FeSe基超导体的拉曼散射研究

马肖莉¹, 张安民¹, 籍建亭^{1,3}, 张清明^{1,2,3*}

1. 中国人民大学物理系, 北京 100872;

2. 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000;

3. 北京凝聚态物理国家研究中心, 中国科学院物理研究所, 北京 100190

*联系人, E-mail: qingming.zhang@gmail.com

收稿日期: 2018-03-12; 接受日期: 2018-04-23; 网络出版日期: 2018-07-11

国家自然科学基金(编号: 11604383, 11474357, 11774419)和国家重点研发计划(编号: 2016YFA0300504, 2017YFA0302904)资助

摘要 拉曼散射是现代凝聚态物理研究的基础实验手段之一, 利用其技术上的特色, 可以探测凝聚态物质的各类激发及其耦合. FeSe基超导体具有块材、单层、缺陷相、插层结构等不同的结构形态、丰富的电子和磁相图、从几K到40 K以上的易调节超导转变温度, 因此形成了研究超导性质的一个理想平台, 近些年引发了超导领域很多研究者的研究兴趣. 本文首先对FeSe基超导体的结构、磁性和电子结构进行介绍, 着重阐述了拉曼散射测量在FeSe基超导体研究中取得的研究进展. 在声子拉曼响应方面, 主要介绍FeSe基超导体的结构与其超导电性之间的关系; 在磁的拉曼响应方面, 分别对FeSe基材料的双磁子、自旋声子耦合等研究结果进行讨论; 在电子拉曼响应方面, 主要针对FeSe基超导体中的向列相问题进行了相关分析; 最后对单层FeSe超导体和相关的拉曼测量做简要介绍.

关键词 拉曼散射, FeSe基超导体, 自旋声子耦合, 双磁子, 电子向列相

PACS: 78.30.-j, 74.70.-b, 74.25.Kc, 74.25.Ha, 74.25.Jb

1 引言

铁基超导体是继铜氧化物超导体之后发现的另一大类高温超导体. 自从2008年Hosono及其合作者^[1]发现LaFeAsO中的26 K超导之后, 关于这类超导家族的相关研究便如雨后春笋般相继出现. 目前, 铁基超导体有如下5种不同的结构类别: “11” (Fe(Se,Te))^[2], “111” (XFeAs)^[3], “122” (YFe₂As₂和XFe₂As₂, Y为碱土金属, X为碱金属)^[4], “1111” (LaFeAsO/SrFeAsF等)^[5], “21311” (Sr₂VO₃FeAs)^[6]. 这些结构有共同的基于铁原

子平面层的层状结构, 加上四面体的氮族元素(P, As)或硫族元素(Se, Te, S)等阴离子有序堆叠而成, 并被碱土金属、碱金属、稀土元素、氧/氟等分隔开. 现在一般认为这类超导体的较高的超导转变温度(T_c)是基于其共同的铁原子层. 其中的FeSe由于结构简单, 以及具有特殊的磁、电等性质而受到人们的广泛关注.

具有超导性的FeSe为Pb-O型结构, 是由层状共享边缘的FeSe₄四面体堆叠而成的四方相, 空间群为P4/nmm^[7]. 随温度降低至90 K左右, FeSe结构转变为正交相, 空间群为Cmma^[8]. 常压下, 随温度继续降低至8 K,

引用格式: 马肖莉, 张安民, 籍建亭, 等. FeSe基超导体的拉曼散射研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087402

Ma X L, Zhang A M, Ji J T, et al. Raman scattering in FeSe-based superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087402, doi: 10.1360/SSPMA2018-00066

正交相FeSe发生超导转变^[9],而在8.9 GPa高压下,其 T_c 可以高达37 K左右^[10].从微观结构上看,加压很可能改变了FeSe层的间距^[11],从而增强了超导特性,这为通过引入内部化学压力来改变 T_c 提供了可能.同时,由于FeSe为层状材料,既易被做成单层材料,又比较容易插层,所以极易衍生出新的相关材料,由此FeSe基超导体得以进一步扩大,包括KFeSe, FeSe/SrTiO₃, LiNHFeSe等体系.图1所示为几类代表性FeSe基超导体的结构示意图和 T_c 对比^[2,12,13],导致其 T_c 各异的具体原因也引起了人们的关注. FeSe体系的衍生材料不仅拥有远高于FeSe的 T_c ,同时还呈现出了更为丰富的物理性质,磁、电等性质均发生了相应的变化.常压下,块材FeSe超导体中,没有磁有序/自旋密度波(Spin Density Wave, SDW)存在,但是其衍生物K₂Fe₄Se₅却表现出反铁磁序^[14].对于FeSe的其他种类衍生物的磁性也仍在进一步的研究当中.同时,这几类FeSe基超导体的电子性质也具有明显差异: T_c 越高的体系,其费米面 Γ 点处的电子口袋越小.如图2所示,从 $T_c \sim 8$ K的FeSe的费米面图中,可以很明显地看到布里渊区中心即 Γ 点附近的电子口袋^[15];对于 $T_c \sim 32$ K的(Tl, Rb)_xFe_{2-y}Se₂,其 Γ 点处的电子口袋略有减小^[16];而对于 $T_c \sim 41$ K的(Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se,其 Γ 点处的电子口袋则明显减小,只有一点残留信号^[17];对于单层FeSe/SrTiO₃,其 $T_c > 65$ K, Γ 点处没有发现明显的信号^[18].对于FeSe基超导体的 T_c 的调制,现在主要有两种方式:一是离子液体灌注,例如,FeSe的 T_c 随门电压有明显的依赖关系,当门

电压加到一定值时,FeSe的 T_c 发生了明显的突变^[19];二是加压.近期,对于FeSe, K_xFe_{2-y}Se₂等的研究都表明,加压对于FeSe基样品的 T_c 有显著影响, T_c 相对于压强都有一个dome型的依赖关系,并且K_xFe_{2-y}Se₂在高压区又形成了另一个超导相^[20],而FeSe在加压之下明显有向列相、磁性/SDW、超导3种序的相互竞争和相互影响^[21].对于导致其 T_c 变化的内在机理,仍在进一步的研究当中.

拉曼散射对于电子、声子、磁子,都是比较常规且有效的研究手段之一^[22],它可以为非常规超导体的研究提供一个新的和有价值的视角.对声子的探测是拉曼散射的最基础研究,由于声子对于结构变化非常敏感,所以对于结构变化的研究,拉曼测量是必不可少的手段之一;对于磁性相关的化合物,双磁子的探测是拉曼散射测量的优势所在;对于电子动力学的研究,拉曼也是不可或缺的手段,低能电子拉曼谱可以表征向列相、超导能隙等信息,对于超导配对机制的研究有重要作用,同时,电声子耦合等的测量与研究对电子相变的研究也有很重要的意义. 本文将从FeSe基超导体的声子、磁性、电子的拉曼响应以及单层FeSe等几个方面分别进行阐述,探讨FeSe基超导体在拉曼散射方面取得的一些最新进展.

2 FeSe基超导体的声子拉曼响应

材料的超导电性与其结构有着密不可分的联系.

图1 (网络版彩图)FeSe基超导体的3种类型的晶体结构. (a) α -FeSe的晶体结构示意图^[2] [Copyright (2008) National Academy of Sciences, USA]; (b) 低温下I4/m晶胞中K_{0.8}Fe_{1.6}Se₂的晶体和磁结构, FeSe层中包含了磁矩方向^[12]; (c) (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe的晶体结构^[13]

Figure 1 (Color online) Three types of crystal structures of FeSe-based superconductors. (a) Schematic crystal structure of α -FeSe [2] [Copyright (2008) National Academy of Sciences, USA]; (b) crystal and magnetic structure of K_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ in 14/m crystal cell at low temperature. Magnetic moment direction contained in FeSe layer [12]; (c) crystal structure of (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe [13].

图 2 (网络版彩图) FeSe 基超导体的 4 种类型的费米面. (a) 50 K 时布里渊区顶部附近的 FeSe 费米面图^[15]; (b) 超导体 $(\text{Tl, Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的费米面图^[16]; (c) 20 K 时超导体 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 的费米面图^[17]; (d) 超导体单层 FeSe/SrTiO₃ 的费米面图^[18]

Figure 2 (Color online) Four types of Fermi surfaces of FeSe-based superconductors. (a) Fermi surface map of FeSe near the top of the Brillouin zone at 50 K [15]; (b) Fermi surface of superconductor $(\text{Tl, Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [16]; (c) Fermi surface mapping of superconductor $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ at 20 K [17]; (d) Fermi surface of superconducting single-layer FeSe/SrTiO₃ film [18].

对于铁基超导体, 现在普遍认为其超导起源于共同的铁原子平面层, 类似于铜氧化物超导体的超导起源于共同的铜氧层^[23]. 化学元素替换对这两大类超导体的超导变化均有着比较重要的影响, 但其中又有一定的差异性. 铜氧化物超导体的铜-氧是处于同一个平面层, 而铁基超导体的 As/Se 等离子位于铁原子层的上下平面; 两类超导体在导电层替换或者掺杂能力方面都有区别, 铁基超导体可以直接替换或掺杂; 两类超导体的母体材料的金属多带性质不同, 一类为 Mott 绝缘体(铜氧化物超导体), 一类为半金属(铁基超导体). 根据这两类高温超导体在结构与超导上的异同, 研究其结构对超导的影响就变得尤为重要. 同时, 由于 FeSe 超导体对于压力效应非常敏感, 其 T_c 在 4–6 GPa 的压力下, 由 13 K 增加到了 37 K^[24–26]. FeSe 的 T_c 的增加应该是与其晶体结构的变化相关的, 因为 FeSe 只有 FeSe 层堆积的简单结构, 在外加压力下, FeSe 层的总的载流子密度没有变化. 由于声子对结构变化非常敏感, 而拉

曼散射是测量材料声子的直接有效的手段, 能够探测到布里渊区中心的光学声子模式, 所以为了探究 FeSe 基超导体的 T_c 与其晶体结构的关联性, 接下来对这类高温超导体的拉曼声子研究进行一些阐述.

2.1 FeSe 基超导体中的声子

FeSe 和 FeTe 的空间群均为 P4/nmm, 但是一个超导, 一个不超导, 二者的掺杂物 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 仍然超导. 2009 年 Fe(Se, Te) 系统的拉曼声子第一次被测量^[27]. 根据 Fe(Se, Te) 系统的对称性分析, 应该有四支拉曼活性的声子: $A_{1g}(\text{Te})$, $B_{1g}(\text{Fe})$, $E_g(\text{Te})$ 和 $E_g(\text{Fe})$. 由于测量的为 ab 面, 只能观测到 $A_{1g}(\text{Te})$ 和 $B_{1g}(\text{Fe})$ 两支声子. 通过实验测量, 在 $\text{FeTe}_{0.92}$ 中, 观测到了两支 $A_{1g}(\text{Te})$ 和 $B_{1g}(\text{Fe})$ 声子, 如图 3(a) 所示, 声子位置分别为 159.1, 196.3 cm^{-1} . 而在 $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ 中, 只观测到了 $B_{1g}(\text{Fe})$ 一支声子, 如图 3(b) 所示. 可能是由于高质量的单晶对生长环境非常敏感, 导致 Se 掺杂的样品中有了更多的杂质或者空

图 3 (网络版彩图)室温时, 不同偏振配置下 $\text{FeTe}_{0.92}$ (a)和 $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ (b)的拉曼散射谱^[27]; (c) 室温下, 不同配比的 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 系统的拉曼散射谱, 插图分别为 A_{1g} (Se/Te)和 B_{1g} (Fe)模式的原子振动示意图^[32]

Figure 3 (Color online) Room-temperature Raman spectra of $\text{FeTe}_{0.92}$ (a) and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ (b) for different polarized scattering geometries [27]; (c) room-temperature Raman scattering spectra of $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ systems with different stoichiometric ratios. The insets are Atomic Vibration Diagrams for A_{1g} (Se/Te) and B_{1g} (Fe) Modes, respectively [32].

位; 也可能是由于两种样品的配量比略有不同, 过剩的铁离子占据了 $\text{Fe}(2)$ 的位置, 这对于近邻的 Te 离子的振动会有一定的影响. 所以, 可以认为用 Se 替代 Te 会压制 Te 的振动, 破坏 Te 原子的周期势. 之后又陆续有很多课题组对 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 系统的拉曼声子进行了测量^[28–34], 都发现了两支 A_{1g} 和 B_{1g} 声子的存在. 其中Kumar等人^[29]对多晶 $\text{FeSe}_{0.82}$ 的拉曼散射测量中, 得到的 $A_{1g}(\text{Se})$ 声子在 160 cm^{-1} , $B_{1g}(\text{Fe})$ 在 224 cm^{-1} , 而Gnezdilov等人^[33]对单晶 FeSe 的拉曼测量, 得到的 $A_{1g}(\text{Se})$ 在 182.6 cm^{-1} , $B_{1g}(\text{Fe})$ 在 206.9 cm^{-1} , 声子频率差异较大, 可能是由于单晶与多晶样品质量差别较大, 而声子对样品结构非常敏感, 最终导致了差异较大的结果. 其他一些课题组对单晶 FeTe 的拉曼测量得到的 $A_{1g}(\text{Te})$ 都在 158 cm^{-1} 左右, $B_{1g}(\text{Fe})$ 都在 200 cm^{-1} 左右^[28,31,32,34]. 不同组测量的结果略有差异, 可能是由于元素配比不同, 导致晶格略有变化; 或者生长工艺的差别, 导致样品质量各不相同; 又或者是仪器校正导致的差异性; 同时, 由于声子频率对温度具有依赖性, 所以在不同温度下测量得到的频率也会不同. 另外, 对比单晶 FeSe 和 FeTe 的拉曼测量结果可以发现, 其 $A_{1g}(\text{Se/Te})$ 的频率差别明显比 $B_{1g}(\text{Fe})$ 的差别要大, 应该是由 FeSe 和 FeTe 的 B_{1g} 声子都是 Fe 离子的振动, 所以振动频率变化不大, 而对于 A_{1g} 模式, 一个是 Se 离子振动, 一个是 Te 离子振动, 所

以相对变化会比较明显. 此外, 对于 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 系统来说, B_{1g} 声子的频率基本保持不变, 而 A_{1g} 声子的频率还会随着 Se 和 Te 配比的不同而发生变化, 如图3(c)所示.

为了进一步探究掺杂对 T_c 的影响, 对于 FeSe 基中 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的 A 位掺杂/替换和 Fe 位掺杂/替换也有了相关研究.

2010年在对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 的测量中, 发现了13支声子^[35], 如图4(a)所示. 而与其同构的 FeSe 基122体系中只有四支声子^[36], $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 远远超过了这个数目, 这可能是由于铁缺位导致了结构对称性的局域性破缺. $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 中的空穴浓度为20% ($A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中的 $y=0.4$), 形成了 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的晶胞. 经过对晶体进行转角度测量, 发现仍然存在四重对称性, 如图4(b)所示. 但是, 垂直于 ab 平面的两个镜面丢失了(空间群由122结构的 $I4/mmm$ 衰退为 $I4/m$), 而且, 其对称性由之前的 D_{4h}/D_4 ^[37] (122结构)衰退成 C_{4h}/C_4 , 表明这可能是一个存在缺位的有序结构. 同时, 一支比较特殊的 A_g 声子在 T_c 附近有一个非常清晰的频率跳变, 表明声子跟超导之间有一定的关联性.

非超导体 $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ 相对于超导体 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 来说, 二者的 Fe 含量不同. 通过对比二者的拉曼散射谱^[38], 可以发现, 其声子模式的强度和分布都非常相似, 如图4(c)所示. 这表明它们的 FeSe 层的微观结构和对称性非常相似. 但是, 很明显地, Fe 含量的变化导致所有声子模式都发生了频移, 同时, 由于这些模式振动都有 Fe 原子和 Se 原子的参与, 所以, 这两种样品的 FeSe 层应该是发生了一些变化. 这可能是由于, 当 Fe 的化学计量比为1.6时, 晶体结构为四重对称, Fe 位有20%的缺位, 形成 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的 Fe 原子的空穴有序结构, 而 $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ 相对于 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 来说, Fe 的化学计量比为1.5, Fe 的含量更少, Fe 原子的缺位达到了25%, Fe 的位置只是部分占据, 导致了 Fe-Se 键发生扭曲, 无序性增强, 使得声子发生了整体频移. Fe 含量的变化虽然微小, 却使得 FeSe 基发生了一个由超导体向非超导体的巨大转变, 所以, Fe 掺杂/替换可以显著改变晶体结构, 抑制超导.

对于 A 位掺杂/替换对 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导的影响也有了相关研究. $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$, $\text{Tl}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 和 $\text{Tl}_{0.5}\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 3种样品的 Fe 含量相同, 但是 A 位元素含量不同. 通过拉曼散射测量发现^[38], 除了相对强度略有变化, 频率并没有发生明显的移动. 最明显的变化就是, 在 $\text{Tl}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 和 $\text{Tl}_{0.5}\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 中多出了几支声子

图 4 (网络版彩图) $\text{A}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ 系统 A 位和 Fe 位掺杂/替换样品的拉曼散射谱. (a) 9 K 时 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 晶体的拉曼谱, e_i 和 e_s 分别代表入射光和散射光的偏振方向, 插图为该晶体的电阻和磁化率数据^[35], (b) 室温下 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 晶体的转角拉曼谱, 左边插图为虚线标出的 $^3\text{B}_g$ 和 $^6\text{A}_g$ 模式的相对积分强度与角度的依赖关系, 右边插图为具有 20% Fe 缺位和四重对称性的空穴有序结构的示意图^[35], (c) 9 K 时 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 和 $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ 晶体的拉曼谱对比^[38], (d) 室温下, 3 种超导 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$, $\text{Tl}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 和 $\text{Tl}_{0.5}\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 晶体的拉曼谱, 60 cm^{-1} 以下用蓝色箭头标记的额外模式, 来自 TI 和 Rb 的贡献^[38]

Figure 4 (Color online) Raman scattering spectra of A-site and Fe-site doped/replaced in $A_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ system. (a) Raman spectra of a $\text{K}_0.8\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ crystal at 9 K. Labels e_1 and e_2 denote the incident and scattered light polarizations. The inset is resistivity and magnetization data for the same crystal [35]. (b) Raman spectra of $\text{K}_0.8\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ obtained by rotation at room temperature. Dashed lines mark two modes, labeled $^5\text{B}_g$ and $^6\text{A}_g$, whose relative integrated intensity variation is shown as a function of angle in the left inset. Right inset: schematic representation of ordered vacancy configuration with 20% Fe deficiency and fourfold symmetry [35]. (c) Comparison between Raman spectra of $\text{K}_0.8\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ and $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ at 9 K [38]. (d) Raman spectra of the three superconducting crystals $\text{K}_0.8\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$, $\text{Ti}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ and $\text{Ti}_{0.5}\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ at room temperature. Additional modes, indicated by blue arrows, appear below 60 cm^{-1} in the Ti- and Rb-substituted samples [38].

模式, 如图4(d)所示, 这几支声子模式明显是较重的Tl和Rb原子引起的振动模式. 这说明, K层内的替换对FeSe层和Fe原子的空穴有序模式的影响很小. 所以, FeSe基中 $A_xFe_{2-y}Se_2$ 的A位掺杂/替换和Fe位掺杂/替换对其结构和 T_c 的影响是非常不同的.

2.2 结构和超导电性

由于不同结构的FeSe基超导体的 T_c 各不相同, 引起了人们对二者关联性的好奇. 2013年, 我们课题组^[39]在FeSe基系统中发现了新的超导结构. 在 T_c 为30 K的K插层FeSe系统中发现了含过量铁的 T_c 为44 K

的新的超导相,也就是在同一块样品中发现了两个超导相. 其电阻和磁化率在44 K时均出现了明显的跳变,如图5(a)所示,两个晶体区域在高温区300–50 K和低温区30–1.8 K的行为都类似,所以这两个晶体区域的主导相是相同的. 通过X射线衍射的测量,可以发现两个明显不同的相存在,一个为30 K超导相, *c*轴长14.11 Å,空穴有序结构^[12,40–42],另一个为44 K超导相, *c*轴长18.10 Å,如图5(c)所示,比之前报道的液氮中生长的粉末样品的*c*轴长^[43]. 同时,在带有能量色散X射线的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy With Energy-Dispersive X-Ray, SEM-EDX)中也发现了两个

图 5 (网络版彩图)不同测量手段给出的FeSe中30和44 K的超导相两相共存的证据. (a) 不同磁场下, 30和44 K超导相的电阻和磁化率, 插图是44 K超导相附近的细节; (b) 30和44 K超导相的晶体SEM图, 蓝色虚线框为区域 I 的边界, EDX给出的K:Fe:Se比例为0.9:2.17:2, 其余为区域 II, K:Fe:Se比例为0.8:1.7:2, 绿色椭圆代表拉曼测量时的激光点; (c) 上面的图为包含30和44 K超导相的X射线衍射(XRD)图, 下图是只包含30 K超导相的XRD图; (d) 30和44 K超导相的拉曼散射谱, 红线和蓝线分别为在 I + II区域和单独在 II区域采集的拉曼谱, 黑线代表在只有30 K超导相的晶体中的拉曼谱, 虚线标记出了只来自区域 I 贡献的模式. 图片摘自文献[39]

Figure 5 (Color online) Evidence of two-phase coexistence of superconducting phases of 30 and 44 K in FeSe given by different measurement methods. (a) Temperature-dependence of resistivity and relative susceptibility for superconducting phases of 30 and 44 K under different magnetic fields. The inset indicates details around 44 K. (b) SEM image of the crystal with 44 K SC phase. Dashed blue line indicates the border of Region I, in which EDX gives K:Fe:Se ratio of 0.9:2.17:2. The rest of the area is labeled as Region II, in which K:Fe:Se ratio is 0.8:1.7:2. The light green ellipse represents the laser spot in Raman measurements. (c) Upper: X-ray diffraction pattern of the crystal containing both 30 and 44 K SC phases. Lower: X-ray diffraction pattern of the crystal with only a 30 K phase. (d) Comparison of Raman spectra of 30 and 44 K SC phases. Red and blue lines show the spectra collected in Region I+II and in Region II alone, respectively. And the black one comes from the crystal with only a 30 K SC transition. The dashed lines mark the modes only contributed by Region I. Pictures taken from ref. [39].

不同相的共存, 如图5(b)所示. 两相的元素化学计量比不同, 其中一个K:Fe:Se比例近似为0.8:1.7:2 (区域II), 另一个比例近似为0.9:2.17:2 (区域I), 分别对应30和44 K超导相. 通过对不同区域进行拉曼散射测量, 也得到了不同的拉曼散射谱, 区域II明显就是 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的空穴相, 与30 K左右的超导相关^[35], 而在区域I中发现了四支不同的声子模式: 163, 188, 223和258 cm^{-1} , 如图5(d)所示. 与完全占据的FeSe层一致^[27-30], 所以44 K的超导相与30 K超导相的四重对称性的空穴相不同.

EDX测量表明44 K的超导相中有大约20%的过量Fe存在, 由于它的存在, 使得c轴被拉长. 结合44 K的超导相的对称性和成分分析, 过量的Fe可能处于2a, 2b, 4c和4e的Wyckoff位置, 如图6(a)–(d)所示. 通过第一性原理计算与进一步分析确认, 2a位置是过量Fe的最佳位置. 因为, 首先当过量的Fe原子处于2a位置时, c轴晶格常数与实验值最为符合; 其次, 这种情况下, Fe-Se键长和Fe-Se-Fe的键角相对于母体FeSe的变化最小^[8], 也就是FeSe层的扭曲最小, 因为拉曼对结构变化非常敏感, 这

图 6 (网络版彩图)两相共存的FeSe中过量Fe(2)可能存在的原子位置以及 T_c^2 与FeSe层间距的依赖关系。(a)–(d) 过量Fe(2)(绿色球)在保留了I4/mmm空间群的平衡结构中的四种可能的原子位置, 其Wyckoff位置分别为(a) 2a, (b) 2b, (c) 4c和(d) 4e; (e) T_c^2 与相邻FeSe层距离之间的依赖关系, 红线为经验公式的拟合线。图片摘自文献[39]

Figure 6 (Color online) The possible atomic positions of excess Fe(2) in two phases coexistence of FeSe and the dependence of T_c^2 on the spacing between FeSe layers. (a)–(d) Possible atomic positions of excess Fe(2) atoms (green balls) in equilibrium structures with I4/mmm group symmetry preserved. The excess Fe(2) atoms are in the (a) 2a, (b) 2b, (c) 4c and (d) 4e, Wyckoff positions, respectively; (e) relation between T_c^2 and the separation of neighbouring FeSe layers. The red line is the fitting line of the empirical formula. Pictures taken from ref. [39].

种情况才最符合拉曼的测量结果; 另外, 这种情况下需要的最大过量Fe原子的量为50%左右, 最接近于EDX中给出的20%的结果, 而4c和4e位置则需要100%过量Fe原子的完全填充。所以, 结合计算与实验分析, 可以推断, 新的44 K超导相是过量Fe原子占据2a位置的类似122结构。新的44 K超导相的异常大的 c 轴则表明它与最大 T_c 之间可能有关联性。通过总结已知的常压下FeSe基超导体最大 T_c 与相邻FeSe层间距离之间的关系, 发现二者之间的关系可以通过如下经验公式:

$$T_c^{\max} = 23 \sqrt{(d - 5.39)} \quad (1)$$

(d 为层间距)来进行定量的分析, 如图6(e)所示。这个经验公式表明, FeSe系统的超导体倾向于二维FeSe结构。

FeSe基超导体的 T_c 除了与其相邻FeSe层间的距离之间有一定的关联性, 还有一些研究表明, 其 T_c 还与Fe层的离子高度有关。2010年, 有研究对已知的Fe基超导体 T_c 与其相应的Fe层离子高度之间的关系进行了总结, 发现二者之间存在一个倒“V”形的依赖关系, 最大 T_c 出现在Fe层离子高度为1.38 Å的位置处^[44]。2014年, 又有研究发现: 已知的FeSe基超导体 T_c 与其相应的Fe层离子高度之间存在一个“V”形的依赖关系^[45], 如图7(a)所示, 与Fe基超导体的倒“V”形的依赖关系正好相反, 最大 T_c 出现在Fe层离子高度为1.45 Å的位置处, 研究认为可以通过调节离子高度或者 ab 面的晶格常数

来增加FeSe基超导体的 T_c 。到了2014年, Lu等人^[46]对于 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的研究认为, 其 T_c 与其离子高度或者 $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ 键角有一定的依赖关系。如图7(b)所示, 随着S的掺杂量的变化, 相当于化学加压, 效果与施加静水压一致, Ch (chalcogen)离子高度、Fe(2)-Ch键长与 $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ 键角均随S的掺杂量的变化而单调变化。同时, 其 T_c 随 Ch (chalcogen)离子高度与 $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ 键角的变化而变化。当 $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ 键角趋于常规四面体的理想值时, T_c 单调减小, 说明四面体扭曲可以提升FeSe基超导体的 T_c 。而 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的 T_c 随 Ch (chalcogen)离子高度的增加呈单调变化趋势, 并没有出现Fe基或者FeSe基超导体中的倒“V”或者“V”形的依赖关系, 所以对于Fe基超导体的 T_c 与结构之间的具体联系, 还需要进一步探索与研究。

2.3 本章小结

在Fe(Se,Te)系统中均发现了 $A_{1g}(\text{Se/Te})$ 和 $B_{1g}(\text{Fe})$ 模式的存在, 由于声子对结构变化非常敏感, 测量结果各有差异, 其中Se和Te配比的不同会导致 A_{1g} 声子的频率发生变化。声子与超导之间是具有一定的关联性的, $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中Fe含量不同, 也就是Fe位掺杂/替换会导致声子频率发生变化, 显著改变晶体结构, 抑制超导。而 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中A位元素含量不同, 也就是A位掺杂/替换并没有导致声子频率发生显著变化, 对其 T_c 也没有明显影响。所以, FeSe超导体的结构与其 T_c 可能具有一定

图 7 (网络版彩图)(a) FeSe基超导体的 T_c 与其相应的Fe层离子高度之间“V”形的依赖关系^[45]; (b) $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的 T_c 与其相应的Fe层离子高度以及 $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ 键角之间的依赖关系^[46]

Figure 7 (Color online) (a) The “V” shape dependence of the Fe-based superconductor T_c and its corresponding Fe layer ion height [45]; (b) the dependence of the T_c of $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}_{1-x}\text{S}_x$ on the height of the corresponding Fe layer ion height and its $\text{Ch}^{\text{top}}\text{-Fe-}\text{Ch}^{\text{top}}$ bond angle [46].

的关联性。在K插层FeSe系统同一块样品中发现的两种不同的超导相也证明了这一点，两种超导相的元素配比不同，44 K超导相含过量Fe，相邻FeSe层之间的距离发生变化，结构改变，具有了较高的 T_c 。另外，Fe基和FeSe基超导体的 T_c 与Fe层离子高度之间还分别存在一种倒“V”形和“V”形的依赖关系。所以FeSe基超导体的 T_c 可能与相邻FeSe层间的距离以及Fe层离子高度之间存在某种联系，但是这其中内在的具体关联性，仍需进一步探究。

3 FeSe基超导体的磁性拉曼响应

3.1 双磁子

FeSe 11体系结构简单且超导，通过化学掺杂或者加压等方式可以轻易改变 T_c 。适于研究晶体结构与超导之间的关联性。但是11体系与其他FeAs基超导体还是有很多不同之处，FeAs基超导体存在反铁磁序，而在FeSe中并没有发现磁序存在，但其化学掺杂化合物中出现了反铁磁序，如 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ^[14]等。所以磁涨落与超导之间具体的内在关系，到底是相互依存、相互竞争、还是并没有一个直接的关联性存在，将是一个非常值得探索的问题，这对于寻找超导的起源也具有非

常重要的意义。

2011年，Okazaki等人^[28]通过拉曼散射测量在 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 中发现了双磁子的存在。在 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 的各种配置的拉曼谱中都发现了能量区间达到 7000 cm^{-1} 的较宽的拉曼峰，如图8(a)所示。中心在 2300 cm^{-1} 左右，被认为是双磁子散射峰。另外还在结构和磁相变温度 T_s 以下交叉通道(即 ab 通道， a 和 b 分别代表样品的 a 轴和 b 轴，此配置代表入射光的偏振方向与散射光的偏振方向垂直)中， $300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 区间范围内发现了宽的弱边缘结构，可能是与磁相变相关的激发。但是，一些课题组在 BaFe_2As_2 的拉曼谱中也发现了相似的宽峰和弱边缘结构^[47,48]，如图8(b)所示。 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 和 BaFe_2As_2 具有不同的磁结构， BaFe_2As_2 具有反铁磁波矢 $Q_{\text{AF}}=(\pi,\pi)$ 的单条纹反铁磁结构，而 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 具有反铁磁波矢 $Q_{\text{AF}}=(\delta\pi, 0)$ 的双条纹反铁磁结构，不同的磁结构应该会有不同的磁相互作用。为了探究不同的系统中出现如此相似行为的缘由，对比了相关的实验与理论分析^[49-51]，发现实际观测到的双磁子峰比预估值要小一些。由于磁子分布的细节关系，双磁子散射峰的能量是可以比来自单磁子能量的预估值要小的。所以，双磁子散射峰能量是合理的， $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 和 BaFe_2As_2 的双磁子能相似也是合理的。另外，即使 $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ 中已经没有长程磁

图 8 (网络版彩图)(a) 不同配置下 Fe_{1.074}Te 和 FeTe_{0.6}Se_{0.4} 的双磁子谱对比图^[28]; (b) 不同配置下 BaFe₂As₂ 的双磁子谱^[48] [© (2012) The Physical Society of Japan]

Figure 8 (Color online) (a) Comparison of two-magnon spectra between Fe_{1.074}Te and FeTe_{0.6}Se_{0.4} in different configurations^[28]; (b) temperature dependence of polarized Raman spectra in BaFe₂As₂ in different configurations^[48] [© (2012) The Physical Society of Japan].

序存在了, 人们仍然在超导体 FeTe_{0.6}Se_{0.4} 中发现了与其母体化合物 Fe_{1.074}Te 几乎相同的双磁子峰. 这与高温超导铜氧化物中的空穴掺杂完全不同, 铜氧化物反铁磁母体化合物的双磁子峰非常尖锐, 而空穴掺杂以后双磁子峰变宽, 并且峰的能量变小^[52]. 这可能是由于 Se 替换为等价掺杂, 并且母体化合物 Fe_{1.074}Te 为巡游反铁磁, 而高温超导铜氧化物的母体为反铁磁绝缘体, 所以二者的掺杂结果不一致也是有其合理性的. 所以, 由以上的讨论我们可以知道, 相同的磁激发/磁涨落既存在于超导体 FeTe_{0.6}Se_{0.4} 中, 也存在于反铁磁 Fe_{1.074}Te 中.

2012 年, 我们课题组^[53]在 FeSe 基超导体 A_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ (A=K, Rb, Tl) 中也发现了双磁子的存在, 这对于研究超导与反铁磁性的竞争或者依存关系有非常重要的意义. 如图 9(a) 所示, 在对 A_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ (A=K, Rb, Tl) 的 3 种样品的拉曼测量中发现, 随着温度的降低, 其双磁子峰的宽度逐渐变窄, 强度逐渐增强, 但是在 T_c 附近发生了跳变, T_c 附近双磁子峰的强度最强. 通过对 Tl_{0.5}K_{0.3}Fe_{1.6}Se₂ 的散射强度进行积分发现, 在 T_c 以上时, 随着温度逐渐降低, 双磁子峰的积分强度开始逐渐增强, 而在 T_c 时, 积分强度突然急速减小, 如图 9(b) 所示. 有可能是由于超导能隙的打开, 导致双磁子强度减小, 在低温下, 当超导能隙趋于常数时, 双磁子峰的强度积分也趋于饱和. 由于磁有序可以通过双磁子峰的强度直观地反映出来, 所以上述现象可能表明超导与反铁磁之间可能存在排斥现象. 从微观上分析, 这两种序可能是共存的, 这就要求超导不能只在顺磁 (PM) 相中存在, 需要

同样存在于反铁磁 (AFM) 相中. 不过, 第一性原理计算表明母体化合物为半导体^[54], 所以如果想要有金属性, 就需要通过微量改变元素配比, 使得载流子掺杂其中, 不过想要用这个猜想来解释 T_c 较大, 并且 Neel 温度较高的体系还是非常困难的. 从微观上看, 相分离也是有可能的, 也就是超导不能存在于 AFM 相中, 只可以存在于 PM 相中, 不过 PM 相需要是均匀分布、相互连通的. 这样, 虽然超导相相对于系统来说体积分数稍小, 不过也能形成体超导. 在主相的边缘, 便会由于无序而产生一系列的 PM 相磁畴. 当 PM 相磁畴变为超导态时, 近邻效应会导致主相进入超导态, 从而减小主相的磁矩, 并且需要超导相与 PM 相区域具有较大的接触面积, 所以这应该是纳米尺度的相分离. 也就是说, 超导与磁序之间的互相排斥现象, 从微观上来说, 也许是由基于纳米尺度相分离的微观结构的近邻效应导致的.

2016 年, Lei 等人^[55]在 (Li, Fe)OHFeSe 中发现了反铁磁绝缘体与超导相之间的一阶相变, 这也是非常规超导体的一个潜在的物理性质. 当门电压为 V_g=0 V 时, (Li, Fe)OHFeSe 的中点临界超导温度 T_c^{mid}=24.4 K, 随着施加的门电压 V_g 逐渐增大, T_c^{mid} 持续增大, 而当门电压达到临界值 V_g^c=3.9 V 时, 正常态的电阻值开始减小, 此时样品的 T_c 达到最大值 T_c^{mid}=43.4 K. 门电压超过 V_g^c 以后, 绝缘体行为立即出现, 同时, 超导相完全消失. V_g 继续增大, 绝缘体行为迅速增强, 最终使得低温电阻的量级达到超导相正常态电阻值的五阶, 如图 10(a) 所示.

图 9 (网络版彩图)(a) 不同温度下 3 种超导体材料的双磁子散射峰, 35 K 时的强度比超导态强, 插图为各自的电阻和磁化强度数据; (b) $\text{Tl}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 的积分散射强度的温度依赖关系, 插图中的阴影部分代表积分面积. 图片摘自文献[53]

Figure 9 (Color online) (a) Two-magnon scattering intensity in the three SC crystals at different temperatures. Intensities at 35 K (red) are higher than those in the SC state (black). Insets are resistivity and magnetization data; (b) temperature dependence of the integrated scattering intensity for $\text{Tl}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. Insets: the shaded regions represent the integration area. Pictures taken from ref. [53].

也就是说, 由离子门电压诱导的较强的电荷掺杂, 使得 $(\text{Li}, \text{Fe})\text{OHFeSe}$ 由超导态相变为反铁磁绝缘体. 随着电子掺杂浓度的升高, 超导 T_c 迅速达到最大值, 此时为最佳掺杂浓度, 并出现了明显的超导到绝缘体的相变. 如图 10(b) 所示, 这个绝缘体相的横向磁阻在整个温度区间都是负的, 并且在 100 K 以下时, 快速增强, 可能与自旋散射有关^[56]. 同时, 在该绝缘体相还发现了双磁子的存在, 但在超导相中双磁子却消失了. 这个现象表明, 反铁磁序/涨落或者局域磁矩的振幅在由超导体到绝缘体的相变过程中增强了. $(\text{Li}, \text{Fe})\text{OHFeSe}$ 的绝缘体相的横向磁阻 (TMR) 和电子拉曼散射的结果都说明, 在该绝缘体相中可能存在 AFM/SDW.

3.2 自旋声子耦合

室温下 $\text{FeTe}(\text{Se})$ 为四方 Pb-O 结构, 空间群为 P4/nmm ^[2,7,57,58], 在 70 K 时金属态 FeTe 发生了一个由四方到单斜相的一阶结构相变, 70 K 以下空间群为 $\text{P2}_1/\text{m}$ ^[59-61]. 这个相变伴随着 u_{xz} 型的扭曲, 同时还有反

铁磁序. 值得注意的是, 这个 70 K 以下的长程磁有序的对称性与伴随相变观察到的单斜结构的畸变是共存的. 这表明, 至少从对称性上来看, 70 K 以下的晶体畸变是反铁磁序导致的, 类似于磁致伸缩现象. 2011 年, Gnezdilov 等人^[31] 在 FeTe 硫族化合物中发现了异常的光学声子. 如图 11(a) 所示, 在结构相变和磁有序的温度区间内, $\text{Fe}_{1.051}\text{Te}$ 的 A_{1g} 和 B_{1g} 声子模式随温度依赖的频率和线宽都发生了异常. 这可能与磁有序的出现有关, 磁相互作用的声子调制导致了磁有序温度以下的声子频率重整化. 2012 年, Um 等人^[32] 在 $\text{Fe}_{1-y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 系统中也发现了声子模式的异常现象. 如图 12(a)-(j) 所示, 在母体化合物 $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}$ 中, 在磁相变温度区间内, 发现了明显的 B_{1g} 声子模式的软化, 同时线宽也明显变窄, 但是在等价 Se 的掺杂样品中 B_{1g} 声子模式并没有在磁相变温度区间内出现明显的异常现象. 这可能是由于 Se 的掺杂, 导致反铁磁序被压制. 这个现象表明, $\text{Fe}_{1-y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 系统中的声子可能与磁涨落发生了耦合. 2013 年, Gnezdilov 等人^[33] 又对超导体 FeSe 的声子模式

图 10 (网络版彩图)(a) (Li, Fe)OHFeSe 在不同门电压下电阻随温度的依赖关系, 纵向电阻在 0–4.5 V 的门电压下从 2 K 测量到了 330 K; (b) (Li, Fe)OHFeSe 的电子相与门电压 V_g 相图, 超导相与金属相的边界由中点临界温度 T_c^{mid} 决定, 误差作为超导相变的宽度; $B=9$ T 时超导相(红色圆圈)和绝缘体相(蓝色圆圈)(Li, Fe)OHFeSe 的横向磁阻(TMR)随温度的依赖关系(在平行于 c 方向的外加磁场下测量); 超导体和绝缘体(Li, Fe)OHFeSe 的双磁子拉曼谱, 红色和蓝色实线分别代表 10 和 300 K 时绝缘体(Li, Fe)OHFeSe 的拉曼谱, 绿色实线为 $T_c^{\text{mid}}=24.4$ K 的超导体(Li, Fe)OHFeSe 在 300 K 时的拉曼谱. 图片摘自文献[55]

Figure 10 (Color online) (a) Temperature-dependent resistance of a (Li, Fe)OHFeSe iFET at various gate voltages. The longitudinal resistance was measured from 2 to 330 K at different gate biases ranging from 0 to 4.5 V. (b) Phase diagram of electronic phases as a function of gate voltage V_g for (Li, Fe)OHFeSe. The boundary of SC phase and metal phase is determined by the midpoint critical temperature T_c^{mid} . Error bars are defined as the width of SC transition; Transverse magnetoresistance (TMR) at $B=9$ T of a superconducting (Li, Fe)OHFeSe (red circle) and an insulating (Li, Fe)OHFeSe (blue triangle), as a function of temperature (the TMR was measured with the applied magnetic field parallel to the c direction). Two-magnon Raman spectra for superconducting and insulating (Li, Fe)OHFeSe. Red and blue solid lines stand for the Raman spectra for insulating (Li, Fe)OHFeSe at 10 and 300 K, respectively. The olive solid line stands for Raman spectrum at 300 K for superconducting (Li, Fe)OHFeSe with $T_c^{\text{mid}}=24.4$ K. Pictures taken from ref. [55].

进行了拉曼散射研究. 发现随着温度的降低, FeSe 的 A_{1g} 声子模式硬化了 3 cm^{-1} 左右, 而 B_{1g} 声子模式硬化了 14 cm^{-1} 左右, 达到了 6.5% 的变化, 如图 11(b) 所示, 这已经不能简单地用低温下晶体的晶格收缩来解释了. 根据格林艾森法则估算, A_{1g} 模式和 B_{1g} 模式的格林艾森系数分别约为 1.04 和 5.09, 二者都远远偏离了常规值 $\gamma \sim 2$. 有相关研究观察到了压力下所有声子模式的硬化, 预估格林艾森系数 $\gamma_{B_{1g}(\text{Fe})}=0.9^{[62]}$, 也就是说, 只有频移的一部分能够归因于晶胞体积热收缩 1% 的变化^[63,64]和随着温度增加时振动模式非简谐性的增强^[36], 所以 $B_{1g}(\text{Fe})$ 声子如此大的硬化应该也与 Fe 离子自旋态的变化相关. 这些异常现象不只出现在拉曼活性的声子中, 在红外活性的声子中也发现了异常变化. 2016 年, Homes 等人^[65]对 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}$ ($T_N \approx 68$ K) 和 $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$ ($T_N \approx 56$ K) 等材料的红外模式进行了探测和分析. 如图 12(k) 所示, $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}$ 的红外 E_u 模式的频率随着温度降低而硬

化, 在 T_N 处发生异常软化, 与其他材料的 B_{1g} 声子模式的行为类似^[31,32,34]. 在 T_N 以上, 不对称参数 $1/q^2 \approx 0.03$, 表明有弱的自旋声子或电声子耦合存在^[66], 而在 T_N 以下, 不对称参数 $1/q^2$ 减小, 线型变得对称, 可能是由于反铁磁态的自旋涨落减小^[67]和大部分关联信号消失^[68]导致了声子耦合减小. $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$ 的红外模式的依赖行为与 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}$ 非常类似, 如图 12(l) 所示. 不过在 T_N 以上, $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$ 的红外模式峰的不对称参数 $1/q^2 \approx 0.1$, 表明 $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$ 的自旋声子或电声子耦合比 $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}$ 的要强. 而在 T_N 以下, $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$ 的不对称参数 $1/q^2$ 也减小了, 表明声子与自旋或电荷的耦合减小了. 超导体 $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 的 E_u 模式在整个温度区间都表现出了不对称性, 在 100–200 K 的区间内更为明显, 该模式的温度依赖关系在整个温度区间都可以用非简谐衰变过程进行很好的拟合, 如图 12(m) 所示. 这些 E_u 模式不对称特征, 都表明了自旋声子或者电声子耦合的存在.

图 11 (网络版彩图)(a) $\text{Fe}_{1.051}\text{Te}$ 的 $A_{1g}(\text{Te})$ 和 $B_{1g}(\text{Fe})$ 声子模式的频率, 线宽和积分强度随温度的依赖关系^[31]; (b) FeSe 的 $A_{1g}(\text{Se})$ 和 $B_{1g}(\text{Fe})$ 声子模式的频率, 线宽和积分强度随温度的依赖关系, A_{1g} 模式和 B_{1g} 模式的格林艾森系数分别约为 1.04 和 5.09^[33]

Figure 11 (Color online) (a) Temperature dependence of the frequency, linewidth and integrated intensity of $A_{1g}(\text{Te})$ and $B_{1g}(\text{Fe})$ phonon modes of $\text{Fe}_{1.051}\text{Te}$ [31]. (b) Temperature dependence of the frequency, linewidth and integrated intensity of $A_{1g}(\text{Te})$ and $B_{1g}(\text{Fe})$ phonon modes of FeSe . The Grüneisen parameter of A_{1g} mode and B_{1g} mode is about 1.04 and 5.09 respectively [33].

图 12 (网络版彩图)(a)–(j) $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 系统的 $B_{1g}(\text{Fe})$ 声子模式的频率和线宽随温度的依赖关系^[32]; (k)–(m) $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}/\text{Fe}_{1.13}\text{Te}/\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 的红外 E_u 模式的频率、线宽、振动强度和不对称因子随温度的依赖关系^[65]

Figure 12 (Color online) (a)–(j) Temperature dependence of the $B_{1g}(\text{Fe})$ mode frequency and linewidth of the $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ system [32]; (k)–(m) temperature dependence of the E_u mode frequency, linewidth, oscillator strength and asymmetry parameter of $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}/\text{Fe}_{1.13}\text{Te}/\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ [65].

3.3 本章小结

在具有反铁磁态的 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 和无长程磁序的 FeSe 基超导体 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 系统中, 均发现了双磁子的存在. 原因可能是 Se 替换为等价掺杂, 并且母体化合物 $\text{Fe}_{1.074}\text{Te}$ 为巡游反铁磁. 同时, 在 FeSe 基超导体 $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$)中也发现了双磁子的存在, 并且在 T_c 时, 双磁子的积分强度突然急速减小, 这表明超导与反铁磁可能存在排斥现象. 另外在 $(\text{Li}, \text{Fe})\text{OHFeSe}$ 中, 在其绝缘体相发现了双磁子的存在, 但在其超导相中双磁子却消失了, 这一现象可证明上述猜测. 这种排斥现象, 从微观上来说, 也许是由基于纳米尺度相分离的微观结构的近邻效应导致的. 在 FeTe 中的磁涨落在其声子上也有相应的反映, 其拉曼活性的 B_{1g} 声子模式和红外活性的 E_g 模式的声子频率, 在结构相变和磁有序的温度区间内都发生了异常, 这可能与磁有序的出现有关, 磁相互作用的声子调制导致了磁有序温度以下的声子频率重整化. 在等价 Se 的掺杂样品中, B_{1g} 声子模式并没有在磁相变温度区间内出现明显的异常现象, 可能是由于 Se 的掺杂, 导致 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 系统中反铁磁序被压制, 这一现象也证明了上述猜测.

4 FeSe基超导体的电子拉曼响应

4.1 电子向列相

大部分铁基超导体母体化合物都有四方到正交相的一个结构相变^[69], 同时还伴随着共线反铁磁相变的发生, 两种相变发生耦合, 导致了相似的相变温度. 随着载流子掺杂和外加压力, 这两种相变被压制, 超导逐渐出现, 并形成了标志性dome型的电子相图. 最近, 有研究发现电子相图中存在一个异常态——向列相^[70–79], 这个相是打破了晶格旋转对称性(C_4 变为 C_2), 但保持了晶格平移对称性的一种电子序. 2014年, Nakayama等人^[80]通过对 FeSe 超导体进行角分辨光电子谱(ARPES)测量, 发现低温下的双峰强度模式随着温度的升高逐渐消失, 直到120 K时完全消失, 如图13(a)所示. 同时, 如图13(b)所示, 在M点的能量分布曲线(EDC)中也可以看到, 双峰随着温度升高逐渐宽化, 最终在 T_s 以上合并为一个单峰. 从图13(d)可以直观地看到低温下在布里渊区M点处形成约50 meV的能带劈裂, 后续又有其他研究组也陆续观察到了这样一个能

带劈裂^[81–83], 这可能是由于电子驱动的向列相的形成导致的. 有趣的是, 这样一个劈裂并不是发生在结构相变 $T_s \sim 90$ K处, 而是发生在比结构相变 T_s 稍高的温度点110 K左右. 如图13(f)所示, 通过对比电阻随温度的依赖关系^[84]、Fe-Fe之间的距离(d_{Fe1} 或 d_{Fe2})^[85]以及M点能带劈裂的大小, 可以发现结构相变跟电阻异常点吻合得很好, 而能带劈裂的起始温度点比结构相变点高20 K左右, 这表明电子向列相并不是结构相变的结果, 而是结构相变的起源.

既然已经确定了向列相是电子驱动的, 还需要确定向列相的起源是自旋涨落还是轨道(电荷)涨落, 但是这些涨落之间互相混杂^[70], 很难确定到底是哪一种机制主导的, 不同的测量手段得到了各自不同的结论. 由于在不考虑 FeSe 中不存在长程磁有序的情况下, FeSe 的能带劈裂程度与 BaFe_2As_2 非常相似^[74], 所以从ARPES的测量角度来看, 向列相的驱动力更可能是轨道驱动. 在 FeSe 的核磁共振测量中^[85,86], 观察到奈特位移在 $T_{\text{nem}}=91$ K时发生了劈裂, 如图14(a)所示. 由于结构相变前后晶格常数变化量小于0.5%^[85,87], 所以, 这么大的劈裂应该不是正交相较小的晶格移动导致的. FeSe 的自旋晶格弛豫率在 T_{nem} 附近变化非常小, 如图14(c)所示, 说明该区间内没有磁稳定性. 随着温度降低, 直到超导开始出现的 T_c 附近, 反铁磁自旋涨落才显著增强, 所以自旋涨落也不是向列相的驱动, 其真正的驱动有可能是轨道驱动. 但从中子测量的角度看, 却又有不同的结论^[88,89]. 虽然在核磁共振测量中认为在 T_s 以上四方相中不存在自旋涨落^[85,86], 但在中子散射测量中, 却在四方相(110 K)发现了自旋涨落的存在^[88], 如图15(a)所示. 而且, 在 $T=110$ K低能态下, 动力学自旋关联函数 $S(Q, \omega)$ 随能量的依赖表现出类似于自旋能隙的特征. 这就可以解释, NMR测量中 T_s 以上低能自旋涨落的缺失^[86,90]. 值得注意的是, 在低能状态下, 自旋涨落明显增强, 表明在低温下, 系统更趋近于条纹磁有序态. 有趣的是, $S(Q, \omega)$ 的温度演化与正交化度 $\delta(T)=(a-b)/(a+b)$ 的对比表明, $S(Q, \omega)$ 的增强与向列相(正交化度)的演化明显耦合, 如图15(b)所示, 这之前提出的向列相是由自旋涨落驱动的结果一致^[85,91–93]. 虽然同为中子散射测量, 另一个研究组^[89]却得出了完全不同的结论. 如图15(c)所示, 由于当温度趋近于 T_s 之上时, FeSe 的电子向列相磁化率表现出居里外斯行为^[81,86], 而此时动力学自旋磁化率随温度变化只有非

图 13 (网络版彩图) FeSe ARPES 与 EDC 谱. (a) E_F 附近的 ARPES 强度的二阶导数与束缚能和波矢之间的依赖关系; (b) 和 (c) 分别为 M 点的 EDC 以及其二阶导数随温度的依赖关系, 蓝色和红色点代表与峰的位置对应的局域最小值; (d) M 点的 EDC 峰值能量与温度的依赖关系; (e) 与 (a) 相同, 只是用圆偏 40 eV 的光子进行的测量, 除了在 (a) 中观察到的高能类似空穴型的能带, 还在 $T=30$ K 观察到了 M 中心的类似空穴型和电子型的能带; (f) 该样品的电阻, 通过 M 点能带劈裂的大小随温度变化^[84]以及 X 射线衍射预估的 Fe-Fe 距离^[85]的对比, 电阻上的蓝色虚线代表结构相变 T_s 处的异常点. 图片摘自文献^[80]

Figure 13 (Color online) FeSe ARPES and EDC spectra. (a) Second-derivative near- E_F ARPES intensity plotted as a function of binding energy (B. E.) and wave vector; (b) and (c) are the temperature dependence of the EDC at the M point and its second derivative, respectively. Blue and red dots indicate the local minima corresponding to the peak position; (d) temperature dependence of the peak energies in the EDC at the M point; (e) same as (a) but measured with circularly polarized 40 eV photons. In addition to the high-energy holelike band seen in (a), other M-centered holelike and electronlike bands are observed at $T=30$ K; (f) the electrical resistivity recorded from the same sample^[84], the Fe-Fe distance estimated from the X-ray diffraction^[85], and the magnitude of the band splitting at the M point. The blue dashed line in the resistivity plot highlights the anomaly above T_s . Pictures taken from ref. [80].

图 14 (网络版彩图) FeSe 中轨道驱动向列相态的形成. (a) $H \parallel a$ 和 lc 时 ^{77}Se NMR 奈特位移 K 随温度的依赖关系, 在 T_{nem} 处, K_{ia} 劈裂为 I_1 和 I_2 . K_{ic} 和 $K_{\text{ia}}^{\text{av}}$, 以及 I_1 和 I_2 的平均位置都表现出平滑的温度依赖关系; (b) 依据奈特位移 ΔK_{ia} 的不同, T_{nem} 以下 I_1 和 I_2 线的劈裂随温度的依赖关系, 右上角插图: T_{nem} 以下, ΔK_{ia} 平行于 $\sqrt{T_{\text{nem}} - T}$, 可以作为二阶相变的序参量, 左下角插图: 10 K ($>T_c$) 和 4.5 K ($<T_c$) 时两个 ^{77}Se 谱的对比, 表明在超导态之间 I_1 和 I_2 的劈裂明显减小, 为了对比, 两个谱的强度均进行了归一化; (c) 自旋晶格弛豫率除以 T 之后, $(T_1T)^{-1}$ 的温度依赖关系, 在 T_{nem} 附近, 自旋晶格弛豫率几乎不变, 表明磁不稳定性缺失, 在接近 T_c 的过程中, $(T_1T)^{-1}$ 明显增强, 表明反铁磁自旋涨落形成, 在 T_c 以下, $(T_1T)^{-1}$ 突然掉落, 符合超导态的常规行为, 插图低温区域放大图. 图片摘自文献^[90]

Figure 14 (Color online) Emergence of orbital-driven nematic state in FeSe. (a) Temperature dependence of the ^{77}Se NMR Knight shift K for fields la and lc . Whereas at T_{nem} , K_{ia} splits into lines I_1 and I_2 , both K_{ic} and $K_{\text{ia}}^{\text{av}}$, the average position of lines I_1 and I_2 , show a smooth T -dependence. (b) Temperature dependence of the I_1 - I_2 line splitting below T_{nem} in terms of the difference in Knight shift ΔK_{ia} . Insets: (upper right) below T_{nem} the splitting ΔK_{ia} is proportional to $\sqrt{T_{\text{nem}} - T}$, as is expected for an order parameter at a second-order phase transition; (lower left) the comparison of two ^{77}Se spectra at 10 K ($>T_c$) and 4.5 K ($<T_c$) reveals that the splitting between the I_1 and I_2 lines clearly decreases in the superconducting state. The intensities of two spectra were normalized for comparison; (c) temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate divided by T , $(T_1T)^{-1}$. At around T_{nem} the spin-relaxation rate barely changes, indicating the absence of a magnetic instability. Approaching T_c enhances $(T_1T)^{-1}$, signalling that AFM spin fluctuations develop. Below T_c , as is conventional in the superconducting state, $(T_1T)^{-1}$ strongly drops. The inset shows an enlargement of the low-temperature regime. Pictures taken from ref. [90].

图 15 (网络版彩图)FeSe材料的中子散射测量。(a) FeSe超导体($T=1.5$ K)和正常态($T=11$ 和 110 K)自旋涨落的能量依赖, 插图为动力学磁化率虚部 $\chi''(Q, \omega)$ 的能量依赖^[88]; (b) $E=2.5$ eV时 $S(Q, \omega)$ 和正交化度 $\delta(T)=(a-b)/(a+b)$ 的温度依赖, 在 T_s 处异常, 表现出类似于序参量的行为, 插图为 $\chi''(Q, \omega)$ 的温度演化^[88]; (c) 主图为100和150 K下, 动量积分的动力学自旋磁化率 $\chi''(E)$, 插图为5 K时的 $\chi''(E)$ ^[89]; (d) FeSe向列相的相图, 电阻随温度的变化在 T_s 处表现出异常, 表明样品质量较高, T^* 处电阻在斜率上发生了较大变化, 插图为不同相时电荷和自旋子系统的向列相演化, 薄箭头代表大致的单独Fe离子的力矩, 厚箭头代表条纹形式下FeSe的磁矩^[94]

Figure 15 (Color online) Neutron scattering measurement of FeSe materials. (a) Energy dependence of spin fluctuations for FeSe in the superconducting state ($T=1.5$ K) and normal state ($T=11$ and 110 K). Energy dependence of the imaginary part of the dynamic susceptibility $\chi''(Q, \omega)$ [88]. (b) Temperature dependence of $S(Q, \omega)$ at $E=2.5$ meV and the orthorhombicity $\delta(T)=(a-b)/(a+b)$ shows an order-parameter-like behaviour with an onset at T_s . The inset shows the temperature evolution of $\chi''(Q, \omega)$ [88]. (c) The main panel shows the momentum-integrated dynamical spin susceptibility $\chi''(E)$ at $T=100$ and 150 K. Inset: $\chi''(E)$ at $T=5$ K [89]. (d) Phase diagram of FeSe by nematic ultrafast dynamics. Temperature dependence of the resistivity ρ shows clearly an anomaly at T_s and indicates the high quality of FeSe. T^* denotes the temperature at which $\rho(T)$ shows a rapid change of slope. Insets illustrate the nematic evolution of charge and spin subsystems in various phases. The thin arrows indicate sketchily the individual moment of Fe ions. The thick arrows indicate the “net” magnetic moments of FeSe in the stripe form ref. [94].

常弱的依赖性, 二者形成鲜明对比, 所以这表明向列相并不是由自旋驱动, 而是由轨道自由度驱动。最新的研究则表明, 自旋涨落与轨道涨落并不是排斥的, 电子向

列相其实需要二者的共同驱动^[94]。研究认为, 向列相涨落在150 K时仍然存在, 两重对称性一直延续到200 K左右, 远高于结构相变的温度 T_s , 当温度高于 T_s 之后,

两重对称性模式旋转了 90° , 自旋方向与费米面扭曲的方向发生了耦合, 如图15(d)所示.

4.2 向列相的电子拉曼响应

拉曼作为探测电子信号的有效手段之一, 电子向列相在拉曼散射下应该会有相应的响应. 2013年, Gnezdilov课题组^[33]对FeSe进行了拉曼散射研究. 在接近 T_s 的四方相发现了一个准弹性拉曼响应, 如图16(a)所示. 由于准弹性峰的起源为电子散射, 而正常的电子行为的变化应该是连续的, 这里却发生了变化, 所以, 此处应该是发生了电子相变. 而该弹性峰相变的温度点与其向列相涨落的温度点一致, 所以这应该是向列相涨落出现的一个象征. 在交叉通道(ab)配置下, 150 K以下低能散射强度突然增强, 并在 T_s 以下 350 cm^{-1} 处形成了一个具有宽峰的能带状结构, 同时, 低能准弹性峰在150 K开始出现, 并在 T_s 处达到最大值, 之后便随着温度降低开始减小, 如图16(b)所示. 对

于向列相的驱动力, 拉曼结果倾向于电荷(轨道)驱动. 2016年, Massat等人^[95]在FeSe的结构相变/向列相相变温度点 T_s 处发现了临界电荷向列相涨落的存在. 如图17(a)所示, 在对FeSe的拉曼散射测量中, 随着温度降低, B_{1g} 模式的拉曼响应在非常宽的能量范围内整体增强. 在高温下, 响应由中心为 400 cm^{-1} 的宽峰主导, 该峰随着温度的降低而增强. 另外, 在 100 cm^{-1} 以下还出现了一个非常尖锐的峰, 在趋近 T_s 时软化并且强度增强, 如图17(b)所示. 在 T_s 以下, B_{1g} 的响应重构: 低能响应被压制, 如图17(c)所示. 在 T_c 以下, 超导能隙在不同的费米口袋打开, 在 $2\Delta=(28\pm1)\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 3.5\text{ meV}$)和 $(37\pm2)\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 4.6\text{ meV}$)处形成了两个尖峰, 如图17(c)插图所示. 有限频率的拉曼响应可以通过Kramers-Kronig变换, 转化为与之对应的零频电荷磁化率:

$$\chi_\mu(T) = \frac{2}{\pi} \int_0^A \frac{\chi''_\mu(T, \omega)}{\omega} d\omega. \quad (2)$$

图 16 (网络版彩图)(a) FeSe不同配置下的变温拉曼谱, 在(aa), (xx)和(xy)配置下低能准弹性峰并没有显示出明显的温度依赖关系, 而在(ab)通道中准弹性散射在150 K下形成, 在高温下不存在; (b) ab配置下拉曼谱与150 K谱的差值; 准弹性峰积分强度; 驼峰与温度的依赖关系. 图片摘自文献^[33]

Figure 16 (Color online) (a) Temperature-dependent Raman spectra of FeSe in different configurations. The low-energy quasielastic spectral weight does not show a pronounced temperature evolution in the (aa), (xx), and (xy) channels of scattering. In the (ab) channel, quasielastic scattering is not present at high temperature but develops below 150 K. (b) Differential Raman spectra from 150 K in (ab) polarization; Integrated intensity of the quasielastic tail; energy of the hump as function of temperature. Pictures taken from ref. ^[33].

图 17 (网络版彩图)(a) 用 2.33 eV 光子测量的 $T_s=87$ K 以上的 FeSe 对称依赖拉曼谱, 电子连续谱上叠加的尖峰是拉曼活性的光学声子导致的, 插图为不同对称性拉曼形式因子的 K 空间结构示意图 (蓝色和红色分别代表正和负的振幅) 以及用来筛选出它们的偏振配置; (b) T_s 以上低能 B_{1g} 谱的温度依赖; (c) 跨越 T_s 的 B_{1g} 谱的温度依赖, 插图为跨越超导相变 $T_c=8.5$ K 的谱, 箭头代表 2 Δ 超导峰; (d) 用 2.33 eV 光子测量的 SP208 ($T_s=87$ K) 和 MK ($T_s=88.5$ K) 的 B_{1g} 电荷向列相磁化率随温度的依赖关系, 红线是对 T_s 以上 B_{1g} 磁化率的居里外斯拟合. 图片摘自文献[95]

Figure 17 (Color online) (a) Symmetry-dependent Raman spectra of FeSe above $T_s=87$ K using 2.33 eV photons. The sharp peaks superimposed on the electronic continuum are due to Raman active optical phonons. Also shown in inset are the schematics k-space structures of the Raman form factors in different symmetries (blue and red colors indicate positive and negative amplitudes, respectively), and the polarization configurations used to select them. (b) Temperature dependence of the low energy B_{1g} spectra above T_s . (c) Evolution of the B_{1g} spectra across T_s . The inset shows the spectra across the superconducting transition at $T_c=8.5$ K. The arrows indicate 2 Δ superconducting peaks. (d) Temperature dependence of the B_{1g} charge nematic susceptibility for SP208 ($T_s=87$ K) and MK ($T_s=88.5$ K) using 2.33 eV photons. The red lines are Curie-Weiss fits of the B_{1g} susceptibility above T_s . Pictures taken from ref. [95].

随着温度降低, B_{1g} 的电荷磁化率逐渐增强, 在 T_s 以下突然坍塌, 如图 17(d) 所示. 这表明在四方相中形成了电荷向列相涨落. 所以拉曼响应证实了向列相是由电荷驱动的.

4.3 本章小结

通过不同的测量手段, 均在 FeSe 超导体中发现了向列相的存在. 但是对于其向列相的起源, 是自旋涨落还是轨道(电荷)涨落, 不同的研究方法却得出了不同的结论. 由于在不考虑 FeSe 中不存在长程磁有序的情况下, FeSe 的能带劈裂程度与 BaFe_2As_2 非常相似, 所以从 ARPES 的测量角度来看的话, 向列相的驱动力更倾向于轨道驱动, 这一结论也得到了核磁共振测量的支持. 但在中子散射测量中, 却在四方相 (110 K) 发现了自旋涨落的存在, 并且在低能状态下, 自旋涨落明显增强, 并且 $S(Q, \omega)$ 的增强与向列相(正交化度)的演化明显耦合, 这与之前提出的向列相是由自旋涨落驱动的结果一致. 在另外的一个中子散射测量中发现,

当温度趋近于 T_s 之上时, FeSe 的电子向列相磁化率表现出居里外斯行为, 而此时动力学自旋磁化率随温度变化只有非常弱的依赖性, 二者形成鲜明对比, 所以表明向列相并不是由自旋驱动, 而是由轨道自由度驱动. 所以从中子测量角度来看, 向列相的驱动力是自旋涨落或者轨道(电荷)涨落. 在对 FeSe 的拉曼散射测量中, 在其结构相变/向列相相变温度点 T_s 处发现了临界电荷向列相涨落的存在, 并且 B_{1g} 的零频电荷磁化率在 T_s 以下突然坍塌, 这表明在四方相中形成了电荷向列相涨落. 所以拉曼响应证实了向列相是由电荷驱动的. 最新的研究则表明, 自旋涨落与轨道涨落并不是排斥的, 电子向列相其实需要二者的共同驱动. 由于这些涨落之间互相混杂, 很难确定到底是哪一种机制主导的, 对于其向列相驱动力的确认, 仍需不断地探索与研究.

5 单层 FeSe 超导体的拉曼研究

对高温超导材料的寻求一直以来都是物理和材料

科学的一项挑战, 人们仍在不断探索提高材料 T_c 的方法, 外延应力^[96]和电声子耦合的界面增强^[97]都曾经用来提升超导材料的 T_c . 2012年, Wang等人^[98]将单层FeSe生长于SrTiO₃衬底上, 得到了约20 meV的超导能隙, 可能对应高于77 K的 T_c . 这说明界面效应对于提升FeSe的 T_c 非常有效. 2014年, Ge等人^[99]将单层FeSe生长于掺Nb的SrTiO₃衬底上, 更是得到了高于100 K的 T_c . 生长于SrTiO₃衬底上的单层FeSe的 T_c 比块材FeSe的 T_c 提高了十几倍, 这迅速提高了人们对于FeSe/SrTiO₃等异质结的研究热情. 各种不同的研究手段, 如STM^[100]、ARPES^[101–103]、输运测量^[104]、磁性测量^[104–107]等等,

都纷纷对此进行了相关的研究, 分别得到了不同的 T_c , 并从中发现了很多新奇的物理性质.

2015年, Cui等人^[108]在FeSe/Nb:SrTiO₃中发现了界面铁电相变. 如图18(a)–(d)所示, 在单个单胞(UC)FeSe/NbSTO的ARPES谱中发现在跨过费米能级的布里渊区中心只有电子能带, 而在2-UC FeSe/NbSTO的谱中, 布里渊区中心的空穴能带上升并跨过了费米能级. 在1-UC薄膜的电子口袋上, 在(58±7) K处发现了能隙的打开, 但在2-UC薄膜的整个温度区间都没有发现能隙打开的迹象, 如图18(f)所示. 与2-UC薄膜对比, 1-UC薄膜的能带位置的移动表明与NbSTO衬底之间

图 18 (网络版彩图)(a)–(d) 10 K下1-UC/2-UC FeSe/NbSTO光谱; (e) 布里渊区示意图; (f) 电子口袋能隙打开, 随温度依赖关系, 实线是对1-UC能隙的平均场拟合; (g) 互感测量的3种样品互阻抗的实部和虚部随温度的依赖关系以及在25 nm Se/1-UC FeSe/NbSTO上10–40 kHz频率范围内测量的归一化的 $[\text{Im}(Z)/f^2]$ 和 $[\text{Re}(Z)/f^2]$ 随温度的依赖关系; (h)–(j) 2-UC FeSe/NbSTO变温拉曼谱, 以及声子模式的频率和线宽随温度的依赖关系; (k) 105 K以下STO的AFD相变(正八面体TiO₆略微扭转)示意图, 蓝色圆圈代表Nb掺杂诱导的微弱有序的铁电区域, 黑蓝区域代表由FeSe和NbSTO之间界面电场导致的过量的载流子堆积的表面偶极层, 黑色箭头代表诱导的铁电偶极矩. 图片摘自文献^[108]

Figure 18 (Color online) (a)–(d) The spectra of 1-UC/2-UC FeSe/NbSTO at 10 K; (e) illustration of the Brillouin zone; (f) the extracted energy gaps as a function of temperature. The solid line is a mean-field fitting of the 1-UC gap. (g) Temperature dependence of the reactive and dissipative components of transimpedance measured by mutual inductance on three samples. And the temperature dependence of normalized $[\text{Im}(Z)/f^2]$ and $[\text{Re}(Z)/f^2]$ measured in frequency range from 10 to 40 kHz in a 25 nm Se/1-UC FeSe/NbSTO. (h)–(j) Temperature dependence of the Raman spectra of 2-UC FeSe/NbSTO. And the temperature dependence of frequency and linewidth of phonon modes. (k) Below 105 K, the STO undergoes an AFD transition where the TiO₆ octahedra rotate by a small amount. The blue circles indicate the micro-ordered ferroelectric regions induced by the Nb dopants. The dark blue regions indicate the surface dipole layers where excess carriers pile up due to the interface electric field between FeSe and NbSTO. The black arrows represent the induced ferroelectric dipole moments. Pictures taken from ref. ^[108].

有电荷转移. 有趣的是, 1-UC FeSe/NbSTO互感的实部和虚部在50 K左右都出现了异常, 如图18(g)所示, 与ARPES中测量到的能隙打开的温度点近似. 进一步分析发现, 互感异常源于正常的金属屏蔽而不是超导. 对不同层数的薄膜进行测量, 均在50 K处发现了异常, 在单独的FeSe与单独的NbSTO中均未发现50 K的异常点, 说明异常可能是界面效应导致的. 进一步用拉曼测量后, 在低波数区发现了两支峰, 如图18(h)所示. 两支峰的变化规律完全不同, 其中一支随温度降低硬化, 这支峰在STO的反铁畸变结构相变点105 K处消失, 而另一支峰则随温度降低软化, 并在低温处能量饱和. 巧合的是, 这支峰在50 K处发生了跳变, 如图18(i)所示, 与互感相变温度一致. 这一支光学声子模式其实是铁电软模, 是非拉曼活性的, 但由于反演对称性破缺^[109-113], 导致其在拉曼谱中出现. 从衬底角度来看, 纯的STO是铁电的, 但是因为其铁电性被105 K时非极化的结构畸变^[114]和低温下偶极矩的量子涨落压制了^[115], 所以直达0 K都维持着较大的电磁化率顺电性^[115,116]. 这种状态对中心反演对称破缺非常敏感, 由于这个扰动, 激活了拉曼谱中额外的软模, 并诱发了局域铁电序^[117-120]. 软模的跳变, 可能与相变温度点附近的关联长度和电磁化率的增强有关. 对于互感发生异常的温度点与能隙打开的温度一致的问题, 最大的可能性就是, 在铁电相变点以上, 电偶极矩涨落压制了库伯对, 而到了铁电态时, 压制就不存在了.

单层FeSe/SrTiO₃的发现极大地提高了FeSe基超导体的 T_c , 并且由于其界面效应, 也引发了很多新奇的物

理性质. 在1-UC FeSe/NbSTO中发现了能隙的打开、1-UC薄膜与NbSTO衬底之间的电荷转移以及铁电相变的存在. 对单层FeSe与其衬底之间的相互作用的研究, 对于提升 T_c 有着至关重要的作用.

6 总结

FeSe基超导体作为近年新发现的高温超导体之一, 具有非常丰富的结构、磁性和电子性质, 拉曼散射是探究这些性质的非常独特且有效的手段. 在结构上, 拉曼散射发现了 $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ 中存在空穴序, 并确认了 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的空穴有序结构. 对 $A_xFe_{2-y}Se_2$ 系统的A位和Fe位掺杂/替换的拉曼散射研究, 得到了不同位置的掺杂/替换对样品结构和 T_c 影响不同的结论. 同时, 拉曼散射对于分辨同一样品的不同区域的性质也有其得天独厚的优势, 并由此发现了FeSe系统中的新的超导结构. 对于样品中双磁子的探测, 也是拉曼散射测量的优势所在, 其对FeSe基材料的超导与反铁磁之间竞争关系的探究做出了非常大的贡献, 提出了纳米尺度相分离的观点. 同时灵敏地观测到了FeSe基材料中的声子异常, 发现了其中自旋声子耦合的存在. 在电子方面, 拉曼散射测量发现了FeSe中向列相的存在, 并发现了零频电荷磁化率在 T_c 处跳变, 表明了向列相可能是由电荷驱动的. 拉曼散射对FeSe基超导体的结构、磁性和电子性质的全面研究, 不仅对FeSe基超导体的内在机制的解析有着非常重要的贡献, 而且对新的高温超导材料的发现也有着非常重大的意义.

参考文献

- 1 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297
- 2 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 14262-14264 []
- 3 Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Commun*, 2008, 148: 538-540, arXiv: 0806.4688
- 4 Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107006, arXiv: 0805.4630
- 5 Chen G F, Li Z, Wu D, et al. Superconductivity at 41 K and Its competition with spin-density-wave instability in layered $CeO_{1-x}F_xFeAs$. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 247002, arXiv: 0803.3790
- 6 Zhu X, Han F, Mu G, et al. Transition of stoichiometric Sr_2VO_3FeAs to a superconducting state at 37.2 K. *Phys Rev B*, 2009, 79: 220512, arXiv: 0904.1732
- 7 Schuster W, Mikler H, Komarek K L. Transition metal-chalcogen systems. VII. The iron-selenium phase diagram. *Monatshefte Chem*, 1979,

- 110: 1153–1170
- 8 Margadonna S, Takabayashi Y, McDonald M T, et al. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor. *Chem Commun*, 2008, 130: 5607
 - 9 Wu M K, Hsu F C, Yeh K W, et al. The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds. *Phys C-Supercond*, 2009, 469: 340–349
 - 10 Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, et al. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K). *Phys Rev B*, 2009, 80: 064506, arXiv: [0903.2204](#)
 - 11 Garbarino G, Sow A, Lejay P, et al. High-temperature superconductivity (T_c onset at 34 K) in the high-pressure orthorhombic phase of FeSe. *Europhys Lett*, 2009, 86: 27001, arXiv: [0903.3888](#)
 - 12 Bao W, Huang Q Z, Chen G F, et al. A novel large moment antiferromagnetic order in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ superconductor. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 086104, arXiv: [1102.0830](#)
 - 13 Niu X H, Peng R, Xu H C, et al. Surface electronic structure and isotropic superconducting gap in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$. *Phys Rev B*, 2015, 92: 060504, arXiv: [1506.02825](#)
 - 14 Ye F, Chi S, Bao W, et al. Common crystalline and magnetic structure of superconducting $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ (A=K, Rb, Cs, Tl) single crystals measured using neutron diffraction. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 137003
 - 15 Watson M D, Kim T K, Rhodes L C, et al. Evidence for unidirectional nematic bond ordering in FeSe. *Phys Rev B*, 2016, 94: 201107, arXiv: [1603.04545](#)
 - 16 Mou D, Liu S, Jia X, et al. Distinct Fermi surface topology and nodeless superconducting gap in a $(\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42})\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ superconductor. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 107001, arXiv: [1101.4556](#)
 - 17 Zhao L, Liang A, Yuan D, et al. Common electronic origin of superconductivity in (Li, Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nat Commun*, 2016, 7: 10608, arXiv: [1505.06361](#)
 - 18 Liu D, Zhang W, Mou D, et al. Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nat Commun*, 2012, 3: 931, arXiv: [1202.5849](#)
 - 19 Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 077002, arXiv: [1509.00620](#)
 - 20 Sun L, Chen X J, Guo J, et al. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides. *Nature*, 2012, 483: 67–69, arXiv: [1110.2600](#)
 - 21 Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, et al. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *Nat Commun*, 2016, 7: 12146, arXiv: [1512.06951](#)
 - 22 Devereaux T P, Hackl R. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 175–233
 - 23 Paglione J, Greene R L. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat Phys*, 2010, 6: 645–658, arXiv: [1006.4618](#)
 - 24 Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, et al. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 152505, arXiv: [0807.4315](#)
 - 25 Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of β - $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat Mater*, 2009, 8: 630–633, arXiv: [0903.2143](#)
 - 26 Masaki S, Kotegawa H, Hara Y, et al. Precise pressure dependence of the superconducting transition temperature of FeSe: Resistivity and ^{77}Se -NMR study. *J Phys Soc Jpn*, 2009, 78: 063704, arXiv: [0903.2594](#)
 - 27 Xia T L, Hou D, Zhao S C, et al. Raman phonons of α -FeTe and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ single crystals. *Phys Rev B*, 2009, 79: 140510, arXiv: [0811.2350](#)
 - 28 Okazaki K, Sugai S, Niitaka S, et al. Phonon, two-magnon, and electronic Raman scattering of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Phys Rev B*, 2011, 83: 035103, arXiv: [1010.2374](#)
 - 29 Kumar P, Kumar A, Saha S, et al. Anomalous Raman scattering from phonons and electrons of superconducting. *Solid State Commun*, 2010, 150: 557–560, arXiv: [1004.1612](#)
 - 30 Qin Z, Zhang C, O'Malley S, et al. Crystal field excitations in the Raman spectra of. *Solid State Commun*, 2010, 150: 768–771
 - 31 Gnezdilov V, Pashkevich Y, Lemmens P, et al. Anomalous optical phonons in FeTe chalcogenides: Spin state, magnetic order, and lattice anharmonicity. *Phys Rev B*, 2011, 83: 245127, arXiv: [1102.3688](#)
 - 32 Um Y J, Subedi A, Toulemonde P, et al. Anomalous dependence of c -axis polarized Fe B_{1g} phonon mode with Fe and Se concentrations in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Phys Rev B*, 2012, 85: 064519, arXiv: [1202.0375](#)
 - 33 Gnezdilov V, Pashkevich Y G, Lemmens P, et al. Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor:

- Dynamic spin state instabilities. *Phys Rev B*, 2013, 87: 144508, arXiv: [1301.1960](#)
- 34 Popović Z V, Lazarević N, Bogdanović S, et al. Signatures of the spin-phonon coupling in $\text{Fe}_{1-y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys. *Solid State Commun*, 2014, 193: 51–55
- 35 Zhang A M, Liu K, Xiao J H, et al. Vacancy ordering and phonon spectrum of the iron-based superconductor $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. *Phys Rev B*, 2012, 85: 024518, arXiv: [1101.2168](#)
- 36 Litvinchuk A P, Hadjiev V G, Iliev M N, et al. Raman-scattering study of $\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0.0, 0.4$). *Phys Rev B*, 2008, 78: 060503, arXiv: [0807.2284](#)
- 37 Tiedje O, Krasovskii E E, Schattke W, et al. Bridging from ThCr_2Si_2 -type materials to hexagonal dichalcogenides: An *ab initio* and experimental study of KCu_2Se_2 . *Phys Rev B*, 2003, 67: 134105
- 38 Zhang A M, Liu K, He J B, et al. Effect of iron content and potassium substitution in $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) superconductors: A Raman scattering investigation. *Phys Rev B*, 2012, 86: 134502, arXiv: [1105.1198](#)
- 39 Zhang A M, Xia T L, Liu K, et al. Superconductivity at 44 K in K intercalated FeSe system with excess Fe. *Sci Rep*, 2013, 3: 1216, arXiv: [1203.1533](#)
- 40 Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0\leq x\leq 1.0$). *Phys Rev B*, 2010, 82: 180520, arXiv: [1012.2924](#)
- 41 Wang D M, He J B, Xia T L, et al. Effect of varying iron content on the transport properties of the potassium-intercalated iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys Rev B*, 2011, 83: 132502, arXiv: [1101.0789](#)
- 42 Luo X G, Wang X F, Ying J J, et al. Crystal structure, physical properties and superconductivity in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystals. *New J Phys*, 2011, 13: 053011, arXiv: [1101.5670](#)
- 43 Ying T P, Chen X L, Wang G, et al. Observation of superconductivity at 30–46 K in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Yb}$ and Eu). *Sci Rep*, 2012, 2: 426, arXiv: [1202.4340](#)
- 44 Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, et al. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 054013, arXiv: [1001.1801](#)
- 45 Lu X F, Wang N Z, Zhang G H, et al. Superconductivity in $\text{LiFeO}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ with anti-PbO-type spacer layers. *Phys Rev B*, 2014, 89: 020507, arXiv: [1309.3833](#)
- 46 Lu X F, Wang N Z, Luo X G, et al. Superconductivity and phase diagram of $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}_{1-x}\text{S}_x$. *Phys Rev B*, 2014, 90: 214520, arXiv: [1501.01157](#)
- 47 Sugai S, Mizuno Y, Kiho K, et al. Pairing symmetry of the multiorbital pnictide superconductor $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ from Raman scattering. *Phys Rev B*, 2010, 82: 140504
- 48 Sugai S, Mizuno Y, Watanabe R, et al. Spin-density-wave gap with Dirac nodes and two-magnon Raman scattering in BaFe_2As_2 . *J Phys Soc Jpn*, 2012, 81: 024718, arXiv: [1201.5207](#) []
- 49 Han M J, Yin Q, Pickett W E, et al. Anisotropy, itineracy, and magnetic frustration in high- T_c iron pnictides. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 107003, arXiv: [0811.0034](#)
- 50 Han M J, Savrasov S Y. Doping driven $(\pi, 0)$ nesting and magnetic properties of Fe_{1+x}Te superconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 067001
- 51 Zhao J, Adroja D T, Yao D X, et al. Spin waves and magnetic exchange interactions in CaFe_2As_2 . *Nat Phys*, 2009, 5: 555–560, arXiv: [0903.2686](#)
- 52 Sugai S, Suzuki H, Takayanagi Y, et al. Carrier-density-dependent momentum shift of the coherent peak and the LO phonon mode in p -type high- T_c superconductors. *Phys Rev B*, 2003, 68: 184504
- 53 Zhang A M, Xiao J H, Li Y S, et al. Two-magnon Raman scattering in $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ systems ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, and Tl): Competition between superconductivity and antiferromagnetic order. *Phys Rev B*, 2012, 85: 214508, arXiv: [1106.2706](#)
- 54 Yan X W, Gao M, Lu Z Y, et al. Ternary iron selenide $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ is an antiferromagnetic semiconductor. *Phys Rev B*, 2011, 83: 233205, arXiv: [1102.2215](#)
- 55 Lei B, Xiang Z J, Lu X F, et al. Gate-tuned superconductor-insulator transition in $(\text{Li}, \text{Fe})\text{OHFeSe}$. *Phys Rev B*, 2016, 93: 060501, arXiv: [1503.02457](#)
- 56 Jovanović V P, Fruchter L, Li Z Z, et al. Anisotropy of the in-plane angular magnetoresistance of electron-doped $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ thin films. *Phys Rev B*, 2010, 81: 134520, arXiv: [1004.4163](#)
- 57 Fang M H, Pham H M, Qian B, et al. Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$. *Phys Rev B*, 2008, 78: 224503, arXiv: [0807.4775](#)

- 58 Yeh K W, Huang T W, Huang Y, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhys Lett*, 2008, 84: 37002, arXiv: [0808.0474](#)
- 59 Martinelli A, Palenzona A, Tropeano M, et al. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 0.20)$: Neutron powder diffraction analysis. *Phys Rev B*, 2010, 81: 094115, arXiv: [1002.3517](#)
- 60 Bao W, Qiu Y, Huang Q, et al. Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -type antiferromagnetic order in α -Fe(Te, Se) superconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 247001
- 61 Li S, de La Cruz C, Huang Q, et al. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Phys Rev B*, 2009, 79: 054503, arXiv: [0811.0195](#)
- 62 Ksenofontov V, Wortmann G, Chumakov A I, et al. Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure. *Phys Rev B*, 2010, 81: 184510, arXiv: [1004.2007](#)
- 63 McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V, et al. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$. *Phys Rev B*, 2009, 79: 014522, arXiv: [0811.1613](#)
- 64 Phelan D, Millican J N, Thomas E L, et al. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of FeSe_{1-x} superconductors. *Phys Rev B*, 2009, 79: 014519, arXiv: [0811.1215](#)
- 65 Homes C C, Dai Y M, Schneeloch J, et al. Phonon anomalies in some iron telluride materials. *Phys Rev B*, 2016, 93: 125135, arXiv: [1602.08077](#)
- 66 Xu B, Dai Y M, Shen B, et al. Anomalous phonon redshift in K-doped BaFe_2As_2 iron pnictides. *Phys Rev B*, 2015, 91: 104510, arXiv: [1503.03838](#)
- 67 Zhang Y, Chen F, He C, et al. Strong correlations and spin-density-wave phase induced by a massive spectral weight redistribution in α - $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}$. *Phys Rev B*, 2010, 82: 165113
- 68 Lin P H, Texier Y, Taleb-Ibrahimi A, et al. Nature of the bad metallic behavior of $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}$ inferred from its evolution in the magnetic state. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 217002, arXiv: [1306.2603](#)
- 69 Stewart G R. Superconductivity in iron compounds. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1589–1652, arXiv: [1106.1618](#)
- 70 Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat Phys*, 2014, 10: 97–104
- 71 Chu J H, Analytis J G, De Greve K, et al. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science*, 2010, 329: 824–826
- 72 Tanatar M A, Blomberg E C, Kreyssig A, et al. Uniaxial-strain mechanical detwinning of CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 crystals: Optical and transport study. *Phys Rev B*, 2010, 81: 184508, arXiv: [1002.3801](#)
- 73 Knolle J, Eremin I, Akbari A, et al. Nematic electronic structure in the “parent” state of the iron-based superconductor $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Science*, 2010, 327: 181–184
- 74 Yi M, Lu D, Chu J H, et al. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ above the spin density wave transition. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6878–6883, arXiv: [1011.0050](#)
- 75 Kasahara S, Shi H J, Hashimoto K, et al. Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Nature*, 2012, 486: 382–385
- 76 Shimojima T, Sonobe T, Malaeb W, et al. Pseudogap formation above the superconducting dome in iron pnictides. *Phys Rev B*, 2014, 89: 045101, arXiv: [1305.3875](#)
- 77 Zhang Y, He C, Ye Z R, et al. Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs. *Phys Rev B*, 2012, 85: 085121, arXiv: [1111.6430](#)
- 78 Yi M, Lu D H, Moore R G, et al. Electronic reconstruction through the structural and magnetic transitions in detwinned NaFeAs. *New J Phys*, 2012, 14: 073019, arXiv: [1111.6134](#)
- 79 Rosenthal E P, Andrade E F, Arguello C J, et al. Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs. *Nat Phys*, 2014, 10: 225–232, arXiv: [1307.3526](#)
- 80 Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, et al. Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 237001, arXiv: [1404.0857](#)
- 81 Watson M D, Kim T K, Haghighirad A A, et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 155106, arXiv: [1502.02917](#)
- 82 Zhang P, Qian T, Richard P, et al. Observation of two distinct d_{xz}/d_{yz} band splittings in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 214503

- 83 Fedorov A, Yaresko A, Kim T K, et al. Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe. *Sci Rep*, 2016, 6: 36834, arXiv: [1606.03022](#)
- 84 Huynh K K, Tanabe Y, Urata T, et al. Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor: Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers. *Phys Rev B*, 2014, 90: 144516, arXiv: [1405.3815](#)
- 85 McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, et al. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe_{1.01}Se. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 057002, arXiv: [0905.1065](#)
- 86 Böhmer A E, Arai T, Hardy F, et al. Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe: A combined thermodynamic and NMR study of nematicity. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 027001, arXiv: [1407.5497](#)
- 87 Böhmer A E, Hardy F, Eilers F, et al. Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe. *Phys Rev B*, 2013, 87: 180505, arXiv: [1303.2026](#)
- 88 Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nat Mater*, 2016, 15: 159–163, arXiv: [1502.07544](#)
- 89 Shamoto S, Matsuoka K, Kajimoto R, et al. Spin nematic susceptibility studied by inelastic neutron scattering in FeSe, arXiv: [1511.04267](#)
- 90 Baek S H, Efremov D V, Ok J M, et al. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nat Mater*, 2015, 14: 210–214, arXiv: [1408.1875](#)
- 91 Wang F, Kivelson S A, Lee D H. Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe. *Nat Phys*, 2015, 11: 959–963, arXiv: [1501.00844](#)
- 92 Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, et al. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides. *Nat Phys*, 2015, 11: 953–958, arXiv: [1501.04946](#)
- 93 Yu R, Si Q. Antiferroquadrupolar and ising-nematic orders of a frustrated bilinear-biquadratic heisenberg model and implications for the magnetism of FeSe. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 116401, arXiv: [1501.05926](#)
- 94 Luo C W, Chung C P, Wang S H, et al. Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe. *npj Quant Mater*, 2017, 2: 32, arXiv: [1603.08710](#)
- 95 Massat P, Farina D, Paul I, et al. Charge-induced nematicity in FeSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 9177–9181, arXiv: [1603.01492](#)
- 96 Locquet J P, Perret J, Fompeyrine J, et al. Doubling the critical temperature of La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ using epitaxial strain. *Nature*, 1998, 394: 453–456
- 97 Strongin M, Kammerer O F, Crow J E, et al. Enhanced superconductivity in layered metallic films. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1320–1323
- 98 Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037402, arXiv: [1201.5694](#)
- 99 Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289, arXiv: [1406.3435](#)
- 100 Zhang W, Li Z, Li F, et al. Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on SrTiO₃ substrates. *Phys Rev B*, 2014, 89: 060506
- 101 Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃. *Nature*, 2014, 515: 245–248, arXiv: [1312.2633](#)
- 102 Peng R, Xu H C, Tan S Y, et al. Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering. *Nat Commun*, 2014, 5: 5044
- 103 Peng R, Shen X P, Xie X, et al. Measurement of an enhanced superconducting phase and a pronounced anisotropy of the energy gap of a strained FeSe single layer in FeSe/Nb: SrTiO₃/KTaO₃ heterostructures using photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 107001
- 104 Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, et al. Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films. *Chin Phys Lett*, 2014, 31: 017401, arXiv: [1311.5370](#)
- 105 Zhang Z, Wang Y H, Song Q, et al. Onset of the Meissner effect at 65 K in FeSe thin film grown on Nb-doped SrTiO₃ substrate. *Sci Bull*, 2015, 60: 1301–1304
- 106 Deng L Z, Lv B, Wu Z, et al. Meissner and mesoscopic superconducting states in 1–4 unit-cell FeSe films. *Phys Rev B*, 2014, 90: 214513, arXiv: [1311.6459](#)
- 107 Sun Y, Zhang W, Xing Y, et al. High temperature superconducting FeSe films on SrTiO₃ substrates. *Sci Rep*, 2015, 4: 6040, arXiv: [1404.3464](#)
- 108 Cui Y T, Moore R G, Zhang A M, et al. Interface ferroelectric transition near the gap-opening temperature in a single-unit-cell FeSe film grown on Nb-Doped SrTiO₃ substrate. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 037002
- 109 Fleury P A, Scott J F, Worlock J M. Soft phonon modes and the 110 K phase transition in SrTiO₃. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 16–19
- 110 Bianchi U, Kleemann W, Bednorz J G. Raman scattering of ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, $x=0.007$. *J Phys-Condens Matter*, 1994, 6: 1229–1238

- 111 Scott J F. Interpretation of phonon anomalies in SrTiO₃ near 37 K. *Ferroelectrics Lett Sect*, 1995, 20: 89–95
- 112 Taniguchi H, Yagi T, Takesada M, et al. Isotope effect on the soft-mode dynamics of SrTiO₃ studied by Raman scattering. *Phys Rev B*, 2005, 72: 064111
- 113 Taniguchi H, Itoh M, Yagi T. Ideal soft mode-type quantum phase transition and phase coexistence at quantum critical point in ¹⁸O-exchanged SrTiO₃. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 017602
- 114 Zhong W, Vanderbilt D. Competing structural instabilities in cubic perovskites. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 2587–2590
- 115 Müller K A, Burkard H. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K. *Phys Rev B*, 1979, 19: 3593–3602
- 116 Rowley S E, Spalek L J, Smith R P, et al. Ferroelectric quantum criticality. *Nat Phys*, 2014, 10: 367–372, arXiv: 0903.1445
- 117 Fleury P A, Worlock J M. Electric-field-induced Raman scattering in SrTiO₃ and KTaO₃. *Phys Rev*, 1968, 174: 613–623
- 118 Itoh M, Wang R, Inaguma Y, et al. Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 3540–3543
- 119 Nilsen W G, Skinner J G. Raman spectrum of strontium titanate. *J Chem Phys*, 1968, 48: 2240–2248
- 120 Uwe H, Yamaguchi H, Sakudo T. Ferroelectric microregion in KTa_{1-x}Nb_xO₃ and SrTiO₃. *Ferroelectrics*, 1989, 96: 123–126

Raman scattering in FeSe-based superconductors

MA XiaoLi¹, ZHANG AnMin¹, JI JianTing^{1,3} & ZHANG QingMing^{1,2,3*}

¹ Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China;

² School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

³ Beijing National Research Center for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Raman scattering is one of the fundamental techniques in modern condensed matter physics. Its technical uniqueness allows to probe a variety of excitations in condensed matter and their couplings. FeSe-based superconductors have abundant structural phases like bulk, monolayer, Fe-deficient phases, and intercalated phases. Meanwhile, they exhibit rich electronic and magnetic phase diagrams and easily tunable superconducting transition temperatures ranged from a few Kelvins up to more than 40 K. This leads to the formation of an ideal research platform for superconductivity and has attracted a great deal of interest in the field. In this paper, we made a brief introduction to the structural phases, magnetism and electronic structures of FeSe-based superconductors. And we focused on the recent progress on Raman scattering studies of FeSe-based superconductors. For phononic Raman scattering, we introduced the Raman scattering measurement of the phonons in the Fe(Se,Te) system firstly. Next, in order to further explore the influence of doping on T_c , we discussed the doping/substitution of A-sites and Fe-sites of A_xFe_{2- y} Se₂. Finally, we studied the correlation between superconductivity and various structures. We then discussed two-magnon and spin-phonon coupling in the materials. We discussed the relationship between magnetic order and superconductivity, and the effect of magnetic order on phonons. For electronic Raman response, we presented the discussions and analysis on electronic nematic phases. We introduced the observation of nematic phases by different measurement methods. And we discussed the origin of nematic phases: spin fluctuations or/and orbital (charge) fluctuations, different measurement methods have different conclusions. Finally, we introduced the studies in monolayer FeSe and some Raman scattering results there. We introduced the discovery of T_c above 77 K in monolayer FeSe/SrTiO₃. And we discussed many novel physical properties such as the opening of energy gap in 1UC FeSe/NbSTO and the charge transfer and ferroelectric phase transition between 1-UC thin film and NbSTO substrate.

Raman scattering, FeSe-based superconductors, spin-phonon coupling, two-magnon, electronic nematic phase

PACS: 78.30.-j, 74.70.-b, 74.25.Kc, 74.25.Ha, 74.25.Jb

doi: 10.1360/SSPMA2018-00066