

Аномальный изгиб зон в сверхпроводнике $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ Л.Л. Лев,^{1,2,3,*} Т.Е. Кузьмичева,^{3,2} С.А. Кузьмичев,^{2,3} А.М. Лебедев,⁴
В.Г. Назин,⁴ Р.Г. Чумаков,⁴ А.И. Шилов,³ Е.О. Рахманов,^{5,3} И.В. Морозов⁵¹Московский физико-технический институт

Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра неорганической химии
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

(Поступила в редакцию 23.10.2023; после доработки 11.11.2023; подписана в печать 13.11.2023)

Дихалькогениды железа, интеркалированные атомами щелочных металлов, привлекают внимание физиков благодаря необычному естественному фазовому расслоению, при котором на границах антиферромагнитной фазы образуются сверхпроводящие кластеры. В данной работе методом фотоэлектронной спектроскопии мы обнаружили необычный эффект, возникающий предположительно благодаря данной фазовой сепарации. Мы проводили исследования температурных зависимостей фотоэлектронных спектров Se 3d, Fe 3p и валентной зоны при температурах выше и ниже $T_c \approx 27$ К соединения $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ с замещением атомов щелочного металла. Была обнаружена сильная температурная зависимость как валентной зоны, так и остовных уровней: мы наблюдали сильное уширение спектров, которое монотонно уменьшалась с увеличением температуры образца, при этом температурные изменения были циклическими. Мы полагаем, что данное уширение связано с появлением объемных зарядов в диэлектрической матрице, что приводит к изгибу зон. Более того, была восстановлена форма потенциала, возникающая внутри данного соединения, а также получена оценка для относительного количества сверхпроводящей фазы. Полученные результаты помогут лучшему пониманию физических процессов, происходящих в данном соединении.

PACS: 79.60.-i, 74.70.Ad, 74.70.Xa, 74.62.Bf, 74.25.Jb УДК: 538.9, 538.971, 538.915

Ключевые слова: фотоэлектронная спектроскопия, электронная структура, халькогениды железа, высокотемпературная сверхпроводимость.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2410502](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2410502)

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды железа AFe_2Se_2 (А — щелочной металл), интеркалированные атомами щелочных металлов, относятся к так называемому структурному семейству 122-Se сверхпроводников на основе железа и переходят в сверхпроводящее состояние при довольно высоких критических температурах $T_c \approx 30 - 35$ К в зависимости от состава. Уникальной особенностью соединений семейства 122-Se, по данным различных экспериментов (в качестве обзора см. [1–3]), является естественное фазовое расслоение. Число фаз, которые реализуются в одном и том же кристалле естественным образом, и их кристаллическая структура до сих пор обсуждается, тем не менее известно, что основной является антиферромагнитная (АФМ) диэлектрическая

фаза $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ (т.н. структура типа 245), где вакансии железа образуют сверхрешетку с периодом, в $\sqrt{5} \sim 2.2$ раза большим параметра элементарной ячейки. АФМ упорядочение происходит при температуре $T \approx 400 - 500$ К, что примерно в 5 раз больше, чем в родственных пниктидах BaFe_2As_2 семейства 122. В объеме кристалла на границах АФМ фазы образуются кластеры сверхпроводящей фазы размером до 5 мкм [4], имеющей почти стехиометрическую структуру AFe_2Se_2 .

В отличие от большинства сверхпроводников на основе железа фазовая диаграмма легирования 122-селенидов нетривиальна: при замещении щелочного металла и железа сверхпроводящая фаза не образует стандартный «колокол», т.к. такое легирование влияет преимущественно на структурные свойства и создает химическое давление. В результате сверхпроводимость реализуется в узком диапазоне валентностей железа от 1.95 до 2.0, а T_c даже при плавном изменении степени легирования меняется скачкообразно от ~ 30 К до нуля [2]. При этом

* E-mail: lev.ll@mipt.ru

изовалентное замещение (Se,S) дает «полуколокол» легирования [5, 6]): T_c плавно понижается при увеличении концентрации серы.

С помощью магнитных измерений [2, 3, 5, 7] было оценено верхнее критическое поле $H_{c2}(0) \approx 100$ Тл вдоль кристаллографического ab -направления, а величина критического тока оказалась в 10–100 раз меньше, чем в пниктидах семейства 122. Зонная структура селенидов семейства 122-Se также отличается от таковой для большинства пниктидов железа. В изоструктурных пниктидах семейства 122 поверхность Ферми состоит из вложенных дырочных цилиндров вокруг Γ -точки зоны Бриллюэна и электронных цилиндров вокруг M -точки [8]. Напротив, сверхпроводящие селениды AFe_2Se_2 имеют избыток электронов на один атом Fe. По этой причине вершины дырочных зон в Γ -точке зоны Бриллюэна оказываются ниже уровня Ферми, а на поверхности Ферми остаются только электронные эллипсоиды в M -точке, связанные вектором нестинга $(0; \pi)$ [1, 9–11].

Большинство фотоэлектронных (ФЭ) исследований *родственных систем* [9, 12–14] были сфокусированы на изучении изменения зонной структуры вблизи E_F для температур выше и ниже фазового перехода при энергиях фотонов $h\nu$ в диапазоне вакуумного ультрафиолета. При этих энергиях, вследствие малой длины свободного пробега фотоэлектронов, исследуется существенно приповерхностный слой порядка нескольких ангстрем.

ФЭ исследований системы с замещением $(K,Na)Fe_2Se_2$ на сегодняшний день авторам не удалось обнаружить в литературе. Целью данной работы являлось исследование электронного спектра соединения $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.8}Se_2$ с подобным уникальным замещением атомов щелочного металла: измерение эволюции фотоэлектронных спектров $Se\ 3p$, $Se\ 3d$, $Fe\ 3p$ и валентной зоны (ВЗ) при изменениях температуры выше и ниже $T_c \approx 27$ К методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Стоит отметить, что существенным отличием в нашем случае являлось то, что мы проводили ФЭ-исследования при более высоких $h\nu$, при которых глубина выхода составляла несколько монослоев (~ 30 Å). Кроме того, были исследованы температурные зависимости не только ВЗ, но и остовных уровней, которые продемонстрировали необычное поведение.

1. МЕТОДИКА

Монокристаллы $(K_{1-z}Na_z)_xFe_{2-y}Se_2$ ($z = 0.2$) были получены путем трехстадийного синтеза и представляли собой монокристаллы, выращенные методом «self-flux», относящиеся к группе $I4/m$ тетрагональной системы с параметрами решетки $a = 8.69$ Å и $c = 14.05$ Å. Направление кристаллической решетки [001] совпадало с нормалью к поверхности. Подготовка реакционной смеси для всех стадий проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона с концентрацией кислорода и паров

воды менее 0.1 ppm. На первом этапе синтезировали $FeSe$. Для этого растертую в ступке стехиометрическую смесь порошков железа (ОСЧ) и селена (ЧДА) поместили в вакуумированную кварцевую ампулу, нагрели в муфельной печи до 750°C и выдержали 48 ч.

На втором этапе получили прекурсоры состава $M_{0.8}Fe_2Se_2$ ($M = Na, K$) нагреванием смесей $FeSe$ с соответствующим щелочным металлом (чистота $Na\ 99.8\%$, $K - 99.5\%$) в мольном соотношении 2:0.8. Нагревание проводили в вакуумированных кварцевых ампулах до 340°C ($M=Na$) или 380°C ($M=K$) с последующим выдерживанием в течение 6 ч. Для роста монокристаллов $(K_{1-z}Na_z)_xFe_{2-y}Se_2$ ($z = 0.2$) полученные прекурсоры $Na_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2Se_2$ помещали в алундовый тигель в мольном соотношении 1:4, после чего тигель заваривали в кварцевую ампулу. Для предотвращения деградации кристаллов вследствие весьма вероятного разрушения ампулы из-за взаимодействия с парами щелочных металлов ее заваривали в ампулу большего диаметра. Приготовленную таким образом двойную ампулу нагревали в муфельной печи со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 1050°C , выдерживали в течение 12 ч, а затем охлаждали со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 750°C , после чего двойную ампулу закачивали в воде. Вскрытие ампул и отбор кристаллов проводили в атмосфере аргона, кристаллы механически отделяли от остатков флюса.

Кристаллы представляли собой тонкие пластинки с бронзовым отливом прямоугольной формы с размерами до $3 \times 10 \times 0.05$ мм³, собранные в пакеты с практически идеально гладкой поверхностью (рис. 1). Количественный анализ полученных кристаллов был установлен методом РСМА по результатам измерения четырех монокристаллов в 5–7 точках на поверхности каждого из них. Согласно полученным результатам, монокристаллы демонстрируют практически одинаковый состав $(K_{0.81(2)}Na_{0.19(2)})_{0.82(3)}Fe_{1.77(4)}Se_{2.00(3)}$ с однородным распределением элементов по поверхности. Также детали синтеза монокристаллов этого семейства с другим уровнем легирования были описаны в работах [15, 16].

Исследования методом ФЭС проводились на станции «НаноФЭС» [17], установленной на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт». Измерения проводились при температуре $T = 15$ К и при температурах выше $T_c \approx 27$ К вплоть до $T \sim 75$ К.

Для получения химически чистой поверхности образцы скалывались в сверхвысоком вакууме $\sim 10^{-9}$ мбар при $T = 15$ К. Благодаря слоистой структуре халькогенидов, скол легко осуществляется отшелушиванием верхнего слоя с помощью палочки, приклеенной к поверхности кристалла. Чистота полученного криогенного скола контролировалась по спектру $O\ 1s$: небольшой пик, находящийся при $E_B = 528$ эВ, позволил сделать вывод

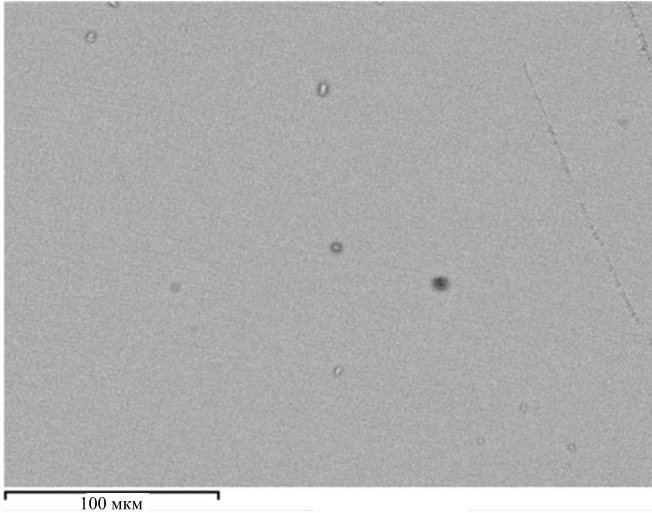


Рис. 1. Микрофотография поверхности полученных кристаллов $(K_{0.81(2)}Na_{0.19(2)})_{0.82(3)}Fe_{1.77(4)}Se_{2.00(3)}$

о достаточной для проведения эксперимента чистоте поверхности. Общее энергетическое разрешение эксперимента было примерно ~ 0.35 эВ. Размер пучка излучения составлял 70 мкм по вертикали и 400 мкм по горизонтали.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны обзорные (нормированные на максимум, пик Se 3d/Fe 3p) спектры, измеренные при $h\nu = 296$ эВ, которые демонстрируют следующие особенности: дублет Se 3p, находящийся при энергии связи $E_B \approx 164.5$ эВ, совмещенные дублеты Se 3d и Fe 3p при $E_B \approx 55.0$ эВ, особенности малой интенсивности, вызванные небольшими количествами натрия и калия, при $E_B \approx 33.2$ эВ и $E_B \approx 18.1$ эВ для K 3s/Na 2p и K 3p соответственно, а также валентная зона, находящаяся вблизи уровня Ферми E_F ($E_B = 0$). Сравнение спектров при низкой (синяя линия) и высокой (красная линия) температурах позволяет нам сделать вывод, что спектры довольно сильно зависят от температуры: наблюдается сдвиг и уширение всех особенностей фотоэлектронных спектров для температуры ниже сверхпроводящего перехода $T = 15$ К. Для того чтобы выяснить характер этих изменений, спектры Se 3d и Fe 3p и ВЗ были измерены с лучшим разрешением и статистикой при различных температурах.

На рис. 3 показаны спектры валентной зоны, измеренные при температурах выше и ниже температуры T_c . Из рисунка видно, что при увеличении температуры в спектре увеличивается интенсивность состояний вблизи E_F , которые соответствуют 3d-состояниям железа.

Более того, мы наблюдали монотонную зависимость интенсивности этих состояний от температуры при $T > T_c$. На рис. 4 видно, что при повышении T монотонно растет пик вблизи E_F . Важно

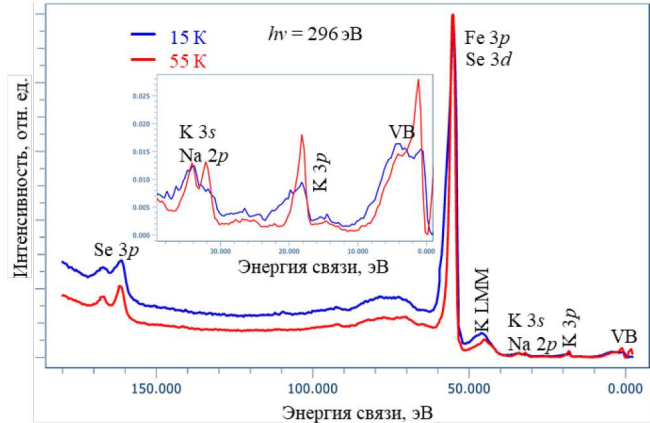


Рис. 2. Обзорные спектры, измеренные для температур ниже (синяя линия) и выше (красная линия) T_c . На вставке показан диапазон E_B : -1-40 эВ в увеличенном масштабе

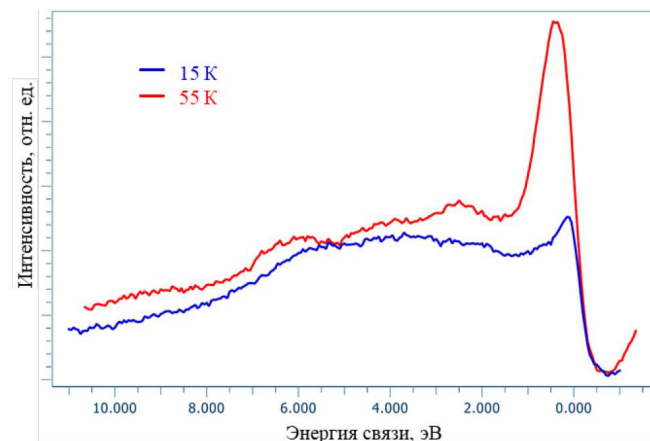


Рис. 3. Спектры валентной зоны, измеренные для температур ниже T_c (синяя линия) и выше T_c (красная линия)

отметить, что все температурные изменения были обратимы, т.е. при циклическом изменении температуры эффекты повторялись, что свидетельствует о том, что они не связаны с деградацией поверхности. Усиление этой особенности с увеличением температуры предположительно связано с уменьшением изгиба зон при увеличении температуры (см. ниже).

Также мы наблюдали значительную зависимость от температуры спектра основных уровней Se 3d и Fe 3p (рис. 5). Сечение фотопоглощения для уровня Fe 3p примерно в 2-3 раза меньше, чем для Se 3d при $h\nu = 296$ эВ, поэтому мы считаем, что основной вклад в спектр, показанный на рис. 5, вносят состояния селена. При низкой температуре растет плечо при больших E_B и происходит сдвиг в сторону больших E_B .

Основное предположение, с чем может быть связано данное уширение, — это образование поверхностных зарядов на границах сверхпроводящих областей, находящихся в диэлектрической матрице, которое приводит к явлению изгиба зон. Похожее

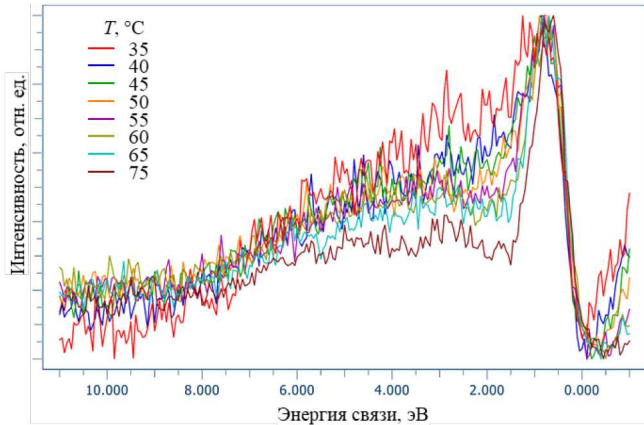


Рис. 4. Температурная зависимость спектров валентной зоны, измеренных для $T > T_c$

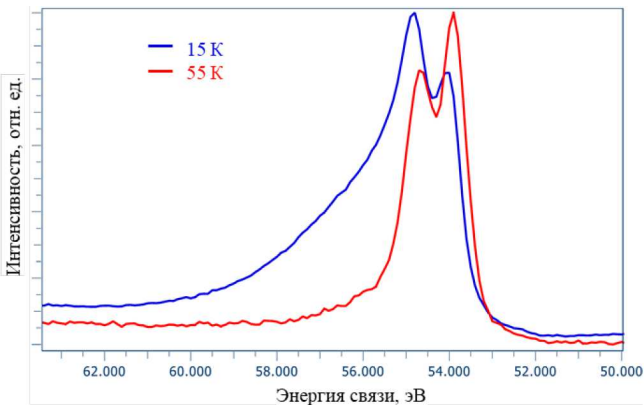


Рис. 5. Спектры остовных уровней Se 3d и Fe 3p, измеренные для температур ниже (синяя линия) и выше (красная линия) T_c

явление наблюдалось, например, в [18–20], когда, вследствие возникновения зарядов на интерфейсе слоев или поверхности сильно легированного диэлектрика, в объеме полупроводника и/или диэлектрика создаются области с избыточным количеством электронов или дырок. Существенное отличие случая KNaFeSe состоит в том, что у нас возникают заряды на границе двух фаз, сверхпроводящей и диэлектрической, находящихся в объеме. При этом изгиб зон сильно зависит от температуры образца, а именно в нормальном металлическом или сверхпроводящем состоянии находится сверхпроводящая фаза. Такое anomalous поведение изгиба зон не встречалось ранее авторами в литературе и требует более полного исследования как с точки зрения интересного физического явления, так и с точки зрения потенциального технологического применения.

В случае появления зарядов в объеме полупроводника потенциал достаточно хорошо описывается квадратичной зависимостью от глубины к поверхности z . Если фотоэлектрон вылетает с глубины z , то его энергия будет сдвинута на величину, пропор-

циональную этому потенциалу:

$$V(z) = \begin{cases} \frac{V_0(z-z_0)^2}{z_0^2}, & 0 < z < z_0 \\ 0, & z \geq z_0 \end{cases},$$

где V_0 — электростатический потенциал на границе образца, а z_0 — ширина обедненного слоя. Вероятность вылета фотоэлектрона будет экспоненциально ослаблена вследствие закона Бера–Ламберта, вследствие чего результирующая интенсивность фотоэлектронов из диэлектрической фазы, находящейся под потенциалом $V(z)$, будет описываться формулой

$$I_{\text{ins}}(E) = \sum_i e^{-z_i/\lambda_{PE}} I_{PE}^{(i)}(E_B - V(z_i)),$$

где i — номер атомного слоя, $\lambda_{PE} = 11.8 \text{ \AA}$ — длина свободного пробега, рассчитанная с помощью программы TTP-2M [21]. Кроме этого, в формулу полного фотоэлектронного отклика спектра должна входить и величина интенсивности пика Se 3d от сверхпроводящей фазы, энергия связи которого не сдвигается от z :

$$I_{\text{tot}} = I_{\text{ins}} + \alpha I_{\text{sc}},$$

где коэффициент α позволяет сделать оценку об относительном количестве сверхпроводящей и диэлектрической фаз.

Подгоночными параметрами в нашей модели были V_0 , z_0 , α . Уширение эталонного спектра для подгонки было выбрано с учетом полного энергетического уширения станций «НаноФЭС». Используя процедуру, сходную с описанной в статье [19], мы попытались промоделировать экспериментальные спектры и таким образом восстановить поведение потенциала в монокристаллах $\text{KNaFe}_2\text{Se}_2$. На рис. 6, а, б показаны полученные моделированные спектры, а на рис. 6, в — восстановленный профиль потенциала и полученные параметры аппроксимации. Качество подгонки можно считать удовлетворительным, кроме области E_B 56–58 эВ. Это расхождение может быть связано присутствием в нашем спектре ещё и пика Fe 3p. Из-за довольно сложного моделирования добавление данного дублета в модель для расчета изгиба зон приводило к непредсказуемым результатам. Стоит отметить, что процедура подгонки дала для значения α величину 0.25, таким образом количество сверхпроводящей фазы при $T = 15 \text{ K}$ у нас получилось равным 20%, что довольно хорошо совпадает с величиной 16%, полученной в [16] и противоречит оценке, приведенной в [15] по измерению зависимости теплоемкости от температуры.

Откуда же берутся заряды, из-за которых мы можем наблюдать данное явление? Как мы писали выше, в высокотемпературных сверхпроводниках AFe_2Se_2 реализуется механизм разделения фаз: при температуре ниже T_c в диэлектрическую матрицу включены сверхпроводящие области, [16], которые равномерно распределены в объеме образца.

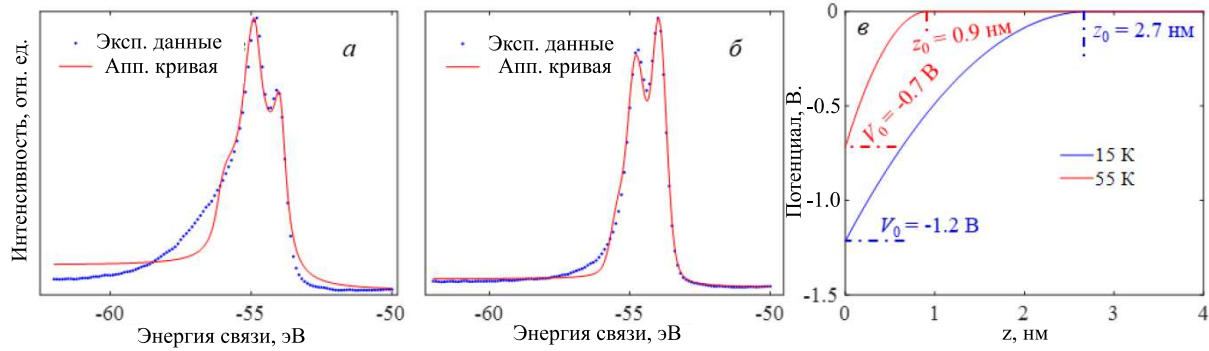


Рис. 6. Спектры остовных уровней Se 3d и Fe 3p, измеренные для температур ниже (а) и выше (б) T_c (синие точки), и подгонка спектров с использованием потенциального профиля (красные линии); в — восстановленный профиль потенциала в диэлектрической фазе $\text{KNaFe}_2\text{Se}_2$ для температур ниже (синяя линия) и выше T_c (красная линия)

Эти области окружены интерфейсной фазой [22], которая предположительно играет защитную роль для металлической. В сверхпроводящей фазе уровень Ферми поднимается в зону проводимости, таким образом понижая работу выхода сверхпроводящей фазы Φ_{sc} по сравнению с диэлектрической Φ_{ins} , что, в свою очередь, приводит к перетеканию зарядов из сверхпроводящей в интерфейсную фазу, подобно тому, что происходит при образовании барьера Шоттки, когда работа выхода полупроводника меньше работы выхода металла. Это приводит к появлению на поверхности диэлектрических/интерфейсных областей отрицательных зарядов и, как следствие, к изгибу зон в сторону больших энергий связи. При повышении температуры понижается количество как металлической, так и интерфейсной фаз [22], соответственно приводя к уменьшению количества зарядов. Как следствие, ослабевает изгиб зон, что и приводит к уменьшению ширины спектров.

Обнаруженное явление несомненно представляет интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения и послужит ключом к более полному пониманию физических процессов, протекающих в данном соединении $\text{KNaFe}_2\text{Se}_2$, а также во всем семействе халькогенидов 122-Se.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монокристаллы $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ (семейство 122-Se) были исследованы методом ФЭС при тем-

пературах выше и ниже T_c . Была обнаружена сильная температурная зависимость как валентной зоны, так и остовных уровней: мы наблюдали сильное уширение спектров, которое монотонно и воспроизводимо уменьшалось с увеличением температуры образца. Данное уширение может быть связано с образованием отрицательных зарядов на границе сверхпроводящей фазы и диэлектрических областей, что, в свою очередь, приводит к эффекту аномального изгиба зон и, как следствие, уширению и сдвигу спектров валентной зоны и остовных уровней. Уменьшение ширины спектров с увеличением температуры связано предположительно с понижением объема металлической и интерфейсной фаз, что приводит к уменьшению количества зарядов на интерфейсе диэлектрической и металлической фаз. Для подтверждения данного предположения требуются дополнительные угловые и температурные исследования в расширенном диапазоне энергий фотонов $h\nu$.

Синхротронные исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2021-1353. Работы по разработке модели аппроксимации экспериментальных данных выполнены в рамках соглашения с МОН 075-03-2023-106 от 13.01.2023. Т.Е. Кузьмичева благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (государственное задание, тема «Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов», № 0023-2019-0005).

[1] Dagotto E. // *Rev. Mod. Phys.* **85**, N 2. 849. (2013).
 [2] Krzton-Maziopa A. // *Front. Chem.* **9**. 640361. (2021).
 [3] Croitoro D., Filippova I., Kravtsov V., Günther A. et al. // *Phys. Rev. B.* **101**, N 5, 054516. (2020).
 [4] Chen Y., Jiang J., Yang H., Dudin P. et al. // *Nano Res.* **14**, 823. (2021).
 [5] Lei H., Abeykoon M., Bozin E.S., Wang K. et al. // *Phys. Rev. Lett.* **107**, N 13. 137002. (2011).
 [6] Mangels P., Koch R.J., Lei H., Neder R.B. et al. //

Phys. Rev. B. **100**, N 9. 094108. (2019).
 [7] Ding X., Fang D., Wang Zh., Yang H. et al. // *Nature Comm.* **4**. 1897. (2013).
 [8] Ideta S., Yoshida T., Nishi I., Fujimori A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107007 (2013).
 [9] Xu M., Ge Q.Q., Peng R., Ye Z.R. et al. // *Phys. Rev. B.* **85**, N 22. 220504(R) (2012).
 [10] Mou D., Liu Sh., Jia X., He J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* **106**, N 10. 107001. (2011).

- [11] Maletz J., Zabolotnyy V.B., Evtushinsky D.V., Yaresko A.N. et al. // *Phys. Rev. B*. **88**, N 13. 134501. (2013).
- [12] Yi M., Lu D.H., Yu R., Riggs S.C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* **110**. 067003. (2013).
- [13] Chen F., Xu M., Ge Q.Q., Zhang Y. et al. // *Phys. Rev. X*. **1**. 021020. (2011).
- [14] Wang X.-P., Richard P., Shi X., Roeyghem A. et al. // *Europhysics Letters*. **99**, N 6. 67001. (2012).
- [15] Roslova M., Kuzmichev S., Kuzmicheva T., Ovchenkov Y. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* **16**, N 30. (2014). 6919.
- [16] Cheng P.C., Tzeng W.Y., Chu Y.J., et al. // *Phys. Rev. Materials*. **3**. 034802. (2019).
- [17] Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Назин В.Г. и др. // *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. № 10, 44. (2021).* (Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G. et al. // *J. Surf. Investig.* N 15. 1039. (2021)).
- [18] Lev L.L., Maiboroda I.O., Grichuk E.S. et al. // *Phys. Rev. Research*. **4**. 013183. (2022).
- [19] Lev L.L., Strocov V.N., Lebedinskii Y.Y. et al. // *Phys. Rev. Materials*. **6**. 084605. (2022).
- [20] Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. **11**. 32108. (2019).
- [21] Powell C.J., Jablonski A. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.2 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010).
- [22] Ricci A., Poccia N., Joseph B. et al. // *Phys. Rev. B*. **91**. 020503(R). (2015).

Anomalous band bending in the $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ superconductor

L.L. Lev^{1,2,3,a}, T.E. Kuzmicheva^{3,2}, S.A. Kuzmichev^{2,3}, A.M. Lebedev⁴, V.G. Nazin⁴, R.G. Chumakov⁴, A.I. Shilov³, E.O. Rahmanov^{5,3}, I.V. Morozov⁵

¹Moscow Institute of Physics and Technology. Moscow Region, 141701, Russia

²Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

³P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia

⁴Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center «Kurchatov Institute» Moscow 123182, Russia

⁵Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

E-mail: ^alev.ll@mipt.ru

Iron dichalcogenides intercalated with alkali metal atoms attract the attention of physicists due to their unusual natural phase separation, in which superconducting clusters are formed at the boundaries of the antiferromagnetic phase. In this work, using photoelectron spectroscopy, we discovered an unusual effect that presumably arises due to this phase separation. We studied the temperature dependences of the photoelectron spectra of Se 3d, Fe 3p and the valence band at temperatures above and below $T_c \approx 27$ K of the compound $(\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ with a unique substitution of alkali metal atoms. A strong temperature dependence of both the valence band and core levels was discovered: we observed a strong broadening of the spectra, which monotonically decreased with increasing sample temperature, while the temperature changes were cyclic. We believe that this broadening is associated with the appearance of space charges in the dielectric matrix, which leads to band bending. Moreover, the shape of the potential arising under the surface of a given compound was reconstructed, and an estimate was obtained for the relative amount of the superconducting phase. The results obtained will help to better understand the physical processes occurring in this compound.

PACS: 79.60.-i, 74.70.Ad, 74.70.Xa, 74.62.Bf, 74.25.Jb

Keywords: photoelectron spectroscopy, electronic structure, iron chalcogenides, high-temperature superconductivity.

Received 23 October 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 1. Pp. 46–51.

Сведения об авторах

1. Лев Леонид Леонидович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: lev.ll@mipt.ru.
2. Кузьмичева Татьяна Евгеньевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 132-68-02, e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru.
3. Кузьмичев Светослав Александрович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: kuzmichev@mig.phys.msu.ru.
4. Лебедев Алексей Михайлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, e-mail: lebedev.alex.m@gmail.com.
5. Назин Валерий Георгиевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 196-95-21, e-mail: nazin_vg@nrcki.ru.
6. Чумаков Ратибор Григорьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: ratibor.chumakov@gmail.com.
7. Шилов Андрей Игоревич — мл. науч. сотрудник; тел. (499) 132-67-17, e-mail: tanknbp@live.com.
8. Рахманов Евгений Олегович — студент, лаборант; тел. (495) 939-28-70, e-mail: ra-jenya@yandex.ru.
9. Морозов Игорь Викторович — доктор хим. наук, профессор; тел. лаборатории (495) 939-28-70, e-mail: miv448@mail.ru.