

LaTe_{2-δ}中电荷密度波及空位序调制结构扫描透射电子显微镜直接观察

杨槐馨, 蔡瑶, 何俊宝, 田焕芳, 李建奇*

中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: lj@iphy.ac.cn

2017-06-30 收稿, 2017-08-06 修回, 2017-08-07 接受, 2017-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(11474323)资助

摘要 高角环形暗场扫描透射电子显微技术(HAADF-STEM), 不仅可以分辨晶体结构的原子分布, 还可以直接显示晶体内部原子种类的分布和缺陷结构; 针对强关联材料, 可以明确区别电荷密度波、空位序、离子序调制, 对理解微观结构缺陷、局域对称性破缺具有重要意义. 本文首先对稀土碲化物LaTe_{2-δ}体系结构调制进行了系统的透射电子显微镜分析, 指出LaTe_{2-δ}中, 除了 $q=(1/2)a^*$ 的公度电荷密度波调制, 受缺陷掺杂调节的系列调制波矢为 $q_{CDW}=(1/2-\alpha)a^*$ 的非公度电荷密度波调制, 还存在调制波矢 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构. 高精度原子分辨HAADF-STEM实空间直接观察澄清, q_{CDW} 和电荷密度波元激发伴随的单层Te原子层晶格畸变密切相关, q_2 调制结构的形成归结为单层Te原子层中的Te空位有序. HRTEM结果分析表明, LaTe_{2-δ}中, 空位序的形成完全抑制了该体系的电荷密度波转变, 两种调制结构以相分离的形式存在.

关键词 透射电子显微镜, 调制结构, 电荷密度波, 空位序

电荷密度波和超导电性是凝聚态物质两种重要的集体量子现象, 常同时存在于一些材料体系中, 如高温铜氧化物超导体YBa₂Cu₃O_{7-δ}, La_{2-x}CuO₄和一些经典的电荷密度波体系TiSe₂, NbSe₂, NbSe₃, TaS₂等^[1-4]. 超导态和电荷密度波态都与费米面的不稳定性 and 电声耦合有关, 二者在特定体系的竞争/共存关系已引起广泛关注. 以研究广泛的层状二硫族过渡金属化合物为例, Cava课题组^[3]发现, Cu插层1T-TiSe₂后可以迅速压制电荷密度波相变温度, 随后出现超导电性, 该体系的电子相图与铜氧化物高温超导体的电子态相图类似, 高温超导体的超导态是由反铁磁Mott绝缘体掺杂而来, 超导和反铁磁自旋涨落联系密切; 超导态是从电荷密度波态掺杂而来, 超导和电荷涨落似乎密切相关.

二元稀土碲化物RETe_n (RE=Y, La-Sm, Gd-Tm; $n=2, 2.5, 3$)是一种二维性很强的电荷密度波材料, 主要是由波纹型的RETe单元层和单层或双层的Te原子层沿长轴方向按不同的顺序交错堆垛排列形成的. 单层或双层的Te原子层中Te原子呈四方或准四方格子排列, 其中双层内部两层之间主要由非常微弱的范德华力结合, 使该材料具有强的各向异性^[5]. 该材料体系电荷密度波转变温度跨度很大, La与Ce等碲化物的电荷密度波转变温度高达450 K以上, TmTe₃的电荷密度波转变温度为244 K. 此外, 稀土离子在低温下能够形成磁有序态, 部分材料通过掺杂、加压可以诱发超导电性. 由于这些奇特的物理性质, 近年来, 使得它们引起了很大的关注^[5-8]. RETe₂是该系列稀土碲化物中最简单的结构构型, 一般情况下(未发

引用格式: 杨槐馨, 蔡瑶, 何俊宝, 等. LaTe_{2-δ}中电荷密度波及空位序调制结构扫描透射电子显微镜直接观察. 科学通报, 2017, 62: 4061-4067
Yang H X, Cai Y, He J B, et al. Cs-corrected HAADF-STEM observations on the structural modulations caused by charge density wave and Te-vacancy ordering in LaTe_{2-δ} (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4061-4067, doi: 10.1360/N972017-00723

生结构调制时)的晶体结构,可以用四方晶系 Cu_2Sb 型结构来描述,空间群是 $P4/nmm$,该结构是单层Te原子层与波纹型的RETe单元层在沿长轴(c 轴)方向上交替堆垛排列,如图1所示,这里单层Te原子层中的Te原子在同一个平面内呈四方格子排列^[5].值得注意的是,在 RETe_2 晶体生长过程中,Te原子非常容易形成缺位,所以一般把该材料化学式写为 $\text{RETe}_{2-\delta}$, δ 值的大小对其物理性质尤其是输运性质有很大影响^[5].

RETe_2 中电荷密度波的相变机制、结构调制、与超导的竞争/共存关系研究已取得较大进展^[9~14]. Garcia等人^[9]利用角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)对 LaTe_2 体系的电荷密度波形成机制进行了研究,认为该二维电荷密度波体系中电荷密度波形成基于费米面嵌套,整个费米面都有很小的能隙打开. Fisher课题组^[10]分别制备了 $\text{LaTe}_{1.95}$ 和 CeTe_2 ,发现两种材料中观察到的无公度电荷密度波的调制波矢和对应晶格调制结构都存在明显不同,指出稀土元素和Te缺陷都会引起该体系电荷密度波调制模式的改变. Jung等人^[11]发现, $\text{CeTe}_{1.82}$ 常压是一个各向异性很强的反铁磁半金属材料($T_N=4\text{ K}$),施加大于200 kPa压力可以诱导出转变温度为2.7 K的超导电性. Shim等人^[12]利用理论计算表明,在 RETe_2 中,考虑了由电荷密度波引起的晶格调制后,Te空位和压力会诱发电子由Te 5p态转移到RE 5d态,使费米面处的态密度变大,指出自掺杂的Te 5p空穴型载流子的增多是引起该材料超导电性的原因. 对于 TaTe_2 体系的结构而言, DiMasi等人^[13]首先在透射电子显微镜实验中发现,室温下 TaTe_2 中存在 $q \approx (1/2)a^*$ 的公度的电荷密度波调制. Fisher课题组^[10]的实验发现,Te缺位和掺杂都可以对该体系的

电荷密度波进行调制,认为在 $\text{LaTe}_{1.95}$ 中存在着 $q_1=0.484a^*$ 和 $q_2=0.601a^*+0.201b^*$ 两个非公度的电荷密度波调制,但随后的ARPES研究没有观察到和 q_2 相关的费米面嵌套^[14],推测该超结构可能来源于该层状体系中的化学计量缺陷.

电子显微技术是研究电荷密度波引起的结构调制的有效手段,历史上电子显微镜首先在层状化合物上观察到了衍射斑点,并将这些衍射斑点的出现与低温下出现的各种电子特性反常联系起来. 发挥高分辨电子显微像的实空间图像性能,理解无公度调制结构晶格畸变也是电子显微学的重要方向,如李方华^[15]发展了传统高分辨电子显微像解卷处理方法在一系列超导材料中可以获得重原子位置的非周期变化. 扫描透射电子显微像(scanning transmission electron microscopy, STEM)是近期发展迅速的电子显微学技术,随着球差校正技术的发展,空间分辨率已突破0.1 nm. 在特定收集条件下得到的高角环形暗场扫描透射电子显微像(high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)中,原子像点的亮度近似正比于原子序数(Z)的平方;该技术不仅可以分辨晶体结构的原子分布,还可以直接显示晶体内部原子种类的分布和局域缺陷结构^[16];对强关联材料,可以明确区别电荷密度波、空位序、离子序调制.

本文对稀土碲化物 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 体系进行了系统的TEM微结构特性分析. 选区电子衍射、X射线能谱分析(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)、高分辨率透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、HAADF-STEM综合分析表明,该体系结构调制和样品的化学计量比存在密切关联,等化学计量比 TaTe_2 具有 $q=(1/2)a^*$ 的公度电荷密度波调制,少量的缺陷引入,可以形成受掺杂量调节的 $q_1=(1/2-\alpha)a^*$ 系列非公度电荷密度波调制. 在Te缺位浓度高的区域,可以产生Te空位有序相,其调制波矢为 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$. 利用球差校正HAADF-STEM技术对电荷密度波引起的局域结构畸变和Te空位序进行了实空间直接观察.

1 实验

$\text{LaTe}_{2-\delta}$ 系列单晶样品采用自助熔法生长. 主要原料为99.95%的稀土La块(北京有色金属研究院)和99.999%的Te块(阿尔法试剂公司,美国). 首先,在

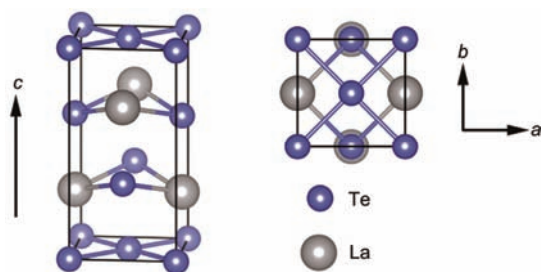


图1 (网络版彩色) LaTe_2 的晶体结构及 a - b 面的原子投影结构示意图
Figure 1 (Color online) Schematic structural model of LaTe_2 in two different projections

手套箱内用锉刀把各种稀土锉成粉末,并把Te块研磨成粉,然后把各种粉末原料按 $\text{La}_{0.16}\text{Te}_{0.84}$ 化学计量比进行称量,研磨混合均匀后密封在抽高真空的厚壁石英管中.除了真空封管外,其他的所有操作过程都是在充满高纯Ar气的手套箱(O_2 , H_2O < 0.1 ppm)中进行.样品放入箱式电炉中缓慢升温到1150℃,并保温5 h,之后在120 h内降温至950℃;高温离心分离出单晶样品.EDX分析表明,合成样品具有不同晶粒,平均化学组分在 $\text{LaTe}_{1.92}$ 至 $\text{LaTe}_{1.98}$ 之间.将 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品单晶放于酒精中研磨成粉末,分散在TEM样品微栅上制成可以用于透射电子显微镜观察的样品.利用场发射透射电子显微镜JEOL-2100F(日本)和双球差校正电子显微镜JEOL ARM200F对样品的微结构和调制结构进行观察.STEM-HAADF像的收集条件:会聚角 28 mrad, HADDF探头的收集角在 90~370 mrad,此时空间分辨率可达0.08 nm.

2 结果与讨论

首先对 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 材料中的无公度调制结构及其局域原子结构特性进行了TEM分析.图2给出一组室温下 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品沿不同带轴的典型电子衍射花样及[001]带轴原子分辨HAADF-STEM图像.图2(a)~(c)所示电子衍射花样中主衍射点可以用四方晶系 Cu_2Sb 型结构很好指标化($P4/nmm$ 空间群,晶胞参数: $a=0.4556$ nm, $c=0.9176$ nm).其中,图2(a)中无公度调制出现在<100>方向,同时,部分衍射斑点明显劈裂.进一步分析表明,衍射花样中的所有超晶格斑点可以用结构调制波矢量 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^* \approx 0.47a^*$ 很好地指标化,其中 α 是非公度因子.实验发现,无公度调制参数在不同的样品和样品的不同区域存在变化,和Te原子缺位浓度密切相关.能带计算表明,对于 RETe_n 材料体系,其费米能级主要由Te层电子占据,能带占据的高低由稀土元素的电荷转移控制,可以通过掺杂实现能带占据状态和电荷密度波波矢连续可调,DiMasi等人^[13]通过在 LaTe_2 中掺杂Sb,研究了相关的问题. $\text{La}(\text{Te}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)系列样品的结构分析及能带计算表明,Sb的掺杂可以引起该体系电荷密度波波矢和能带填充的连续变化^[13];对Te层的计算表明,费米面的大片平行区域能互相嵌套,嵌套的波矢与卫星点的位置相符;室温下,电荷密度波在很大的能带占据范围内(从 LaTe_2 到 LaTeSb)都是稳定的^[13].

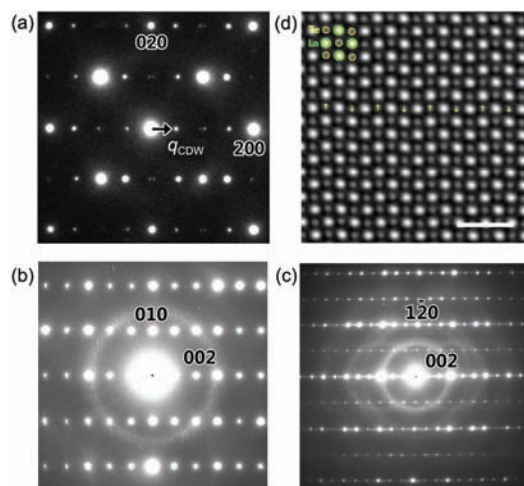


图2 (网络版彩色)室温下, $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 主要带轴典型电子衍射花样.[001]带轴(a),[100]带轴(b),[210]带轴(c),及[001]带轴(d)的HAADF-STEM图像.从中可见,Te层原子沿**b**方向规律性偏移(La(Te)四方晶格的中心,箭头给出了不同Te原子的偏移方向.标尺为1 nm

Figure 2 (Color online) Typical selected-area electron diffraction patterns of $\text{LaTe}_{2-\delta}$, taking along the [001] (a) [100] (b) [210] (c) zone axis directions at room temperature, respectively; (d) Cs-corrected HAADF-STEM image taken along the [001] zone-axis direction clearly exhibiting the periodic deviations of Te-atom positions from the center of the La (Te) square lattice, the direction of the arrows schematically indicate the direction of the atomic displacements. Scale bar: 1 nm

图2(b)和(c)给出了[100], [210]带轴的电子衍射花样,清晰表明 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 中的电荷密度波是一维的,在**c**方向没有分量,和单晶X射线分析结果相一致^[17],单晶X射线分析认为, $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 中电声耦合的结果是Te层的原子在面内发生偏移而 CeTe_2 中结构畸变具有**c**方向分量^[17]. RETe_n 材料体系非公度电荷密度波调制结构特性已有较多的报道,但其非公度性是源于完全非公度还是由相互之间有相位突变的公度畴构成还存在争议^[18,19].为了直接观察 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 中由电荷密度波引起的原子位移,拍摄了原子分辨率的HAADF-STEM图像.图2(d)是 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ [001]带轴的HAADF-STEM图像,沿此带轴看下去, LaTe_2 中Te单层中原子和LaTe层原子没有重叠(图1),分析表明,图中的亮点来自LaTe层的交叉排列的La和Te两种原子沿[001]方向的投影原子柱,而较暗的点是Te层的Te原子沿[001]方向的投影原子柱.从图2(d)可以很容易看出,Te层的暗原子相对于亮原子形成的正方形中心沿**b**轴方向发生了位移.在近期研究中,利用二价离子Sr替代La,得到了一系列Sr含量的 $\text{Sr}_x\text{La}_{(1-x)}\text{Te}_2$ 四方层状结构化合物.TEM结果表明,Sr掺杂也可以引起该体系电荷密度波波矢的连续变化.结合原子皮米

精度可靠位移测量现代HAADF-STEM图像技术,对该体系的电荷密度波调制结构进行了正空间原子结构精确测定,认为电荷密度波引起Te层原子位移,包括位移的大小、方向;不同于经典电荷密度波体系中的相位调制的非公度,该体系中的非公度是振幅调制的,Te层原子位移形成类似波包的构型,并且相邻波包形成了稳定的面心结构^[20].

实验中,在 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品的部分区域,[001]带轴还可以经常观察如图3(a)所示的复杂的电子衍射花样,其中的超结构斑点可以用无公度调制波矢量 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 和调制波矢量为 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构很好指标化。 q_2 超结构在样品的许多区域都可以观察到,并且其比随样品 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 中, α 值的增加呈现增长趋势。进一步利用HRTEM在原子层次对 LaTe_2 样品化合物中的调制结构进行观察。图3(b)为 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品沿[001]带轴的HRTEM图像,清晰地显示了样品中存在不同的结构相,并且两相之间界面清晰。图3(b)下方为图3(b)中标注的A区和B分别区对应的傅里叶变换,可以清晰看出,A区域对应于 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 的电荷密度波相,B区域对应于 $q_2=$

$1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构相。HRTEM结果还表明,空位序区域, q_{CDW} 电荷密度波调制完全消失了,电荷密度波相不能与 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构相共存,而是以相分离的形式存在。该结果和文献报道的 $\text{LaTe}_{1.95}$ 中观察到的 $q_1=0.484a^*$ 和 $q_2=0.601a^*+0.201b^*$ 两个非公度的电荷密度波调制非常类似^[10]。进一步分析表明,样品中 q_2 相的比例和样品的化学组成密切相关,近化学计量比的 LaTe_2 化合物中, q_2 结构相可以在很小的范围内存在,形成纳米级的畴镶嵌于电荷有序相中。随着样品平均Te含量的降低, q_2 结构相比分逐渐增加。

为了澄清 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构相的起因,拍摄了原子分辨率HAADF-STEM像。图4(a)为 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ [001]带轴 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构相区域对应的HAADF-STEM图像(为了便于分析,该图像已经衬度调节处理),衬度较亮为La/Te原子柱,衬度较弱的为来自Te层的Te原子柱。和图2(d)中给出的对应 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 调制结果的STEM图像相比较,Te基本位于La/Te原子柱构成的正方形的中心,没有观察到Te原子的位置偏移。此外,从衬度调节后的图像中可以明显看出,每行Te原子柱的衬度沿 $\langle 110 \rangle$ 方向存在规则的亮暗变化。图4(a)下方为图4(a)内长方形框选定区域的原子柱强度积分扫描曲线,可以清晰地观察到,由于Te空位有序而引起的原子柱强度的5倍有序变化。由于空位序的存在, q_2 超结构相相对于基本结构形成了 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的空位序超晶胞。以 LaTe_2 结构为基础建立如图4(b)所示的 $\text{LaTe}_{1.85}$ 结构模型,其中Te空位沿 $[1\bar{2}0]$ 方向有序排列,形成空位有序四方超晶胞,推测 q_2 超结构相的化学组分约为 $\text{LaTe}_{1.85}$ 。基于该空位序超晶胞结构获得的模拟电子衍射及HAADF-STEM图像与实验结果基本一致。在 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 材料四方晶格点阵中,电荷密度波,空位有序可以形成 90° 孪晶,不同取向的电荷密度波和空位有序孪晶可以在很小的范围内存在,形成纳米级的孪晶畴。由于相分离、多重调制和无公度调制的普遍共存及不同结构相在投影方向的叠加(图3(c)),这类材料中有时可以观察到非常复杂的电子衍射花样。

进一步利用原子分辨率HAADF-STEM像对图4(b)给出的 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 材料中 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 空位有序结构进行核实。图5(a)为 $\text{LaTe}_{2-\delta}$ [210]带轴的电子衍射花样,沿 $[1\bar{2}0]$ 方向的5倍序引起的超结构点清晰可见。图5(b)

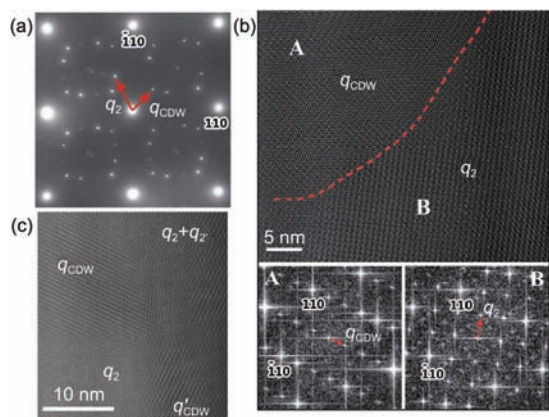


图3 (网络版彩色) $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品中两种调制结构的共存。(a) $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 样品局域出现的[001]带轴的电子衍射花样,清晰显示了两种调制结构的共存;(b) LaTe_2 样品[001]带轴的HRTEM图像及A、B区域对应傅里叶变换,清晰显示了A区域 $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 的电荷密度波相和B区域 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 超结构相的相分离关系;(c) 不同取向的两种调制结构孪晶可以在很小的范围内存在,形成纳米级的孪晶畴

Figure 3 (Color online) The coexistence of two modulated structures in $\text{LaTe}_{2-\delta}$ samples. (a) Selected area electron diffraction pattern taken along the [001] zone axis at room temperature showing both the CDW modulation of vector q_{CDW} and new q_2 modulation; (b) HRTEM images taken along the [001] zone axis, showing the phase separation of the CDW phase and new q_2 modulation phase; structural boundary between these two states are clearly exhibited; (c) HRTEM image showing the presence of complex superstructures and twinning domains

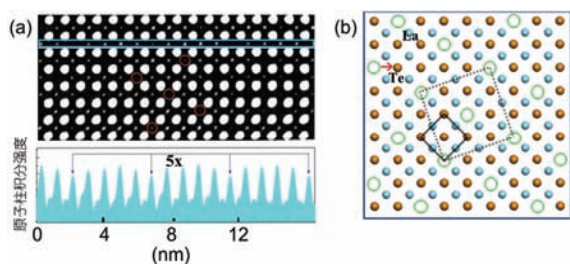


图4 (网络版彩色) Te空位有序引起的 q_2 超结构相. (a) $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 超结构点区域[001]带轴的STEM像, 调整衬度后明显可见Te的5倍空位序, 图中用空心圆标出Te空位, 下图是上图中方框区域的原子强度扫描, 5倍序引起的强度变化明显; (b) Te空位序的原子结构模型, 四方基本结构由实线标出, 虚线给出了Te空位序对应的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 超晶胞, 圆圈对应Te原子空位

Figure 4 (Color online) q_2 modulation caused by Te vacancy ordering. (a) HAADF-STEM image taken along the [001] zone axis, showing Te vacancy ordering associated with q_2 . The image was filtered to minimize the noise and the contrast was adjusted to manifest the vacancy ordering. The circles denote the positions of the Te vacancy and represent the resultant $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ supercell; the bottom image is the intensity profile along the line indicated in the above image, showing evident fivefold period in this direction; (b) proposed structure model for the Te vacancy ordering. The solid and dashed squares denote the unit cell in the tetragonal structure and $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ supercell associated with the Te vacancy ordering, respectively, the Te vacancies are indicated by the open circles

为对应的HAADF-STEM图像, 图5(b)下方为HAADF-STEM图像内矩形方框选定区域的原子柱强度积分扫描曲线, 可以清晰观察到, 由于Te空位有序而引起的原子柱强度积分的有序变化. $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 空位有序结构原子模型沿[210]带轴的投影, 与实验结果高度吻合.

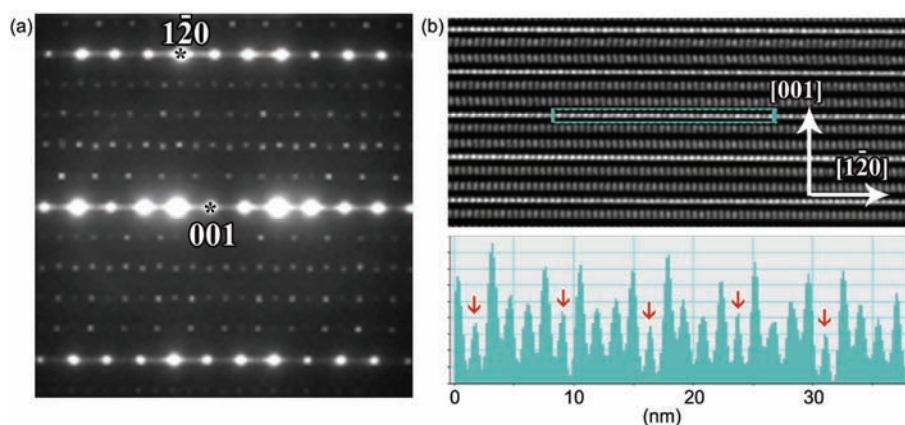


图5 (网络版彩色) Te空位有序 q_2 超结构相的[210]带轴观察. (a) $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 超结构点区域[210]带轴电子衍射花样; (b) HAADF-STEM图像. 图(b)下方为STEM像中方框区域的原子柱强度积分扫描曲线, 可以清晰观察到由于Te空位有序而引起的原子柱强度积分的有序变化. 箭头标出具有Te空位的原子列

Figure 5 (Color online) The observation of the q_2 modulation along the [210] zone axis direction. (a) Electron diffraction pattern taken along the [210] zone axis direction, showing a series of satellite spots due to the Te vacancy ordering; (b) HAADF-STEM image taken along the [210] zone axis, showing Te vacancy ordering along the $[1\bar{2}0]$ direction (above image), lower image gives the intensity profile along the line as indicated in HAADF-STEM image, the arrows denote the positions of the Te vacancies

3 结论

透射电子显微镜分析表明, $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 中少量的点缺陷可以引起能带占据状态和电荷密度波矢连续可调, 从实验中可以观察到, $q_{\text{CDW}}=(1/2-\alpha)a^*$ 系列非公度调制结构, 过多的Te空位会导致 $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ 的超结构相的形成. 高精度原子分辨HAADF-STEM实空间观察直接观察澄清, q_{CDW} 和电荷密度波元激发伴随的单层Te原子层晶格畸变密切相关, q_2 调制结构的形成归结为单层Te原子层中的Te空位有序, 结合分析结果, 给出了Te空位序对应的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的超晶胞, 其对应化学组分约为 $\text{LaTe}_{1.85}$. HRTEM结果分析表明, $\text{LaTe}_{2-\delta}$ 中, 空位序的形成完全抑制了该体系的电荷密度波转变, 两种调制结构以相分离的形式存在.

值得注意的是, 在 $\text{RETe}_{2-\delta}$ 中, 目前只有化学组成为 $\text{CeTe}_{1.82}$ 在压力诱导下出现转变温度为2.7 K的超导电性, 理论分析认为, 自掺杂的Te 5p空穴型载流子的增多是引起该材料超导电性的原因^[12], 该化学组分和我们给出的具有 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的超晶胞对应化学组分非常接近. 在Fe基高温超导体中, K-Fe-Se系统具有十分复杂的微结构, 该材料中复杂的多重Fe空位有序态和多尺度相分离与系统的超导电性存在密切关系^[21]. 目前 $\text{CeTe}_{1.82}$ 的详细结构分析还没有开展, 该体系是否存在类似 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的超晶胞空位有序及空位序和超导的关系还有待进一步的研究.

参考文献

- 1 Chang J, Blackburn E, Holmes A T, et al. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$. *Nat Phys*, 2012, 8: 871–876
- 2 Torchinsky D H, Mahmood F, Bollinger A T, et al. Fluctuating charge-density waves in a cuprate superconductor. *Nat Mater*, 2013, 12: 387–391
- 3 Morosan E, Zandbergen H W, Dennis B S, et al. Superconductivity in Cu_xTiSe_2 . *Nat Phys*, 2006, 2: 544–550
- 4 Navarro-Moratalla E, Island J O, Manas-Valero S, et al. Enhanced superconductivity in atomically thin TaS_2 . *Nat Commun*, 2016, 7: 11043
- 5 Nancy R. Charge density wave formation in rare-earth tritellurides. Dissertation for Doctoral Degree. Palo Alto: Stanford University, 2008
- 6 He J B, Wang P P, Yang H X, et al. Superconductivity in Pd-intercalated charge-density-wave rare earth poly-tellurides RTE_n . *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 065018
- 7 Schmitt F, Kirchmann P S, Bovensiepen U, et al. Transient electronic structure and melting of a charge density wave in TbTe_3 . *Science*, 2008, 321: 1649–1652
- 8 Hu B F, Cheng B, Yuan R H, et al. Coexistence and competition of multiple charge-density-wave orders in rare-earth tritellurides. *Phys Rev B*, 2014, 90: 085105
- 9 Garcia D R, Gweon G H, Zhou S Y, et al. Revealing charge density wave formation in the LaTe_2 system by angle resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 166403
- 10 Shin K, Brouet V, Ru N, et al. Electronic structure and charge-density wave formation in $\text{LaTe}_{1.95}$ and $\text{CeTe}_{2.00}$. *Phys Rev B*, 2005, 72: 085132
- 11 Jung M H, Alsmadi A, Kim H C. Superconductivity in magnetically ordered $\text{CeTe}_{1.82}$. *Phys Rev B*, 2003, 67: 212504
- 12 Shim J, Kang J S, Min B. Electronic structures of RTE_2 ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$): A clue to the pressure-induced superconductivity in $\text{CeTe}_{1.82}$. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 156406
- 13 DiMasi E, Foran B, Aronson M C, et al. Stability of charge-density waves under continuous variation of band filling in $\text{LaTe}_{2-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). *Phys Rev B*, 1996, 54: 13587–13596
- 14 Kang J S, Kim D H, Lee H J, et al. Fermi surface reconstruction in CeTe_2 induced by charge density waves investigated via angle resolved photoemission. *Phys Rev B*, 2012, 85: 085104
- 15 Li F H. Electron Crystallography and Image Processing (in Chinese). Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 2009 [李方华. 电子晶体学与图像处理. 上海: 上海科学技术出版社, 2009]
- 16 Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Berlin: Springer, 2009
- 17 Stowe K. Crystal structure and electronic band structure of LaTe_2 . *J Solid State Chem*, 2000, 149: 155–166
- 18 Fang A, Ru N, Fisher I, et al. STM studies of TbTe_3 : Evidence for a fully incommensurate charge density wave. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 046401
- 19 Kim H, Malliakas C, Tomic A, et al. Local atomic structure and discommensurations in the charge density wave of CeTe_3 . *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 226401
- 20 Yang H X, Cai Y, Ma C. Direct imaging of incommensurate wave pockets in the charge-density-wave state of LaTe_2 . *Europhys Lett*, 2016, 114: 67002
- 21 Wang Z, Song Y J, Shi H L, et al. Microstructure and ordering of iron vacancies in the superconductor system $\text{K}_x\text{Fe}_x\text{Se}_2$ as seen via transmission electron microscopy. *Phys Rev B*, 2011, 83: 140505

Summary for “LaTe_{2-δ}中电荷密度波及空位序调制结构扫描透射电子显微镜直接观察”

Cs-corrected HAADF-STEM observations on the structural modulations caused by charge density wave and Te-vacancy ordering in LaTe_{2-δ}

YANG HuaiXin, CAI Yao, HE JunBao, TIAN HuanFang & LI JianQi*

Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: ljqi@iphy.ac.cn

Microstructural features play a critical role for the understanding of the essential properties of novel functional materials and new devices. Atomic-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) is invaluable for determining the average atomic structure and local structural defects. For strongly correlated electron materials, STEM can be applied to distinguish the structural modulation caused by charge density wave (CDW), chemical ordering (vacancy or impurity atoms).

RTe_{2-δ} (R=La, Ce) compounds have attracted recent attention due to their effective low dimensionality. The materials play host to a CDW state above room temperature and can be described in terms of a modulated Cu₂Sb-type structure (P4/nmm) based on alternating layers of square-planar Te sheets and a corrugated RTe slab. Furthermore, pressure-induced superconductivity in CeTe_{1.82} with T_C of 2.7 K has been reported, suggesting that the nonstoichiometric Te defects are correlated to superconductivity in this material system.

Here, we report the study of the structural modulations in LaTe_{2-δ} using STEM. The LaTe_{2-δ} single crystal was grown by self-flux technique. The TEM samples used in the present study were prepared by crushing the well-characterized single crystal, and then the resultant suspensions were dispersed on a holey carbon-covered Cu grid. Electron diffraction experiments were performed in the FEI Tecnai F20 microscope, and HRTEM and high angle annular dark field (HAADF) STEM were performed in the JEOL ARM200F equipped with double aberration correctors and cold field emission gun at room temperature. The experiment result revealing the charge density wave in LaTe_{2-δ} can be tuned by the Te content; the structural modulation correlated with charge density wave can be characterized by a modulation wave vector of $q_{CDW}=(1/2-\alpha)a^*$, where α is the incommensurate parameter determined by the chemical composition. Our experiment data demonstrate that the Cs-corrected HAADF-STEM image can directly reveal the atomic displacements in the Te plane due to electron-phonon coupling. Detailed analysis suggests that the Te atomic displacements adopt an incommensurate wave-pocket structure along each Te-chain with a long periodicity determined by the CDW incommensurability. In addition to the $q_{CDW}=(1/2-\alpha)a^*$ CDW modulation, a superstructure with the vector $q_2=1/5(3a^*+b^*)$ has been also observed in some regions. In previous study, this modulation was proposed to be correlated with CDW instability, however, recent experimental and theoretical analysis on the electronic structure (FS) shows that there is no such nesting wave vector could be identified. In this paper, our Cs-STEM observations directly demonstrated that the q_2 superstructure actually originates from an imperfect stoichiometry in this layered system. We proposed a $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ supercell associated with the Te vacancy ordering with the chemical composition of LaTe_{1.85} based on detailed STEM data analysis. From HRTEM images, it is also noted that the CDW modulation (q_{CDW}) totally disappears in the region with Te vacancy ordering, suggesting that the CDW can not coexist in the crystals with the Te vacancy ordering. The possible correlation between the ordering of the nonstoichiometric Te defects and the superconductivity in this material system needs to be further investigated.

transmission electron microscopy, modulated structure, charge density wave, vacancy ordering

doi: 10.1360/N972017-00723