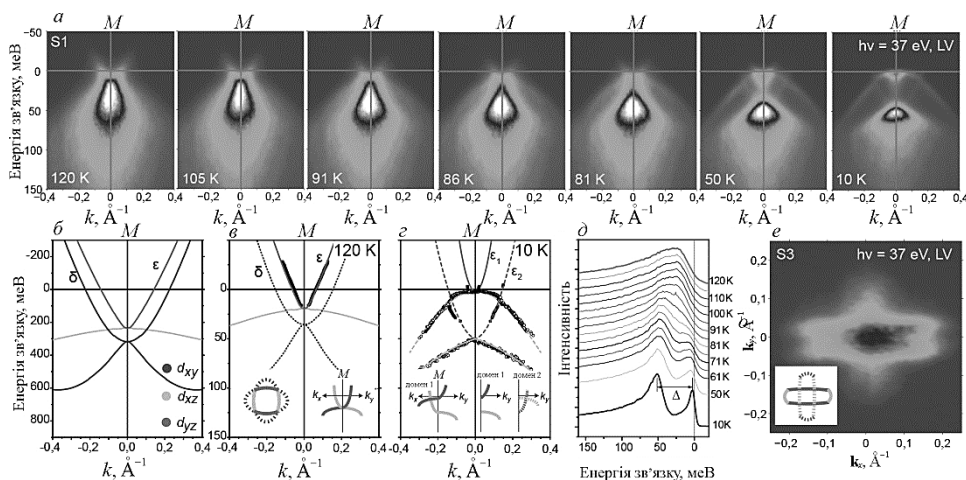
ARPES-дослідження FeSe засвідчили зміни електронної структури при структурному перетворенні [9, 7] (див. рис. 17). Завдяки ARPES-дослідженням з високою роздільною здатністю [10] вдалось одержати точніші дані щодо зміни електронної структури при переході. Зокрема, зі зменшенням температури нижче температури структурного перетворення (90 K), коли відбувається



**Рис. 17.** Порушення симетрії у електронній структурі FeSe. (а) Зонні розрахунки поверхні Фермі у випадку високотемпературної  $P4/nmm$  тетрагональної просторової групи. (б) Схематична й (е) експериментальна поверхня Фермі, що складається із суттєво стиснутих кишень. (з) Видовжені діркові та електронні кишень нижче структурного переходу. (д) Схематична й (е) експериментальна поверхня Фермі при температурах нижче температури структурного переходу, включаючи ефект від двійникування (електронну кишенью  $d_{xy}$  не наведено). (е-з) Тривимірна поверхня Фермі FeSe для випадків а-в відповідно [9].<sup>17</sup>

порушення  $C4$ -симетрії, спостерігається розщеплення, яке може з'явитися лише у результаті зняття виродження  $d_{xz}/d_{yz}$ -орбіталей, тоді орбіталі  $d_{xz}$  і  $d_{yz}$  стають неоднаково заселеними. У результаті розщеплення  $d_{yz}$  зона піднімається вгору ( $\epsilon_1$  на рис. 17,  $z$ ) і  $d_{xz}$  зона опускається вниз, але для іншого структурного домену відбувається протилежне,  $d_{xz}$  піднімається вгору та  $d_{yz}$  ( $\epsilon_2$  на рис. 17,  $z$ ) опускається вниз, що показано пунктирними лініями на рис. 17,  $z$ . Цей рисунок узгоджується з припущеннями, що були зроблені на основі досліджень роздвійникованих кристалів FeSe [9].

Завдяки високій роздільній здатності можна виявити точні зміни поверхні Фермі за близьких до структурного перетворення температур. Зокрема, як видно на рис. 18,  $\partial$ , було зафіксовано велике розщеплення зон у  $\approx 50$  меВ в точці  $M$  при 10 К, що вка-



**Рис. 18.** Виникнення сильно видовженої електронної Фермі-поверхні під час структурного переходу. (а) Температурна залежність перерізу високої симетрії біля точки  $M$ , що демонструє розвиток розщеплення інтенсивності, що є результатом сильної залежності зсувів зонної структури від орбіталі. (б) Розрахунок зонної структури для тетрагональної ґратки. (в) Експериментально одержана зонна структура за температури у 120 К (пунктиром), ренормована до високотемпературних даних (суцільна лінія); зовнішня  $d_{xy}$ -електронна зона ( $\delta$ ) не спостерігається взагалі біля  $M$ -точки. (г) Зняття виродження  $d_{xz}/d_{yz}$  за температури 10 К та, як наслідок, зсув зон для двох різних доменів  $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$ , що показано суцільною та пунктирною лініями, відповідно. Вставка показує схематичну дисперсію зон для двох різних доменів та напрямків. (д) Температурна залежність ЕДС-кривих, що показують розвиток розщеплення  $d_{xz}$  і  $d_{yz}$ . (е) Фермі-поверхня (інтегрована в діапазоні 2 меВ від рівня Фермі), що має хрестоподібну форму, яка є наслідком накладання видовжених Фермі-поверхонь в точці  $M$  від двох доменів (показано схематично на вставці) [9].<sup>18</sup>

зує на зняття виродження  $d_{xz}$  і  $d_{yz}$  у FeSe. Такий енергетичний зсув є набагато більшим, ніж розрахований для орторомбічної деформації, яка привела б до зсуву максимум у 17 меВ навіть за відсутності ефектів ренормування.

На рівні Фермі результуюча електронна кишеня сильно видовжена з  $k_F(y) = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$  і  $k_F(x) = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$ . Але через двійникування поверхня Фермі складається з двох еліпсів, що повернуті один відносно одного на  $90^\circ$  (рис. 17, *z-e*), що дає у результаті хресто-подібну форму поверхні Фермі (рис. 18, *e*), таку саму форму мають діркові кишені. Таким чином, експериментальне видовження діркових та електронних кишень при температурах нижчих температури структурного перетворення у FeSe, може вважатися наслідком електронної анізотропії, що викликане орбітальним впорядкуванням. Іншим можливим сценарієм для такої поведінки може бути спричинена нестабільністю Померанчука спонтанна деформація поверхні Фермі, що перетворює майже круглу її поверхню у еліптичну при низьких температурах. В обох випадках ця індукована електронною структурою деформація поверхні Фермі також супроводжується невеликим стрибком опору [10].

## 6. ВИСНОВКИ

Електронна структура для FeSe та сполук типу Fe(Se,Te,S) є аналогічною, до електронної структури всіх інших надпровідників на основі заліза, але поверхні Фермі дещо відрізняються: складаються з двох діркових поверхонь навколо точки  $\Gamma$  та двох електронних поверхонь біля точки  $M$ .

В інтеркальованих системах поверхня Фермі є суттєво іншою: складається суто з електронних «кишень», стосовно їх кількості повної визначеності немає: 1–2 навколо точки  $\Gamma$  та 1–2 навколо  $M$ -точки. Поверхня Фермі моношару FeSe на підложжі STO складається лише з 2-х електронних кишень у  $M$ -точці, у  $\Gamma$ -точці не спостерігається ні діркових, ні електронних кишень. Відсутність діркових поверхонь Фермі у центрі Бріллюєнової зони в інтеркалянтах та моношарах FeSe унеможливорює застосування традиційного  $s+$ -моделю спарювання.

Можливим ключем до розуміння процесів, які відбуваються у фероселенідах, є нематичний стан, що характеризується рапто-вим порушенням  $C4$ -симетрії — появою анізотропії електронних властивостей у  $ab$ -площині. У більшості надпровідників на основі заліза нематичний та антиферромагнетний переходи відбуваються за близьких температур, тому тривалий час вважалось, що нематичний перехід пов'язаний з антиферромагнетним впорядкуванням та є його передвісником. FeSe є прикладом системи де має місце тільки нематичний (структурний) перехід за температури

90 К, а антиферромагнетне впорядкування не спостерігається. Це дозволяє припустити, що нематичний стан не завжди пов'язаний з антиферромагнітним переходом.

Крім того, зміни в електронних властивостях та електронній структурі у нематичному стані є значно більшими, ніж очікуються при наявних деформаціях ґратниці. Тому робиться висновок, що рушійною силою нематичного переходу є саме нестабільність електронної структури, а деформація ґратниці є лише наслідком. Питання стосовно того, що саме відбувається з електронною системою, та встановлення взаємозв'язку між нематичним станом і надпровідністю (надпровідність з'являється тоді, коли нематичний стан пригнічується), досі залишається відкритим.

Цікавим феноменом, пов'язаним з FeSe, є так звана інтерфейсна надпровідність, що спостерігається для моношару FeSe на підложжі STO. Температура надпровідного перетворення, що визначалась за допомогою різних метод: STM (приблизно 80 К), ARPES (60–65 К) та за допомогою низки транспортних вимірювань (максимальне значення 109 К), є вищою, ніж температура надпровідного перетворення для складових частин (для FeSe максимальна критична температура — 39,6 К при 8,9 ГПа; для STO — 0,025 К). Механізми такого підвищення критичної температури для моношару на даний момент лишаються невідомими, але висунуто кілька припущень.

- У ARPES-спектрах спостерігалися так звані зони-репліки, які знаходяться на 100 меВ нижче оригінальних зон. Появу таких зон-реплік можна пояснити взаємодією електронів з високоенергетичними фононами, які характерні для спектру STO. Отже можливим механізмом інтерфейсної надпровідності є спарювання електронів моношару шляхом обміну фононами підложжя.
- Електронна структура моношару не є структурою компенсованого металу, натомість відповідає структурі, передопованій електронами. Цим моношар є подібним до інтеркальованих систем, де електронне допування є найпершим фактором, що може бути пов'язаний зі збільшенням температури надпровідного перетворення. Проте, питання чи є механізми підвищення цієї температури у моношарі та інтеркалянтах однаковими наразі лишається відкритим.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. A. Kordyuk, *Low Temp. Phys.*, **38**: 888 (2016).
2. Yu. V. Pustovit and A. A. Kordyuk, *Low Temp. Phys.*, **42**: 995 (2016).
3. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 152505 (2008).
4. S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets,

- R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, *Nat. Mater.*, **8**: 630 (2009).
5. T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, and V. Ksenofontov, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 057002 (2009).
  6. A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, and M. H. Du, *Phys. Rev. B*, **78**: 134514 (2008).
  7. K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, and T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 237001 (2014).
  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. T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Löhneysen, H. Ikeda, and K. Ishizaka, *Phys. Rev. B*, **90**: 121111(R) (2014).
  10. M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A. I. Coldea, *Phys. Rev. B*, **91**: 155106 (2015).
  11. F. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, J. Wei, H.-W. Ou, J.-F. Zhao, C. He, Q.-Q. Ge, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Z.-Y. Lu, J. Hu, X.-Y. Cui, and D. L. Feng, *Phys. Rev. B*, **81**: 014526 (2010).
  12. C. Dong, H. Wang, Z. Li, J. Chen, H. Q. Yuan, and M. Fang, *Phys. Rev. B*, **84**: 224506 (2011).
  13. G. F. Chen, Z. G. Chen, J. Dong, W. Z. Hu, G. Li, X. D. Zhang, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang, *Phys. Rev. B*, **79**: 140509(R) (2009).
  14. A. Tamai, A. Y. Ganin, E. Rozbicki, J. Bacsá, W. Meevasana, P. D. C. King, M. Caffio, R. Schaub, S. Margadonna, K. Prassides, M. J. Rosseinsky, F. Baumberger, *Phys. Rev. Lett.*, **104**: 097002(2010).
  15. Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar, *Nat. Mater.*, **10**: 932 (2011).
  16. H. Miao, P. Richard, Y. Tanaka, K. Nakayama, T. Qian, K. Umezawa, T. Sato, Y.-M. Xu, Y.-B. Shi, N. Xu, X.-P. Wang, P. Zhang, H.-B. Yang, Z.-J. Xu, J. S. Wen, G.-D. Gu, X. Dai, J.-P. Hu, T. Takahashi, and H. Ding, *Phys. Rev. B*, **85**: 094506 (2012).
  17. K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.*, **109**: 237011 (2012).
  18. T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi, *Science*, **328**, 5977: 474 (2010).
  19. D.-X. Mou, D. Mou, L. Zhao, and X. Zhou, *Frontiers of Physics*, **6**, No. 4: 410 (2011).
  20. Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, J. P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, and D. L. Feng, *Nat. Mater.*, **10**: 273 (2011).
  21. D. Mou, S. Liu, X. Jia, J. He, Y. Peng, L. Zhao, L. Yu, G. Liu, S. He, X. Dong, J. Zhang, H. Wang, C. Dong, M. Fang, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, Z. Xu, C. Chen, and X. J. Zhou, *Phys. Rev.*

- Lett.*, **106**: 107001 (2011).
22. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 087004 (2008).
  23. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 057003 (2008).
  24. A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin, *Phys. Rev. B*, **78**: 134512 (2008).
  25. T. A. Maier, S. Graser, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B*, **83**: 100515(R) (2011).
  26. T. Das and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B*, **84**: 014521 (2011).
  27. M. Xu, Q. Q. Ge, R. Peng, Z. R. Ye, Juan Jiang, F. Chen, X. P. Shen, B. P. Xie, Y. Zhang, A. F. Wang, X. F. Wang, X. H. Chen, and D. L. Feng, *Phys. Rev. B*, **85**: 220504(R) (2012).
  28. X.-P. Wang, T. Qian, P. Richard, P. Zhang, J. Dong, H.-D. Wang, C.-H. Dong, M.-H. Fang, and H. Ding, *EPL*, **93**, No 5: 57001 (2011).
  29. C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Z. L., L. Wang, K. He, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, *Phys. Rev. B*, **84**: 020503(R) (2011).
  30. C. L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q.-K. Xue, *Science*, **332**, No. 6036: 1410 (2011).
  31. Q.-Y. Wang, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y. Wang, L. Wang, X. Chen, X. Ma, and Q.-K. Xue, *Chinese Phys. Lett.*, **29**: 037402 (2012).
  32. W.-H. Zhang, Y. Sun, J.-S. Zhang, F.-S. Li, M.-H. Guo, Y.-F. Zhao, H.-M. Zhang, J.-P. Peng, Y. Xing, H.-C. Wang, T. Fujita, A. Hirata, Z. Li, H. Ding, C.-J. Tang, M. Wang, Q.-Y. Wang, K. He, S.-H. Ji, X. Chen, J.-F. Wang, Z.-C. Xia, L. Li, Y.-Y. Wang, J. Wang, L.-L. Wang, M.-W. Chen, Q.-K. Xue, and X.-C. Ma, *Chinese Phys. Lett.*, **31**, No. 1: 017401 (2014).
  33. J. F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, *Nat. Mater.*, **14**: 285 (2015).
  34. D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, *Nat. Commun.*, **3**: 931 (2012).
  35. S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, *Nat. Mater.*, **12**: 605 (2013).
  36. P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, *Rev. Modern Phys.*, **78**: 17 (2006).
  37. J. Paglione and R. L. Greene, *Nat. Phys.*, **6**: 645 (2010).
  38. W. Zhang, Z. Li, F. Li, H. Zhang, J. Peng, C. Tang, Q. Wang, K. He, X. Chen, L. Wang, X. Ma, Q.-K. Xue, *Phys. Rev. B*, **89**: 060506(R) (2014).
  39. Z. Li, J.-P. Peng, H.-M. Zhang, W.-H. Zhang, H. Ding, P. Deng, K. Chang, C.-L. Song, S.-H. Ji, L. Wang, K. He, X. Chen, Q.-K. Xue, and X.-C. Ma, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**: 265002 (2014).
  40. S. Y. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie, and D. Feng, *Nat. Mater.*, **12**: 634 (2013).

41. W. Lv, J. Wu, and P. Phillips, *Phys. Rev B*, **80**: 224506 (2009).
42. R. Peng, H. C. Xu, S. Y. Tan, H. Y. Cao, M. Xia, X. P. Shen, Z. C. Huang, C. H. P. Wen, Q. Song, T. Zhang, B. P. Xie, X. G. Gong, and L. Feng, *Nat. Commun.*, **5**: 5044 (2014).
43. R. Peng, X. P. Shen, X. Xie, H. C. Xu, S. Y. Tan, M. Xia, T. Zhang, H. Y. Cao, X. G. Gong, J. P. Hu, B. P. Xie, and D. L. Feng, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 107001 (2014).
44. J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y.-T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D.-H. Lee, and Z.-X. Shen, *Nature*, **515**: 245 (2014).
45. S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, and B. Büchner, *Nat. Mater.*, **14**: 210 (2015).
46. E. P. Rosenthal, E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. Millis, and A. N. Pasupathy, *Nat. Phys.*, **10**: 225 (2014).
47. J. J. Ying, X. F. Wang, T. Wu, Z. J. Xiang, R. H. Liu, Y. J. Yan, A. F. Wang, M. Zhang, G. J. Ye, P. Cheng, J. P. Hu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 067001 (2011).
48. R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, *Nat. Phys.*, **10**: 97 (2014).
49. S. Avci, O. Chmaissem, D.-Y. Chung, S. Rosenkranz, E. A. Goremychkin, J.-P. Castellan, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, A. Daoud-Aladine, D. D. Khalyavin, M. G. Kanatzidis, and R. Osborn, *Phys. Rev. B*, **85**: 184507 (2012).
50. C. H. P. Wen, H. C. Xu, C. Chen, Z. C. Huang, X. Lou, Y. J. Pu, Q. Song, B. P. Xie, M. Abdel-Hafiez, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, R. Peng, and D. L. Feng, *Nat. Comm.*, **7**: 10840 (2016).

---

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

<sup>1</sup> Fig. 1. Electronic phase diagram of Fe<sub>1.01</sub>Se as a function of pressure. At no applied pressure, Fe<sub>1.01</sub>Se undergoes a tetragonal to orthorhombic structural distortion at 90 K. The maximal critical temperature  $T_c$  observed is 36.7 K at 8.9 GPa. At high pressures, the sample is solely hexagonal, and shows semiconducting behaviour [4].

<sup>2</sup> Fig. 2. Phase diagram of Ba<sub>(1-x)</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with the superconducting critical temperatures,  $T_c$  (circles), the Néel temperatures,  $T_N$  (stars), and the structural transition temperatures,  $T_s$  (squares).

<sup>3</sup> Fig. 3. Phase diagram of electron doped FeSe [50].

<sup>4</sup> Fig. 4. Comparison of calculated (solid dark curves) and experimental (curves with markers) dispersions [8].

<sup>5</sup> Fig. 5. (a) Photoemission intensity distribution integrated over the range ( $E_F - 5$  meV,  $E_F + 5$  meV) for Fe<sub>1.04</sub>Te<sub>0.66</sub>Se<sub>0.34</sub>. (b) The Fermi surfaces are constructed based on the measured Fermi crossings, which are labelled by squares, circles, crosses, and triangles for the  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $\delta'$  bands, respectively. (c) The photoemission intensity along the cut #1 in the  $\Gamma$ -M direction and (d) its second derivative with respect to energy in (d) [11].

<sup>6</sup> Fig. 6. Superconducting gap around the  $\Gamma$ -point for Fe<sub>0.6</sub>Te<sub>0.4</sub> [17].

<sup>7</sup> Fig. 7. Fermi surface of (Tl<sub>0.58</sub>Rb<sub>0.42</sub>)Fe<sub>1.72</sub>Se<sub>2</sub> superconductor ( $T_c = 32$  K). (a) Spec-



tral weight distribution integrated within the energy range  $[-20 \text{ meV}, 10 \text{ meV}]$  close to the Fermi level as a function of  $k_x$  and  $k_y$  measured using 21.2 eV light source. Two Fermi surface sheets are observed around the point that are marked as  $\alpha$  for the inner small sheet and  $\beta$  for the outer large one. Near the  $M(\pi, \pi)$  point, one Fermi surface sheet is clearly observed, which is marked as  $\gamma$ . (b) Fermi surface mapping measured using the 40.8 eV light source. Although the signal is relatively weak, one can see traces of two Fermi surface sheets around  $\Gamma$ -point and one around  $M$ -point [19].

<sup>8</sup> **Fig. 8.** Band structure and photoemission spectra for  $(\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42})\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$  measured along two high symmetry cuts. (a) Band structure along cut 1 crossing the  $\Gamma$ -point; the location of the cut is shown on the top of (a). The  $\alpha$ -band and two Fermi-crossings of the  $\beta$ -band ( $\beta_L$  and  $\beta_R$ ) are marked. (b) Corresponding Photoemission spectra (EDCs) second derivative image of (a). (c) Band structure along cut 2 crossing the  $M$ -point; the location of the cut is shown on the top of (c). The two Fermi-crossings of the  $\gamma$  band ( $\gamma_L$  and  $\gamma_R$ ) are marked. (d) Corresponding EDC second derivative image of (c). (e) EDCs corresponding to (a) for cut 1. (f) EDCs corresponding to (c) for cut 2 [19].

<sup>9</sup> **Fig. 9.** (a, b) A series of normalized tunnelling conductance spectra for (a) octalayer and (b) bilayer FeSe films. Insets: Temperature-dependent zero bias conductance (ZBC). The bias modulation is set at 0.1 mV. (c) Superconducting transition temperature  $T_c$  vs. the inverse of the film thickness  $d$  [29].

<sup>10</sup> **Fig. 10.** Temperature dependence of the resistance of monolayer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> film. The inset shows the temperature dependence of resistance taken on a bare STO surface [33].

<sup>11</sup> **Fig. 11.** (a) Fermi-surface mapping of single-layer FeSe measured at 20 K that consists only of the electron-like Fermi-surface sheet ( $\gamma$ ) around  $M(\pi, \pi)$ . (b) Fermi-surface mapping of  $(\text{Tl, Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  superconductor ( $T_c = 32 \text{ K}$ ) that consists of electron-like Fermi-surface sheet ( $\gamma$ ) around  $M$  and electron-like Fermi-surface sheets ( $\alpha$  and  $\beta$ ) around  $\Gamma(0, 0)$  [34].

<sup>12</sup> **Fig. 12.** Band structure and photoemissions spectra (EDC) for superconducting FeSe layer. (a) Band structure along the cut 1 crossing the  $\Gamma$ -point (left panel in a) and along the cut 2 crossing the  $M_3$ -point (right panel in a). The dashed line in the left panel in a shows schematically a hole-like band near the  $\Gamma$ -point with its top at 80 meV below the Fermi level. The dashed line in the right panel in a shows schematically an electron-like band with its bottom at 60 meV below the Fermi level. (b) Photoemission spectra (EDCs) corresponding to image (a) for the cut 1 (left panel in b) and the cut 2 (right panel in b). (c) Detailed band-structure evolution near the  $M_3$ -region from the cut 2 (left-most panel in c) to the cut 10 (right-most panel in c). (d) The location of the momentum cuts along some high-symmetry lines and near the  $M_3$  region [34].

<sup>13</sup> **Fig. 13.** Temperature dependence of superconducting gap of the single-layer FeSe superconductor. (a) Typical photoemission images along the momentum cut near the  $M_3$  point (line in d) measured at different temperatures. Each image is divided by the corresponding Fermi distribution function to highlight opening or closing of an energy gap. (b) Photoemission spectra at the Fermi crossings of  $\gamma$  Fermi surface and their corresponding symmetrized spectra (c) measured at different temperatures. (d) Temperature dependence of the superconducting gap. The dashed line shows a BCS gap of 15 meV at a zero temperature [34].

<sup>14</sup> **Fig. 14.** Electronic structure of  $S$ - and  $N$ -phase and phase diagram of the single-layer FeSe/SiTiO<sub>3</sub> film with vacuum annealing. (a) Fermi surface of the  $S$ -phase for the single-layer FeSe/SiTiO<sub>3</sub> film. (b–d) Corresponding band structure of the  $S$ -phase along the  $\Gamma$ -,  $M_2$ - and  $M_3$ -cuts, respectively. (e) Fermi surface of  $N$ -phase for

the single-layer FeSe/SiTiO<sub>3</sub> film. (*e-ж*) Corresponding band structure of the annealed single-layer FeSe/SiTiO<sub>3</sub> film along the  $\Gamma$ -,  $M_2$ - and  $M_3$ -cuts, respectively. The band structures shown in (*б-з*) and (*e-ж*) are second derivative of the original band with respect to energy. (*з*) Schematic phase diagram of the single-layer FeSe film during the annealing process. The inset shows the Fermi surface corresponding to each stage [35].

<sup>15</sup> **Fig. 15.** Fermi surface measured by ARPES for 1-, 2-, 3-, 4-, 15-, and 35-layer FeSe/SiTiO<sub>3</sub> films [40].

<sup>16</sup> **Fig. 16.** Dependence of electronic structure on FeSe-film thickness. Spectrum for single-layer film near  $\Gamma$ - (*а*) and  $M$ -point (*з*). Spectrum for bilayer film near  $\Gamma$ - (*б*) and  $M$ -point (*д*). Spectrum for 30-layer film near  $\Gamma$ - (*е*) and  $M$ -point (*е*). Data in (*б*) and (*е*) are symmetrized around  $M$  and  $\Gamma$  points, data for monolayer and bilayer films are nonsymmetrized. Solid lines in (*а*) and (*з*) denote the main band, while dashed lines show the replicas. There are no replica bands for 2- and 30-layer films. (*е*)–(*и*) Temperature dependence of the replica bands, which persist at temperatures greater than the gap-opening temperature [44].

<sup>17</sup> **Fig. 17.** Symmetry-breaking of the electronic structure in FeSe. (*а*) Band-structure calculation of the Fermi surface in the high-temperature  $P4/nmm$  tetragonal space-group. (*б*) Schematic and (*в*) experimental high-temperature in-plane Fermi surface consists of significantly shrunk pockets. (*з*) Elongated hole and electron pockets below the structural transition. (*д*) Schematic and (*е*) experimental low temperature Fermi surface including the effect of twin domains (the  $d_{xy}$  electron pocket is not plotted here). (*е-з*) Three-dimensional representations of the Fermi surface for FeSe, as described in *а-в*, respectively [9].

<sup>18</sup> **Fig. 18.** Development of a strongly elongated electron Fermi surface through the structural transition. (*а*) Temperature dependence of high-symmetry cut through  $M$ -point, showing the development of a splitting of intensity, which results from strong orbital-dependent shifts of the band structure with onset at  $T_s = 87$  K. (*б*) The calculated band dispersions in the tetragonal structure. (*в*) The experimental band structure at 120 K (solid dots) renormalized to the high temperature data (solid lines); the outer  $d_{xy}$  electron band ( $\delta$ ) is not observed at the  $M$ -point. (*з*) The lifting of  $d_{xz/yz}$  degeneracy at 10 K and the consequent band shifting for two different domains,  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$ , denoted by the solid and dashed lines, respectively. The insets show the schematic band dispersion for different domains and directions. (*д*) Temperature dependence of the EDC at the  $M$ -point, showing the development of the splitting of bands with  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  character. (*е*) Fermi-surface map (integrated within 2 meV of the Fermi level) showing the cross-shape arising from strongly elongated Fermi-surfaces at  $M$ -point in the two domains, shown schematically in the inset [9].