



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

过渡金属氧化物超导薄膜的制备及物性研究

作者姓名: 贾艳丽

指导教师: 金魁 研究员
中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

The preparation and study on physical properties of
transition metal oxide superconducting films

By

Yanli Jia

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June, 2018

摘 要

在过渡金属氧化物中, LiTi_2O_4 是唯一的尖晶石氧化物超导体, 其超导转变温度可达 13 K。本论文的主要工作是采用脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 技术, 分别在不同衬底材料、不同衬底取向、不同生长温度和不同生长氧气压等条件下制备出了一系列高质量的 LiTi_2O_4 单晶薄膜, 并对其结构和电输运性质进行了研究。另一个工作是制备了 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO) 多层膜, 研究了退火和界面应力对电子型铜氧化物 LCCO 薄膜超导电性的影响。主要内容如下:

(1) 利用 PLD 技术在 SrTiO_3 , KTaO_3 和不同取向的 MgAl_2O_4 衬底上制备出外延的 LiTi_2O_4 薄膜, 并研究了其电输运性质。我们发现各向异性面内磁电阻在温度低于 100 K 时表现出二重对称性。此外, 样品的磁电阻在 50 K 时发生了从正磁阻到负磁阻的转变。我们认为正磁阻起源于轨道相关态, 体系中存在的轨道序在磁场作用下引起轨道磁矩的涨落, 从而增强了电子散射, 导致正磁阻。当温度高于 50 K 时, LiTi_2O_4 样品中局域的自旋涨落在磁场下被抑制, 使散射减弱, 电阻减小, 从而出现负磁阻。我们在 [110] 和 [111] 取向的外延薄膜上得到的电输运性质和 [001] 取向薄膜的一致。

(2) 利用 PLD 技术制备了一系列不同氧含量的高质量 LiTi_2O_4 薄膜, 并对其结构和电输运结果进行了分析。从 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 结果中发现随着氧含量的增加, c 轴晶格常数显著降低。当氧含量增加到一定值后, c 轴晶格常数不再变化, 此时形成了新相。电输运测试结果表明: 随着氧含量的增加, 样品发生了从超导到绝缘的转变, 结合 XRD 中 c 轴晶格常数的变化可知形成的这个新相是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。利用球差校正透射电镜可以看出, $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 样品内存在着大量氧空位, 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品具有完美的晶体结构。我们得出随着氧含量的变化, 样品发生的超导-绝缘转变过程不仅仅和 Li 的化学计量比有关, 还伴随着氧空位的填充和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的生成。

(3) 利用 PLD 技术在 SrTiO_3 衬底上制备了 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{LCCO}$ 多层薄膜。通过 XRD 测试发现, 随着多层膜周期数的逐渐增加, LCCO 层的结构从 T' 相逐渐转变成 T 相, 样品的电阻发生了从超导到绝缘的转变。由于 LCCO 材料的晶格常数远大于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 材料, 因此随着周期数的增加, LCCO 层受到的面内压应力逐渐增大, 从而使 LCCO 薄膜内的顶点氧更加稳定, 不再受真空退火的影响。

关键词: LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{LCCO}$ 多层膜, 电输运, 超导-绝缘相变

Abstract

Among transition metal oxides, LiTi_2O_4 is the only spinel oxide superconductor possessing superconducting transition temperature ~ 13 K. The main work of this paper includes the preparation of a series of high-quality LiTi_2O_4 thin films by pulsed laser deposition (PLD) technique via varying substrate material, substrate orientation, growth temperature and oxygen pressure. The structures and electrical transport properties of LiTi_2O_4 films were also studied as well. Another work is to prepare $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO) multilayer films, and study the effect of annealing and strain on electron-doped cuprates LCCO films. The main contents are as follows:

(1) The high-quality epitaxial LiTi_2O_4 films were prepared on SrTiO_3 , KTaO_3 and MgAl_2O_4 substrates of different orientations by PLD technique, and their electrical transport properties were studied in detail. We find that when the temperature is less than 100 K, the angle dependence of in-plane magnetoresistivity shows a twofold symmetry. In addition, the sign of magnetoresistivity (MR) changes from positive to negative at 50 K. We suggest that the positive MR origins from the orbit-related state because the magnetic field may cause the fluctuation of the orbital magnetic moment in the antiferromagnetic orbital order background, thus enhancing the electron scattering. Once the temperature is higher than 50 K, the local spin fluctuations of the LiTi_2O_4 samples are suppressed by the magnetic field, which weakens the scattering. The electrical transport results of [110] and [111] epitaxial films are consistent with those of [001] films.

(2) A series of high-quality LiTi_2O_4 films have been prepared by PLD under different oxygen pressures in growth. Their structures and electrical transport results were analyzed as well. With the increase of oxygen pressure, the out-of-plane (c -axis) lattice parameter decreases gradually. When the oxygen pressure reaches a critical value, the c -axis lattice does not change anymore, which implies that a new phase starts to form. Electrical transport results show that there is a transition from the superconductor to the insulator with the increase of oxygen content. We thus confirm that the new phase is $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. As seen from the spherical aberration corrected transmission electron micrograph, there are plenty of oxygen vacancies in the $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ sample while no vacancies are obviously observed in the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ phase. Therefore, we conclude that the process of superconductor-to-insulator transition is related to not only the content of Li ions, but also the generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ along with the filling of oxygen vacancy.

(3) The $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO) multilayer films have been prepared on SrTiO_3 substrate by PLD. As shown in the XRD results, the structure

of the LCCO layer changes from T' phase to T phase with increasing the number of interfaces. The resistance of the samples also shows a transition from the superconductor to the insulator. Because the in-plane lattice constant of LCCO is large than that of SrCoO_{2.5}, the in-plane compressive stress to LCCO layers increases gradually with the increase of interfaces. The apical oxygen becomes more stable so that the LCCO film is formed in T phase and not affected by annealing in vacuum.

Keywords: LiTi₂O₄, Li₄Ti₅O₁₂, SrCoO_{2.5}/La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}, The Electric Transport, Superconducting-insulating Transition

目 录

学位论文原创性声明和使用授权说明	5
摘要	i
Abstract	iii
目录	v
第一章 引言	1
1.1 过渡金属氧化物简介	1
1.1.1 过渡金属氧化物的结构	1
1.1.2 过渡金属氧化物的电子特性	3
1.2 尖晶石氧化物 LiTi_2O_4 材料的结构和性质	4
1.2.1 LiTi_2O_4 材料的结构	4
1.2.2 LiTi_2O_4 材料的基本性质	5
1.3 高温铜氧化物超导体简介	9
1.3.1 铜氧化物超导体的分类和研究进展	11
1.3.2 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 材料的性质	12
1.4 过渡金属氧化物 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的性质	13
1.5 生长条件调控超导薄膜的超导电性	14
1.5.1 氧空位调控超导电性	14
1.5.2 应力调控超导电性	16
1.5.3 界面调控超导电性	18
1.6 本文主要结构	19
第二章 超导薄膜的制备和表征	21
2.1 薄膜制备技术和原理	21
2.1.1 薄膜的制备方法	21
2.1.2 靶材的制备	22
2.1.3 衬底的处理	24
2.1.4 脉冲激光沉积(PLD)技术	25
2.1.5 PLD技术制备薄膜的流程	27
2.2 薄膜表征技术和原理	28

2.2.1	薄膜结构表征	28
2.2.2	薄膜微观形貌表征	33
2.2.3	光刻和离子刻蚀	35
2.2.4	超导薄膜物性测量	37
2.3	本章小结	37
第三章	晶格应力以及晶体取向对LiTi₂O₄薄膜结构和物性的影响	39
3.1	实验背景	39
3.2	样品的制备和表征	40
3.2.1	样品的制备流程	40
3.2.2	LiTi ₂ O ₄ 薄膜生长条件的探索	40
3.2.3	不同取向LiTi ₂ O ₄ 薄膜的结构和形貌表征	43
3.3	实验结果及分析	46
3.3.1	不同取向样品的 <i>R</i> – <i>T</i> 曲线	46
3.3.2	样品的磁电阻随温度的变化关系	46
3.3.3	样品的面内磁阻随磁场的变化关系	48
3.3.4	数据分析	48
3.4	本章小结	50
第四章	氧含量对LiTi₂O₄薄膜结构和物性的影响	51
4.1	实验背景	51
4.2	样品的制备和表征	52
4.2.1	不同氧含量的Li _{1+x} Ti _{2-x} O _{4-δ} 薄膜的制备	52
4.2.2	不同氧含量的Li _{1+x} Ti _{2-x} O _{4-δ} 薄膜的结构表征	52
4.3	实验结果及分析	54
4.3.1	不同氧含量样品的 <i>R</i> – <i>T</i> 曲线	54
4.3.2	样品的微观形貌表征	55
4.3.3	不同氧含量样品的磁电阻行为	56
4.3.4	数据分析	57
4.4	本章小结	59
第五章	SrCoO_{3-δ}薄膜对La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}超导电性的调控	61
5.1	实验背景	61
5.2	样品的制备	62
5.2.1	LCCO超导薄膜的制备	62
5.2.2	LCCO超导薄膜的结构表征	62
5.2.3	LCCO超导薄膜的电输运性质	64

5.2.4 反铁磁 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜的制备和表征	65
5.2.5 $\text{SrCoO}_{2.5}$ /LCCO多层薄膜的制备	66
5.3 实验结果分析与讨论	67
5.4 本章小结	68
第六章 总结与展望	71
参考文献	73
个人简历	85
发表文章目录	87
致谢	89

插图

1.1	尖晶石材料的结构示意图	2
1.2	LiTi_2O_4 中Ti d 轨道在八面体晶体场中的劈裂	3
1.3	LiTi_2O_4 材料的结构示意图	5
1.4	不同掺杂的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的电阻率随温度变化曲线	6
1.5	$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ 化合物的相图	6
1.6	LiTi_2O_4 多晶材料的能带结构	7
1.7	LiTi_2O_4 薄膜的电子态相图	8
1.8	铜氧化物超导体的电子态相图和典型晶体结构	10
1.9	铜氧化物超导体T相和T'相的结构示意图	11
1.10	斜方晶系的钙铁矿型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和立方钙钛矿型 SrCoO_3 的晶体结构示意图	14
1.11	$\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 晶体结构示意图	15
1.12	块体和长在两种衬底(SrTiO_3 和 SrLaAlO_3)上 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的电阻随温度变化的曲线	16
1.13	晶格的氧化还原敏感性	17
1.14	“魔角”石墨烯在不同磁场下载流子浓度和温度的相图	18
2.1	化学溶液沉积法的一般流程	22
2.2	$\text{SrCoO}_{2.5}$ 靶材不同退火下的结构	23
2.3	SrTiO_3 衬底处理后的AFM图	25
2.4	脉冲激光沉积系统的示意图	26
2.5	不同气压下脉冲激光的羽辉形状	27
2.6	X射线衍射仪的示意图	28
2.7	LiTi_2O_4 薄膜的X射线衍射结果	30
2.8	摇摆曲线的原理图	31
2.9	LiTi_2O_4 薄膜的X射线衍射结果	31
2.10	缺陷和梯度导致的倒易点延展	32
2.11	AFM工作原理示意图	33
2.12	扫描透射电子显微镜(STEM)成像原理图	34
2.13	电输运测试的Hall桥路示意图	35
3.1	不同衬底 LiTi_2O_4 薄膜样品的结构图	41
3.2	不同衬底 LiTi_2O_4 薄膜样品的 $R - T$ 曲线	42

3.3	不同沉积温度 LiTi_2O_4 薄膜样品的结构图	42
3.4	不同沉积温度 LiTi_2O_4 薄膜样品的 $R-T$ 图	43
3.5	不同厚度 LiTi_2O_4 薄膜样品的结构和 $R-T$ 图	44
3.6	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜样品的结构图	45
3.7	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜样品的表面形貌图	45
3.8	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的 $\rho-T$ 曲线	46
3.9	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的磁电阻曲线	47
3.10	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的各向异性磁电阻曲线	48
3.11	不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的垂直磁电阻曲线	49
4.1	$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 样品的XRD图	53
4.2	不同氧压下沉积的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的 $R-T$ 曲线	54
4.3	$\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的微观结构图	55
4.4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的晶体结构示意图和微观结构图	56
4.5	不同氧含量的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的磁电阻行为	56
4.6	$\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的正负磁电阻的转变温度与 RRR 的关系	57
4.7	$\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的电子能量损失谱	58
5.1	不同沉积温度下, 在 SrTiO_3 衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x=0.1)$ 薄膜的XRD图	62
5.2	真空下不同退火时间的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x=0.1)$ 薄膜的XRD图	63
5.3	真空下不同退火时间的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x=0.1)$ 薄膜的 $R-T$ 曲线	64
5.4	真空下不同退火时间的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x=0.1)$ 薄膜的室温电阻和 T_{c0} 值	65
5.5	不同激光能量下制备的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜的XRD曲线	65
5.6	不同温度下制备的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜的结构图	66
5.7	制备 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{LCCO}$ 多层膜的示意图	67
5.8	$\text{SrCoO}_{2.5}/\text{LCCO}$ 多层膜随周期数变化的XRD图	68
5.9	电子型铜氧化物退火处理示意图	69

第一章 引言

过渡金属氧化物是指元素周期表第VIII族中电子壳层未被填满的金属元素和氧形成的氧化物，这些氧化物大多数都是强关联电子体系。通过元素掺杂和改变氧含量，这些氧化物材料往往会产生很多奇特的物理性质，因此它们逐渐成为凝聚态物理研究领域的热门之一。20世纪60年代起，凝聚态物理方面理论和实验的研究者们开始将大量的时间和精力投入到强关联电子系统领域的研究。在这些过渡金属氧化物中，大多数材料是绝缘体，少数材料是金属，有一小部分材料是超导体^[1]。早在1953年就有人开始关注Li, Ti, O这三种元素形成的钛酸锂化合物。1956年，人们发现具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相可以作为锂离子电池的负极材料，到目前为止它都是锂离子电池负极材料的理想选择^[2-5]。1973年Johnston等人发现在 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系中，通过改变材料的化学计量比，性质会发生很大的变化。当 $x < 1/3$ 时，样品出现了超导电性^[6]。 LiTi_2O_4 是目前唯一具有尖晶石结构的氧化物超导体，其超导转变温度高达13 K。

本章首先对过渡金属氧化物进行了简述，然后介绍了过渡族氧化物中的非常规超导体 LiTi_2O_4 材料的基本性质和研究进展，过渡金属氧化物中的高温超导铜氧化物体系的基本性质和研究进展，以及衬底的面内应力，晶体取向，生长温度和生长氧压等外界条件对超导薄膜结构和超导电性的影响。

1.1 过渡金属氧化物简介

1.1.1 过渡金属氧化物的结构

由于过渡金属氧化物具有丰富的物理性质，因此它逐渐成为材料和物理领域的研究热门之一。过渡金属是指包括铬、锰、铁、钴、镍、铜和锌等在内的第VIII族金属元素，它们和稀土氧化物混合形成了一个庞大的、丰富的、具有各种奇异特性的材料体系，这些材料体系具有诸多的物理特性需要人们去探索^[7-9]。例如人们所熟知的磁石的磁性，通过过渡金属掺杂形成各种颜色的宝石，矿物中的特殊颜色等。除了这些基本性质，近些年人们发现过渡金属氧化物还有着一些奇特的物理现象，例如铜氧化物中的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 等材料具有超导电性，其超导转变温度已超过液氮温度^[10-13]， V_2O_3 体系随着温度的变化会发生金属-绝缘转变，其电导率发生了7个数量级的变化^[8]， LiV_2O_4 是重费米子材料^[14]，钙钛矿结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 具有巨磁阻效应^[15]，以及近十年被人们发现的钙钛矿材料 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_x$ ^[16]，其具有室温的铁磁性。

由于这些过渡金属氧化物材料在金属 d 和氧 p 轨道之间的重叠较小，它们的电子带很窄，甚至在一些过渡金属氧化物中金属 d 和氧 p 轨道之间只有很小的或者几乎没有杂化，这样体系中电子就会直接在最近邻的过渡金属离子之间进行跃迁，对于这样的体系，带宽会变得更窄。过渡金属氧化物的典型带宽为1 ~ 2

eV，而普通的金属带宽大致为5 ~ 15 eV^[8]。在过渡金属氧化物材料的电子结构中，由于电子带的狭窄使电子关联的作用显得更强，因此，这些材料才会表现出很多不同寻常的物理性质。

近些年来，由于X射线和电子衍射技术在凝聚态领域不断发展，因此研究者们能够精确地获得过渡金属氧化物较复杂的晶体结构^[7]。目前为止，过渡金属氧化物的晶体结构可以分为下面几种。其中最常见的是钙钛矿和尖晶石结构，与钙钛矿和尖晶石结构相比，岩石盐或氯化钠类型的晶体结构更为简单，这种结构在单氧化物中比较常见（例如MnO，NiO，CoO，FeO）^[7]，TiO_x和VO_x是非化学计量比的氯化钠结构，它们的晶格中存在着大量的晶格空位。刚玉结构是一种3d氧化物M₂O₃（其中M代表过渡金属）的常见结构，例如二元体系Ti₂O₃，还有三元体系FeTiO₃和LiNbO₃。金红石结构是TiO₂最主要的晶体结构，也是二氧化物最常见的晶体结构^[7]。

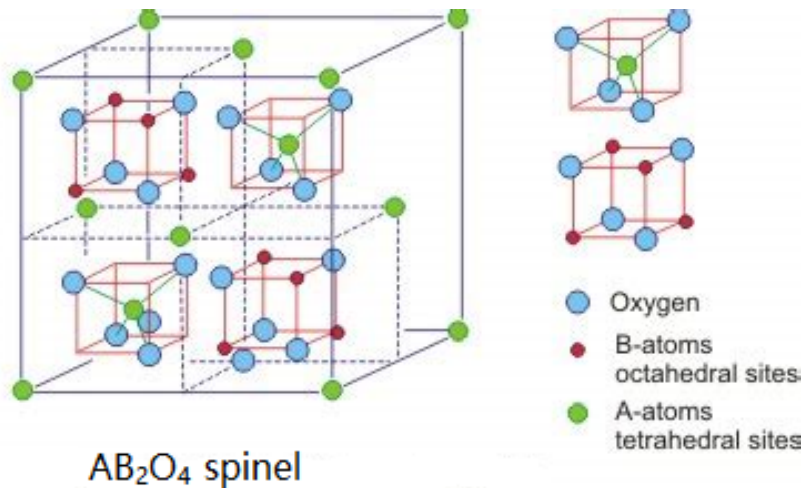


图 1.1: 尖晶石材料的结构示意图，其中A 为阳离子，B为过渡金属阳离子，O 为氧离子。

在上面介绍的多种晶体结构中，LiTi₂O₄属于比较常见的尖晶石结构。如图1.1所示为尖晶石结构示意图，蓝色球O代表氧原子，红色球B代表过渡金属原子，绿色球A代表阳离子。其中过渡金属原子被六个氧原子所包围，形成八面体的结构。六个氧原子围绕着金属离子会产生一个八面体晶体场，过渡金属d轨道的5次简并度通过引入晶体场的作用会发生劈裂。如图1.2所示为LiTi₂O₄中Ti d轨道在晶体场中的劈裂。Ti d轨道主要劈裂成t_{2g}轨道和e_g轨道，和t_{2g}轨道(即d_{xy}，d_{yz}，d_{zx})相比，e_g轨道(即d_{x²-y²}和d_{3z²-r²})具有更高的能量。在LiTi₂O₄体系中，氧原子围绕Ti原子形成的八面体存在很小的三角畸变。通常情况下，这样的畸变可以使t_{2g}轨道进一步劈裂成a_{1g}和e_g带^[17]。在LiTi₂O₄的能带结构中，t_{2g}和e_g之间存在带隙，由于三角畸变很小，不能够使能带结构的t_{2g}子带进一步产生劈裂。

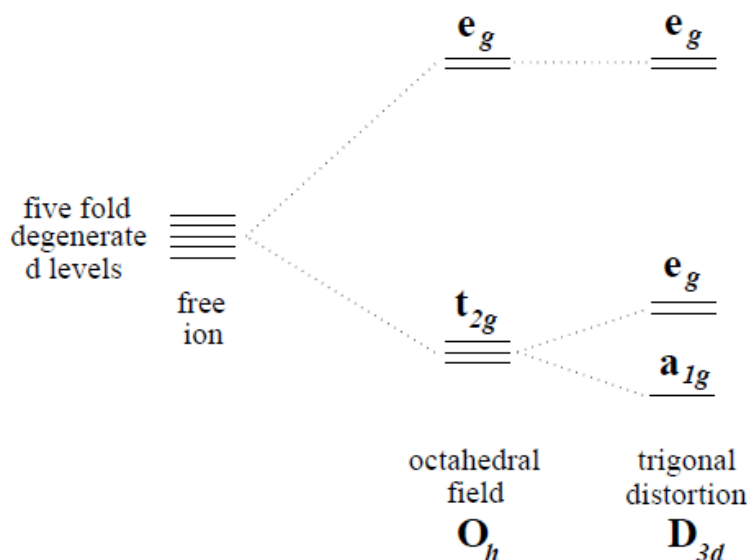


图 1.2: LiTi_2O_4 中Ti d 轨道在八面体晶体场中的劈裂^[17]。

1.1.2 过渡金属氧化物的电子特性

过渡金属氧化物除了可以根据晶体结构进行分类，还可以根据电子特性对其进行分类。例如 TiO_2 ， KTaO_3 和 CaWO_4 是具有 d^0 电子态的绝缘体，可以表示成 $\text{K}^+\text{Ta}^{5+}(\text{O}^{2-})_3$ ^[7]。这些体系都是很好的绝缘体，而且有相对较大的带隙，表现出抗磁性。 Cu_2O 的电子态可以表示成 $(\text{Cu}^+)_2\text{O}^{2-}$ ，它是一个满电子的闭合壳层 d^{10} 电子结构的绝缘氧化物^[18]。

具有半填满 d 带的过渡金属氧化物大多数都是绝缘性的。这些材料的 d 带简并度在化学键的作用下发生劈裂。正如上面图1.2解释的那样，晶体场可以使 d 带的简并度劈裂，因此在部分填充的 d 带体系中一些材料也会出现绝缘性质。金属-金属键也可以使 d 带发生劈裂，但是在这种情况下带隙通常很小，一些体系在高温下显示金属行为，例如过渡金属氧化物 Ti_2O_3 和 VO_2 ，它们在低温下为非金属，而在高温下会变成金属性^[19,20]。对于半带填满的体系，它具有Mott-Hubbard 带交互作用产生的绝缘行为。。

磁性绝缘材料也是过渡金属氧化物中的一类。例如 NiO 和 Cr_2O_3 是具有半满 d 带的过渡金属氧化物^[18]。不含杂质金属的同一类过渡金属氧化物具有相同的性质，这意味着除了磁矩之间的弱相互作用可以产生磁有序外，具有未配对电子构型的过渡金属离子和那些孤立的杂质离子的电子构型相似，通常情况下它们是反铁磁。纯的氧化物一般是很好的绝缘体，和具有 d^0 带的化合物类似，但是当化合物中的元素比例为非化学计量比时，会使其产生半导体和强的光吸收性质。例如具有重要应用价值的铁氧体和石榴石都是磁性绝缘体。

和大多数的绝缘氧化物类似，绝缘的过渡金属氧化物表现出半导体性质，但是在大多数情况下，由于过渡金属氧化物材料中存在着较大的能隙，因此很难观察到本征的半导体性质。实际上，在非化学计量的化合物或者有缺陷的化合物中可以观察到半导体行为。在这种情况下，通过改变掺杂离子的浓度就可

以使材料从半导体状态向金属状态过渡。例如在 Na_xWO_3 材料中，当 $x < 0.3$ 时， Na_xWO_3 是一个 n -型半导体^[21]，当 $x > 0.3$ 时， Na_xWO_3 具有金属性质。

在过渡金属氧化物中还有一类特殊的材料，即超导体，例如钛氧化物超导体和高温铜氧化物超导体。1964年，Schooley等人发现在缺氧的情况下制备出钙钛矿结构的 SrTiO_3 材料具有超导电性，其超导转变温度 $T_c \sim 0.4 \text{ K}$ ^[22]。1973年，Johnston等人通过改变尖晶石结构 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 材料中的Li/Ti比例，发现当 $x < 1/3$ 时样品具有超导电性，其超导转变温度 $T_c \sim 13.7 \text{ K}$ ^[6]。1986年，Muller和Bednorz发现了La-Ba-Cu-O体系的铜氧化物超导体，超导转变温度 $T_c \sim 30 \text{ K}$ ^[23]。这种氧化物超导体不能简单的用传统的BCS理论来解释，它们具有新的超导机制，理解其超导机理有助于人们发现更高 T_c 的超导材料。La-Ba-Cu-O体系的发现开启了人们研究高温铜氧化物超导体的热潮^[24]。接下来我主要介绍一下过渡金属氧化物超导体中尖晶石结构的 LiTi_2O_4 和钙钛矿结构的电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO)材料的性质。

1.2 尖晶石氧化物 LiTi_2O_4 材料的结构和性质

1.2.1 LiTi_2O_4 材料的结构

目前发现的所有超导材料中，只有很少的一部分是氧化物，而且除了TiO和NbO等氧化物，几乎所有的氧化物超导体都是由过渡金属形成的三元或多元化合物。在这些氧化物超导体中除了高温铜氧化物外，还有一个物理性质比较有趣的材料，它就是尖晶石结构的氧化物超导体 LiTi_2O_4 。这个体系能够引起人们关注的主要原因是：首先，在已知的300多种尖晶石体系中，只有 CuRh_2Se_4 ($T_c=3.49 \text{ K}$)， CuV_2S_4 ($T_c=4.45 \text{ K}$)， CuRh_2S_4 ($T_c=4.8 \text{ K}$)^[25]和 LiTi_2O_4 ($T_c=13 \text{ K}$)这四种材料是超导体^[26]。在这四种尖晶石超导体中 LiTi_2O_4 具有最高的超导转变温度，目前能达到13 K左右^[6]，而且它是尖晶石超导体中唯一的氧化物。其次，它是为数不多的几个三元体系中具有超导电性的材料，可用于研究它和高温铜氧化物的区别和相似之处。通过改变材料的化学计量比可以使材料发生从金属到绝缘的转变^[17]。这种金属绝缘转变的过程非常迅速，转变区间很窄，因此到目前为止虽然对于 LiTi_2O_4 体系中的这种转变过程研究的很多^[27,28]，但是关于这个转变的机制至今还不为人所知。因此通过对其进行详细地研究将有助于我们更好地理解这个体系的超导转变机理。

尖晶石结构有两种，一种是正常的尖晶石结构 $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ ，另一种是反尖晶石结构 $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$ ，括号内的原子表示占据着八面体位置的阳离子。粉末和单晶的X射线衍射(XRD)^[17,30]，以及中子衍射^[31]的结果显示 LiTi_2O_4 属于常规的尖晶石结构家族，它的空间群是 $Fd3m$ 。一个面心立方尖晶石结构的单元可以用 AB_2O_4 形式来表示，它是由32个氧原子组成的近似立方的阵列，其中 AB_2O_4 的O代表氧原子。对于这样的阵列，每个单元中由阳离子和氧离子形成32个正八面体和64个正四面体。A和B阳离子位于一半的八面体中心（即16个位置）和八分之一四面体的中心（即8个位置）。每个晶胞中包含8个 AB_2O_4 单胞。如图1.3所示为 LiTi_2O_4 材料的尖晶石结构示意图，其中Li代表的是 AB_2O_4 中的A离子，Ti

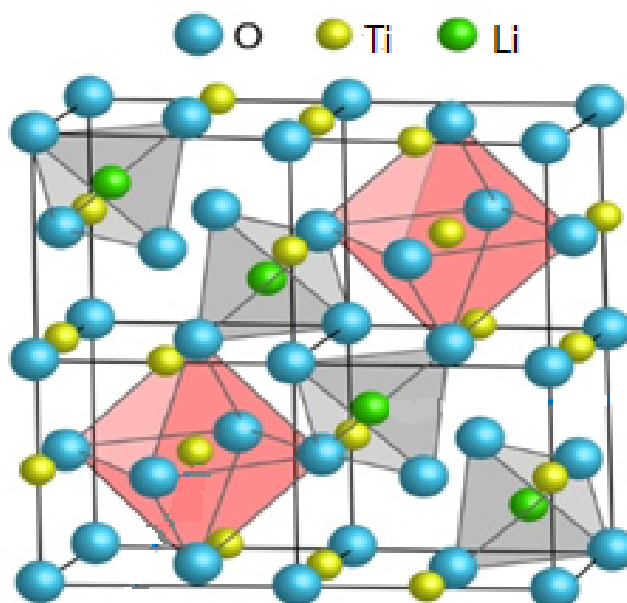


图 1.3: LiTi_2O_4 材料的结构示意图^[29], 红色部分是Ti-O形成的八面体结构, 灰色部分是Li-O形成的四面体结构。

代表的是B离子。在这种结构中, Li离子和4个氧离子形成Li-O四面体, 如图中灰色部分, Ti离子和8个氧离子形成Ti-O八面体, 如图中红色部分。 LiTi_2O_4 体系中的Ti是过渡金属离子, 在 LiTi_2O_4 化合物中Ti的化合价为+3.5。

1.2.2 LiTi_2O_4 材料的基本性质

关于钛酸锂这个三元化合物, 早期人们研究比较多的是尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 化合物, 它具有过渡金属常规的性质, 即是绝缘体。在 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的制备过程中通过改变Li和Ti的比例, 样品可以发生从绝缘相到金属超导相的转变。如图1.4所示, 当 $x \geq 1/3$ 时, 样品是绝缘体; 当掺杂 $x \leq 1/3$ 时, 样品在低温下出现超导电性^[6], 超导转变温度在11.3 K左右。在过去的几十年内, 人们对钛酸锂这种材料进行了大量的实验和理论研究, 并了解了这个材料的一些基本特性。

1976年Johnston等人提高了 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 多晶样品的质量, 并对样品的超导态和正常态性质进行了研究, 其中超导转变温度提高到13.7K, 是目前 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系能达到的最高 T_c ^[17]。1988年Massidda等人利用能带计算得出 LiTi_2O_4 体系为单带结构, 其电声耦合常数为 $\lambda_{el-ph}=0.6$, 属于中等强度的电声耦合^[32,33]。2004年Sun等人采用固相烧结法制备出 LiTi_2O_4 多晶样品, 并对其低温比热进行测量。比热的贡献包括声子和电子, 在低温时, 声子的贡献趋于 T^3 , 因此可以扣除声子的贡献来得到电子的贡献, 从低温比热结果中得出 LiTi_2O_4 的电声耦合常数为0.65^[34]。Tang等人利用Andreev反射得出 LiTi_2O_4 体系的电声耦合常数为0.657, 这与之前理论计算和低温比热的结果相似, 同时得出 LiTi_2O_4 的零温能隙 $\Delta_0=1.9$ meV, $2\Delta_0/k_B T_C \approx 4$, 证明 LiTi_2O_4 是个符

合BCS 理论的s 波超导体^[35]。

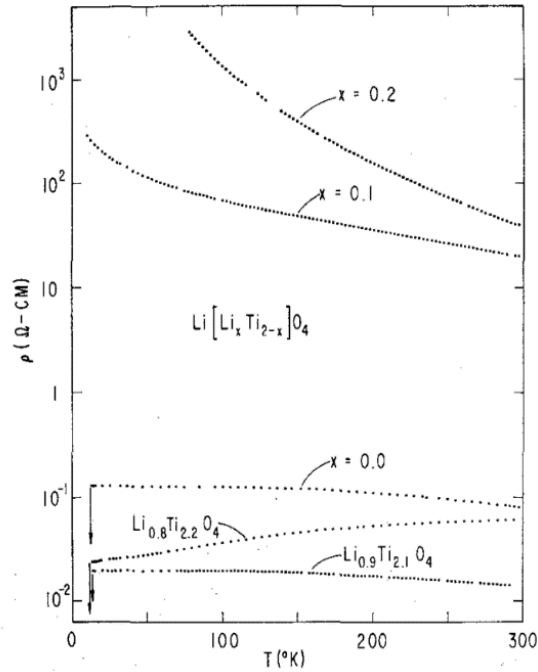


图 1.4: 不同掺杂的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的电阻率随温度变化曲线^[6]。

Tunstall等人对 LiTi_2O_4 体系的核磁共振(NMR)结果^[36] 和Chen 等人测试的软X 射线结果^[37]，均证实了样品中存在着 $d-d$ 电子关联以及短程的自旋序。Jin等人^[38] 通过磁化率测得样品的总耦合强度为1.8，其中包括电子- 电子耦合和电子- 声子耦合，扣除掉电声耦合强度，得出 LiTi_2O_4 体系的电子- 电子耦合常数为1.2，这属于较强的电子- 电子关联。对 LiTi_2O_4 体系近40 年来的研究结果进行总结，我们得出： LiTi_2O_4 体系是一个s 波BCS 超导体，体系中存在较强的 $d-d$ 电子关联和短程的自旋序。

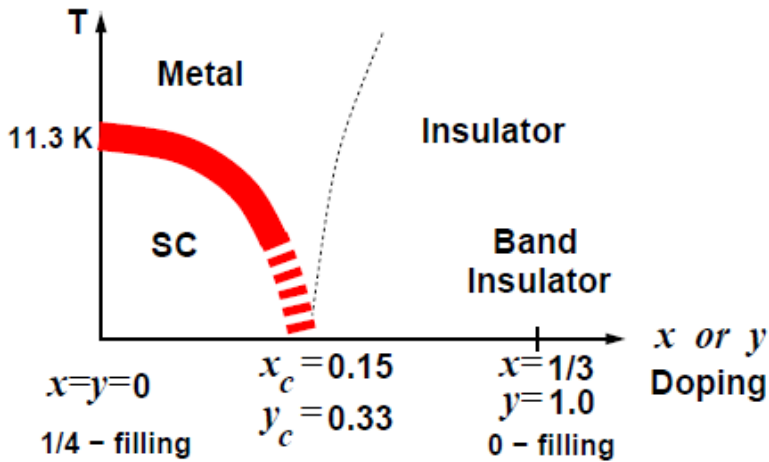


图 1.5: $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ 化合物金属- 绝缘转变的相图^[39]。

通过调节 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 材料中的化学计量比可以得到样品的性质随x 变化

的相图。如图1.5所示，这个相图是Fazileh等人根据化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ 分别随 x 和 y 变化得到的实验数据创建的^[17,39-42]。通过利用不同技术和手段测量磁化率和电阻率，估计出 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 材料中超导态的掺杂区间和金属-非金属转变的临界掺杂浓度。在这些测量中使用了温度依赖的泡利顺磁性来估算金属-非金属的临界掺杂浓度。随着掺杂浓度的增加泡利顺磁性减小，这表明在临界掺杂时，导电电子浓度减少。随着掺杂的引入和掺杂量的增加，填充系数降低，在 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ 体系中，当 $x=1/3$ 和 $y=1.0$ 时，填充降为零。在这个掺杂浓度时，导带上没有电子所以体系为绝缘体。实际上，按照经验来看，金属-绝缘转变发生在更低的掺杂浓度，即 $x_c \sim 0.15$ 和 $y_c \sim 0.33$ 。

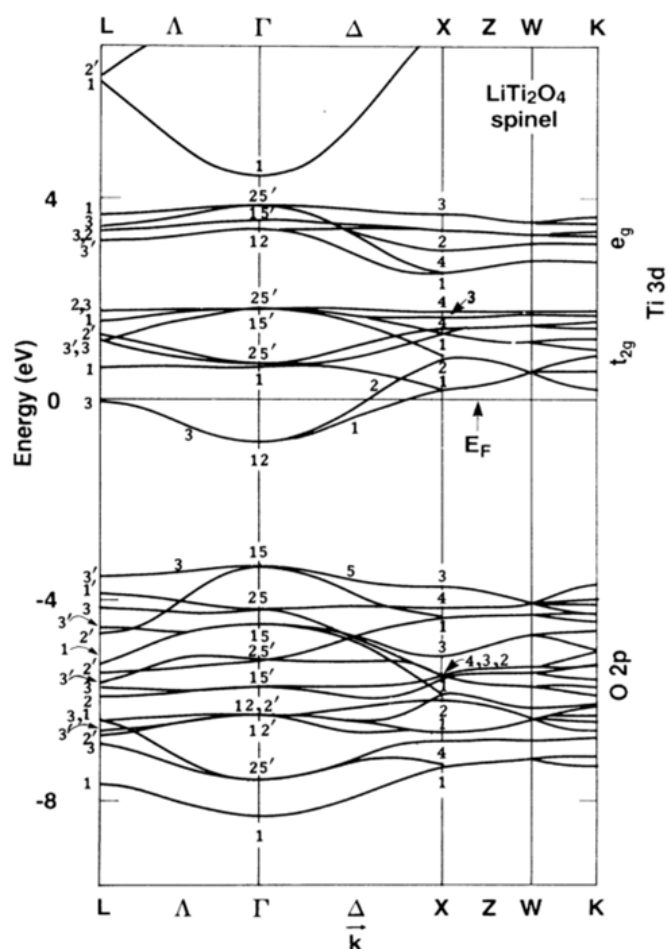


图 1.6: Satpathy和Martin 等人计算的 LiTi_2O_4 多晶材料的能带结构^[32]。

1987年，Satpathy和Martin等人利用局域密度近似理论计算出 LiTi_2O_4 的电子能带结构^[32]，他们的研究结果与Massidda 等人利用全电子势线性APW 的方法计算出的能带是一致的^[33]。这个接近费米能级的能带结构如图1.6 所示，其中O 2p 带与分裂的Ti 3d 轨道产生的带隙为2.4 eV，Ti的八面体晶体场将Ti 3d 带劈裂成低能带 t_{2g} 和高能带 e_g ，这两个带之间的能隙大约为1 eV。 LiTi_2O_4 的费米面位于Ti 原子的 t_{2g} 轨道上，它与O 的2p 轨道之间的能隙为2.6eV，因此这个体系中不需要考虑 $p-d$ 电子杂化的影响，属于单电子带结构。 LiTi_2O_4 是个电

子- 电子关联较强的体系，Ti的 d 轨道劈裂的 t_{2g} 是三重简并的，一个Ti 位只能占据一个电子或者为空位，因此Ti 离子是以+3 价或者+4 价存在，电子价态可以表示为 $Li^{+1}(Ti^{+3.5})_2(O^{-2})_4$ 。这个体系的费米能级位于 t_{2g} 子带的底部，对于化学计量为1:2:4 的钛酸锂化合物来说，它是四分之一带填满的。

上面所介绍的关于 $LiTi_2O_4$ 的基本性质都是在多晶样品中获得，为了对其进行深入的研究，需要得到高质量的单晶样品。近30 年，人们在提高 $LiTi_2O_4$ 样品质量方面做了很多的尝试和努力，但是仍然无法得到稳定的单晶样品，阻碍了人们对其物性的进一步研究。单晶样品难以获得的原因是：一方面 Ti^{3+} 离子在氧化环境中不稳定；另一方面原因是体系中 Li^+ 离子活泼，它容易从晶格的 $8a$ 位置移动到 $16c$ 位置^[26]。最近几年，人们采用PLD 技术制备出 $LiTi_2O_4$ 单晶薄膜，样品具有超导电性^[43,44]。单晶薄膜的出现克服了上面所说的缺点，因此可以作为研究 $LiTi_2O_4$ 体系的一种最佳选择。但是这些工作并没有对 $LiTi_2O_4$ 样品进行系统的电输运性质的研究。直到2015年，Jin 等人采用PLD 技术，制备出高质量的 $LiTi_2O_4$ 外延薄膜，并对其进行了系统的电输运测量和隧道谱的研究，第一次给出了 $LiTi_2O_4$ 体系关于温度和磁场的电子态相图^[38]，如图1.7 所示。从图中可以看出在11.5 K 以下样品是超导态，11.5 K ~ 50 K 之间是与轨道相关态有关的正磁阻，当温度高于50 K 时，样品表现出与自旋涨落有关的负磁阻行为。随后，Chen 等人对 $LiTi_2O_4$ 薄膜进行了低温拉曼光谱的测试，发现体系存在着电声耦合，而且电声耦合在正负磁阻的转变温度50 K 时出现了异常现象^[45]。

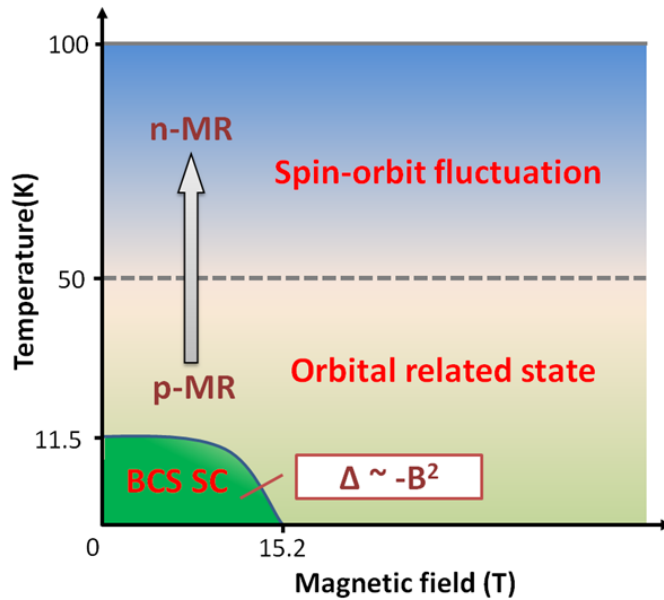


图 1.7: $LiTi_2O_4$ 薄膜的电子态相图^[38]。

在制备出高质量 $LiTi_2O_4$ 薄膜的基础上，Maruyama 和Yoshimatsu 等人采用电化学方法对 $LiTi_2O_4$ 超薄膜进行了 Li^+ 调控，试图解决在 $LiTi_2O_4$ 体系中金属- 绝缘转变的物理机制。但是通过电化学调控发现这个转变区间仍然很窄，因此仍然无法得到更多的信息^[27,46]。最近，He等人对不同取向的 $LiTi_2O_4$ 薄膜

进行了隧道谱的研究，发现在[111]和[110]取向的样品上出现几个玻色模，而在[001]取向的样品中并没有发现，这种各向异性的隧道谱来自于电声耦合的各向异性^[47]。Zhang 等人对[111]和[001]取向的LiTi₂O₄ 薄膜进行了近红外反射光谱的测试，研究发现在金属态，[001]取向薄膜的近红外反射率大于[111]取向样品的红外反射率^[48]。这些实验结果都说明了不同取向的LiTi₂O₄ 薄膜之间存在着各向异性。

1.3 高温铜氧化物超导体简介

1911年昂纳斯在对Hg金属降温时发现，当温度降到4.2 K附近时，Hg金属的电阻突然消失，从而发现了第一个超导体^[49]。随后人们陆续发现和合成了大量的合金^[50]，三元化合物以及多元化合物^[51]的超导体，超导转变温度也从最初的4.2 K 升高到现在的134 K 左右^[52]。而高温超导材料的探索离不开超导机理的解决，Bardeen, Cooper和Schrieffer 等人对这种零电阻行为给出了合理的理论解释，即所谓的BCS 理论^[53]。在这个理论中，他们假设系统是由晶格振动导致电子与介质之间的相互作用的电子气体组成的，即所谓的声子激发。后来人们发现了具有钙钛矿结构的铜氧化物高温超导体。通过大量的实验结果证实，其超导电性不能完全用BCS 理论解释，说明铜氧化物超导体具有更复杂的超导电性机制。根据超导电性能否被BCS 理论解释可以将超导体分为两类，符合BCS 电子配对机制的超导材料被称为传统超导体，而不符合BCS 理论的超导材料被称为非常规超导体。

有趣的是在高温铜氧化物超导体发现之前，几乎没有人预测到过渡金属氧化物可能具备高温超导电性。铜氧化物超导体的出现使材料科学和物理领域产生了一场革命。人们通常认为，氧化物材料应该是绝缘体或者半导体，但是从来都不是好的导体。一般来说，在金属氧化物材料中，氧原子具有相对较高的电子亲和力，它会移除金属原子的价电子，由于氧的电子态最高占据 p 轨道和最低未被占据的金属轨道之间的禁能隙使体系表现出是一个能带绝缘体，但是这个简单的能带图对很多的过渡金属氧化物来说并不适用。单电子能带理论预测这些体系是部分填充的 d 带，值得注意的是这些体系在低温下仍然具有绝缘性质。例如，在电子技术中，氧化物陶瓷是一类非常重要的材料^[54]，由于它们的绝缘性，光学和介电性质，使其具有很多的应用，但是在导电方面的应用几乎没有。随着过渡金属氧化物中La-Ba-Cu-O 超导体的发现^[24]，以及随后几年发现的其它铜氧化物高温超导体，完全改变了人们的观念和研究方向。在铜氧化物超导体发现后，人们对这些材料的物理和化学性质的研究投入了相当多的精力，希望在这些材料或者相关的材料中发现一个室温超导体。

高温铜氧化物超导体被发现后不久，安德森就发现了所有的铜氧化物高温超导体都具有三个基本特性^[56]。首先，这些超导体材料都是由CuO₂ 面构成的，而且层与层之间的键非常弱。第二，超导转变温度高的超导体都是通过掺杂获得的，就是控制所谓的Mott 绝缘体的载流子浓度^[7]。第三，他提出在研究这些材料的物理过程中，将材料近似成一个Mott 绝缘体和二维材料是至关重要的。

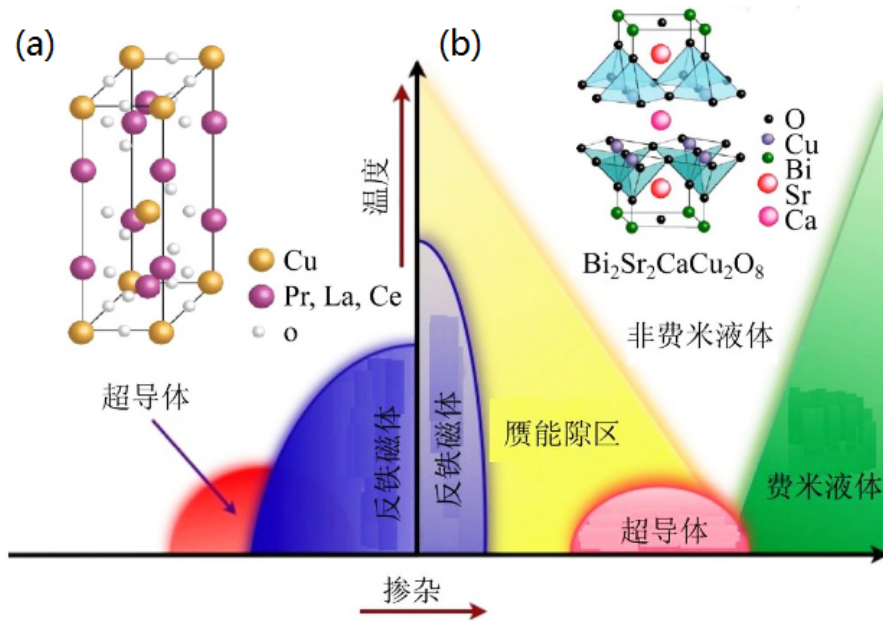


图 1.8: 铜氧化物超导体的电子态相图和典型晶体结构^[55], (a) 电子型铜氧化物电子态相图, (b) 空穴型铜氧化物电子态相图。

根据掺杂原子的不同, 高温铜氧化物超导体可以分为两类, 即空穴型超导体和电子型超导体。

图1.8显示的是电子型和空穴型铜氧化物超导体的相图。从相图中可以看出, 在掺杂很少的区域, 图中蓝色部分区域, 体系具有长程反铁磁有序, 属于半满带的Mott 绝缘体。随着掺杂浓度的增加, 电子的载流子浓度发生了变化。超过掺杂的临界值, 反铁磁有序被破坏, 然后进入所谓的赝能隙或者欠掺杂区域(黄色区域)。到目前为止, 人们仍然没有清楚地理解这部分区域的一些输运性质。相图中在低掺杂和费米-液体区域(绿色区域)之间的区域部分, 以及在最高超导转变温度上方的区域(白色区域), 称为非费米液体区域。该区域的热力学行为实际上和费米液体的行为相似。然而, 体系在该区域的输运行为随温度具有不寻常的规律。正是由于这些不同寻常的输运性质, 这部分区域被称为非费米液体区域。随着掺杂浓度的增加, 体系的超导部分呈现一个穹顶(Dome)形状, 在最佳掺杂出现最高 T_c 。

对比电子型和空穴型掺杂铜氧化物超导体的相图, 可以看出两个体系都随着掺杂浓度从低到高逐渐地增加, 都经历了欠掺杂, 最佳掺杂和过掺杂区域。二者的不同之处在于:

(1) 与空穴型铜氧化物相比, 电子型铜氧化物的相图比较干净。它的反铁磁区域比较大, 因此随着掺杂浓度的增加, 奈尔温度(T_N)下降的速度比空穴型的缓慢很多, 当温度较低时反铁磁区域和超导态近邻。

(2) 电子型铜氧化物除了受化学掺杂的影响外, 薄膜生长后退火过程控制氧含量的变化也会严重影响体系的特性。超导转变温度比空穴型掺杂的低, 且掺杂范围小。

(3) 在空穴型掺杂的相图中，低掺杂的高温区域有一条表征赅能隙的温度曲线^[57]，但是电子型掺杂的高温区则是短程反铁磁序或者涨落占主导，没有类似的赅能隙。

(4) 空穴型掺杂铜氧化物中费米液体和赅能隙延长线与超导区域的交点以上有一个奇异金属区域，电阻行为主要是受量子涨落影响，且随温度变化电阻呈线性。电子型铜氧化物中费米液体的边界在超导消失的地方^[58]。超导的正常态区域也有奇异金属区域。

除了上面四点不同之外，两者没有其它明显的区别。

1.3.1 铜氧化物超导体的分类和研究进展

高温铜氧化物超导体的结构一般是 ABO_3 型的钙钛矿，通常体系中存在着畸变或者衍生。就像前面提到的，体系中存在着一层或者多层的 CuO_2 面导电层， CuO_2 被上下层绝缘层隔开。目前人们普遍认为 CuO_2 面是该体系超导的来源，上下的绝缘层被称为载流子库层。体系中由于离子掺杂的缺陷、化学替代和氧含量变化等导致的结构不完整，从而使载流子库层产生额外的载流子，这些载流子进入 CuO_2 使体系出现超导电性^[59]。对于电子型和空穴型铜氧化物除了相图上存在差异外，两者的晶体结构也具有稍微的差别。如图1.9中所示为电子型 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ 和空穴型 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的晶体结构。电子型铜氧化物晶体结构中铜氧面上每个Cu原子紧邻只有四个氧原子，这些氧原子处于同一平面，称为铜氧平面的萤石型，通常称为 T' 相。空穴型铜氧化物晶体结构中的Cu原子与周围的六个氧原子形成一个八面体结构的岩石型，通常称为 T 相。

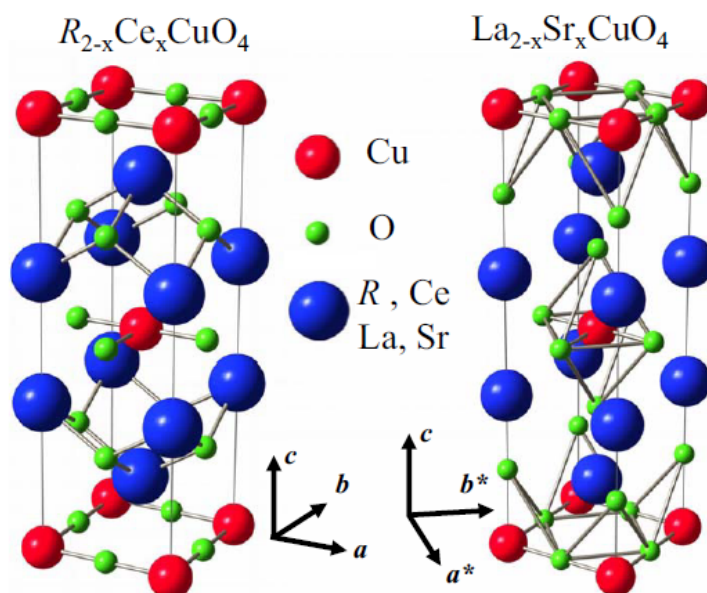


图 1.9: 电子型铜氧化物 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ (左) 和空穴型铜氧化物 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (右) 的结构示意图, R 是稀土离子, 包括Nd, Pr, Sm或者Eu^[60]。

除了电子型和空穴型铜氧化物超导体，铜氧化物高温超导体还有一种类型，即无限铜氧层化合物。例如超导转变温度为40 K 的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 和超导转变

温度为110 K 的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ ，它们主要是由导电层 CuO_2 组成。本论文中我们涉及到的铜氧化物只是电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，对其它两种没有涉及。下面我们简单介绍一下铜氧化物超导体的发展史。

随着氧化物超导体的出现和发展，人们发现了越来越多的高温超导体。Bednorz 和Muller 在1986 年首次发现了镧钡铜氧超导体，其转变温度达35K，从而掀起了人们研究高温超导体的序幕^[23]。随后在1987 年，朱经武等人在高压下对La-Ba-Cu-O 体系进行低温电阻测试，结果发现超导转变温度能达到52 K^[24]。同年中国科学院物理研究所赵忠贤和陈立泉等人在合成的镧锶铜氧体系中也发现了高达48.6 K 的超导体^[61]。利用化学方法进行离子掺杂和替代，合成了超导转变温度 T_c 超过90 K 的Y-Ba-Cu-O 体系^[10,61]，这在材料和物理研究领域引起了很大的轰动，因为这一发现实现了超导转变温度在液氮温区，为超导材料的应用提供了可能。随后人们开始不断寻找转变温度更高，合成更容易的铜氧化物超导体。Maeda 等人在铋锶钙铜氧体系发现了 T_c 高达110 K 的超导材料，这个超导材料没有经过掺杂稀土元素^[62]。1988 年Sheng等人制备的铊钡钙铜氧体系超导转变温度可达125 K^[63]。1993 年，Schinling 等人制备出在常压下超导转变温度大于130 K 的Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系^[64]。而这个体系在高压下测试时，超导转变温度能达到164 K^[65]。

上面我们介绍的这些高温超导材料都是空穴型铜氧化物超导体，即用低价态的阳离子替换高价态的稀土离子，例如在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系中是用低价的 Sr^{2+} 替换了高价的 La^{3+} 。同时也可以选择增加氧含量的方法，相当于在样品中增加空穴的数量。空穴型掺杂的种类有很多，这里就不一一介绍了。相比于空穴型掺杂的铜氧化物超导体，电子型铜氧化物超导体家族的成员很少。1989 年，Tokura 等人通过使用高价态的 Ce^{4+} 离子进行掺杂，取代稀土阳离子 Nd^{3+} ，获得了第一个电子型的铜氧化物超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，在 $x=0.15$ 时，超导转变温度能达24 K^[66]。随后出现了一系列新的电子型铜氧化物体系，主要有 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 La) 和 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 。其中 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 是目前报道的超导转变温度最高的电子型铜氧化物体系，其中 $T_c \sim 30$ K。

1.3.2 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 材料的性质

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系，它的母体是绝缘的 La_2CuO_4 ，属于T 相，要想获得超导电性，需要对其进行掺杂或者还原退火，使其得到稳定的T' 相。如何才能获得稳定的T' 相呢？Bringley^[67] 和Manthiram等人^[68] 提出用钙钛矿结构的容忍因子 t 来判断获得稳定T' 的条件，其公式为

$$t = \frac{\gamma_i(\text{Ln}^{3+}) + \gamma_i(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(\gamma_i(\text{Cu}^{2+}) + \gamma_i(\text{O}^{2-}))} \quad (1.1)$$

其中 $\gamma_i(\text{Ln}^{3+})$ 是室温下得到的稀土元素的离子半径， $\gamma_i(\text{Cu}^{2+})$ 是室温下铜的离子半径， $\gamma_i(\text{O}^{2-})$ 为氧的离子半径。 t 表示的是晶格中铜氧层和镧氧层之间的应力失配程度。当 $t = 1$ 时，材料为完美的钙钛矿结构。随着 t 值的不断减小，晶

格之间的畸变逐渐增加。当 $0.86 \leq t \leq 0.99$ 时,样品的T相结构才能保持稳定;当 $0.83 < t < 0.86$ 时,畸变产生的应力使T'出现,从而可以使材料的T'相结构稳定;当 $t < 0.83$ 时,畸变超过容忍极限,这两种结构都不再存在^[69,70]。我们知道电子型铜氧化物 La_2CuO_4 的超导电性只存在于T'相中,但是母体 La_2CuO_4 的容忍因子 t 为0.868,属于绝缘的T相。因此我们需要对其进行掺杂。掺杂相同化合价,但是离子半径较小的 Pr^{3+} , Nd^{3+} 或 Sm^{3+} 代替 La^{3+} 可以很容易的使容忍因子 t 减小,得到稳定的T'相^[71]。但是在制备过程中由于受到固溶度的限制,无法进行过量的掺杂,因此无法得到从欠掺杂到过掺杂的完整相图,从而不利于研究与超导边界相关的相变问题。而掺杂离子半径较小的 Ce^{4+} 去代替稀土 La^{3+} ,不仅可以减小容忍因子 t ,还可以得到整个相图中各个掺杂区域的样品。而且从超导电性来看,一般随着稀土离子 Ln^{3+} 的半径增大,超导转变温度 T_c 会升高^[72]。而 La^{3+} 的半径最大,掺杂后的样品超导转变温度也达到最高,因此 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是电子型铜氧化物中研究比较多的体系。

人们对于电子型超导体的研究远少于空穴型超导体,其中最重要的原因是相比于空穴型掺杂的铜氧化物超导体,电子型铜氧化物超导体的高质量样品很难获得。不仅要严格的控制掺杂的化学计量比,而且退火过程中的氧含量及退火时间都对结构和超导电性影响很大。多个课题组曾尝试过制备 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 块体,但是都不是很成功。Muromachi等人制备了 $\text{La}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 块材,发现样品为T相结构,不具备超导电性^[73]。1994年,Yamada等人制备出了具有超导电性的T'相,由于结晶质量不好,无法进行深入的研究^[74]。经过不断的尝试和实验,人们发现相对于块体来说,薄膜材料的合成温度较低,而且衬底的应力作用可以帮助稳定样品的亚稳态结构,因此可以作为合成 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品的最佳选择^[71]。2000年Naito等人利用分子束外延技术合成了 $\text{La}_{1.891}\text{Ce}_{0.109}\text{CuO}_4$ 薄膜,样品具有超导电性,超导转变温度为30 K^[72]。在 SrTiO_3 衬底上制备一层 BaTiO_3 缓冲层,利用脉冲激光沉积技术成功制备出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜。这些薄膜的出现开启了人们深入研究 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的序幕。

1.4 过渡金属氧化物 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的性质

过渡金属氧化物中的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 由于其氧原子比较容易流动受到人们的广泛关注。根据氧的化学计量不同, SrCoO_x 材料表现出两种完全不同的晶体结构:钙铁石型的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ (BM-SCO)和钙钛矿型的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (P-SCO)^[75-77],因此 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$)是一种理想的材料来研究电子价态的改变导致物理性质的变化。人们通过对 SrCoO_x 单晶和薄膜的研究,得出 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 是一个斜方晶系的晶体结构,晶格常数为($a_0=5.574 \text{ \AA}$; $b_0=5.470 \text{ \AA}$; $c_0=15.745 \text{ \AA}$)^[78,79],其四方结构的晶格常数为($a_t=3.905 \text{ \AA}$, $c_t/2=3.936 \text{ \AA}$)^[62,76]。 SrCoO_3 的晶格结构是立方晶系,晶格常数是($a_0=b_0=c_0=3.829 \text{ \AA}$)^[80]。

BM-SCO是一种反铁磁绝缘体,其聂耳温度 T_N 为570 K,而P-SCO是铁磁金属,居里温度 T_C 为280 K。如图1.10为斜方晶系的钙铁矿型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和立方钙钛矿型 SrCoO_3 的晶体结构示意图。这种物性的变化起源于1/6氧原子的移

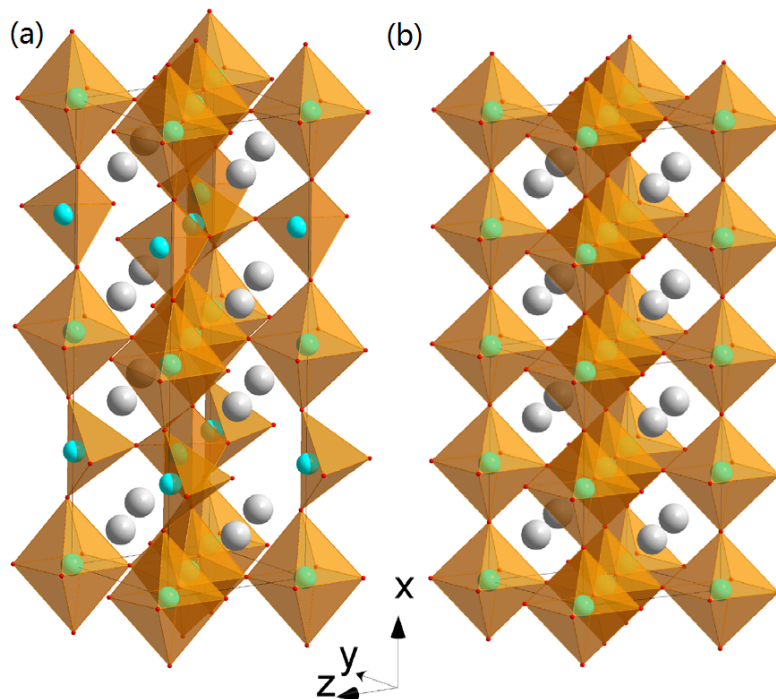


图 1.10: (a) 斜方晶系的钙铁矿型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 晶体结构示意图, (b) 立方钙钛矿型 SrCoO_3 的晶体结构示意图。大的灰色和小的红色球分别表示Sr 和O 原子, 中等大小的绿色和蓝色分别表示6 配位和4 配位的Co 原子。

除, 从而改变了材料的晶体结构, 同时改变了钴的价态和自旋态。由于 Co^{4+} 价态的稳态需要较高的能量, 因此更容易转变成较为稳定的 Co^{2+} 或者 Co^{3+} 价态, 因此 SrCoO_3 的单晶样品很难能获得^[78]。Jeen 等人利用脉冲激光沉积技术, 制备出 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜, 通过在高氧压下退火可以得到 SrCoO_3 相, 从而使电输运, 磁基态和电子结构都发生了变化^[79]。Zhang 等人用应力调控了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 中的氧含量, 低温下通过氧化还原使其结构发生转变^[81]。Lu 等人, 利用离子液体调控的办法在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 体系中实现了电场下双离子(O^{2-} 和 H^+) 的可逆调控, 使 $\text{SrCoO}_{2.5}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ 三相可逆转化, 并研究了其三相的磁学、电学以及光学性质^[82]。

由于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 具有反铁磁性质, 我们想尝试用其反铁磁性对超导薄膜的界面进行调控。其次 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 材料对氧的敏感性可以在界面对氧进行调控。而氧空位是电子型铜氧化物超导材料是否具有超导电性的关键因素之一。另外 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 其界面存在 CoO_4 四面体, 而 CoO_4 四面体与 CuO_6 八面体的界面会出现丰富的物理性质。因此, 我们选取 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 作为与超导薄膜构建多层膜的材料进行研究。

1.5 生长条件调控超导薄膜的超导电性

1.5.1 氧空位调控超导电性

对于过渡金属氧化物超导体来讲, 氧含量的变化能大范围地调控材料的

物性。比如，通过引入氧空位，可以使两个绝缘的氧化物 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面产生大的电导率，形成二维电子气^[83,84]。在 SrCoO_x 的制备过程中补氧可以从反铁磁的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜形成铁磁金属的 SrCoO_3 相^[79]。对于电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，其母体是绝缘的T相，通过真空退火，使其失去铜氧八面体的顶点氧形成T'相，从而具有超导电性^[69,85-87]。

对于空穴型铜氧化物，需要在氧气压下生长，退火过程中需要大量补氧，才能形成超导相。Gupta 等人系统地研究了生长氧压对YBCO 薄膜超导电性的影响，得出超导转变温度 T_c 随氧气氛的增加而增加。缺氧往往会使氧化物的晶格膨胀，对应着 c 轴晶格常数增加^[88]。不仅超导态受到氧含量的影响，正常态的性质也对氧含量的变化很敏感。

而一般的电子型铜氧化物超导薄膜，需要在 O_2 气氛下生长，然后进行真空退火，才能具有超导电性，而且真空退火窗口较小，是生长电子型铜氧化物高温超导体的一个主要难点。Kussmaul 等人在制备NdCeCuO薄膜的过程中把氧气氛换成 N_2O ，也能制备出高质量的超导薄膜，从而省去了真空退火的步骤^[89]。与此同时，Lin 等人在生长NdCeCuO 薄膜过程中，通过减小氧气压，获得了相同的效果^[90]。此外，Higgins 等人对PrCeCuO 进行了系统的氧含量的研究，发现退火过程中改变氧含量具有和掺杂Ce相似的效果，而且还会在晶体结构中引入无序效应^[91]。然而，Gauthier 等人对过掺杂的PrCeCuO 进行研究时，提出了不同的观点，他们认为氧空位导致反铁磁相关长度减小，从而由反铁磁涨落引起的散射率会减小，产生空穴口袋，最终导致超导电性^[92]。通过对电子型铜氧化物的很多实验研究，证实了还原处理只是移除了很少的氧原子，但是却对样品的结构和性质产生了很大的作用^[93,94]。那么氧空位对超导电性的产生机理是什么呢？

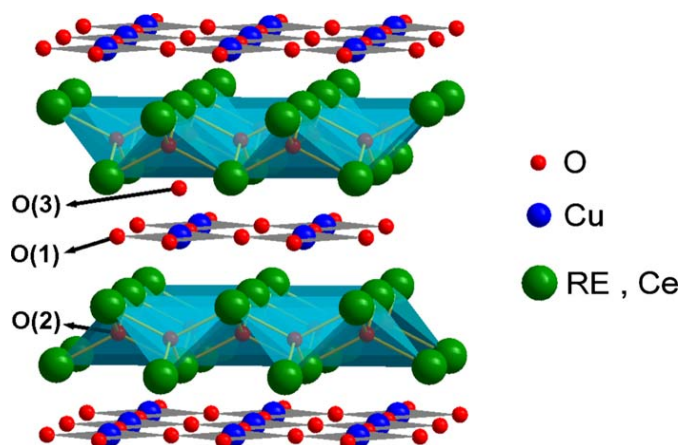


图 1.11: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 晶体结构示意图^[95]。

在电子型铜氧化物 RE_2CuO_4 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)中，氧在其理想的晶格中主要占据两个位置： CuO_2 的位置和 REO 层内的位置。实际的样品中，还存在很少的一部分氧($\approx 1\%$) 占据在第三个位置，即 CuO_2 面上位于Cu的正上方的杂质位(顶点位)。目前关于氧对超导性质的影响有一些解释，其中一般

的观点是认为电子型铜氧化物中杂质散射的减少和超导电性的出现是由于氧从顶点位置移除，产生了氧空位。Radaell 等人对未掺杂的 Nd_2CuO_4 母体样品的中子散射实验时发现， T' 相的结构中存在一些规律性的缺陷，这是一种强的散射中心，每个单胞中平均有0.06%的顶点氧缺失了^[85,96]。同时Schultz 等人对 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品进行中子散射实验时，发现样品中的顶点氧也减少了^[86]。但是Richard 和Riou 等人在研究 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品时发现，对样品进行还原处理，与顶点氧有关的局域拉曼光谱并没有发生改变。此外，他们在对Nd和Pr 的晶体场光谱学研究中发现，还原并没有改变顶点位置中氧的占据，而氧的减少发生在 CuO_2 面，如图1.11 所示O(1)和O(2)位置的氧，他们认为氧空位的引入可以破坏平面内的长程反铁磁有序，并使超导电性出现^[97,98]，因此在电子型铜氧化物中氧的含量对超导电性影响的理解需要进一步研究。

1.5.2 应力调控超导电性

应力调控是调控薄膜材料物性的最基本手段。应力调控是在薄膜外延的过程中，衬底晶格对薄膜晶格的牵制作用。如果衬底面内的晶格常数为 $a_{\text{substrate}}$ ，薄膜的面内晶格常数为 a_{bulk} ，那么其薄膜所受应力为 $\varepsilon = (a_{\text{substrate}} - a_{\text{bulk}}) / a_{\text{substrate}}$ 。如果 ε 为负值，则表现为压应力。如果 ε 为正值，则表现为拉应力。其改变材料晶格常数的能力，远大于加压试验中改变材料的晶格常数。且其改变晶格常数的方向是双向的，既能增大晶格常数也能减小晶格常数。

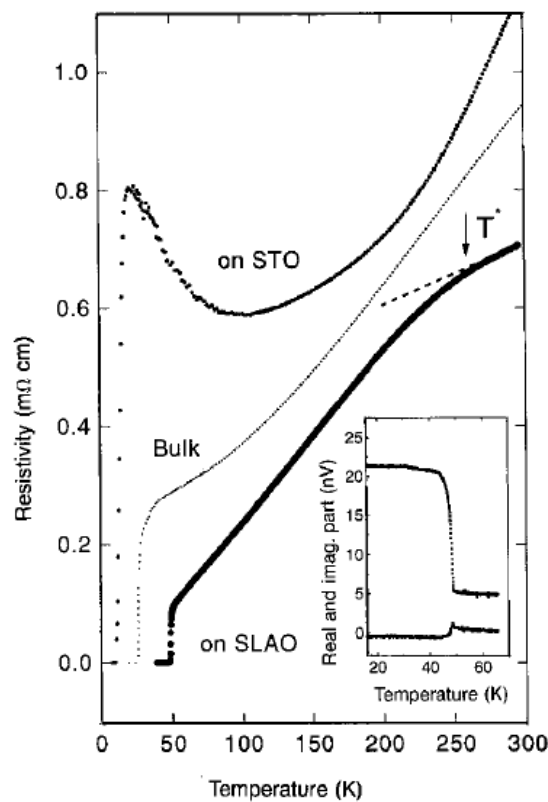


图 1.12: SrTiO_3 和 SrLaAlO_3 上 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的电阻随温度变化的曲线^[99]。

相比于压力试验需要各种加压的设备，衬底对材料施加的应力可以方便

的对材料进行测试。因此，应力调控是一种非常有效的，大范围的，稳定的调控材料结构的手段。早在1998年，Locquet等人通过外延应力大范围地调控了 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜的超导转变温度^[99]。如图1.12所示，可以看出在衬底受到拉应力时，超导转变温度大幅度降低。而受到压应力时，超导转变温度大幅度升高。他们首次提出了应用外延应力提高超导薄膜的超导转变温度的观点。利用应力作用也可以大范围提高FeSe 薄膜的超导电性。Hsu等人制备的FeSe 块材，超导转变温度不到10 K^[100]。随后Lei 等人通过离子液体调控可以将FeSe 材料的超导转变温度升高到40 K左右^[101]。而在 SrTiO_3 衬底上制备1 u.c. 的FeSe 薄膜，其超导转变温度可达65 K^[102]。Phan等人发现在FeSe材料中面内压应力可以引起半金属的电子带和空穴带很大的交叠（交叠的能量尺度是 ΔE_{h-e} ），还会伴随着电子和空穴费米面的变大，从而提高 T_c 。面内拉应力可以使半金属的电子带和空穴带交叠减小，导致费米面收缩和增加向列相的不稳定，从而抑制超导电性^[103]。

随着球差矫正电镜技术的发展和普及，质量较轻的原子的结构也不难得到。比如，氧原子质量较轻，科学家们在很多的体系能看到氧空位或者氧原子的有序。而目前大家普遍的观点是应力能控制钙钛矿氧化物材料中氧空位的位置。Meyer 等人在不同衬底、不同退火氧压下生长了一系列 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 薄膜，发现薄膜应力是薄膜氧含量的关键因素。因为从压应力到拉应力，表面交换动能可以改变一个量级^[104]，如图1.13所示。而这种动力学行为是外延薄膜氧含量的主要因素。因此，改变应力同样可以影响氧含量，从而影响超导材料的超导转变温度。

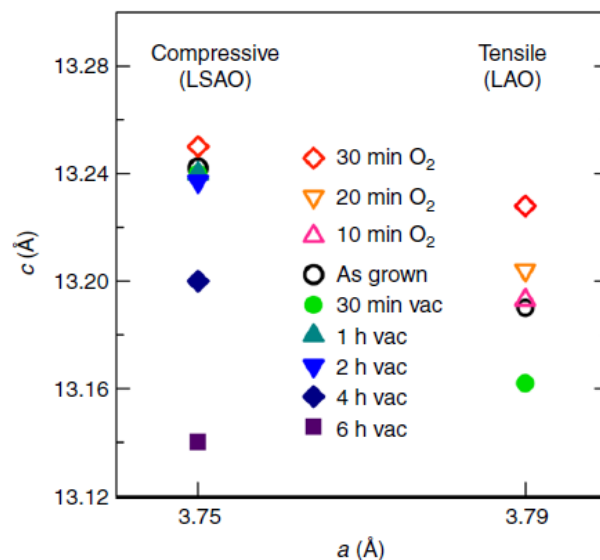


图 1.13: 20 nm厚的LSCO薄膜在LAO(拉应力)和LSAO(压应力)衬底上的面外 c 轴晶格常数。在500 °C 原位生长的，氧退火的和真空退火不同时间的样品所测得的晶格常数^[104]。

1.5.3 界面调控超导电性

界面材料的物理性质是目前研究的热点问题之一。Reyren等人首先在两个绝缘体LaAlO₃/SrTiO₃ 界面发现了二维超导电性^[105]。对于15 uc 和8 uc 的LaAlO₃/ SrTiO₃ 界面，分别在约100 mK 和200 mK 下进入了超导态，并且180 mT 的磁场可以抑制超导转变。Caviglia等人研究发现在SrTiO₃ 衬底上施加电场能够调节LaAlO₃/SrTiO₃ 界面的超导。随着门电压的减小，载流子浓度耗尽，界面的超导电性被抑制^[106]。Jin 等人在SrTiO₃ 衬底上通过制备欠掺杂和过掺杂的LCCO 和PCCO 薄膜的超晶格结构，发现界面的调控使欠掺杂层样品的 T_c 得到了显著提高^[58]。Ivan 课题组制备了欠掺杂（绝缘性）和过掺杂（金属性）的(La_{1-x}Sr_x)CuO₄ 双层膜，发现当按顺序为绝缘-金属制备时， T_c 能达到15 K，反之，当按金属-绝缘的顺序制备时， T_c 能达到30 K^[107]。块体FeSe 的超导转变温度 $T_c \sim 9$ K，能隙为 $\Delta \sim 2.2$ meV^[100]。当FeSe 单分子层制备在SrTiO₃ 衬底上时出现了意想不到的结果^[108]。在4.2K 的隧道谱显示有一个超导能隙 $\Delta \sim 20$ meV，比块体的大一个数量级。随着薄膜厚度的增加， T_c 值逐渐减小^[109]。

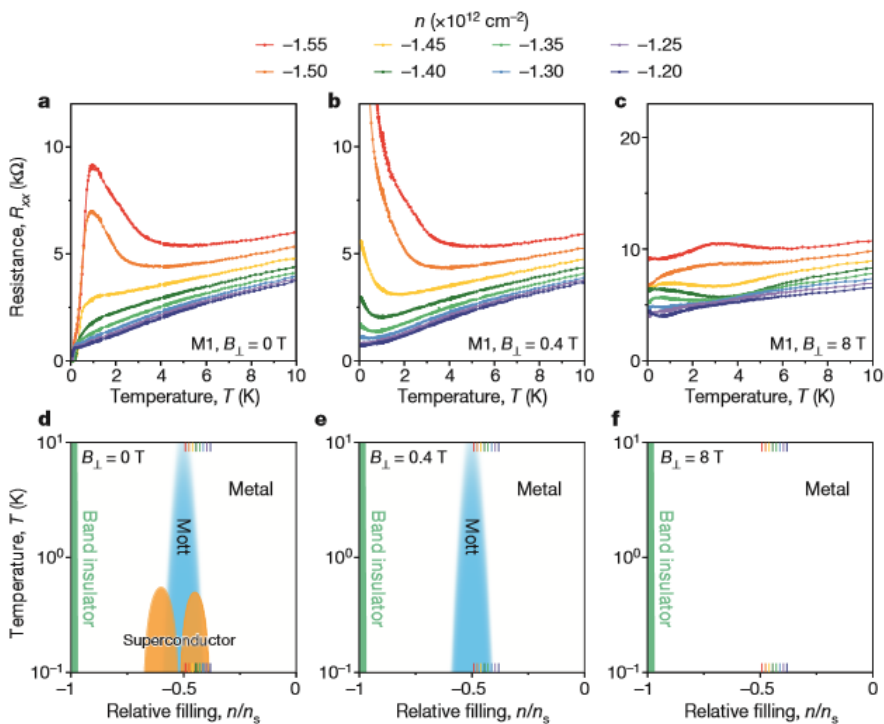


图 1.14: “魔角”石墨烯在不同磁下载流子浓度和温度的相图，(a)-(c) 不同磁场下M1 装置不同载流子浓度的 $R - T$ 曲线，(a) $B_{\perp}=0\text{T}$, (b) $B_{\perp}=0.4\text{T}$, (c) $B_{\perp}=8\text{T}$ 。最低温下磁场诱导超导-绝缘-金属转变。(d)-(f) 对应的不同磁场下的相图^[110]。

石墨烯由于其结构简单，是研究超导机理的理想材料之一。人们通过碱金属离子掺杂，使石墨烯超导临界温度从0.15 到11.5 K 不等，但这种掺杂并不可控，并不能得到其超导的原因。最近，Cao 等人成功将两层石墨烯经过”扭转”

后叠套在一起，形成扭曲的双层石墨烯结构，扭转的角度 θ 就决定了两层石墨烯的狄拉克锥能带杂化效果^[111]。通过门电压调控技术，就可以连续改变其载流子。使“魔角”石墨烯能够再现高温超导体中的莫特绝缘态，在 $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 载流子浓度下，魔角为 1.16° 和 1.05° 两种情形下，都出现了超导电性，超导转变温度最高为1.7 K，如图1.14所示^[110]。令人非常惊诧的是，在莫特绝缘体两侧不同载流子浓度下，均出现了抛物线型的超导区，和高温超导体的电子态相图如出一辙。因此，界面超导由于其可操作性，是揭开超导机理的关键之一。

1.6 本文主要结构

本文的工作主要是围绕尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 体系开展的。而选择 LiTi_2O_4 体系的主要原因有下面几点：（1） LiTi_2O_4 是唯一的尖晶石氧化物超导体；（2） LiTi_2O_4 材料的结构和超导电性比较稳定；（3）通过调节氧压和Li离子都能调节材料的超导性；（4）它的结构和对氧的敏感性与电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 类似，研究其性质有助于我们进一步理解铜氧化物超导体的超导电性；（5）制备的薄膜样品比较致密，能够进行光刻与刻蚀，便于进行相关运输的测量。

接下来文章主要分为六部分：（1）第二章主要介绍实验过程中使用的薄膜制备技术和测量技术以及原理；（2）第三章主要介绍应力和晶体取向对 LiTi_2O_4 薄膜结构和电输运特性的影响，发现随着测量温度的升高，不同取向薄膜的磁电阻都存在从负磁阻到正磁电阻的转换，这说明 LiTi_2O_4 的电输运性质是各向同性的；（3）第四章主要介绍精细调控生长氧压，改变样品的非化学计量比，使样品发生从 LiTi_2O_4 到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的转变。正负磁阻的转变温度随着氧含量的增加先增大后减小，这是由于氧空位有利于 LiTi_2O_4 样品的轨道有序。进一步增加氧含量，破坏了这种有序，使正磁阻增加；（4）第五章主要介绍制备了 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO)的多层薄膜，采用界面调控LCCO薄膜的超导电性，由于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜在氧环境中容易得氧形成 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ，从而调控LCCO薄膜的氧含量，进一步理解电子型铜氧化物超导体的超导机理；（5）第六章是总结与展望。

我们的工作是在本课题组得出的 LiTi_2O_4 体系磁场和温度的电子态相图的基础上，继续对该体系进行更加深入的研究和分析，比如不同衬底，不同取向对薄膜超导性质的影响；同时考虑氧含量的调控作用，建立氧含量和磁阻的关系；最后介绍了面内应力对电子型铜氧化物LCCO薄膜结构和超导电性的作用，进一步理解氧含量、应力对超导体的影响，从而对我们理解高温超导体的超导机理有很大的帮助。

第二章 超导薄膜的制备和表征

非常规超导体的电子配对机制一直是一个未解之谜，科学家们一直在这方面做着不懈努力。一块好的单晶样品是揭开超导机理神秘面纱的一个最基本的前提。有些材料的超导相在常温常压下为亚稳相，因此单晶块材的样品难以得到。而多晶的样品很难排除掉由于结构、取向等因素对物性的影响，制约了超导机理的研究。例如 LiTi_2O_4 材料到目前为止仍然没有单晶样品的出现，人们只能另辟蹊径，通过制备 LiTi_2O_4 薄膜来研究其性质。对于电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ，2003年，日本Oka 等人^[112]用熔剂浮区(TSFZ)法生长LCCO的单晶，只能得到非超导的T相。相比于单晶，薄膜的合成温度较低，而且衬底的外延作用可以稳定材料中的亚稳相，可以得到通常块材制备方法无法得到的亚稳相^[113]，高质量的外延薄膜完全可以取代单晶样品进行相关的物性测量。

2.1 薄膜制备技术和原理

2.1.1 薄膜的制备方法

超导薄膜的制备方法虽然有很多种，但大体上主要分为化学和物理两种方法。其中化学方法主要指利用化学溶液沉积法(chemical solution deposition, CSD)，它是在传统的溶胶-凝胶法(Sol-gel)的基础上发展起来的一种薄膜制备方法。根据前驱体胶体溶液的配置方式和方法的不同可以进行更为细致的分类，其中包含传统的溶胶-凝胶法(Sol-gel)，Pechini法和高分子聚合物辅助沉积法(Polymer-assisted-deposition)等。采用化学溶液法沉积薄膜的主要过程为：首先根据所制备的材料选择合适的原料，包括无机或者有机原料，然后通过搅拌、加热等方法溶解在合适的溶剂中，得到的就是前驱体溶液；其次，将前驱体溶液通过旋涂或者喷涂等方法涂在单晶衬底上；将涂抹在单晶上的薄膜在较低的温度下进行加热，去除掉薄膜中的有机物；最后，将去除过有机物的薄膜在高温下进行退火处理，以获得所需要的单晶或者多晶薄膜。化学溶液沉积法制备薄膜的一般流程如图2.1所示。

这种方法的成本较低，操作简单，制备周期短。但是化学溶液沉积法制备薄膜也存在很多的问题，例如得到的薄膜孔洞比较多；薄膜中存在较多的缺陷；薄膜的生长机理较为复杂；晶化温度相对较高；薄膜中可能会存在残余的有机物，从而影响薄膜性能，很难能进行更加深入的物性研究。

相比于化学溶液沉积法，薄膜沉积的物理方法更加适用于制备高质量的超导薄膜。薄膜沉积的物理方法主要是采用蒸发或者溅射等手段使固体材料变成蒸汽或等离子体，并沉积到合适的衬底表面进行凝聚成相。这些过程中没有化学反应，纯粹是物理过程，这里简单介绍热蒸发，磁控溅射，分子束溅射这三种方法的基本原理和过程。

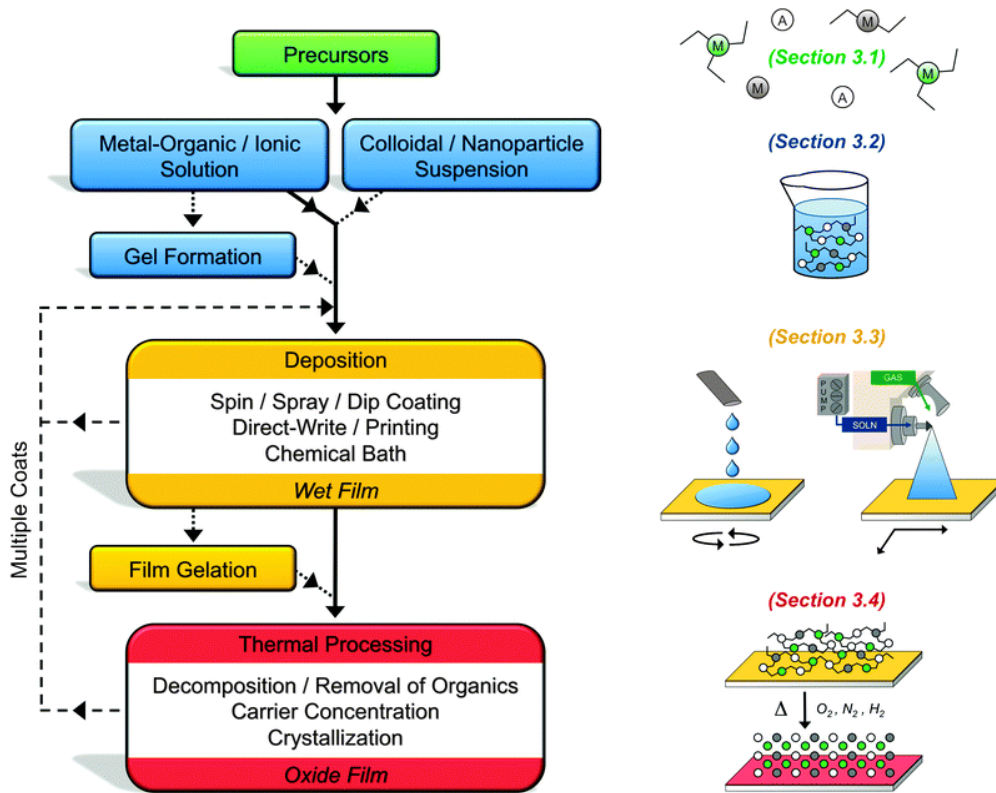


图 2.1: 化学溶液沉积法的一般流程^[114]。

热蒸发和电子束蒸发，主要用于金属薄膜沉积，优点是操作简单，成本低，可制备大面积薄膜，但是沉积的速率不好控制，污染也较大，薄膜的均匀性和质量也不好。

磁控溅射法：采用辉光放电的方法使惰性气体如Ar气放电发生电离，得到Ar⁺离子，在电场作用下Ar⁺离子加速并轰击靶材的表面，靶材表面的粒子以离子或原子的形式沉积在衬底上形成薄膜。优点是可制备高熔点的材料，如石墨，钨和钛等，薄膜的质量均匀致密。采用磁控溅射可以制备大面积的薄膜，但是一般情况下，沉积速率比较低。而且磁控溅射过程中容易发生负的氧离子轰击薄膜的反溅射过程，导致薄膜中的成分发生偏析。

分子束外延：由热蒸发产生的原子或分子束溅射到衬底上生成薄膜。此方法的优点是可以生长普通热平衡生长方法难以生长的材料，而且可以进行单原子层生长，但是生长速率比较低，运行费较高。

本文中主要采用脉冲激光沉积法制备了LiTi₂O₄，SrCoO_{2.5}和La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} (LCCO)薄膜，具体的制备原理和过程将在下面进行详细介绍。

2.1.2 靶材的制备

获得高质量薄膜的前提是保证我们所用的靶材成分比较纯，结晶度高，靶材的致密性好。本文中我们采用的SrCoO_{2.5}靶材和La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}靶材都是通过传统的固相反应烧结法制备，具体的制备工艺如下：

SrCoO_{2.5} 靶材制备流程：

1、配料：计算出靶材的化学配比，按比例称量一定量的高纯(99.9%) SrO_2 和 CoO_2 粉末，在研钵中研磨均匀。采用湿法研磨，即在研磨过程中用倒入适量酒精。湿法研磨有两点好处：i、避免粉末在研磨过程中飞溅。ii、可以轻易地找出粉末中的大颗粒，进行有目的的研磨。待粉末充分磨细之后进行烧结。磨细的判断标准是在酒精磨干的前提下，用研钵头轻拨粉末，粉末呈烟雾状。

2、烧结：将磨好的粉末，进行烧结，温度缓慢升高，使粉末充分反映，升高到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 后保持12小时，然后缓慢降温至室温，取出研磨。

3、再次进行步骤1，然后将这些粉末再进行步骤2的烧结过程，保持时间变为48小时。待温度将为室温后，取出少许粉末，进行粉末X射线衍射(XRD)扫描，此时，粉末已经基本呈 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相。

4、制备靶材：将烧结好的粉末放入直径为23 mm的磨具中，将磨具放在压片机上，进行压靶。将压力稳定在30 Mpa，停留20分钟。将压制好的圆片放入马弗炉重新烧结。烧结过程中温度缓慢升高，升高到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 后保持12小时，然后用钳子直接取出，迅速放入液氮中冷却，所得靶材的XRD结果如图2.2所示。值得注意的是高温烧结的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 靶材需要直接从炉子中拿出来，迅速放到液氮中进行冷却才能得到我们需要的正交相，如图中蓝色XRD曲线，如果采用随炉子自然冷却得到的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 样品就是六方相结构，如图中红色XRD曲线所示。

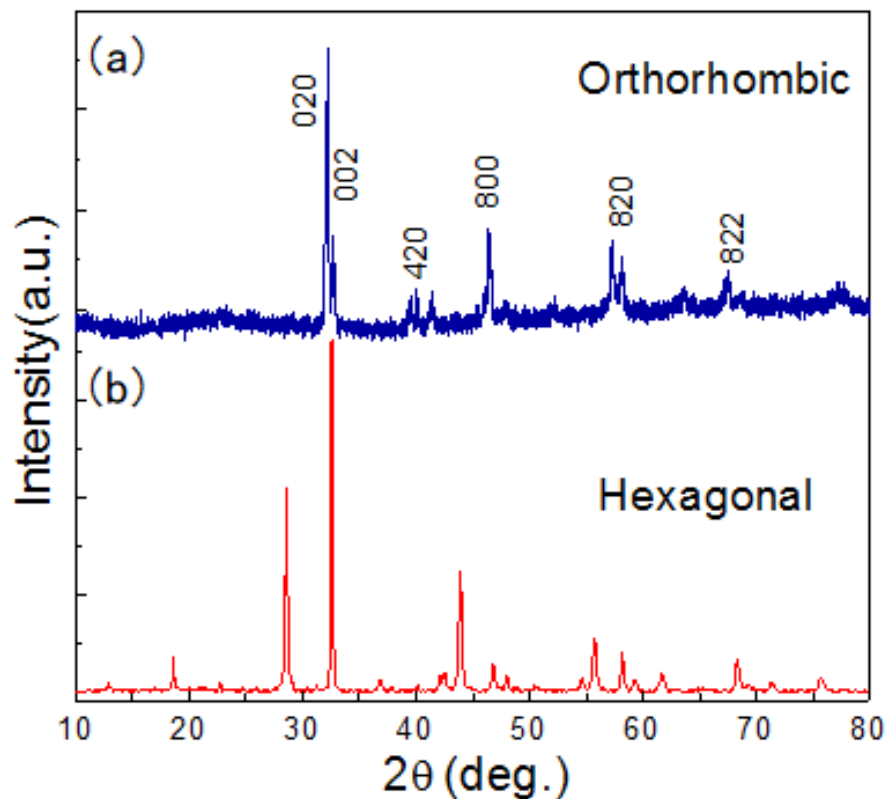


图 2.2: $\text{SrCoO}_{2.5}$ 靶材不同退火下的结构，(a) 液氮环境下冷却得到的正交相，(b) 自然冷却得到的六方相。

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材制备流程:

1、配料: 按照所需要的靶材成分的比例, 计算出靶材的化学配比, 按比例称量一定量的高纯(99.9%) La_2O_3 、 CeO_2 和 CuO 粉末, 其中 La_2O_3 粉末在空气中容易与水和二氧化碳反应, 生成碳酸镧, 所以在称量前通常要先进行12小时 900°C 预烧, 去除粉末中的水分和二氧化碳, 然后再进行称量。由于 Cu 的质量比较轻, 在脉冲激光沉积的过程中比较容易流失, 因此在配比时需要多5% 计量比的 CuO 。最后将所有称量的粉末倒入研钵中进行研磨, 研磨与烧结 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 类似。

2、预烧结: 将研磨后的混合粉末倒入陶瓷坩埚中, 在 920°C 的空气中进行预烧12 小时, 使各种原料进行初步的反应, 然后自然降温取出粉末再进行研磨。研磨均匀后, 粉末再次放入炉子中进行 920°C , 48小时的烧结, 使粉末之间充分反应。待温度降到室温后, 取出少许粉末, 进行XRD的测量, 分析得出靶材中主要为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的T-214 结构, 同时粉末中还存在着少量的 CuO 杂相。

3、制靶: 压靶与 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 压靶过程类似, 压制成片后将其放入马弗炉中, 在空气气氛下进行烧结。将温度缓慢升到 960°C , 然后保持24 小时。之后自然降温到室温, 将靶材取出。

我们采用固相烧结得到的靶材致密坚硬, 颜色主要呈乌黑色, 再次通过X射线衍射(XRD) 的分析得出, 所得到的靶材出现与之前第二步相同的物相。因此, 我们得到了质量较好的靶材。

2.1.3 衬底的处理

在生长前, 我们首先对衬底进行处理, 以提高薄膜的生长质量。 SrTiO_3 衬底是最常用的氧化物薄膜衬底之一, 理想的情况下 SrTiO_3 衬底可以处理成具有原胞尺度的、平整的、具有 TiO_2 的终止面。而市场上买到的衬底表面并不是单一终止层, 所以我们需要对其做处理使其变成单一终止层。这里需要注意的我们所购买的衬底都是有一定斜切角度, 即切出来实际的几何边与晶格方向有一定的夹角, 我们需要斜切角尽量小的衬底。因为衬底一个单胞的高度是确定的, 正切斜切角等于一个单胞高度除以台阶宽度, 斜切角越小台阶越宽。衬底处理步骤如下:

1、清洗: 将基片按顺序放入丙酮—丙酮—酒精—去离子水中超声, 超声频率为50 Hz, 每次5 分钟, 除从丙酮放入丙酮之间不需要吹干以外, 其他每次取出后先用气枪将基片吹干再放入下一次超声。

2、酸处理: 将两个塑料杯用去离子水超声5 分钟, 然后无尘布擦干/气枪吹干, 洗净后倒扣于无尘布上, 防止灰尘进入, 将上一步清洗过的基片吹干放入塑料杯中, 倒入约四分之一杯氢氟酸, 用密封纸密封后超声35 分钟, 用另一个塑料杯盛去离子水, 将酸中超声过后的基片放入其中, 密封纸密封后超声5 分钟, 再用一个培养皿盛去离子水, 将上一步超声后的基片放入其中, 盖上盖子超声5 分钟, 这三次超声中间不用吹干, 且接触过氢氟酸的镊子要注意清洗。

3、煅烧：将陶瓷方舟清洗并吹干净后，将最后一次去离子水超声后的基片用气枪吹干后放入其中，再放入单温区管式炉中煅烧，我们采用以下时间和温度：

20 分钟升到200 °C，维持5 分钟；

80 分钟升到950 °C，维持3 小时；

50 分钟降到500 °C，自然降温。

将衬底取出，用AFM测试表面形貌，处理结束后我们得到一个原胞尺度平整的台阶式的SrTiO₃ 衬底。AFM扫描图像如2.3所示。

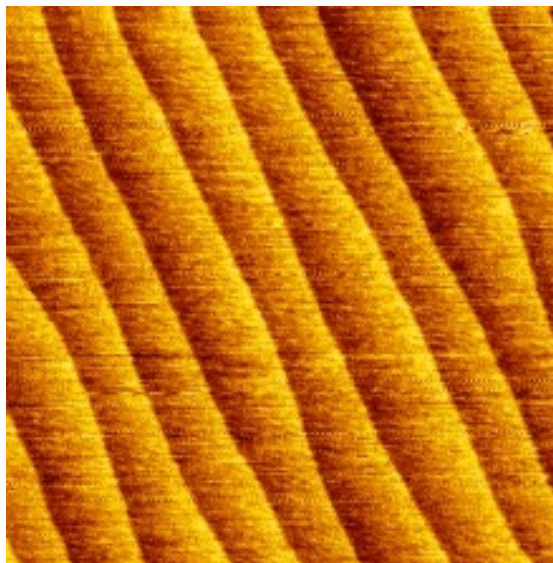


图 2.3: SrTiO₃衬底处理后的AFM 图(5×5 μm)。

对于实验中的其它衬底，我们只进行1200 °C，2小时的煅烧，去除表面污垢后直接用于薄膜生长。

2.1.4 脉冲激光沉积(PLD)技术

当前表面及界面问题是科学家们非常关注的问题，由于配备反射高能电子衍射仪（Reflection High Energy Electron Diffractometer, RHEED）的脉冲激光沉积技术能将薄膜精确控制在0.5个原子层，是目前广泛应用于基础研究的一项薄膜生长技术。如图2.4为脉冲激光沉积系统的示意图，其原理是利用高能量，高频率的脉冲激光作为热源，从激光器中射出，经过光栅、反射镜、聚焦镜进入到薄膜生长的真空腔体，溅射到所要制备薄膜的固体陶瓷或金属靶材上，高能量的激光使靶材表面瞬间达到很高的温度，产生等离子体、原子或分子颗粒，这些等离子体在真空下或者气压下形成一定形状的羽辉，沉积到单晶或非晶衬底上，在衬底上进行扩散形成薄膜。利用脉冲激光沉积技术制备薄膜的优点主要有以下几点：

1、用此方法可以生长单晶外延的薄膜。有些材料单晶极难合成，脉冲激光沉积技术可以通过控制气氛、衬底等条件比较轻松的生长出该材料的外延薄膜。

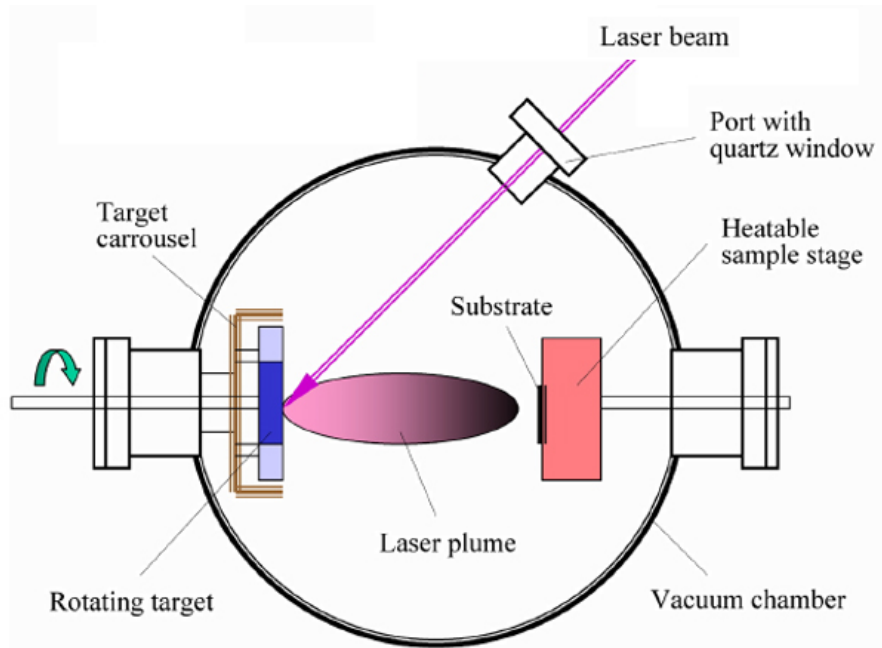


图 2.4: 脉冲激光沉积系统的示意图。

2、在沉积过程中靶材中的元素同时以离子、等离子体、原子或分子的形式（即等离子体羽辉）溅射出来，从而确保了薄膜中的化学计量比和靶材的一致，可以制备多组分薄膜，不容易出现成分偏析。

3、激光的能量较高，可以让靶材表面瞬间达到极高温，因此能够制备高熔点材料的薄膜。

4、可以在不同气氛下制备薄膜。当然脉冲激光沉积技术也存在一些缺点。受激光光斑的限制，轰击出的羽辉范围较小，因此不能用于大面积的沉积薄膜。

对于脉冲激光沉积技术制备薄膜，我们一般可以调节以下几个条件来优化薄膜质量，即激光能量密度、激光频率、靶材与衬底之间的间距、气氛压强、气体流量、衬底温度、衬底材料的晶格常数。

激光能量密度的选取一般取决于靶材的吸收系数和靶材的致密度。激光的能量密度是到达靶材的激光能量除以激光聚焦后打在靶材上激光的面积。激光从激光器射出，激光的强度是一个高斯分布，用一个长方形光栅去除能量较低部分，使光斑尽量均匀和规则。激光再经过反射镜和聚焦镜，聚焦到靶材上，理想的情况下，光斑可调成规则的长方形细条。吸收系数越强的材料更容易打出羽辉，从表面上看，黑色的靶材吸收系数较强。这时我们一般选取能量密度在 $1\sim 2\text{ J/cm}^{-2}$ 。而吸收系数较差的材料我们要适当增加能量密度。比如单晶或者金属等材料。我们的实验中激光频率一般设为 $3\sim 5\text{ Hz}$ ，对于材料中有易挥发材料，可以适当增加激光频率来减弱挥发。

羽辉是控制生长的重要因素，而且羽辉同时也受到多方面的影响。因为我们生长的是氧化物，羽辉会随着氧气压的不同而不同。在氧气压较小时，羽辉发散呈扫帚形，而随着氧气压的增大，羽辉会逐渐汇聚，汇聚成水滴状。在相

同的能量密度下，低气压的羽辉较大，高压的羽辉较小。如图2.5所示为不同气压下激光的羽辉形状示意图。我们选取的靶间距，一般是选取与高压羽辉外延相切的距离，而低气压的靶间距略大。总体的靶间距控制在4 ~ 5.5 cm 之间为宜。

衬底温度和生长氧气压要依据材料的成相来选取。氧气流量尽量小，在生长时，尽量保证腔体内气压为静态，从而提高薄膜的生长质量。

衬底的选取，要依据生长材料的晶格常数，选取和薄膜的晶格失配尽量小的衬底。

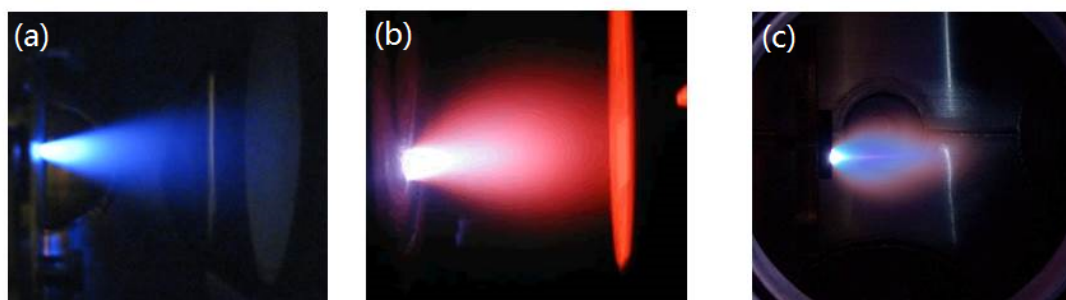


图 2.5: 不同气压下脉冲激光的羽辉形状。(a) 高真空, (b) 低氧压, (c) 高氧压。

2.1.5 PLD技术制备薄膜的流程

我们实验中制备 LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜都使用的是PLD 技术，因为对于 LiTi_2O_4 这种材料，所需要的靶材是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，只有高能量的激光烧蚀才能破坏靶材的分子结构，而且Li 原子比较轻，采用磁控溅射的方法容易出现成分偏析。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜，由于超导电性对于Ce的掺杂量很敏感，因此需要确保薄膜的成分基本和靶材的相一致，PLD 技术的优点正好符合我们的要求，因此我们均选择PLD技术来制备我们的薄膜。

PLD生长样品流程：

(1) 将处理好的 SrTiO_3 或 MgAl_2O_4 衬底经过丙酮-酒精-去离子水各超声清洗5 分钟，频率50 Hz。用氮气枪吹干衬底，用银胶粘在样品台上，保证样品台与衬底之间没有气泡。用照明台灯对样品台进行烘烤，烘烤10 分钟左右，保证衬底下的银胶没有出现气泡。将样品台放入PLD 的生长腔体内，准备抽真空；

(2) 抽真空，打开机械泵，待真空度低于 5×10^{-2} Torr时，打开分子泵进一步抽真空，待真空度小于 10^{-7} Torr，可进行加热操作；

(3) 打开加热面板上的Power键，编辑好所需加温程序，打开Enable 键，按run/hold 键运行程序，并打开风扇给腔体散热；

线(ω)扫描, ϕ 扫描, 面内扫描和倒易空间扫描(RSM) 等, 对薄膜的厚度、成相、质量、对称性、所受应力以及晶体各轴的晶格常数和各轴之间的夹角有一个综合的反应。

要对薄膜进行XRD测量, 首先要对样品进行调平。只有调平了样品, 才能得到正确可靠的XRD 数据。在调平样品之前, 最好用细砂纸磨掉样品背后残余的银胶。样品在空间中有三个维度, 即X、Y、Z。Z轴是通过Z 扫描来确定, X轴是通过rocking curve扫描来确定, 而Y 轴是通过chi 扫描来确定。将样品调平之后, 可以进行各种测试。

(1) X射线反射(XRR)在样品调整好位置后, 做 θ - 2θ 扫描, 即 ω 角与 2θ 角联动, 两者转动的角度相差一倍。扫描范围一般从 0 - 10° 。XRR 的基本原理是X射线在样品表面发生反射和折射现象, 折射光进入样品内部, 在衬底与空气的界面处又发生反射和折射, 两束反射光束发生干涉, 产生干涉条纹。如图是XRR 扫描结果, 从图中能看到许多Kiessig干涉峰, 利用Kiessig 干涉峰可以拟合出薄膜的厚度, 界面的粗糙度以及样品的密度。简单的薄膜厚度和密度的公式如下:

$$\sin \theta_i^2 = (n_i + \Delta n)^2 \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 + \sin \theta_c^2 \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi A}{N_A \gamma_e \lambda^2 f} \quad (2.2)$$

其中, θ_i 是Kiessig干涉角, n_i 是干涉最小的序号, $n_i + \Delta n$ 是干涉最大的序号, λ 是X射线波长 ($\lambda=0.154056$ nm), t 是薄膜厚度, θ_c 是临界角, ρ 是薄膜密度, N_A 是阿伏伽德罗常数 ($N_A=6.023 \times 10^{23}$), r_e 是电子半径(2.818×10^{-13} cm), f 是原子散射因子, A 是原子质量。同样的,我们也可以利用更加便捷的商业软件进行拟合。对于多层薄膜, XRR 是一种非常有效的确定各层薄膜厚度和界面粗糙度的手段, 而且不需要破坏样品。同时, XRR 也可以检测非晶样品的厚度。XRR 测试厚度范围在 $2 \sim 100$ nm 之间。需要样品表面粗糙度小于 5 nm。

(2) θ - 2θ 扫描: 与XRR相类似, 只需将扫描范围从 10° 开始, 向大角度范围扫描。这是最基础的薄膜结构表征手段, 主要探测薄膜的取向是否是单一的以及薄膜中是否存在杂质相。其原理是当X 射线照射到晶体物质上, 由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与入射X射线波长具有相同的数量级, 故由不同原子散射的X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强X 射线衍射, 衍射线在空间分布的方位和强度, 与晶体结构密切相关, 不同的晶体物质具有自己独特的衍射花样。衍射花样的特征可以有两个方面组成: 一方面是衍射线在空间的分布规律, 由晶胞的大小、形状和位向决定; 另一方面是衍射线束的强度, 取决于原子的种类和它们在晶胞中的位置。X射线反射满足布拉格方程,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

其中, d 在简化布拉格方程中称衍射面间距, θ 是布拉格角, λ 是入射X射线波长, n 代表级数。

薄膜质量较好、薄膜与衬底界面清晰的样品, 同样会出现Kiessig干涉, 通过对卫星峰的拟合同样可以确定薄膜的厚度和粗糙度。简单的厚度拟合公式如下:

$$t = \frac{(L_1 - L_2)\lambda}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)} \quad (2.4)$$

t 是薄膜厚度, L 是卫星峰级数, λ 是X射线波长, θ 是卫星峰角度。这个公式同样适用于计算超晶格的调制长度。

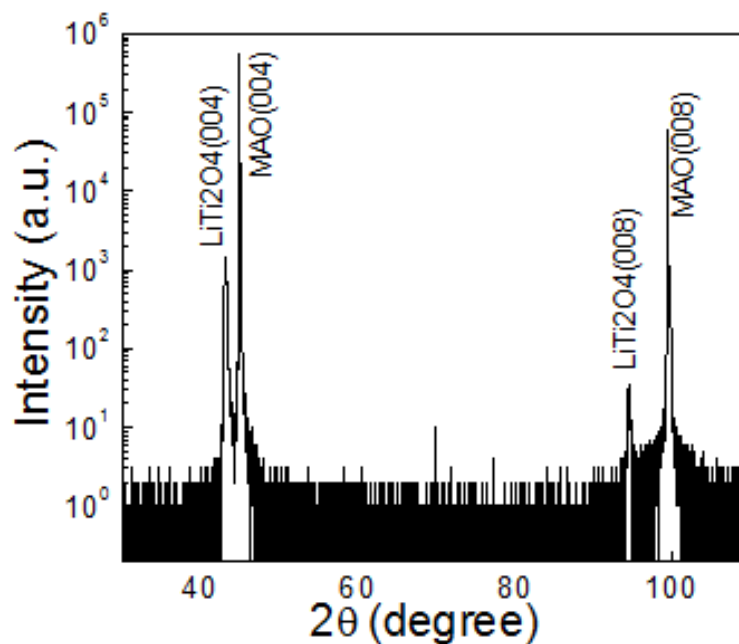


图 2.7: LiTi_2O_4 薄膜的 θ - 2θ 图。

薄膜峰的高度和峰宽也可以反应薄膜的样品质量和厚度信息。在薄膜质量相同的条件下, 同一种材料, 薄膜峰强度越高, 半峰宽约窄, 薄膜越厚。同样的, 我们也可以通过商业软件拟合XRD曲线, 得到薄膜的厚度以及粗糙度。如图2-7所示为 LiTi_2O_4 薄膜的X射线衍射结果。

(3) 摇摆曲线(ω)扫描: 在满足布拉格衍射的前提下, 2θ 角度不动, 在 θ 角附近做rocking cuver扫描, 如图2.8所示。主要用来表征某一特定晶面在样品中角发散的大小。薄膜的某一特定晶面的角发散度越小, 衍射峰的半高宽越窄, 薄膜的缺陷越少。需要强调的是, 在比较两个薄膜的缺陷多少时, 薄膜厚度需要相同。因为在薄膜状态下, 衍射峰的半高宽主要取决于薄膜的厚度。

(4) ϕ 扫描: 可以用来判断薄膜的晶格面内的对称性。在测量扫描之前, 我们首先选取一个要扫描的晶面。然后计算选取晶面与薄膜 c 方向晶面的夹角。将 χ 角设置成所算出的晶面夹角。而 θ 与 2θ 满足所选晶面的布拉格衍射。然后进行 ϕ 扫描, 范围从 0 - 360° 。以简立方为例, 如果 c 方向是 $[001]$ 方向, 一般会出

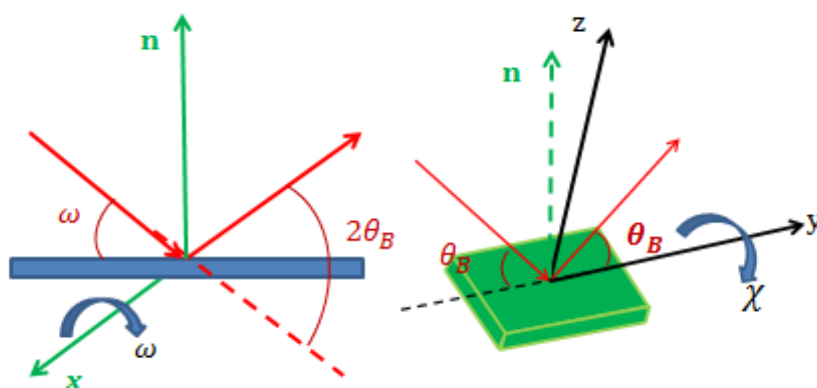
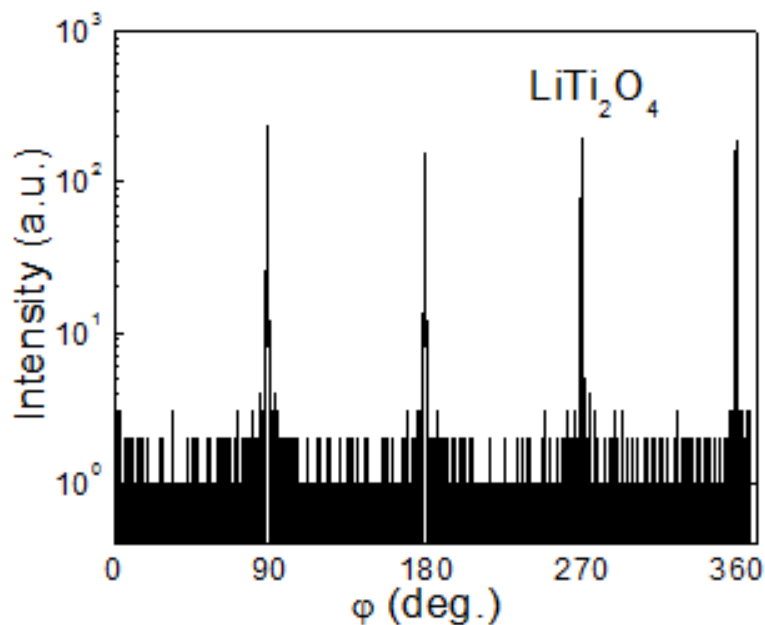


图 2.8: 摇摆曲线的原理图。

现四个峰，每九十度一个周期。[110]方向，会出现两个峰，180度为一个周期。而[111]方向，会出现三个峰，每120°一个周期。但对于[111]方向的薄膜，一般都会出现孪晶，从而出现六个峰，每60°一个周期。对于我们所得到的曲线，峰越细，越均匀，代表晶体的结晶质量越好。峰与峰之间的夹角，可以判断样品的面内晶格取向，如图2.9所示为 LiTi_2O_4 薄膜的 ϕ 扫描结果。

图 2.9: LiTi_2O_4 薄膜的 ϕ 扫描图。

以上我们所介绍的X射线的扫描方法得到的都是一维谱线，后面我们将介绍两种二维谱线即：倒易空间图谱和极图。

(5) 倒易空间扫描(RSM): 可以用来表征薄膜的应力变化情况，通过倒易空间图谱可以计算出面内晶格常数的大小，从而得到薄膜的应变情况。倒易空间的坐标分三种， ω - 2θ ， Q_x - Q_y ， q_x - q_y ，三种坐标之间可以相互转化。转化公

式为:

$$q_x = 1/\lambda[\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)] \tag{2.5}$$

$$q_z = 1/\lambda[\sin \omega - \sin(2\theta - \omega)] \tag{2.6}$$

$$Q_x = q_x \times 2\pi \tag{2.7}$$

$$Q_z = q_z \times 2\pi \tag{2.8}$$

通过薄膜的倒易点向各个坐标做垂线，可以得到相应晶面的晶面间距，晶面间距的倒数为该方向的晶格常数。如果薄膜面内的晶格常数与衬底的面内晶格常数完全相同，证明薄膜是完全外延生长在衬底上。如果薄膜的晶格常数与块体材料相同，那么薄膜应力完全弛豫。通过薄膜的倒易空间图谱，我们可以确定其面内的晶格常数，从而判断薄膜的应力情况。一般来讲，基于泊松定理，薄膜受到应力其体积倾向于保持不变。当薄膜面内受到压应力时，面内晶格常数减小，而面外晶格常数增大。相反，当薄膜面内受到拉应力时，面内的晶格常数增大，而面外晶格常数减小。倒易点的形状还可以判断薄膜中是成分梯度变化，应力梯度变化，还是缺陷，如图2.10所示。如果是成分梯度变化，薄膜的倒易点会在薄膜倒易点与衬底倒易点的连线上延展。如果是应力梯度变化，则薄膜的倒易点的延展会偏离薄膜倒易点与衬底倒易点的连线。如果是缺陷，那么薄膜的倒易点会沿着薄膜倒易点与衬底倒易点连线的垂直方向延展。倒易空间图谱是薄膜结构的一个综合体现。

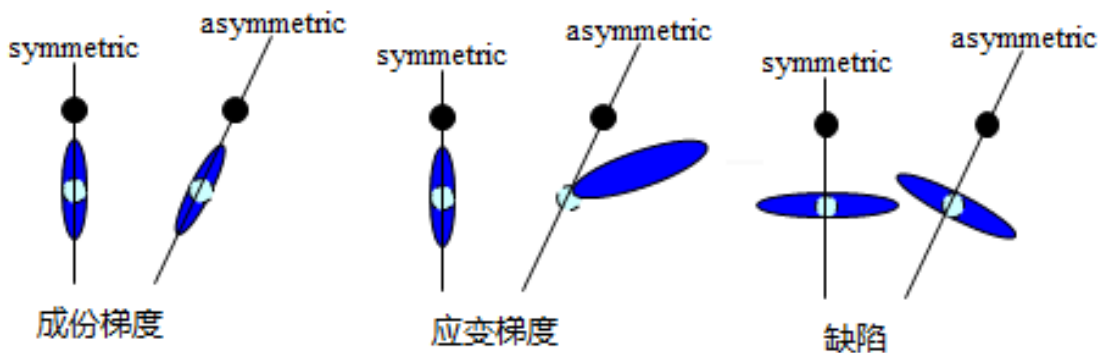


图 2.10: 缺陷和梯度导致的倒易点延展。

(6) 极图。是在不同的chi角下做 ϕ 扫描。许多个 ϕ 扫描可以画成一个三维的极图。极图的测量多应用于金属多晶材料中，用于分析织构。而在氧化物薄膜中，由于薄膜大都是单晶外延样品，因此其作用与单一的 ϕ 扫描相类似。

2.2.2 薄膜微观形貌表征

薄膜样品的形貌是判断薄膜质量好坏的重要指标之一。而一个高质量的样品才能真实表现材料的真实物性。随着PLD技术的发展，使生长高质量的薄膜成为可能，科学家都在追求生长单胞级平整度的薄膜。因此，表面形貌的测试就显得尤为重要。我们一般采用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对衬底和薄膜的表面形貌进行观察和分析。AFM主要有三种测试模式，分别为接触模式(contact mode)、非接触模式(noncontact mode)和轻敲模式(Tapping mode)。本论文中我们处理的 SrTiO_3 和 MgAl_2O_4 衬底都采用AFM的接触模式来检测的。

AFM的工作原理如图2.11所示，将样品安装在一个可以用计算机精确控制三维方向位置的样品台上，探针上的微悬臂对很微小的力就非常敏感，将其一端固定住，另一端的微小针尖用于薄膜表面的探测。测试过程中，探测针尖与样品表面轻轻接触，薄膜表面的原子和针尖之间的微弱排斥力，会使悬臂有微弱的弯曲，利用检测器可以得到薄膜表面各个地方因悬臂弯曲而发生的位移，从而得到样品表面的起伏信息，获得样品的表面形貌、粗糙度、颗粒尺寸等信息。需要注意的是AMF系统在检测成像的过程中，探针和样品之间的距离始终保持在纳米量级，如果距离太大，获得不了薄膜表面的信息，距离太小，薄膜表面的不平整会损伤探针，同时也会破坏被测样品，因此测试过程中需要根据样品设置合适的参数。

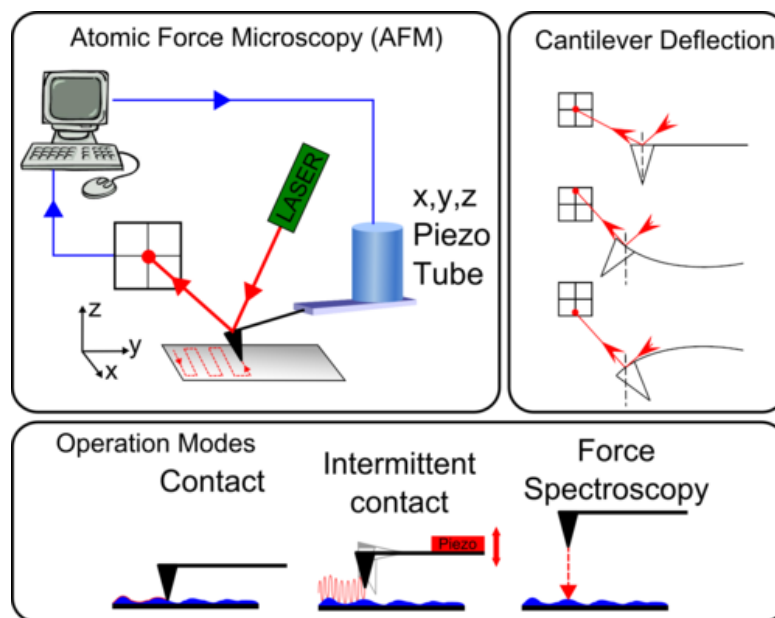


图 2.11: AFM工作原理示意图。

研究薄膜的相转变过程，样品的内部缺陷等微观结构都需要高分辨的电子显微镜来探测。一般情况下，透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)的分辨力可达 $0.1\sim 0.2\text{ nm}$ ，而光学显微镜的分辨率是 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ，因此对于我们的 LiTi_2O_4 样品，想要观察薄膜中Li 和O 原子的占位和分布，以

及Ti离子的化合价变化，必须使用扫描透射电子显微镜(STEM)对薄膜的微观结构和形貌进行了观察。STEM 中电子能量损失谱仪可以对LiTi₂O₄薄膜样品中的Ti和O进行电子能量损失谱的分析。

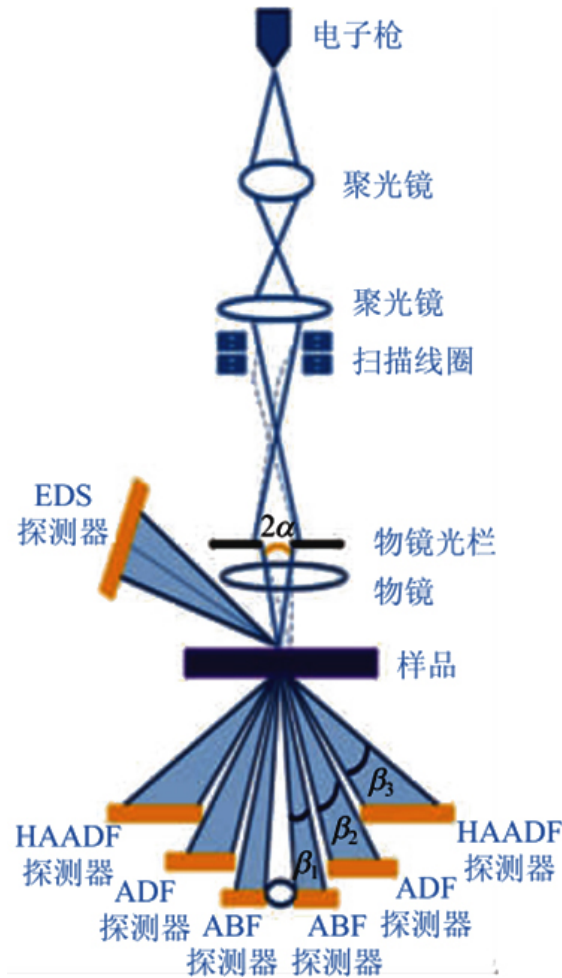


图 2.12: 扫描透射电子显微镜(STEM)成像原理图^[115]。

如图2.12所示为扫描透射电镜的原理，一束电子从电子枪发出，在真空通道内经过聚焦镜，一系列扫描线圈，可以将电子束会聚成很细很小，且很均匀的光斑，照射到样品上。利用扫描线圈可以精确地控制电子束在样品上的位置。当电子束扫描样品的某点时，探测器接受信号并经过转换后显示在电脑屏幕上，荧光屏再将电子图像转化为可见光图像从而被观察。这样样品上的每个点所产生的图像都会显示出现。根据探测器的电子接受角度不同，可以同一个位置样品的不同图像。当探测器内电子接受角度只有部分散射的电子时，如图中的 β^1 范围内，得到的就是明场像(ABF)，当探测器接受电子的角度增加时，在 β^2 角度范围得到的是环形暗场像(ADF)，进一步增加探测器的角度到 β^3 范围，得到的就是高角环形暗场像(HAAD)。电子能量损失谱(EELS)是由探测器收集到的电子经过磁棱镜光谱仪得到的，通过EELS 可以得到样品内高能量分辨率的元素成分、配位及化合价信息。需要注意的是由于电子束的穿透力有限，因此探测前需要先将薄膜样品进行减薄，将LiTi₂O₄ 薄膜和衬底制成大约50 nm 厚

的超薄片。

2.2.3 光刻和离子刻蚀

输运性质的测量，是研究薄膜超导电性的最重要手段。而霍尔bar 法测量薄膜的电阻率，Hall 效应，磁阻的最常用的手段。那么在电输运测量前我们先利用光刻和刻蚀技术将样品刻蚀成如图2.13 所示的霍尔桥路形状。

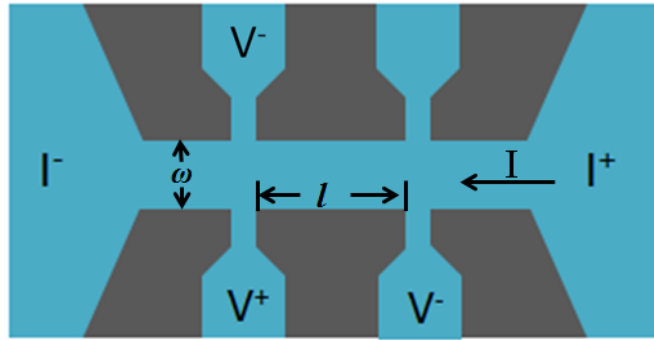


图 2.13: 电输运测试的Hall桥路示意图。

其中桥路的长为 l ，宽为 w 。在样品的桥路两端接入电流 I^+ 和 I^- ，两电极之间加上电流 I ，然后在 V_L^+ 和 V_L^- 两电极之间测量纵向电压降 V_L ，从而就可以获得纵向电阻，然后根据公式

$$\rho_{xx} = \frac{V_L}{I} \frac{dw}{l} \quad (2.9)$$

从而便可以得到样品纵向电阻率随温度变化的规律。其中用 d 来表示薄膜的厚度， l 表示两个纵向电压电极之间的距离， w 表示桥路的宽度。如果固定温度，加垂直于样品表面的磁场，改变磁场，测量样品的电阻就可以得到磁电阻。注意在测量过程中磁场要改变方向，需要将正向和反向磁场下所测得的值相加取平均。磁电阻率的表达式如下所示：

$$\rho_{xx} = \frac{\rho_{xx}^+ + \rho_{xx}^-}{2} \quad (2.10)$$

其中， ρ_{xx}^+ 为正磁场下测得的纵向电阻率， ρ_{xx}^- 为负磁场下测得纵向电阻率。

如果在样品的两端接电流 I^+ 和 I^- ，两电极之间加上电流 I ，桥路的 V_H^+ 和 V_H^- 之间测量横向电压降 V_H ，就可以得到横向电阻，由于光刻过程中并不能保证横向薄膜的桥路完全对齐，可能会存在一定的偏差，因此需要将加正磁场时得到的电势差 V_H^+ 与加负磁场时得到的电势差 V_H^- 相减然后取平均值。通过下面公式：

$$V_{xy} = \frac{V_H^+ - V_H^-}{2} \quad (2.11)$$

$$\rho_{xy} = \frac{V_{xy}}{I}d \quad (2.12)$$

从而得到样品的横向电阻率，即样品的霍尔电阻率。

本文中我们所用的是紫外曝光的方法来得到我们所需要的图形，然后利用氩离子束刻蚀的方法将图形以外的薄膜去掉。具体操作过程如下：

对薄膜进行紫外光刻主要分为甩胶，曝光和显影这三个过程。具体操作如下：（1）将光刻胶均匀地涂覆在薄膜表面，然后利用匀胶机将光刻胶涂均匀，其中匀胶机的转速决定着薄膜上所涂的光刻胶的厚度，光刻胶的厚度与后面显影的时间和离子刻蚀的时间有关。（2）将涂有光刻胶的薄膜样品放在烘烤台上，进行110 °C 烘烤1 分钟，目的和前面介绍的溶液法制备薄膜时的低温烘烤一致，一方面能使光刻胶固化。另一方面是可以去除掉光刻胶中的有机物。（3）将所需的光刻掩模版装在曝光机上，紫外光通过掩模版照射到薄膜的表面，曝光时间为7 秒钟左右。不同光刻胶，不同匀胶转速，不同烘烤时间和温度都影响着薄膜的曝光时间。（4）将样品进行显影（实验室所用显影液为NaOH 溶液），显影是溶解去除曝光区域或未曝光区域的光刻胶（前者称正性光刻胶，后者称负性光刻胶），使掩模版上的图形被复制到光刻胶薄膜上。光刻后的薄膜需要再进行刻蚀才能得到我们想要的图形。

刻蚀技术主要分为湿法刻蚀（用酸液进行腐蚀）和干法刻蚀（离子束刻蚀），本论文中我们所用到的刻蚀技术均为氩离子束刻蚀。其工作流程是：在真空条件下，充入氩气，氩气进入离子源的放电室，使其电离形成氩离子，氩离子经过阳极电场的加速后，具有一定的动能，这些具有能量的氩离子束进入腔体内，溅射到薄膜上，对薄膜样品的表面进行轰击，没有被光刻胶覆盖的薄膜部分被刻蚀掉，被光刻胶保护而留下的薄膜就是我们想要的图形。同时刻蚀过程也要寻找合适的时间：如果时间过短的话，那么非桥路部分的薄膜会有残留而光刻胶去除会不彻底，从而使所需要的桥路制备失败；如果刻蚀的时间过长，很有可能将桥路部分的薄膜去掉一部分使薄膜变薄甚至可能会把桥路完全去除。这样会影响薄膜的超导电性。此外氩离子刻蚀过程的其它参数，如刻蚀速度，粒子束流，加速电压，中和电压等都很关键，刻蚀前需要仔细调节各个参数。如刻蚀速度太快，薄膜很容易就没有了，还有可能破坏到被光刻胶覆盖的部分；刻蚀速度过慢的话，需要的时间太长，而且薄膜容易刻蚀不透，桥路之间会存在薄膜残留。离子束流和加速电压等参数需要共同调节，以到达我们需要的刻蚀条件。刻蚀过程中需要保证各个参数不变，才能寻找出合适的刻蚀速度与刻蚀时间。

薄膜刻蚀结束后我们还需要在一定的位上镀上金属电极。具体操作方法是：（1）利用匀胶机对薄膜再次进行涂覆光刻胶，烘烤固化后，使用Lift-off 掩模板，在样品的光刻胶上曝出电极图形；（2）然后利用显影液进行显影后，薄膜的电极部分会暴露出来；（3）将薄膜直接放入磁控溅射的腔体中镀上一层金属薄膜，如金、铂或者银等金属；（4）从腔体中将薄膜取出，用丙酮超声清洗薄膜，将薄膜上的光刻胶洗去，同时也洗去了底层有光刻胶的金属薄膜，只保

留不存在光刻胶的金属薄膜，保留的部分就是所需要的金属电极。

2.2.4 超导薄膜物性测量

超导体最基本的特性是具有零电阻，判断样品是否具有超导电性，我们一般采用综合物性测量系统（PPMS）来测量样品的 $R-T$ 。PPMS 由于其丰富的拓展功能，是材料低温研究中必不可少的仪器。PPMS 系统有很多选件专为各种测试，例如电输运、热输运和比热等。通过一定的自主设计，甚至可以达到光、热、电、磁多场耦合对样品的性质进行测量。对于超导样品 LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的电输运性质，我们主要采用PPMS 来完成，主要选用最基本的直流AC电输运性质测量系统选件，可以用四引线法来测量样品的直流/交流电阻率，磁电阻和Hall 效应等，通过计算机控制的样品水平旋转杆选件和垂直旋转杆选件可以使样品进行 360° 旋转，从而进行各向异性磁电阻的测量。PPMS的交流电测量系统是在基本的平台上还包含一个精确的电流源和电压源。电流源的分辨率是 $0.02 \mu\text{A}$ ，最大电流值为2 A，交流频率为1 Hz ~ 1 kHz，主要靠数字滤波和锁相技术来提高信号的精度。PPMS 的环境温度范围为1.8 - 400 K，磁场高达9 T。

判断样品是否具有超导电性，另一个标志是迈纳斯效应，即进入超导态后的抗磁性。磁性测量使用的是美国Quantum Design 公司设计的MPMS系统，这款超导量子干涉磁强计是目前最精密的磁性测量仪器之一，具有极高的灵敏度，可以测量在不同磁场、不同温度条件下微弱的磁矩。其基本原理是利用磁场梯度线圈测量磁化样品在移动时产生的磁通变化，隔离变压器将正比于磁通变化的信号传给信号线圈，由信号线圈将磁通耦合到传感器上，再由输出线圈输入到放大器从而得到磁矩。其测量温度区间为2 ~ 400 K，磁场最大为7 T。

2.3 本章小结

本章主要介绍了采用固相烧结法制备 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材的过程，薄膜沉积方法的分类，以及用脉冲激光沉积技术制备薄膜的方法和原理，对薄膜进行结构和物性研究所用到的各种设备和技术原理。这里的介绍主要是为了能让读者对我们后面的工作有个提前的了解，接下来我们将会详细地介绍我们利用这些设备完成对 LiTi_2O_4 ， $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系薄膜的制备和物性的研究。

第三章 晶格应力以及晶体取向对LiTi₂O₄薄膜结构和物性的影响

在外延薄膜中，晶格应力引起的结构变化会影响薄膜超导电性。利用衬底的牵制作用可以适当地对薄膜施加应力。而晶格失配较大的薄膜样品，由于应力的极度释放，会在薄膜中产生较多结构缺陷，甚至使薄膜成为多晶。空穴型铜氧化物La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄薄膜生长在LaSrAlO₄衬底上，薄膜的面内压应力增大，从而使超导转变温度 T_{c0} 增大到40 K^[116,117]。在MgB₂材料中，通过拉应力降低了 E_{2g} 的声子频率，从而使 T_{c0} 最高达41.8 K^[118]。除了衬底的晶格结构和晶格常数会对薄膜产生应力作用外，衬底的取向也会影响薄膜的性质。例如对于铁电性材料，Garg 等人在SrTiO₃衬底上制备了[001]，[118]和[104]取向的Bi_{4-x}Nd_xTi₃O₁₂薄膜，发现[001]取向的薄膜没有铁电性，其它两个取向均表现出铁电性^[119]。对于CoPt 和FePt 薄膜，在[001]取向上薄膜具有更大的磁矫顽力或磁化饱和强度^[120]，这是由于体系在 c 轴方向上具有易磁化轴引起的。同样的，对于超导薄膜材料，不同的晶格取向也会引起超导态或者正常态的性质不同。

3.1 实验背景

通过对多晶的LiTi₂O₄研究，得出它是一个中等强度的电声耦合，符合BCS理论的 s 波超导体。目前由于单晶样品的空白，人们开始制备出LiTi₂O₄薄膜，来进一步对其深入研究。相对于块体材料来说，薄膜一般都具有二维的性质。由于薄膜的物理性质强烈地依赖于衬底的应力作用，除了晶格失配，薄膜的取向也会影响应力，从而有效地影响薄膜的生长和电输运性质。但是对于LiTi₂O₄材料的薄膜来说，它和非传统的高温铜氧化物超导体以及铁基超导体的层状准二维结构不同，LiTi₂O₄属于 $Fd3m$ 空间群的尖晶石结构，是一个三维的晶体结构，因此它的费米面附近的电子结构信息不是简单的二维性。目前关于LiTi₂O₄薄膜的研究大部分都是[111]取向，实验测量获得的信息主要反映的是电子结构在该平面上的投影，因此要想获得LiTi₂O₄完整的电子结构，需要开展不同晶面方向样品的研究。

在Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄体系中对Ti进行核磁共振(NMR)实验，所得结果是当 $x = 0$ 时，体系中的轨道和自旋磁化率都是高度各向异性的^[36]。对[001]和[111]取向的LiTi₂O₄薄膜进行近红外光谱的实验，发现在[001]取向的近红外光谱反射率大于[111]取向样品的，因此在光学性质中LiTi₂O₄样品也存在着明显的各向异性，最近He 等人对不同取向的样品进行了隧道谱的测试，在[111]和[110]取向的样品中发现了几个声子模式，但是在[001]取向的样品中并没有发现，而且这些声子模存在于超导态和正常态，从而得出不同取向生长的LiTi₂O₄薄膜具有电声耦合各向异性。这些结果都证实了在LiTi₂O₄薄膜中的确存在着一些各向异性的性质，那么LiTi₂O₄薄膜的电子结构是属于各向同性的还是各向异性的目

前仍然不清楚，因此现在还缺乏关于 LiTi_2O_4 不同取向薄膜的电输运方面系统地研究。

3.2 样品的制备和表征

3.2.1 样品的制备流程

我们使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材，采用脉冲激光沉积技术在 MgAl_2O_4 衬底上制备了 LiTi_2O_4 薄膜，首先对 LiTi_2O_4 超导薄膜的制备条件进行了探索，如在不同衬底，不同温度下制备了 LiTi_2O_4 薄膜样品，从而找出超导薄膜的最佳生长条件，然后在此条件下制备了一系列 LiTi_2O_4 薄膜用于后续的研究。具体的操作流程如下：

(1) 处理衬底：使用我金刚石线切割机将 3×10 mm 的不同衬底，如 SrTiO_3 ， KTaO_3 和 MgAl_2O_4 等切成 3×3 mm 大小。切割时线的转速是150 R/min。然后进行清洗：将这些切割好的基片按照先后顺序分别放入丙酮，酒精和去离子水中超声清洗5 分钟，然后用高纯氮气吹干。最后进行退火： SrTiO_3 的处理方法在第二章已经详细介绍了，这里就不再介绍了。将清洗好的 MgAl_2O_4 基片放在单温区炉中进行退火，以得到表面更加平整的衬底。退火的条件是在空气中2 小时升温到 600°C ，保持1 小时，再经过2 小时升温到 1000°C ，保持5 小时，然后自然冷却至室温，取出。

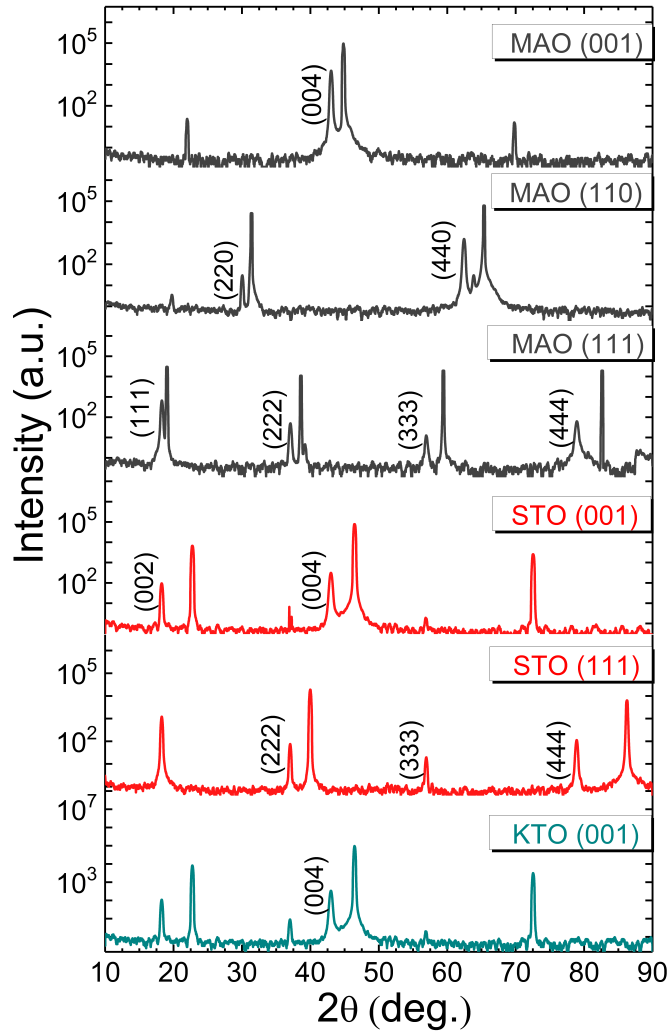
(2) 沉积薄膜：首先对衬底再进行丙酮，酒精和去离子水的清洗，然后将样品台从腔体内取出，将清洗好的衬底用银胶粘在样品台上。用台灯烘烤10 分钟左右，放入真空腔中。抽真空：先打开机械泵，待真空度达到 2×10^{-2} Torr时，打开分子泵。用分子泵将腔体的背底真空抽到 1.0×10^{-7} Torr 后调节靶基距为4.7 cm，然后开启加热控制系统，将样品台加热到制备样品所需的温度并保持。打开激光器，调节激光能量密度为 1.5 J/cm^2 ，脉冲频率为4 Hz，用挡板挡住衬底，正式溅射前，进行5 分钟的激光预溅射以清洁靶材的表面。然后放下挡板，开始正式溅射。

(3) 取出样品：正式溅射结束后，关闭激光器，自然冷却至室温，然后取出薄膜样品。

通过XRR计算出薄膜的沉积速率，从而控制薄膜的厚度为150 nm左右。然后利用X 射线衍射仪对样品的结构进行了表征，利用原子力显微镜观察了薄膜样品的表面形貌，并利用PPMS 对薄膜样品的电输运性质进行了测量。

3.2.2 LiTi_2O_4 薄膜生长条件的探索

要想制备出高质量的超导薄膜，首先要选择与薄膜的晶格失配小的衬底。 LiTi_2O_4 属于尖晶石结构，可以使用钙钛矿结构的衬底来制备，晶格常数为 8.404 \AA 。我们利用 $\text{SrTiO}_3[001]$ ， $\text{SrTiO}_3[111]$ ， $\text{KTaO}_3[001]$ ， $\text{MgAl}_2\text{O}_4[111]$ ， $\text{MgAl}_2\text{O}_4[110]$ 和 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[001]$ 这几种衬底来制备 LiTi_2O_4 薄膜。在不同衬底上所制备的薄膜结构如图3.1所示。从图中可以看出 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[111]$ ， $\text{MgAl}_2\text{O}_4[110]$


 图 3.1: 不同衬底上 LiTi_2O_4 薄膜样品的XRD图。

和 MgAl_2O_4 [001]衬底上都制备出和衬底取向一致的外延 LiTi_2O_4 薄膜，在 KTaO_3 [001]和 SrTiO_3 [001]衬底上也制备出[001]取向的 LiTi_2O_4 薄膜，但是样品为多晶结构，不再是单一取向的 LiTi_2O_4 薄膜，在 $2\theta = 36^\circ$ 附近有一个杂峰出现，对比 MgAl_2O_4 [111]衬底上的衍射峰可知这个杂峰应该是 LiTi_2O_4 [222]取向的衍射峰。同时在 SrTiO_3 [111]衬底上制备的薄膜与 MgAl_2O_4 [111]衬底上的一致，都是外延的[111]取向的 LiTi_2O_4 薄膜。因此我们得出在不同取向的 MgAl_2O_4 衬底上都可以制备出外延的 LiTi_2O_4 ，在 KTaO_3 [001]和 SrTiO_3 [001]衬底上制备的薄膜为多晶结构。

我们采用PPMS对不同衬底沉积的薄膜进行了电阻随温度变化的曲线，如图3.2(a)所示，从图上可以看出这几种衬底上制备的薄膜在低温下都具有超导电性。所有薄膜的超导转变温度值差别不大，但是其中 SrTiO_3 [111]衬底上制备的 LiTi_2O_4 薄膜剩余电阻率(RRR)最大。从不同衬底制备的薄膜R-T曲线上提取出所有样品的 T_{c0} ，即样品电阻进入零电阻时的温度。从图3.2(b)中可以看出在 MgAl_2O_4 [001]衬底上制备的 LiTi_2O_4 薄膜样品的 T_{c0} 最高，约为12.7 K。在 KTaO_3 [001]衬底上制备的薄膜结构中存在 LiTi_2O_4 [111]取向的晶面，因此超

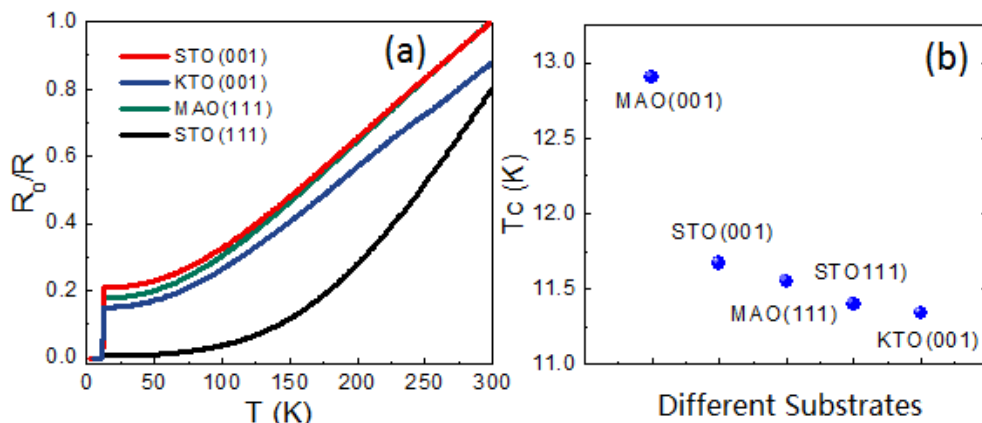


图 3.2: (a) 不同衬底制备的 LiTi_2O_4 薄膜的 $R-T$ 曲线, (b) 不同衬底上样品的 T_{c0} 值。

超导转变温度 T_{c0} 最低, 仅为11.2 K 左右。从这些不同衬底上制备的 LiTi_2O_4 薄膜的结构和 $R-T$ 曲线可知我们在 MgAl_2O_4 衬底上制备的薄膜结构最好, 超导转变温度最高。

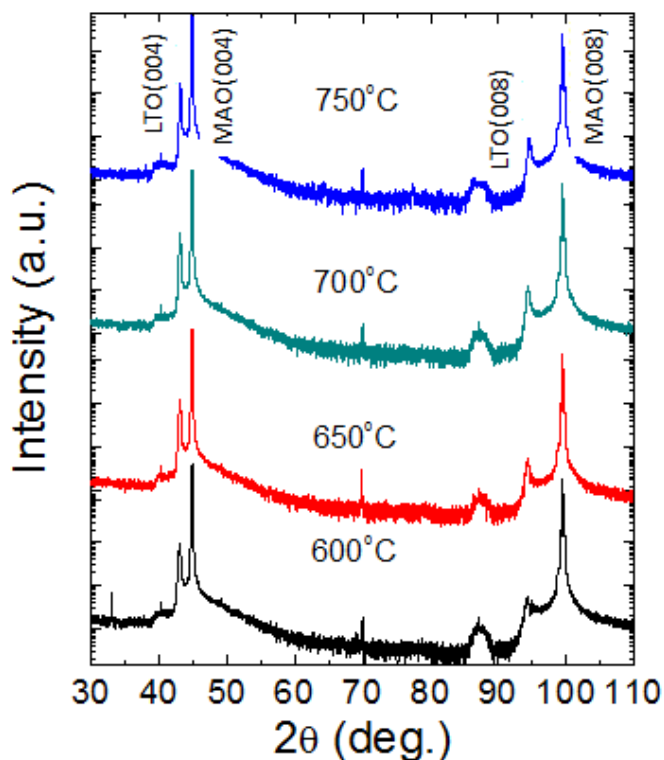


图 3.3: 不同沉积温度 LiTi_2O_4 薄膜样品的XRD图。

从上面的结果可知 MgAl_2O_4 衬底最适合 LiTi_2O_4 薄膜的沉积。要得到高质量、高 T_c 的超导薄膜, 除了衬底, 还有生长温度、激光溅射能量和频率、生长气氛等条件, 其中生长温度对于薄膜的结晶质量和成相最重要, 因此我们又对 LiTi_2O_4 薄膜的沉积温度进行了探索。在 MgAl_2O_4 [001]衬底上制备的不同温度的 LiTi_2O_4 薄膜, 如图3.3 为样品的XRD 图谱。从中可以看出, 薄膜的沉积温度

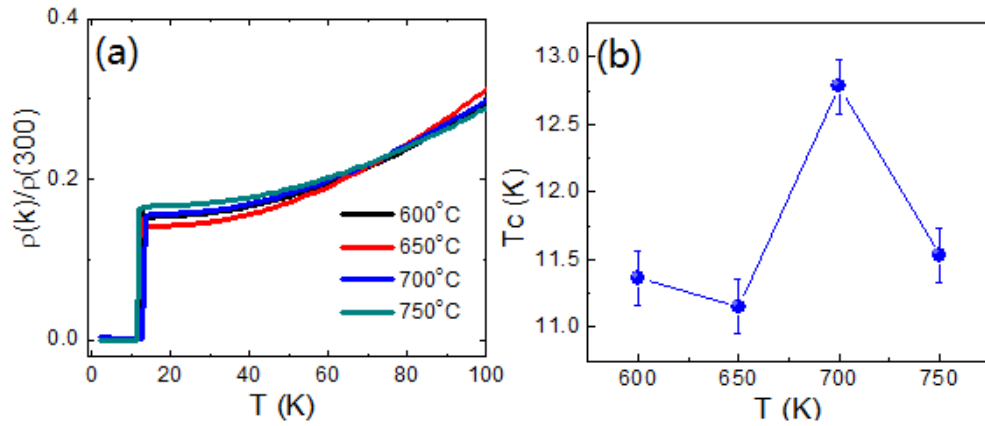


图 3.4: (a) 不同沉积温度LiTi₂O₄ 薄膜的 $R-T$ 曲线, (b) 不同沉积温度LiTi₂O₄ 薄膜的 T_c 值。

从600 °C 到750 °C 时, 结构中除了衬底MgAl₂O₄ 的衍射峰, 只有LiTi₂O₄[001] 单一取向的衍射峰, 而且不同温度下薄膜的XRD衍射峰几乎一致, 因此可以得出LiTi₂O₄ 薄膜的成相温度为400~750°C。

随后我们对不同温度下制备的LiTi₂O₄[001]薄膜进行了低温电阻的测试, 所得结果如图3.4(a) 所示。我们对所有样品的300 K电阻进行了归一化处理, 从3.4(a) 可以看出不同温度下沉积的LiTi₂O₄[001]薄膜在正常态下的电阻性质基本一致, 都为金属性, 在低温下都具有超导性质。超导转变温度区别不大, 因此我们提取出零电阻的数据 T_{c0} 进行了对比。如图3.4(b)所示, 可以看出当沉积温度为700 °C 时, LiTi₂O₄(001) 薄膜的超导转变温度最高, 由此可以得出我们的PLD 系统制备LiTi₂O₄超导薄膜的最佳生长温度为700 °C。

现在很多的测试都需要在超薄膜上进行, 如静电场调控、离子液体调控和电化学调控等。因此我们选择最合适的MgAl₂O₄ 衬底, 最佳的生长温度700 °C, 在保证LiTi₂O₄ 薄膜超导的基础上, 又对薄膜的厚度进行了逐渐的减薄, 减薄后LiTi₂O₄ 薄膜的结构和 $R-T$ 结果如图3.5 所示。图3.5(c) 为样品的电阻随温度变化的曲线, 可以看出随着LiTi₂O₄ 薄膜厚度的逐渐降低, 在低温下超导转变温度逐渐减小; 当LiTi₂O₄薄膜的厚度为15 nm 时, 薄膜在低温下虽然仍呈现电阻的突然下降, 但是电阻最终没有降为零。当薄膜厚度为10 nm 时, 样品在低温下转变成绝缘性。由于不同厚度的LiTi₂O₄样品在低温下电阻大小的数量级差别比较大, 因此我们对纵轴取对数进行观察, 如图3.5(d)所示, 当薄膜的厚度小于15 nm 时, 在低温下, 薄膜的电阻不再成超导性。从3.5(a)为15 nm 时LiTi₂O₄ 薄膜的结构图, 其为单相外延, 并没有出现杂相。薄膜的厚度是通过X 射线反射(XRR)来测得和拟合的, 如图3.5(b) 所示。因此从不断减薄的LiTi₂O₄薄膜可以得出, 我们制备的LiTi₂O₄ 超导薄膜的最低厚度为15 nm, 当薄膜低于15 nm 时, 薄膜的超导性被破坏。

3.2.3 不同取向LiTi₂O₄薄膜的结构和形貌表征

除了研究衬底, 生长温度对LiTi₂O₄ 薄膜薄膜的作用外, 我们还研究了不同

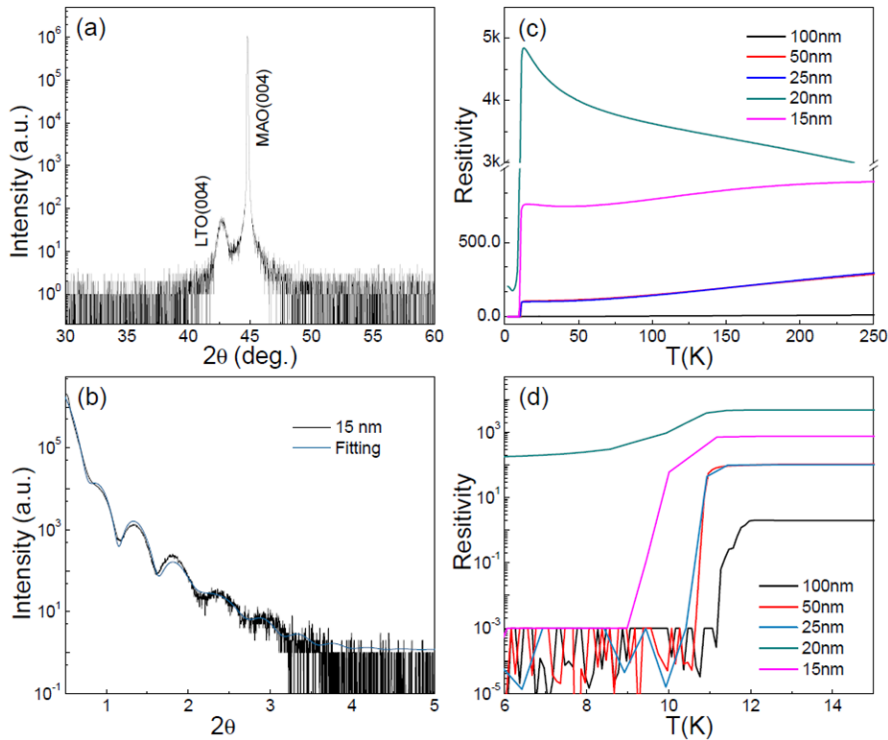


图 3.5: (a) 15 nm LiTi_2O_4 薄膜样品的XRD 图, (b) 15 nm LiTi_2O_4 薄膜的XRR图和拟合曲线, (c) 不同厚度 LiTi_2O_4 薄膜的 $R - T$ 曲线, (d) 不同厚度 LiTi_2O_4 薄膜的 $R - T$ 的对数曲线。

的衬底取向对 LiTi_2O_4 薄膜结构和性质的影响。我们分别在 $[001]$, $[110]$ 和 $[111]$ 取向的 MgAl_2O_4 衬底上制备了高质量的 LiTi_2O_4 薄膜, 薄膜厚度约为150 nm。然后对不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜样品的结构进行了X 射线衍射的测量。利用 $\theta-2\theta$ 的衍射模式来表征 LiTi_2O_4 薄膜的结构和取向, 如图3.6(a) 所示。从图中可以看出除了衬底的衍射峰, 只有单一取向的 LiTi_2O_4 薄膜的衍射峰出现在不同衬底上, 且薄膜衍射峰的取向和衬底的取向一致, 因此可以确认我们在不同的取向的 MgAl_2O_4 衬底上得到了质量很好的单晶外延 LiTi_2O_4 薄膜。

为了进一步表征薄膜的外延质量, 我们对在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[001]$ 衬底上制备的 LiTi_2O_4 进行了 φ 扫描和倒易空间扫描。对于 LiTi_2O_4 薄膜, 我们选择(404)面进行测量, 所得结果见图3.6(b) 所示。 LiTi_2O_4 薄膜中出现了四个高低几乎一致的衍射峰, 说明薄膜的晶体结构具有四重的对称性, 同时得到的这四个衍射峰很细, 说明我们制备的 LiTi_2O_4 薄膜的结晶质量非常好。

如图3.6(c)为在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[001]$ 衬底上制备的 LiTi_2O_4 薄膜的倒易空间图, 该扫描可以将某个衍射面在倒易空间的形状给出, 可以用来表征薄膜所受到的应力情况。在理想结构中每个晶面在倒易空间中都是一个点, 但是在实际中由于衬底的应力和薄膜内缺陷的存在使样品的外延状况不完美, 因此在倒空间扫描出的晶面形状并不是一个点。对于 LiTi_2O_4 薄膜, 我们选取衬底的(404)和薄膜的(404) 晶面进行倒易空间扫描, 从图3.6(c)中可以看出薄膜和衬底在同一方向上生长, 且薄膜的光斑面积很小, 和衬底几乎一样, 因此 LiTi_2O_4 薄膜的结晶

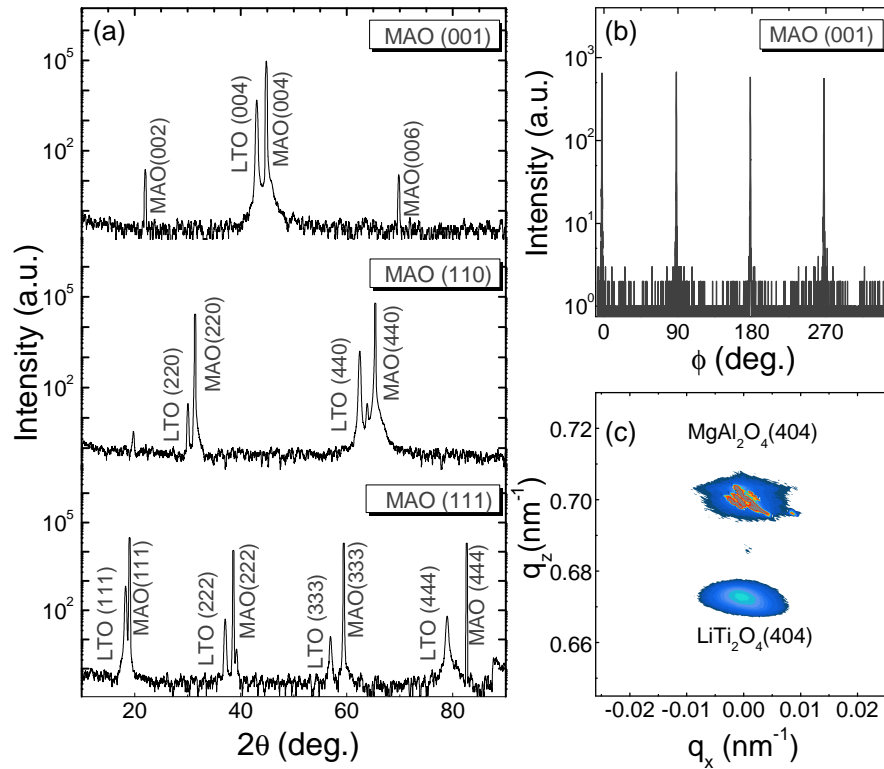


图 3.6: 不同取向的LiTi₂O₄ 薄膜样品的结构图。(a) [001], [110]和[111]取向的LiTi₂O₄ 薄膜样品 θ - 2θ 图, (b) LiTi₂O₄[001]取向的薄膜沿[404]平面的 ϕ -scan图, (c) 沿LiTi₂O₄[404] 和MgAl₂O₄[404]方向的倒易点。

质量很好。从X射线衍射谱中我们可以确定在不同取向的MgAl₂O₄ 衬底上我们得到的LiTi₂O₄ 薄膜均具有很好的质量。

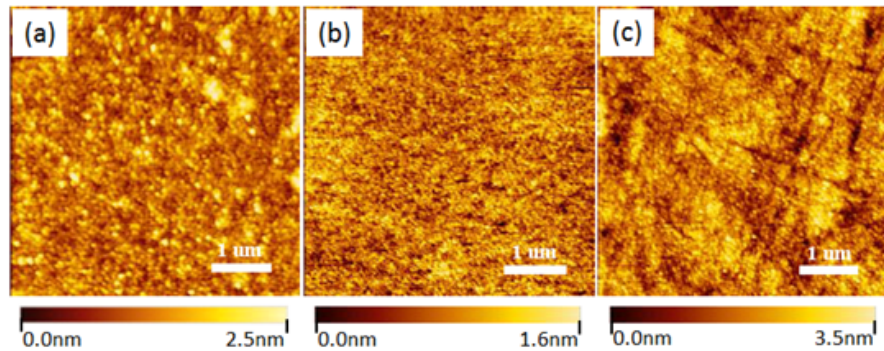


图 3.7: 不同取向LiTi₂O₄ 薄膜样品的表面形貌图(a) [001]、(b) [110]和(c) [111]。

除了对不同取向的LiTi₂O₄薄膜进行了结构表征, 我们还对这些薄膜进行了表面形貌的观察。使用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 观察了不同取向的LiTi₂O₄ 薄膜的表面形貌。如图3.7所示, 我们发现, 不同取向的LiTi₂O₄ 薄膜都显示出光滑的表面, 而且我们处理的MgAl₂O₄衬底上可以清楚地观察到了台阶结构, 证明我们处理的衬底表面很好^[121]。扫描时选取的表面尺寸大小为5 μm×5 μm, 扫描速度是3.0 Hz。从图中可以看出[001], [110]和[111]取

向的 LiTi_2O_4 薄膜的表面形貌均方根(RSM)粗糙度很小, 其表面粗糙度的具体值分别是 $\text{RSM} = 0.375 \text{ nm}$, 0.253 nm 和 0.538 nm 。其中晶粒尺寸存在一些差异, 其中[001]取向的 LiTi_2O_4 薄膜中具有较大的晶粒, 晶粒尺寸大约为 $10\sim 15 \text{ nm}$ 。

3.3 实验结果及分析

3.3.1 不同取向样品的 $R-T$ 曲线

在确保我们制备出高质量的 LiTi_2O_4 薄膜样品后, 我们主要采用PPMS来测试所制备的不同取向 LiTi_2O_4 薄膜的电输运性质, 例如样品的 $R-T$, 霍尔电阻率和面内磁电阻测试等。如图3-8(a)为不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的 $\rho-T$ 曲线。可以看出不同取向的样品在低温下都具有超导电性。而且我们发现将样品在空气中放置几个月, 样品在低温仍然保持很窄的超导转变区间。尽管不同取向的 MgAl_2O_4 衬底上 LiTi_2O_4 薄膜的 T_c 值几乎是相同的, 它们的剩余电阻率(RRR)却有略微的不同。图3-8(b)图显示了沿不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜归一化的 $d\rho_{xx}/dT$ 曲线。可以看出当温度低于 100 K 时, 这些曲线为线性行为, 所有这些曲线都符合费米液体理论, 即用图中 $d\rho/dT\sim T$ (红色实线)进行拟合。

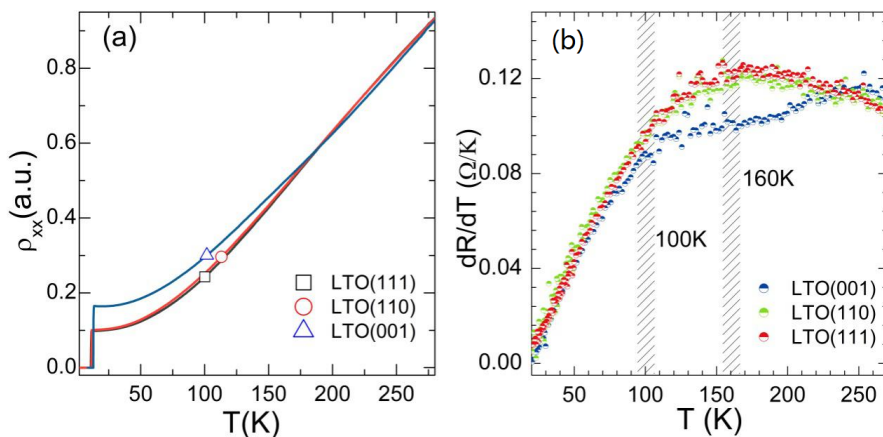


图 3.8: (a) 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜的 $\rho-T$ 曲线, (b) 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜电阻的微分曲线。

然而, 通过对高温超导铜氧化物超导体的ARPES^[122]和STM^[123]实验研究发现, 在高 T_c 铜氧化物中发现了声子模, 但他们似乎对电阻率没有贡献, 总是显示费米液体 ($\rho \sim T^2$) 或奇特的金属行为 ($\rho \sim T$) 等^[58]。那么在 LiTi_2O_4 样品中, 电声耦合很强但电阻率仍然表现为费米液体行为 (图3-8(b))。为什么这是电子-电子散射, 而不是声子散射决定了输运性质, 这需要我们进行进一步的研究。

3.3.2 样品的磁电阻随温度的变化关系

在 9 T 的稳定磁场下, 我们分别对[001], [110]和[111]取向 MgAl_2O_4 衬底上生长的 LiTi_2O_4 薄膜进行了电阻测量。具体操作步骤是: 磁场垂直于薄膜, 用程序将PPMS控制在某个温度, 将磁场从 9 T 扫到 -9 T , 测试电阻随磁场变化的

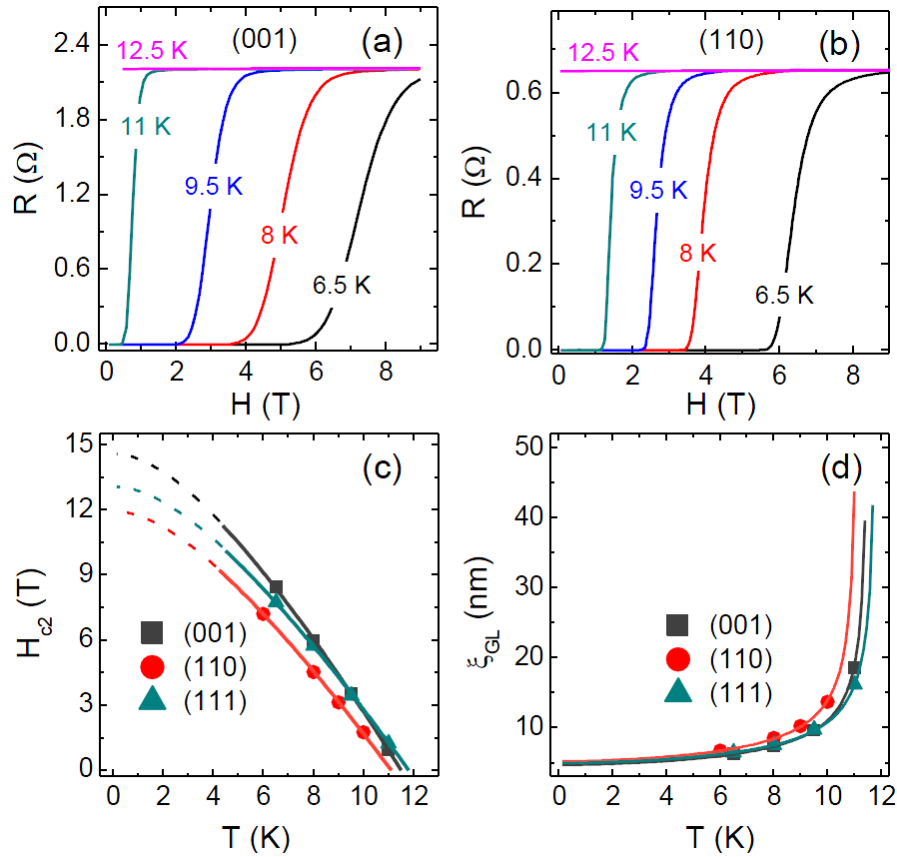


图 3.9: (a) [001]取向的LiTi₂O₄ 薄膜不同温度下的 $R - H$ 曲线, (b) [110]取向的LiTi₂O₄ 薄膜不同温度下的 $R - H$ 曲线, (c) 不同取向薄膜电阻的上临界场曲线, (d) 不同取向薄膜电阻的相干长度曲线。

曲线, 然后改变温度点, 从而得到不同温度下的电阻随磁场变化的曲线, 如图3.9(a)(b)所示为[001]和[110]取向的LiTi₂O₄ 薄膜不同温度下的 $R - H$ 曲线, 此处我们只取了超导态的曲线, 从图中可以看出当测试温度低于12.5 K 时, 样品处于超导态。不同取向的样品都随着温度的增加, 超导临界磁场逐渐减小, 当温度达到 ~ 12 K 左右时, 超导态的电阻完全被压制。然后我们利用正常态电阻 R_n 的90%, 50%和10% 定义了上临界场 B_{c2} , 并利用金斯堡-朗道(G-L)理论的上临界场公式

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2][1 + (T/T_c)^2]$$

进行了拟合, 得到了不同取向LiTi₂O₄[001]薄膜的上临界场。所得结果如图3.9(c)所示, 不同取向的薄膜上临界场拟合曲线几乎一致, 但是有数值上的不同, [001]取向的LiTi₂O₄ 薄膜的上临界场约为15 T, 比其它两个取向的薄膜上临界场都大。此外依照50% R_n 拟合得到LiTi₂O₄[001]取向的上临界场最大。此外又利用G-L 方程拟合出不同取向的相干长度, 如图3.9(d)所示, 同样的不同取向的薄膜相干长度曲线基本相同, 利用磁通量子计算出[001] 取向的约为4.5 nm。

3.3.3 样品的面内磁阻随磁场的变化关系

我们采用PPMS对不同取向的 LiTi_2O_4 进行了面内磁阻的测试。具体操作是：设置PPMS的磁场保持在9 T不变，将样品的表面与磁场垂直的方向设为 0° ，样品与磁场平行的方向为 90° ，样品绕杆从 0° 转到 360° ，即回到原来的角度，得到样品在磁场下随角度依赖的电阻行为，即AMR。如图3.10(a)所示为温度在25 K的正常态时所得到的不同取向样品电阻随角度的变化曲线。可以看出 LiTi_2O_4 三个取向样品的AMR均显示出明显的二重对称性。最高峰值分别在 0° 和 180° ，不同取向的样品磁电阻性质一致。然后将不同取向 LiTi_2O_4 的AMR中不同温度下二重性的强度提取出来进行进一步对比分析，发现不同取向样品的二重性随温度变化的规律相似，且二重性的强度都随着温度的升高逐渐降低，在100 K时不同取向的样品二重性均消失，如图3.6(b)所示，这其实和Jin等人^[38]在 $[001]$ 取向上研究的AMR结果一致。

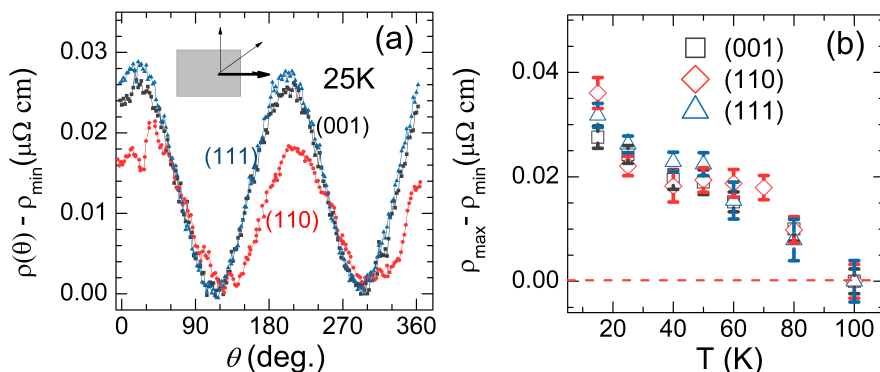


图 3.10: (a) 25K 时，不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的面内磁阻曲线，(b) 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜的面内磁阻的强度随温度的关系。

此外当磁场的方向垂直于薄膜样品的面内并保持不变时，测得不同温度下电阻随磁场的变化曲线，如图3.11(a)为不同取向的 LiTi_2O_4 在30 K和70 K时正常态电阻随磁场的变化情况。可以看出在30 K时，所有薄膜样品的磁电阻均为正值，而70 K时所有样品的磁电阻均为负值。而且 $[001]$ 取向的 LiTi_2O_4 薄膜30 K和70 K之间的磁阻差最大。我们将不同取向的 LiTi_2O_4 样品在7 T的磁场，不同温度下的磁电阻提取出并进行拟合，如图3.11(b)所示。我们发现这三个取向的 LiTi_2O_4 薄膜都随着测试温度的升高，出现了从正磁阻到负磁阻的转变。可以看出正负磁阻的转变温度发生在50 K附近，50 K以下样品表现出明显的正磁阻效应，而在50 K以上样品则出现了负磁阻。由此得出不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜面内的AMR二重对称性起始的温度和正负磁阻变号的温度与先前Jin等人报道的 $[001]$ 取向的 LiTi_2O_4 薄膜样品基本一致^[38]，因此不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜的电输运性质是各向同性的，只是在数值和强度上有不同。

3.3.4 数据分析

先前关于 $[001]$ 取向的 LiTi_2O_4 薄膜的电输运和隧道谱的研究工作表明在50 K以下的正磁阻和二重对称性的角度依赖的磁阻起源于轨道相关态，50 K以上

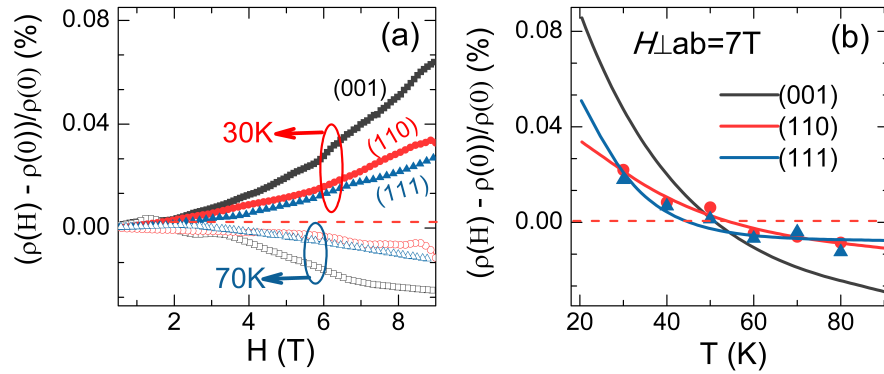


图 3.11: (a) 不同取向LiTi₂O₄薄膜30K(实心)和70K(空心)的面内磁阻随磁场变化的关系, (b) 不同温度下不同取向LiTi₂O₄薄膜的磁电阻拟合曲线。

的负磁阻起源于自旋-轨道的涨落, 而对于[110]和[111]取向的LiTi₂O₄薄膜来说, 这些结论依然适合。这里我们对LiTi₂O₄薄膜样品中的反常磁电阻行为的具体机理进行一下讨论。当磁场平行于薄膜表面时, 正磁阻的出现很正常, 这可能是由于电子-电子关联引起的^[124,125]。然而, 当磁场的方向垂直于LiTi₂O₄薄膜表面时, 正负磁阻转变的机制可能是另一种与轨道相关态有关的机制。需要注意的是, 在轨道相关态中, 自然会出现很多不同方向的畴, 这些畴可能会互相垂直, 畴壁上可能会出现一些导电性质不相同的区域。而且在LiTi₂O₄薄膜中也存在着很多的晶界。由于这些畴和他们的晶界的存在, 可能会形成一个不均匀的两相介质, 这个两相的介质在磁场中可能会表现出比较强的正磁阻^[35]。而正磁阻的强度依赖于非均匀介质的类型或者一个具有两相的介质^[126,127]。

当样品中存在自旋涨落时, 可能会增加背散射, 从而会导致了电阻的增加。测试时对样品加上适当的磁场, 样品内的自旋涨落就会被抑制, 从而使电阻减小。当测试温度 $T > 50$ K时, 由于电阻减小, 负的磁电阻就会出现。因此我们得出, 在LiTi₂O₄薄膜样品中负磁阻的起因是磁场中自旋涨落被抑制了。在LiTi₂O₄薄膜中, 二重对称性的起始温度 ~ 100 K, 这比正负磁阻转变的温度(50 K)大很多。因此, 在LiTi₂O₄薄膜体系不能排除存在着自旋-轨道耦合的作用。因此样品中出现的负磁阻也有可能是由自旋-轨道耦合导致的自旋-轨道散射中心被磁场抑制所引起的, 这也是个合理的解释。

正负磁电阻的转变和面内二重对称性的AMR不仅在[110]和[111]取向的LiTi₂O₄样品中观察到, 在[001]取向的样品中也是存在的^[38]。不同取向的LiTi₂O₄样品具有相同的电输运性质, 也就是说, LiTi₂O₄体系在磁场中电阻随温度的变化是各向同性的。因此, 在磁场中电子的运动轨迹似乎不依赖于晶格, 它的有效质量是各向同性的, 这和能带计算的结果一致^[32,33]。然而, 我们对不同取向的LiTi₂O₄薄膜进行隧道谱研究, 在零场下观察到了各向异性的声子模, 在[110]和[111]取向的LiTi₂O₄薄膜中清楚地观察到了声子模, 但是在[001]取向的薄膜中没有观察到相应的声子模^[47]。高温铜氧化物超导体属于准二维材料, 它们在能带结构和电子相关方面都具有高度的各向异性, 因此和铜氧化物相比, LiTi₂O₄薄膜属于具有各向同性的电子输运性质, 但是具有各向

异性的电子散射和电声耦合作用。

3.4 本章小结

(1) 我们采用PLD技术对 LiTi_2O_4 薄膜的制备条件进行了探索,研究了不同衬底、不同温度对样品结构和性质的影响。

(2) 制备出[001]、[110]和[111]取向的 LiTi_2O_4 薄膜,通过结构和电输运性质研究发现不同取向的薄膜超导转变温度都在11 K左右。在磁场下不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜出现正负磁阻的转变,转变温度 ~ 50 K,面内的角度依赖磁阻具有二重对称性,二重对称性的起始温度 ~ 100 K。

(3) LiTi_2O_4 薄膜中正磁阻起源于轨道相关态的存在,负磁阻是由于部分自旋涨落或者自旋-轨道散射中心的抑制造成的。我们结合不同取向 LiTi_2O_4 薄膜输运测量的结果以及前期的工作揭示了 LiTi_2O_4 薄膜具有各向异性的电子散射和电-声耦合作用,但是不同取向的样品具有各向同性的电输运性质。这些发现使我们对 LiTi_2O_4 薄膜有了一些新的认识,这对我们进一步理解准二维高温铜氧化物超导体的机理提供参考。

第四章 氧含量对LiTi₂O₄薄膜结构和物性的影响

对于过渡金属氧化物材料来说, 改变材料中的氧含量会影响原子的价态, 从而会改变材料的结构和性质, 如材料的铁磁性^[128]、铁电性^[129], 金属-绝缘转变^[130]以及超导性质^[10]。尤其在氧化物超导材料中, 为了研究高温铜氧化物的超导机理, 人们对其进行了高压, 掺杂和调氧等多方面的研究, 其中关于调氧的研究占据了高温铜氧化物超导电性研究的很大部分。氧含量的调控不仅对超导态有很大的影响, 同时也影响样品的正常态性质^[60,131]。例如, 在Pr_{0.88}LaCe_{0.12}CuO_{4±δ}中, 在Ar气中进行后退火, 氧含量过低导致的氧空位会调节样品的反铁磁和电荷密度波^[132,133]。

此外, 在电子型和空穴型的铜氧化物超导体中, 氧空位引起的掺杂和无序效应都明显地改变了正常态下的Hall电阻和磁电阻的行为^[91,134,135]。在Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}样品的制备过程中进行退火去氧可以使样品从反铁磁莫特绝缘体连续地调节到超导态, 且Hall系数也会出现显著的弯曲^[89,90,134]。在过掺杂的Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}薄膜中进行退火去氧处理, 其效果不仅和掺杂Ce的效果一致, 还会在结构中引入无序效应^[91]。Yu等人在对Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}样品的面内磁阻研究中发现其四重对称性会随去氧退火而减弱, 这暗示其样品中的短程反铁磁序会随着氧含量的减少而减弱^[136]。在所有的超导体中, 氧化物超导体的种类并不多, 除了高温铜氧化物, 尖晶石氧化物LiTi₂O₄也属于超导转变温度偏高的材料, 因此研究LiTi₂O₄体系中氧含量对结构和输运性质的影响对我们进一步理解铜氧化物超导体的超导电性会有很大的帮助。

4.1 实验背景

在氧化物超导体中除了铜氧化物体系, 钛氧化物体系也属于典型的对氧含量比较敏感的超导体。在真空条件下制备SrTiO₃薄膜样品, 使样品存在氧空位, 将导致样品在200 mK左右出现超导电性^[22,137]。在制备TiO_x材料时, 调节氧含量会使其超导转变温度从2 K提高到7 K左右^[138,139]。1973年, Johnston等人在制备Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄多晶样品时发现, 改变样品的化学计量比, 即当x < 1/3时, 样品出现了超导性质^[6]。同时改变体系中的Li、Ti比例样品会发生从超导到绝缘的转变, 但是这个转变区间很窄, 这阻碍了我们深入研究超导绝缘转变的机理^[6]。2012年, Kumatani等人在用PLD制备LiTi₂O₄薄膜的过程中发现, 改变生长氧压能影响Li的沉积速率, 从而影响样品中Li的含量, 随着氧压的增加使样品发生了从LiTi₂O_{4-δ}到Li₄Ti₅O₁₂相的转变, 同时Li₄Ti₅O₁₂也是实验中所用靶材的相。分别对LiTi₂O_{4-δ}和Li₄Ti₅O₁₂样品的光学性能进行研究, 发现两者的吸收和反射率明显不同, Li₄Ti₅O₁₂材料呈黄色, 吸收较少, 本工作中对样品的电学性质以及转变的机理没有进行深入的研究^[44]。那么在LiTi₂O_{4-δ}薄膜的制备过程中调节氧压仅仅是对Li离子含量进行的调控吗? LiTi₂O_{4-δ}和Li₄Ti₅O₁₂

这两个体系的结构有变化吗？Li 离子，O 离子在这两种体系中分别是怎么占据的？这都是有待解决的问题。

在对LiTi₂O₄多晶样品的能带计算中发现，氧位存在的畸变会导致费米面附近的电子态发生显著的变化^[33]。此外，He等人对不同取向的LiTi₂O₄单晶薄膜样品进行了隧道谱测试，结果发现LiTi₂O₄薄膜中存在着一些氧空位，这些氧空位使晶体结构的Jahn-Teller畸变增强，从而使这个系统中存在着明显的各向异性^[47]。通过调控Li和Ti的比例和增加氧压都可以使体系从LiTi₂O₄转变成Li₄Ti₅O₁₂相，但是调节氧压肯定不仅仅是影响Li离子的改变，同时也应该存在氧离子的变化以及伴随着微观结构发生了变化。此外氧含量对LiTi₂O₄的超导态和正常态的输运性质的影响还不清楚，因此在LiTi₂O₄薄膜沉积过程中对氧含量进行精确的调控，弄清楚这些问题对研究高温铜氧化物超导体的超导机理有很大的帮助。

4.2 样品的制备和表征

4.2.1 不同氧含量的Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜的制备

在高真空环境下，利用PLD技术在[001]取向的MgAl₂O₄衬底上制备了[001]取向的Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜。其中MgAl₂O₄衬底的处理方法将清洗好的基片在单温区炉中进行空气1000 °C退火5小时，以得到表面更加平整的衬底。然后我们使用Li₄Ti₅O₁₂陶瓷靶材，采用脉冲激光沉积技术在MgAl₂O₄衬底上制备了LiTi₂O₄薄膜，在制备过程中通过调节氧压，从而获得了一系列不同氧含量的LiTi₂O_{4-δ}薄膜，并对其相关的结构和输运性质进行了研究。具体的操作流程我们在第三章已经详细进行了介绍。不同之处是：这次生长不是在真空中进行的，在溅射之前需要调节腔体内的氧流量，使腔体达到所需要的氧气压，溅射结束后关闭氧气，在真空条件下自然冷却至室温。这和通常电子型铜氧化物超导体La_{2-x}Sr_xCuO_{4±δ}薄膜的制备方式相似^[140]。

值得注意的是，由于在氧气氛中溅射出来的Li离子等离子体受到氧气的散射，因此容易向四周扩散，当Li离子溅射到激光透镜上时很容易和腔体的透镜发生反应，从而影响激光的透射率，为了避免LiTi₂O_{4-δ}薄膜生长时影响溅射速率，每次安装衬底时我们都需要用SiO₂研磨膏对透镜进行打磨，保证每次薄膜的溅射速率一致，从而使薄膜达到我们所需要的厚度。

我们采用XRR测量超薄膜的厚度来确定薄膜的生长速率，保证所有样品的厚度~150 nm。利用X射线衍射仪的 θ -2 θ 和 ϕ 扫描等手段来表征Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}样品的成相和晶体质量。利用球差校正的扫描透射电子显微镜(STEM)来检测样品的微观结构。使用PPMS测试样品的电输运性质，其中温度能下降到2 K，磁场最高达9 T。利用第二章介绍过的紫外光刻和氩离子刻蚀技术将不同氧含量的薄膜刻蚀成霍尔桥路，用于测试样品的电阻性质。

4.2.2 不同氧含量的Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜的结构表征

采用X射线衍射仪对不同氧压P_{O₂}下制备的[001]取向的Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜

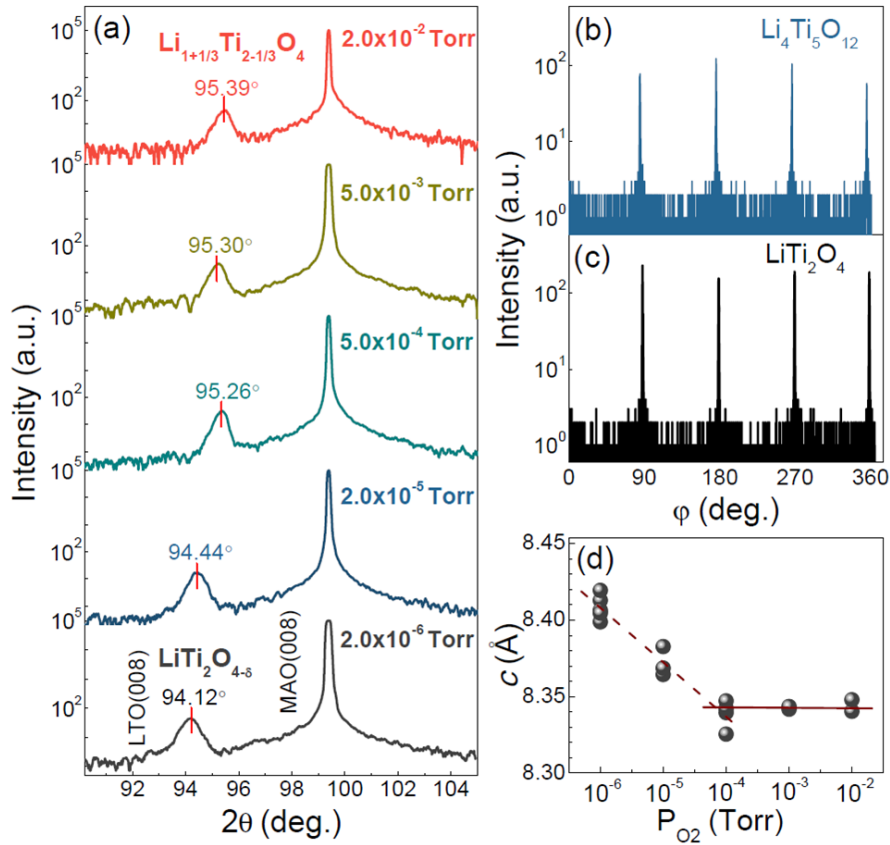


图 4.1: (a) 不同氧压下(001)取向的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的 θ - 2θ XRD图, (b)(c) $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜沿(404)面的 ϕ 扫图, (d) $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜 c 轴晶格常数随氧压的变化。

样品进行了 θ - 2θ 的测试,测试范围从 30° - 110° ,由于低角度的衍射峰移动的不明显,因此我们只取高角度的衍射峰进行对比和计算,结果如图4.1(a)所示。从 θ - 2θ 谱中可以看出在不同氧压下制备的样品中,除了衬底 MgAl_2O_4 的衍射峰外只有 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 的衍射峰,而且都为(001)取向的衍射峰,这和衬底的取向一致。随着氧压的增加,薄膜的衍射峰逐渐向高角度偏移,其它没有什么改变。我们猜测当薄膜的沉积气压 $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-6}$ 时,得到的是[001]取向的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜。而当沉积气压 $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4}$ 时,得到是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜。

为了进一步检测在不同氧压下所制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜样品的质量,我们还对在真空和高氧压下制备的样品进行了 ϕ 扫描。如图4.1(b)(c)所示,沿着 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ (404)晶面和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (404)晶面进行的 ϕ 扫描都具有四个衍射峰,说明这两个结构都具有四重对称性,四个衍射峰的高低比较均匀,说明我们在不同氧压下所制备的样品结晶质量都很好。从图4.1(a)的 θ - 2θ 的XRD图中,我们根据薄膜样品衍射峰的角度,利用布拉格公式计算出不同氧压下样品 c 轴晶格常数的值。

结果如图4.1(d)所示,当氧压 $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-4}$ 时,随着氧压的升高,样品的 c 轴晶格常数的值逐渐降低。而当气压 $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4}$ 时,随着氧压的进一步升高,样品的 c 轴晶格常数的值不再减小,几乎保持不变,对比 c 的大小 ~ 8.36 Å,从而说

明在高氧压下我们制备的薄膜形成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。因此，在样品的沉积过程中通过调节氧压成功的获得了从 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的转变。

4.3 实验结果及分析

4.3.1 不同氧含量样品的 $R-T$ 曲线

为了分析制备过程中的氧压对 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜样品的超导态和正常态的影响，我们系统地测试了从 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不同氧压下薄膜的电阻随温度的变化曲线，即 $R-T$ 曲线。结果如图4.2(a)所示。从图中可以看出，红色箭头表示氧压增加的方向，在薄膜沉积过程中逐渐增加氧压，样品的正常态电阻经历了从金属到绝缘的转变。在室温下，真空中制备的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 表现出很好的金属性，而高氧压下制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出绝缘性。且 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 随着测试温度的降低电阻逐渐减小，在低温下变成超导性。超导转变温度随着氧压的增加逐渐降低，当氧压大于 5.4×10^{-6} Torr时，低温电阻出现上翘，当氧压大于 1.5×10^{-5} Torr 时，样品在低温下为半导体行为。我们提取出样品 $R-T$ 曲线的剩余电阻率(RRR)和超导转变温度(T_{c0}) 与氧压的关系， RRR 就是室温电阻与进入超导温度前的电阻比值，即 $R(300\text{K})/R(T_c^{onset})$ 。 T_{c0} 也就是电阻降为零时的温度。如图4.2(b)所示。可以看出在一定的氧压范围内($P_{O_2} \leq 3 \times 10^{-6}$ Torr)， $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 样品的 T_{c0} 的值比较稳定，都是11 K左右，几乎保持不变。随着沉积氧压的进一步升高，样品的 T_{c0} 逐渐降低，最后为零，即不再存在超导转变温度。而样品的 RRR 随着氧压的增加单调下降，因此我们可以用 RRR 的变化来表征氧压的变化。

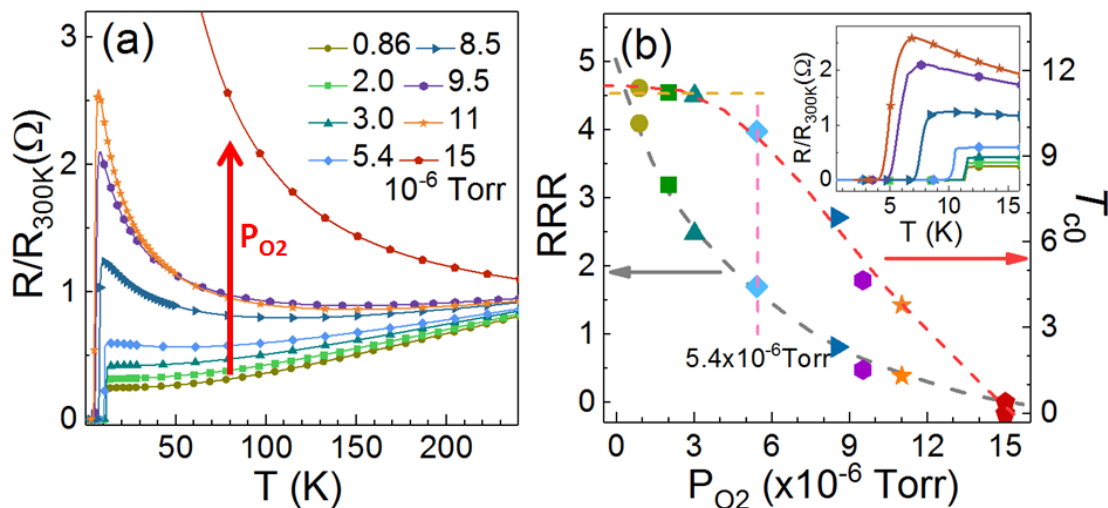


图 4.2: (a) 不同氧压下沉积的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的 $R-T$ 曲线，(b) $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的 RRR 随氧压变化的拟合曲线。

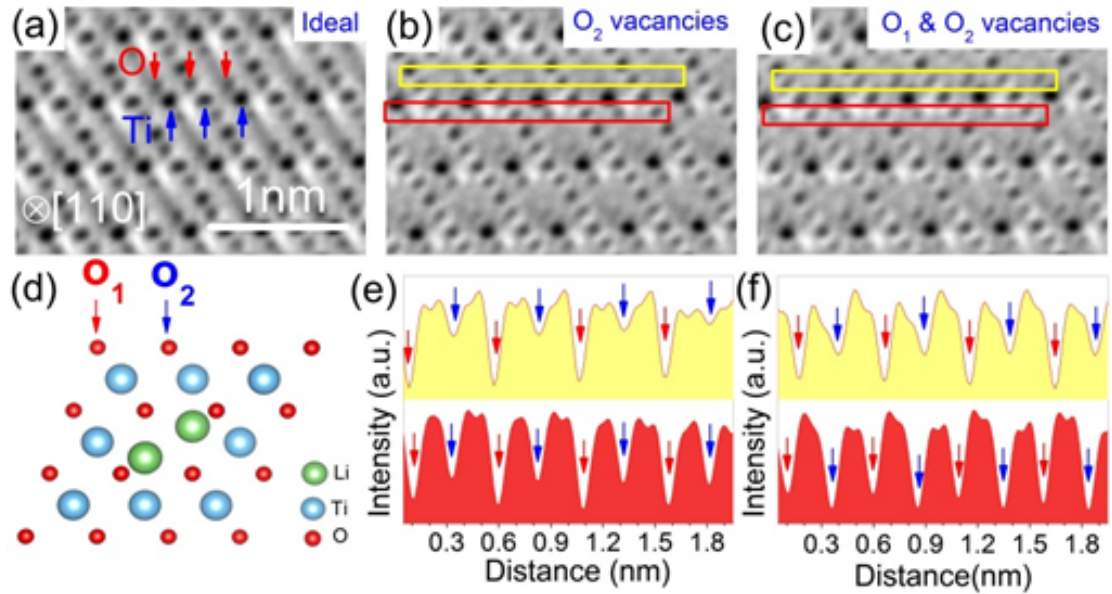


图 4.3: LiTi₂O_{4- δ} 薄膜的ABF 图, (a) 理想区域的结构, (b) 存在O₂ 空位的区域, (c) 存在O₁和O₂ 空位的区域; (d) LiTi₂O₄ 沿[110] 方向的晶格结构示意图, (e)(f) 为在(b)和(c)的矩形框中对应的能量谱。

4.3.2 样品的微观形貌表征

从X射线衍射和低温电阻的测量证实我们通过调氧使样品从LiTi₂O_{4- δ} 相转变到Li₄Ti₅O₁₂相, 那么这个转变过程中发生了什么? 氧在其中起到的作用是什么呢? 为了弄清楚这些问题, 我们对高真空下制备的LiTi₂O_{4- δ} 和高氧压下制备的Li₄Ti₅O₁₂高质量薄膜进行了球差校正的扫描透射电子显微镜 (STEM) 的观察。图4.3 给出LiTi₂O_{4- δ} 薄膜的截面图和沿[110]晶面的ABF 像。从LiTi₂O_{4- δ} 薄膜不同区域的典型ABF图可以看出, 样品中部分区域是LiTi₂O₄的理想结构, 如图4.3(a), 晶格中不存在氧的空位等缺陷。有些区域如图4.3(b)和(c)中的黄色和红色矩形框中, 这些区域存在明显的氧空位。按照图4.3(d)所示的LiTi₂O₄ 沿[110]方向的晶格原子排列, 我们根据氧原子的位置不同可以把它们分为两类, 即O₁和O₂位。沿[110]方向看, O₁ 位置氧原子的堆密度比O₂ 位置的氧原子堆密度大。图4.3(e)和(f)分别为4.3(b)和(c) 对应的氧空位的强度。(b)和(c)图中矩形框内的非常浅的灰色圆点, 对应于(e)和(f)中箭头较低的位置。从图4.3(e) 和(f)可以看出, 不同区域的O₁ 和O₂ 的强度是变化的, 进一步证实这些区域中存在氧空位。

在高氧压下制备的Li₄Ti₅O₁₂ 薄膜的微观结构图 (图4.4) 可以看出, 样品中并没有观察到氧空位, 因此样品是理想的晶体结构。电镜图和结构示意图中的原子位置一致。众所周知, 在制备LiTi₂O_{4- δ} 多晶和单晶时, 样品会出现严重的老化现象^[33]。但是在高真空下制备的LiTi₂O_{4- δ} 薄膜样品却会非常稳定。因此我们推测, 在高真空下制备的薄膜样品中含有很多的氧空位, 如果在沉积过程中不断增加氧压, 氧气就会逐渐填充这些氧空位, 当氧空位全部填充后, 就会

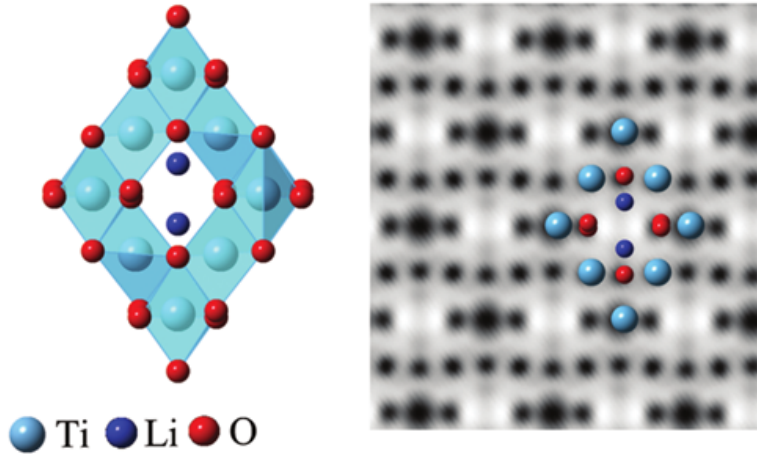


图 4.4: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的晶体结构示意图和界面的微观结构图。

转变成绝缘的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。

4.3.3 不同氧含量样品的磁电阻行为

从XRD和TEM的结果我们得到了氧压对 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜结构的影响，为了进一步研究从 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的转变机理，我们对不同氧压的样品进行了电运输的测试，研究生长时的氧气压力对于最终薄膜电阻和磁电阻的影响。在沉积薄膜时我们在 $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ Torr附近对氧流量进行了精细地调控，尽量避免 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的生成。由于在调控过程中薄膜特性对于生长的氧压异常的敏感，每次氧压的变化量很小，接近设备真空规的极限分辨能力，因此很难精确地读出氧压的值。但是我们发现随着氧压的变化，电阻随温度变化的曲线 RRR 变化很明显，因此我们采用 RRR 来标定氧压。从4.2(b) 的结果我们知道，随着氧压的增加， RRR 单调地下降，因此我们可以用 RRR 来反映氧压增减的趋势。这里我们用 RRR 来标定样品， RRR 最大的样品是真空下制备的样品，定义为S1，随着 RRR 的减小，样品依次定义为S2,S3...S8。

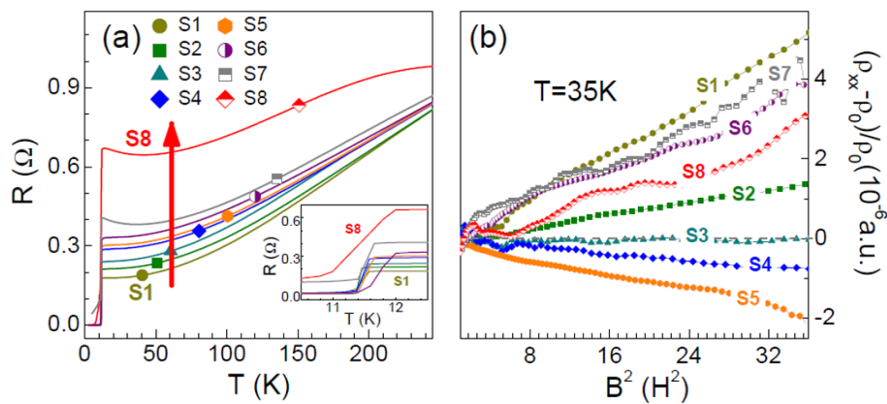


图 4.5: (a) 随着氧压的增加样品定义为S1 到S8，(b) 测试温度在35K时不同氧压的样品电阻随磁场的变化。

如图4.5(a)所示,在精细调控氧压的范围内,超导转变温度 T_c 几乎不发生变化。对超导转变的温度区间进行放大,如图4.5(a)中的插图所示,S1的 T_c 最大,在12 K左右,其他样品的 T_c 区别不明显。然后将磁场垂直薄膜表面,测试了不同温度下,电阻随磁场变化的曲线。图4.5(b)为测试温度在35 K时,不同氧压下所制备的样品的电阻随磁场变化的曲线。高真空条件下生长的样品,磁阻为正值,随着生长时氧压的增加,最终薄膜样品电阻随磁场变化的斜率逐渐减小,S3时磁阻转变为负值。随着氧压的进一步增加,当到达S6时,样品的磁阻又转变为正值,表现为一个先减小后增大的过程。

利用Kohler公式即 $MR \sim A_0 B^2$,对不同氧压下制备的样品在不同温度下的磁阻曲线进行拟合,可以得到斜率 A_0 。在杜德模型中,斜率 A_0 正比于 μ^2 ,即 $\mu = e\tau/m$,其中 μ 是迁移率, τ 是弛豫时间, m 是电子质量。如图4.6(a)所示,随着测试温度的升高,不同氧压下制备的样品磁阻斜率 A_0 值发生了从正到负的转变。而且随着氧压的增加,转变温度先减小后增加。在这样简单的模型中,负磁阻的出现可以理解为是由于自旋-轨道涨落被抑制^[38]。从图4.6(a)中我们提取出不同样品从正磁阻到负磁阻转变的温度(T_{ch}), T_{ch} 与 RRR 之间的关系如图4.6(b)所示。从中可以看出从样品1到样品5,随着 RRR 的降低,正负磁阻的转变温度逐渐减小。然而,随着 RRR 的进一步降低,这种关系将被破坏。在更高的氧压下制备的样品如S6-S8,它们的正磁阻更强,因此正负磁阻的转变温度 T_{ch} 又逐渐升高。这是由于在高氧压下难免存在Li₄Ti₅O₁₂相的生成,这就会在相分离的样品中导致更多的晶界存在。

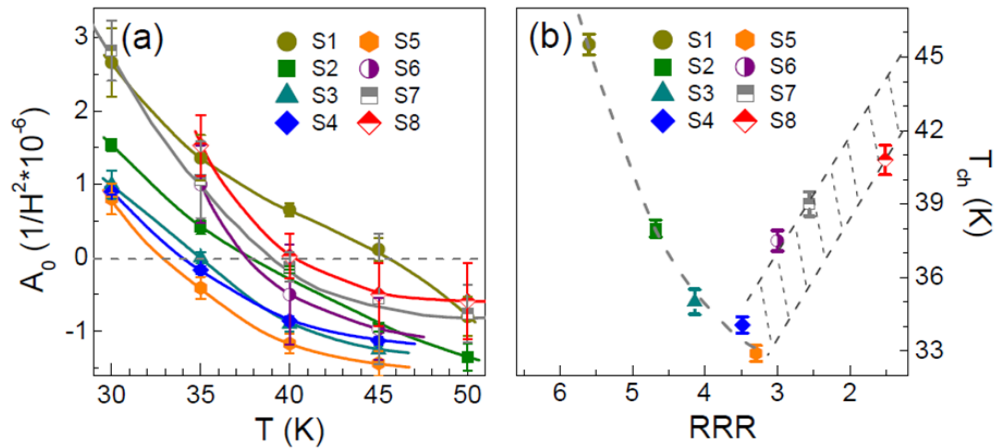


图 4.6: A_0 为不同温度下,样品磁阻曲线按照Kohler公式拟合得到的磁场二次方项的系数。(a) 随着测试温度的升高, A_0 值从正变为负。(b) RRR 和转变温度 T_{ch} 的关系。

4.3.4 数据分析

在制备Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜样品时,当生长氧压增加到一定值时,出现了绝缘的Li₄Ti₅O₁₂相,因此样品内存在着不均匀性,而样品中的这种不均匀性在磁场中时就会表现出强的正磁阻现象^[126,141]。对于不同氧压的样品S1-S5,由

于 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 相在样品的输运中占主导作用，因此样品在转变温度以下出现的正磁阻现象可能不是来源于样品中不均匀产生的晶界，而主要起源于轨道-相关态^[17]。由此我们推测，填充氧空位可抑制样品的正磁阻，这可能与轨道相关态有关。

为了验证这个假设，我们需要估计出氧空位对Ti的化合价的影响。虽然利用扫描透射电镜已经对氧空位进行了检测，但是氧空位的含量仍然不能被量化。因此，我们对比了 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的电子能量损失谱(EELS)。如图4.7(a)所示，在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的样品中，由于从O $2 p_{1/2}$ 和 $2 p_{3/2}$ 到Ti $3d$ 轨道形成的Ti $L_{2,3}$ 吸收边分别劈裂成两个峰，因此EELS谱中出现了四个峰，这四个峰分别是Ti L_2 和Ti L_3 的 t_{2g} 和 e_g 的吸收峰。但是真空下制备的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 样品中的EELS谱只有两个峰，Ti $L_{2,3}$ 吸收边没有再劈裂，如图4.7(b)所示。通常情况下， $L_{2,3}$ 吸收边的劈裂是由于晶体场Ti的 $3d$ 轨道的简并度引起的。

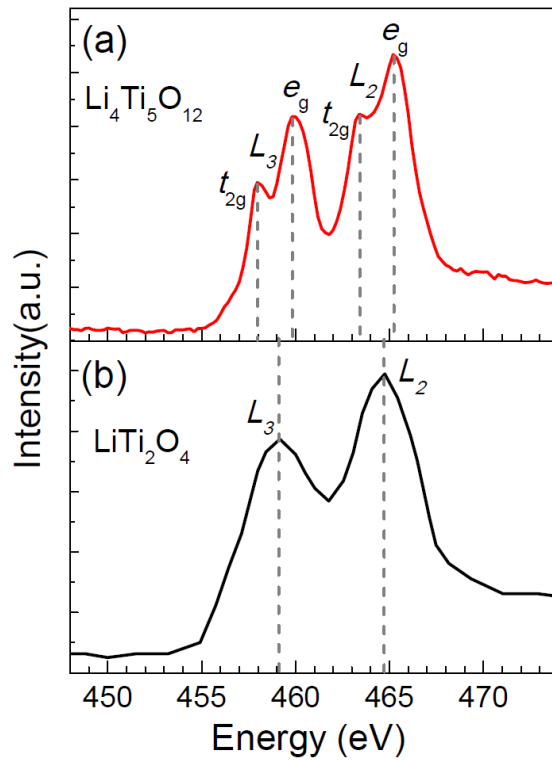


图 4.7: (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜Ti $L_{2,3}$ 吸收边能量损失谱，(b) $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜的Ti $L_{2,3}$ 吸收边能量损失谱。

在 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜样品中Ti的 $L_{2,3}$ 吸收边没有发生劈裂主要有两个原因。第一， e_g 和 t_{2g} 之间的能隙 Δ_{e-t} 太小，因此在能量损失谱中观察不到。对于理想结构的 LiTi_2O_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，通过能带的计算结果可知，它们的 Δ_{e-t} 分别为2.1 eV和2.4 eV^[142]。此外，在 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的材料中也观察到4个劈裂峰，而它的 Δ_{e-t} 只有1.8 eV^[143]。由于制备的样品中存在氧空位，这可能会使Ti-O八面体进一步发生畸变，应该不会有一个更小的晶体场。因此， Δ_{e-t} 的变化不能够解释为什么在 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 体系中没有观察到劈裂峰。第二，在理想的 LiTi_2O_4 体系中，Ti的化合价是+3.5。如果在 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜中有大量的氧空位存在，那么 $\text{Ti}^{3.5+}$ 逐渐

向Ti³⁺转变。在这种情况下， t_{2g} 能带上的电子会增加，而由于泡利不相容原理，因此电子从Ti的2*p*到 t_{2g} 轨道跃迁的可能性降低。从而，氧空位的存在使能量损失谱没有出现从Ti的2*p*到 t_{2g} 轨道跃迁产生的峰。

随着氧压变化Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}薄膜发生的结构相变必然会导致电子态的不同。其中轨道相关态就是人们比较关注的问题之一，这在以前的工作中也提到了^[38]，但是它的起源目前仍然不清楚^[17]。其中一个证据就是在正常态时， $T_{ch} \sim 50$ K时，LiTi₂O_{4-δ}样品发生从负磁阻到正磁阻的转变。当样品进入超导态时，轨道相关态和库珀对相互作用，从而导致超导能隙和外加的磁场平方意外地成负相关，即 $\Delta \sim -B^2$ 。这样的关系意味着在LiTi₂O_{4-δ}样品中存在着超导态和轨道相关态的共存。因此，接下来要解决的问题就是氧压是如何影响LiTi₂O_{4-δ}样品中的这两个态的？

在Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ}和Li₄Ti₅O₁₂样品能量损失谱结果的基础上，我们又对填充氧空位为什么会抑制样品内的轨道相关态的问题给出了一个解释。一般来说，费米面附件的能带劈裂是由于轨道有序的形成引起的。对于LiTi₂O₄体系，晶体场将Ti的3*d*带劈裂成 e_g 和 t_{2g} 两个带^[32]。而在LiTi₂O_{4-δ}体系中存在的氧空位，一方面增强了Ti-O八面体的畸变，另一方面跃迁电子增强了电子关联，从而有利于轨道相关态的形成。随着氧空位的逐渐填充，样品内逐渐形成Li₄Ti₅O₁₂相，因此Ti的化合价增加，而有些Ti位会变空，这将会使轨道相关态变弱。

相比于轨道相关态的明显抑制，精细调控氧压下的LiTi₂O_{4-δ}样品超导转变温度 T_c 几乎没有发生变化。实际上这是由于在LiTi₂O_{4-δ}样品中具有较弱的*p-d*杂化的O 2*p*带远低于费米面^[32,33]。由于氧空位的掺杂效应，LiTi₂O_{4-δ}体系中的费米面被抬高了，而且影响了在晶体场作用下劈裂的Ti 3*d*带，但是费米面附件的态密度没有发生改变，因此在LiTi₂O_{4-δ}样品中精细调控氧压，仅仅补充了LiTi₂O_{4-δ}体系中的氧空位时，样品的超导转变温度几乎不会发生变化。

4.4 本章小结

我们利用脉冲激光沉积技术在不同氧压下制备了一系列Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄薄膜，通过对薄膜的结构和输运性质的表征，我们发现：

(1) 随着生长氧压的逐渐增加，薄膜发生了从超导性的LiTi₂O_{4-δ}相到绝缘性的Li₄Ti₅O₁₂相的转变；磁电阻随着氧含量的增加，正负磁阻转变的温度先降低后增加，这是由于填充氧空位抑制了正磁阻，这可能与轨道相关态有关。而当氧压升到一定值后，出现了Li₄Ti₅O₁₂相的生成，从而出现更多的晶界增加了正磁阻，使正负磁阻的转变温度又升高。

(2) 超导-绝缘之间的转变主要有两个过程，也就是氧空位的填充和Li₄Ti₅O₁₂相的生成；

(3) 能量损失谱的结果证实了氧空位的填充抑制了轨道相关态。

(4) 只填充LiTi₂O_{4-δ}体系中的氧空位时，样品的超导转变温度几乎不变。在LiTi₂O_{4-δ}体系中通过对氧含量的调节造成电子态发生变化，使我们对轨道相

关态和超导电性之间的相互作用有了更加深入的认识，对我们进一步研究高温超导的机理有很好的借鉴。

第五章 SrCoO_{3-δ}薄膜对La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}超导电性的调控

在铜氧化物超导家族中，无论是空穴型还是电子型铜氧化物，想要得到超导相就需要在制备过程中或者后退火过程中进行氧压调节。尤其是电子型铜氧化物，其制备条件比较苛刻，到目前为止，人们对其研究远远少于空穴型铜氧化物。主要原因是超导态的电子型铜氧化物中氧含量需要适中，既不能满氧，也不能非常缺氧，所以其生长后的原位退火过程是其是否具有超导电性的关键因素。

在氧化物材料中，人为的制造异质结构可以使样品产生很多新的现象和功能^[144-148]。Holden 等人用最佳掺杂的YBa₂Cu₃O₇和铁磁性的La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃制备成异质结，在超导与铁磁的界面，其临近效应相互影响，使超导转变温度和铁磁居里温度同时降低^[149,150]。因此，我们也就想选一种氧活性较强的材料与电子型铜氧化物La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}做成异质结来调控超导电性。

5.1 实验背景

在高温铜氧化物中，无论是空穴型还是电子型铜氧化物超导体，对其样品的研究一直围绕在掺杂和氧含量的调节上。对于掺杂人们可以通过化学计量比的计算精确地得到所需要的掺杂比，而且现在出现的高通量薄膜制备技术基本上可以使掺杂实现连续的变化^[151]，因此研究掺杂对超导样品的结构和超导电性的影响已经不再成为问题。在电子型铜氧化物中，除了掺杂之外，还原去氧的过程是样品获得超导电性的必要步骤^[152]，虽然很多实验证实退火过程中只移除了很少的氧原子，但却对样品的结构和物性造成了很大的影响^[153,154]。氧含量的作用到目前为止仍然不清楚，而关于还原退火对电子型铜氧化物超导体中氧的作用机理目前还没有达成共识。

通过对不同氧含量的Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}样品进行磁电阻和霍尔效应的测量，结果发现氧含量的变化使样品中引入了掺杂和无序的效应^[91]。除了在制备或者退火过程中调节氧含量，还有一种方法也可以调节样品中的氧含量，就是制备异质结构。Gozar 等人制备了绝缘的La₂CuO₄和金属性的La_{1.55}Sr_{0.45}CuO₄双层薄膜结构，可以使其出现超导性，而且改变生长顺序可以使超导转变温度从15 K增加到30 K^[107]。对于电子型铜氧化物超导体La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}(LCCO)薄膜，我们想尝试用SrCoO_{2.5}材料对其界面进行调控。选择SrCoO_{2.5}作为界面调控材料的原因有以下几种。(1) SrCoO_{2.5}具有反铁磁性质，在反铁磁和超导界面会产生很多新奇的现象。(2) SrCoO_{2.5}材料中的氧空位极容易移动，在氧环境中会吸收氧形成SrCoO_{3-δ}，从而移除LCCO薄膜内的氧，使其产生超导电性。(3) SrCoO_{2.5}界面处是四面体，LCCO界面处是八面体，四面体与八面体的界面会出现一些奇异物理现象。

5.2 样品的制备

5.2.1 LCCO超导薄膜的制备

首先我们对 $\text{SrTiO}_3(00l)$ 基片进行了处理，具体操作步骤在第二章中进行了详细的介绍。采用PLD技术在 SrTiO_3 衬底上制备了最佳Ce掺杂的具有超导电性的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 薄膜样品。在保证所有样品的沉积氧压，靶材与基片的距离，激光溅射的能量和频率一致的情况下，对薄膜的最佳沉积温度和退火时间进行了探索。LCCO薄膜的具体沉积条件为：靶材与基片的距离保持4.5 cm，腔体的氧压为 1.5×10^{-1} Torr，激光溅射的能量为300 mJ，激光频率为3 Hz，溅射时间为20分钟，然后在真空下进行退火处理。首先进行生长温度的调节，即从 500°C - 780°C 变化，找出LCCO薄膜的最佳沉积温度。随后在最佳生长温度下又对退火时间进行了调节。依次改变样品的退火时间：从0~10分钟，分别为0分钟，2分钟，3分钟，5分钟和10分钟，然后对所制备的LCCO薄膜进行结构和低温电阻的表征，从而找出LCCO薄膜的最佳退火时间。

5.2.2 LCCO超导薄膜的结构表征

我们制备出不同温度下的LCCO薄膜样品后首先需要对其进行晶体结构的表征，确认所制备的薄膜在 SrTiO_3 衬底上是否为单一取向的，是否沿衬底是外延生长的以及薄膜中是否存在杂相，这些只要通过XRD的 θ - 2θ 扫描就可以得到想要的结果。对LCCO薄膜不同沉积温度和不同退火时间的样品所进行的结构表征是在我们实验室内部的X射线衍射仪上完成的。其中XRD的 θ - 2θ 扫描原理我们在第二章薄膜的宏观结构表征中已经介绍过。

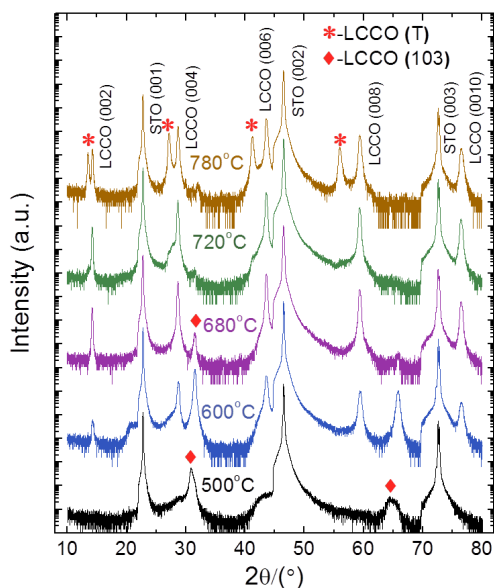


图 5.1: 不同沉积温度下，在 SrTiO_3 衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物LCCO薄膜的XRD图。

不同温度下沉积的LCCO薄膜样品的扫描结果如图5.1所示，样品的扫描范围均为10° ~ 80°。从图中可以看出当沉积温度为500 °C 时，样品中除了基片SrTiO₃[00 l]取向的衍射峰外，只有LCCO[103]取向的衍射峰，因此薄膜不是沿衬底外延生长的，可能是较低的生长温度不能够给LCCO 薄膜提供足够的动能，因此激光溅射的离子在衬底上不能够得到充分的扩散。随着薄膜样品沉积温度的逐渐升高，当温度为600 °C 时，样品中出现了[00 l]取向的LCCO的衍射峰，这是与衬底SrTiO₃取向一致的，而且此时的衍射峰是超导的T'相，但是[103]取向的衍射峰仍然存在，而且比500 °C 沉积的薄膜内的衍射峰还高，说明[103]取向的结晶仍然占薄膜的主要部分。随着温度的进一步升高，[103]取向的LCCO 衍射峰才开始降低，直到720 °C 时才基本消失，只剩下[00 l]取向的LCCO 的衍射峰，此时薄膜全部为超导的T'相。当温度升高到780 °C 时，除了[00 l]取向的T'外又出现了LCCO 薄膜的T相，这是非超导相。因此可以得出我们的设备制备超导LCCO薄膜的最佳沉积温度为720 °C。

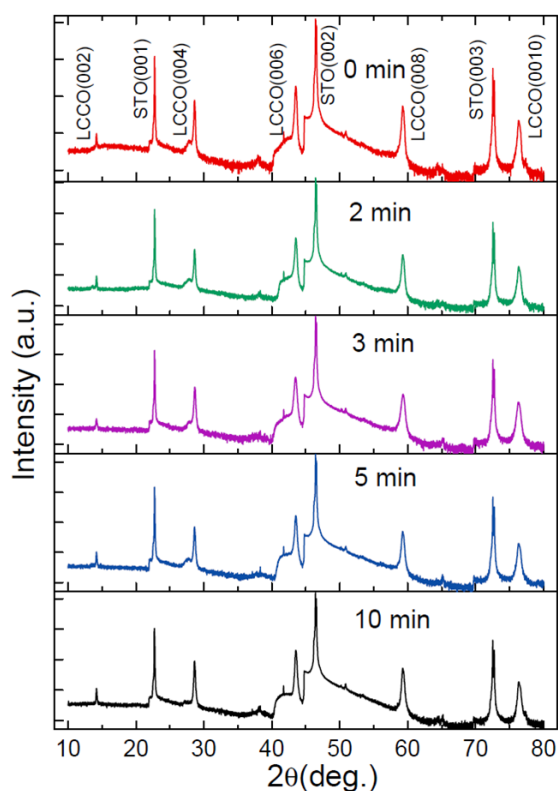


图 5.2: 真空下不同退火时间的La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} ($x = 0.1$) 薄膜的XRD 图。

固定LCCO超导薄膜的最佳生长温度为720 °C，然后我们又对真空退火的时间进行了探索。对其结构和 $R - T$ 进行了测试，如图5.2为不同退火时间样品的XRD扫描图，从XRD的 $\theta - 2\theta$ 图上可以看出随着样品的真空退火时间从0 分钟到10 分钟，样品中除了SrTiO₃[00 l]取向的衍射峰外，都是LCCO[00 l]取向的T'相衍射峰。不同退火时间的样品，XRD的衍射峰没有显著的区别，因此可以看出退火时间并没有改变样品的晶体结构。由于XRD 检测到的是样品内整体的成相效果，因此对于薄膜中细小的缺陷和畸变表现不出来。但是从室温电阻和低

温电阻我们就可以看到不同退火时间的样品存在很大的不同。

5.2.3 LCCO超导薄膜的电输运性质

通过不同退火时间样品的结构图我们不能确定样品的最佳退火时间，因此为了进一步确定不同退火时间样品的质量，我们又对在最佳沉积温度 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，不同退火时间的样品进行了 $R-T$ 的测试。我们采用的是普通的四引线法测电阻，在测试之前我们首先在样品焊上四个电极，其中可以采用银胶，焊钢，压钢以及点焊机的方法将金线或铝线与薄膜连接。在本文中我们采用的是焊钢的方法，首先在薄膜表面焊接一些钢，使钢与薄膜充分接触，尽量减小接触电阻，然后将一条金线焊到薄膜上有钢的地方，确保金线和薄膜的接触良好。样品的 $R-T$ 测试是在我们公共测试间9 T的PPMS中完成的，其中测试的温度区间为 $2\text{ K} \sim 300\text{ K}$ ，测试结果如图5.3所示。从图中可以看出未经过退火处理的样品(0分钟)超导转变温度最低，如图中黑色曲线，在转变点电阻出现上翘，而且超导转变区间 ΔT 最大， RRR 最小，因此样品中存在着很多缺陷。经过2分钟真空后退火后，样品的超导转变温度最高， T_{c0} 为 24.2 K ，如图中红色曲线，超导转变区间 ΔT 最小， RRR 最大。随着退火时间的进一步增加，超导转变温度又开始下降。因此得出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1$) 薄膜最佳的退火时间为2分钟。当然，这只是我们在 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生长样品时的最佳退火时间，对于不同的生长温度，不同厚度的薄膜所需要的退火时间并不一样。

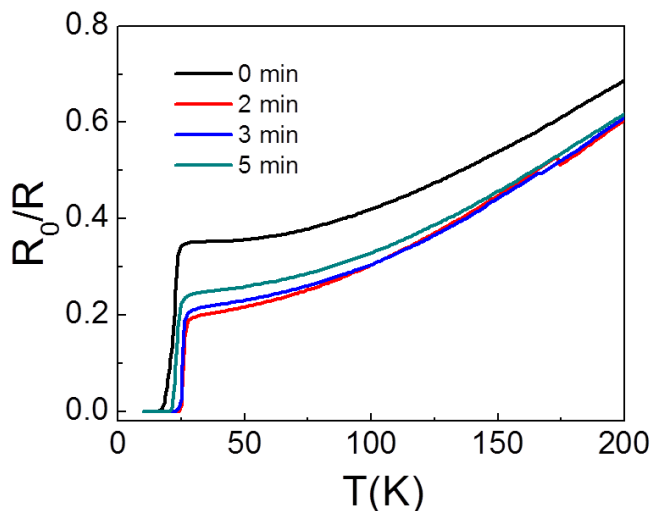


图 5.3: 真空下不同退火时间的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1$) 薄膜的 $R-T$ 曲线。

我们提取出不同退火时间样品的 T_{c0} 值和室温的电阻值如表5.4所示，从室温电阻可以看出未进行退火的样品，室温电阻为 $800\text{ }\Omega$ ， T_{c0} 只有 16.8 K 。退火2分钟的样品室温电阻最小，只有 $300\text{ }\Omega$ ，超导转变温度最高。随着退火时间的进一步增加，室温电阻逐渐变大，超导转变温度也下降，因此得出生长温度在 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，退火时间为2分钟时样品的质量最好。退火处理对样品的影响在前面也介绍过，减少 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1$) 样品中的晶格缺陷。当在真空中

对La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} ($x = 0.1$)样品进行退火时，可以去除样品中的顶点氧，从而使样品的超导电性变好。这也是我们研究氧对LCCO体系作用的原因，我们希望不采取退火的方式，去除顶点氧使样品的超导性质提高。

退火保持时间(min)	0	2	3	5	10
电阻(Ω)	800	300	600	1000	1400
T_{c0} (K)	16.8	24.2	22.8	20.5	\

图 5.4: 真空下不同退火时间的La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} ($x = 0.1$) 薄膜的室温电阻和 T_{c0} 值。

5.2.4 反铁磁SrCoO_{2.5}薄膜的制备和表征

要想利用SrCoO_{2.5}薄膜调控La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} 薄膜，首先需要制备出高质量的SrCoO_{2.5}薄膜。因此我们需要探索出SrCoO_{2.5} 薄膜的最佳制备条件。先对所使用的SrTiO₃ 基片进行了处理，处理过程在第二章中有详细介绍，然后采用脉冲激光沉积的方法在SrTiO₃ 衬底上制备SrCoO_{2.5} 薄膜样品，为了和LCCO薄膜制备异质结或者多层膜，因此它的制备条件要尽可能地接近LCCO薄膜制备的条件。保证腔体的氧压，靶材与基片的距离，激光频率，基片的沉积温度等条件和LCCO 的一致，首先对激光能量进行了调节，如图5.5 所示，在激光能量为200 mJ 时，XRD 图谱中除了SrTiO₃ 衬底的衍射峰，也出现了SrCoO_{2.5}(00 l)取向的衍射峰，但是随着激光能量的增加，其它晶面的衍射峰逐渐消失，只剩下[006]晶面的衍射峰，因此SrCoO_{2.5} 薄膜的制备需要在较低的能量下制备。这与靶材的致密度，以及衬底温度的提供的动能有关。因此我们选择200 mJ的激光能量作为制备SrCoO_{2.5} 薄膜的最佳激光条件。

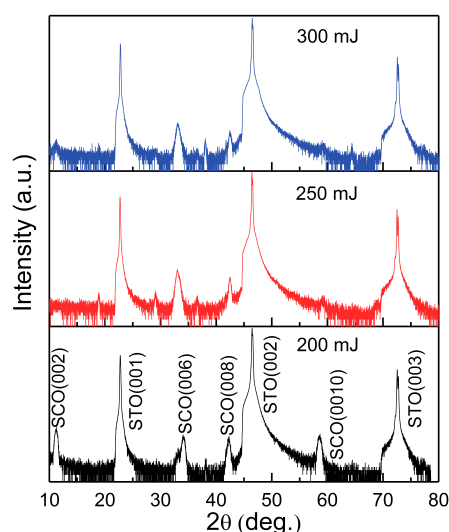


图 5.5: 不同激光能量下制备的SrCoO_{2.5} 薄膜的XRD曲线。

在此基础上，我们又对SrCoO_{2.5}薄膜样品的生长温度进行了调节。如图5.6所示为激光能量在200 mJ时，不同温度下制备的SrCoO_{2.5}薄膜的XRD图。从图中可以看出，当沉积温度为700 °C时，样品中除了SrTiO₃衬底的衍射峰也出现了SrCoO_{2.5}的衍射峰，但是衍射峰很小。随着沉积温度的升高，SrCoO_{2.5}的衍射峰变强，随着温度的进一步升高，SrCoO_{2.5}的衍射峰又变小了并逐渐消失，因此SrCoO_{2.5}的最佳生长温度为700 °C~750 °C之间，考虑到LCCO的最佳沉积温度为720 °C，因此我们选择此温度来制备SrCoO_{2.5}/LCCO的多层膜。

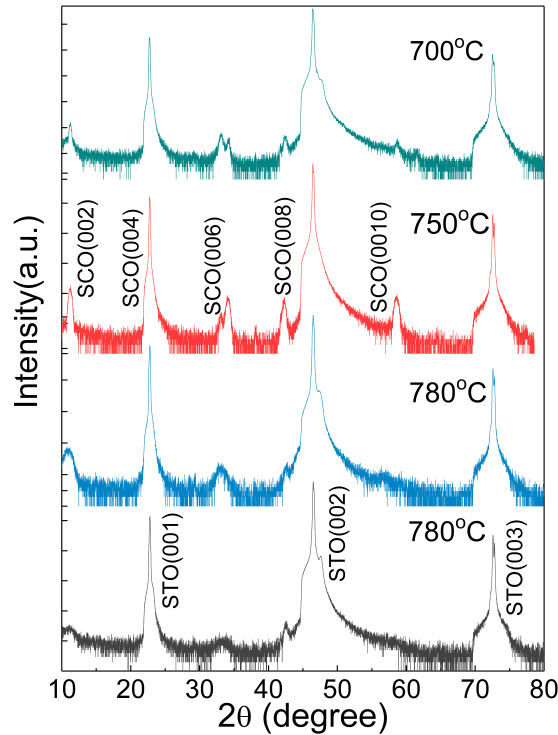


图 5.6: 不同温度下制备的SrCoO_{2.5}薄膜的结构图。

5.2.5 SrCoO_{2.5}/LCCO多层薄膜的制备

同样地在制备SrCoO_{2.5}/LCCO的多层膜之前，我们首先需要对SrTiO₃衬底进行处理，然后采用脉冲激光沉积的方法在SrTiO₃(00l)衬底上制备SrCoO_{2.5}/LCCO多层薄膜样品，考虑到这两个薄膜的制备条件很相似，我们选择了一个对生长SrCoO_{2.5}和LCCO材料都很好的条件。样品的制备条件是：保持靶材和基片的距离为4.5 cm，腔体的氧压为1.5×10⁻¹ Torr，这是LCCO的最佳制备氧压，虽然相对于SrCoO_{2.5}来说氧压有点低，但是在此氧压也能得到SrCoO_{2.5}很好的相。由于二者对激光能量的要求差别比较大，LCCO由于制备过程中存在Cu离子的缺失比较严重，因此需要较高的能量，而SrCoO_{2.5}需要较低的能量，因此制备每种薄膜时使用自己合适的激光条件。具体的制备流程是：我们先制备SrCoO_{2.5}薄膜，然后在SrCoO_{2.5}薄膜上制备LCCO薄膜，如图5.7为SrCoO_{2.5}/LCCO多层膜的示意图，其中m表示SrCoO_{2.5}薄膜的厚度，n表示LCCO薄膜的厚度，N表示分别制备SrCoO_{2.5}和LCCO薄膜一个周期的数。制

备的所有薄膜无论周期多少，保持薄膜的总厚度为100 nm 不变。改变多层膜的周期数N，也就是改变每层SrCoO_{2.5} 和LCCO薄膜的厚度。



图 5.7: 制备SrCoO_{2.5}/LCCO 多层膜的示意图。

5.3 实验结果分析与讨论

通过对不同周期的样品进行结构表征，得到SrCoO_{2.5}/LCCO 的多层膜样品的XRD 图，如图5.8 所示。在此条件下单独制备的LCCO 薄膜结构很好，样品中除了SrTiO₃(00*l*)衬底的衍射峰为只有LCCO 薄膜T' 相的峰。引入SrCoO_{2.5} 薄膜，当只制备一个周期时(即N=1)，SrCoO_{2.5}的衍射峰出现了，LCCO中也主要以T'相存在。但随着SrCoO_{2.5}/LCCO 多层膜的周期增加，LCCO薄膜中的T' 相逐渐降低，而T相逐渐增强，当N > 3 时，LCCO 薄膜中已经不存在T'相，只剩下T 相，而且薄膜也变成绝缘性，经过真空退火处理也不能使样品出现超导电性，这似乎和我们所预测的结果不一样。

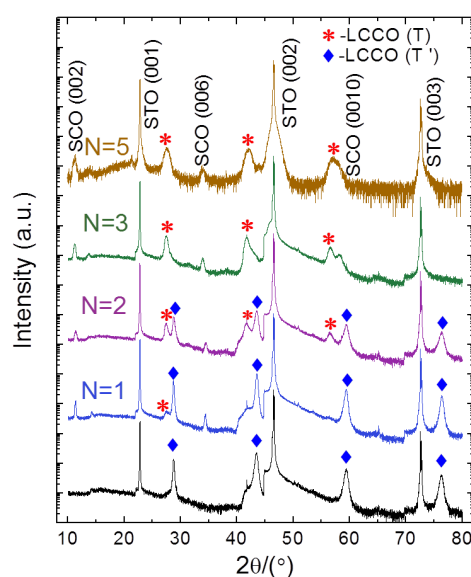


图 5.8: SrCoO_{2.5}/LCCO 多层膜随周期数变化的XRD图。

由于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 中可能存在着氧空位，在制备过程中会吸收外来的氧离子，补齐结构中的氧空位。而LCCO薄膜的T相结构需要移除顶点氧才能获得超导的T'相，因此如果把 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和LCCO制备成多层膜， $\text{SrCoO}_{2.5}$ 应该会从LCCO中夺得氧离子，从而使LCCO薄膜实现和真空退火处理一样的效果。但是我们发现当多层膜的周期N超过3时，即使再进行退火处理得到的样品仍然是T相。这说明在电子型掺杂的铜氧化物LCCO中，T相和T'相之间的转变，去氧退火处理并不对所有样品都适用，应该是存在着一个调控的上限。除了氧的调节，在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ /LCCO多层薄膜中还存在着界面应力的作用。由于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜的等效晶格常数 a 为 3.82 \AA ^[80]，而 SrTiO_3 和LCCO的晶格常数分别为 3.91 \AA 和 3.99 \AA ，因此LCCO生长在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜上时受到压应力的作用。当 $\text{SrCoO}_{2.5}$ /LCCO多层膜的周期数N逐渐增加时，LCCO薄膜层受到的来自 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 层的面内压应力逐渐增强，当这种面内压应力增加的一定值后(即当 $N > 3$ 时)，对电子型铜氧化物LCCO再进行退火处理也不能将绝缘的T相转变成超导的T'^[69]。

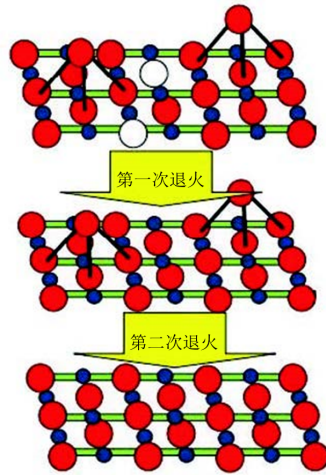


图 5.9: 电子型铜氧化物退火处理示意图。

目前关于电子型铜氧化物退火处理的说法较为合理的是：退火过程分为两步，如图5.9所示，样品中CuO面中一般都存在着氧空位^[155]。首先在高温 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行退火，其作用是将铜氧面内的氧空位补齐，同时会增加一些随机的顶点氧。这些引入的顶点氧会使样品的电阻增加。第二步是在较低的温度下($450 \text{ }^\circ\text{C}$)进行退火的，其作用是将顶点位置的氧去除，从而使样品从T相转变成超导的T'相。

当电子型铜氧化物中引入应力作用时，也就是制备两种材料的多层膜结构，其退火处理的过程和单纯的一种材料是不同的。如Jin等人^[58]制备了欠掺杂和过掺杂交替生长的LCCO超晶格结构的薄膜，结果发现欠掺杂层的LCCO薄膜的超导转变温度显著增加。按照上面的说法，电子型铜氧化物的欠掺杂样品中铜氧面内存在着氧空位，但是超晶格样品中欠掺杂的样品具有超导电性，这说明欠掺杂样品生长在晶格常数几乎不变的过掺杂样品上，不是受应力的作用，而是补全了欠掺杂铜氧面内的氧缺陷，使其具有超导性质的T'相可以稳定的存

在。因此在电子型铜氧化物超晶格样品中，受界面应力的作用采用一步退火处理和前面提到的单电子型铜氧化物需要的两步退火的效果是一样的。对于不稳定的欠掺杂样品来说，制备多层膜或者超晶格结构来引入界面作用，减少铜氧面的缺陷得到稳定的结构是一个很好的选择。

5.4 本章小结

本章我们在最佳的生长条件分别制备了最佳掺杂的 La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} 薄膜和反铁磁绝缘 SrCoO_{2.5} 薄膜，然后找出这两种材料共同的制备条件，制备出 SrCoO_{2.5}/LCCO 一系列不同周期的多层膜，并对其结构进行了表征，所得结果如下：

(1) 确定了 LCCO 薄膜的最佳生长温度为 720 °C，最佳退火时间为 2 分钟，所得样品的超导转变温度最高能达 24.4 K。而 SrCoO_{2.5} 薄膜的最佳生长条件中激光能量比较小，而且最佳生长温度在 700 °C~750 °C 之间。因此我们确定了 SrCoO_{2.5}/LCCO 多层薄膜的最佳生长条件：氧压为 1.5×10^{-1} Torr，生长温度均为 720 °C，LCCO 的激光能量为 300 mJ，而 SrCoO_{2.5} 的激光能量为 200 mJ。

(2) 当 (SrCoO_{2.5}/LCCO)_N 多层膜的周期数 N 逐渐增加时，电子型铜氧化物 LCCO 薄膜层受到的来自 SrCoO_{2.5} 层的面内压应力逐渐增强，当这种面内压应力增加的一定值后 (当 N > 3 时)，对电子型铜氧化物 LCCO 样品进行退火处理也不再能将绝缘的 T 相转变成超导的 T' 相。

第六章 总结与展望

本论文主要围绕尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 和电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的制备以及电输运性质进行了研究, 所得实验结果如下:

1、利用脉冲激光沉积技术在不同取向的 MgAl_2O_4 衬底上制备出高质量的 LiTi_2O_4 薄膜, 对其电输运性质研究发现, 不同取向的样品超导转变温度均为11 K左右。 LiTi_2O_4 薄膜的各向异性磁电阻在100 K以下具有明显的二重对称性。垂直膜面的磁电阻随着温度的升高, 发生从正磁阻到负磁阻的转变, 这个转变温度在50 K左右。当 $T > 50$ K时, 样品中存在的反铁磁轨道序在磁场的作用下引起轨道磁矩的涨落, 从而增加了电子散射, 使电阻增加。当 $T < 50$ K时, 样品中的自旋涨落或者自旋-轨道散射中心被磁场所抑制, 电阻减小, 负磁阻出现。我们在不同取向的 LiTi_2O_4 薄膜上得到了类似的电输运结果。

2、系统研究了不同氧含量的 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜结构和电输运性质。我们发现在 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜中随着氧含量的增加, 样品的 c 轴晶格常数显著降低, 逐渐生成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。通过不同氧含量薄膜的电输运测试, 发现随着氧含量的增加, 样品在室温下金属性逐渐变差, 低温下样品从超导转变成绝缘性。磁电阻随着氧含量的增加, 正负磁阻转变的温度先降低后升高。结合透射电镜的截面图可以得出, 正负磁阻的转变温度降低是由于填充氧空位抑制了正磁阻, 这可能与轨道相关态有关。氧压升到一定值后, 样品中出现了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相, 样品的不均性使正磁阻增加, 从而使正负磁阻的转变温度升高。在制备过程中不断增加氧压, 不仅能改变Li离子的含量, 还伴随着填充氧空位和生成绝缘的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。

3、分别探索了 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的最佳制备条件, 然后在最佳条件下制备了 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (LCCO)多层膜结构, 研究退火和面内应力对LCCO薄膜结构和超导电性的影响。我们发现随着 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{LCCO}$ 多层膜的层数逐渐增加, LCCO薄膜的结构从超导态的 T' 相转变成绝缘态的 T 相, 室温电阻也发生很大的变化, 真空退火处理不再对LCCO超导薄膜起作用。说明电子型铜氧化物LCCO薄膜内的顶点氧只有在一定的条件下受真空退火的影响, 当LCCO薄膜受到的面内压应力超过一定值时, LCCO样品中的氧非常稳定, 即使采用真空退火也不能将其移除。

研究了不同衬底, 不同取向和不同氧含量对尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 薄膜的结构和电输运的影响, 可以获得 LiTi_2O_4 体系更多的电子态结构信息。通过微观结构表征使我们进一步理解了 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜样品中超导-绝缘转变的过程及机理。结合磁阻, Hall效应, 隧道谱和离子液体调控等手段, 可以得到其电子态结构随多物理量调控的规律, 进一步完善 LiTi_2O_4 样品的电子能态相图, 从而为我们全面理解高温超导机理提供帮助。

参考文献

- [1] Z. X. Shen, D. S. Dessau. Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides-mott insulators and high-temperature superconductors. *Phys. Rep.* **253**, 1–162 (1994).
- [2] S. K. Martha, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$ lithium-ion battery systems for load leveling application. *J. Elect. Soc.* **158**, A790–A797 (2011).
- [3] X. K. Huang, *et al.* Synthesis of LiCoMnO_4 via a sol-gel method and its application in high power $\text{LiCoMnO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion batteries (2012).
- [4] H. C. Chiu, N. Brodusch, R. Gauvin, A. Guerfi, G. P. Zaghbi, K. and Demopoulos. Aqueous synthesized nanostructured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high-performance lithium ion battery anodes. *J. Elect. Soc.* **160**, A3041–A3047 (2013).
- [5] E. Ferg, R. J. Gummow, A. Dekock, M. M. Thackeray. Spinel anodes for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 147–150 (1994).
- [6] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen, R. Viswanathan. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system. *Mat. Res. Bull.* **8**, 777–784 (1973).
- [7] C. V. Rao, *et al.* Chemoprevention of colon carcinogenesis by phenylethyl-3-methylcaffeate. *Can. Res.* **55**, 2310–2315 (1995).
- [8] Y. Tokura, N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science* **288**, 462–468 (2000).
- [9] A. M. Oles. Spin-orbital physics in transition metal oxides. *Acta. Phys. Polonica* **115** (2009).
- [10] M. K. Wu, *et al.* Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987).
- [11] J. Orenstein, A. J. Millis. Advances in the physics of high-temperature superconductivity. *Science* **288**, 468–474 (2000).
- [12] 孙吉军, *et al.* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超薄膜的超导电性及界面对正常态电阻的影响. *科学通报* **41**, 1848 (1996).

- [13] T. Nakano, *et al.* Magnetic properties and electronic conduction of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **49**, 1600 (1994).
- [14] M. Lohmann, *et al.* LiV_2O_4 : a heavy-fermion transition metal oxide? *Phys. B* **259**, 963–964 (1999).
- [15] S. Jin, *et al.* Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* **264**, 413–415 (1994).
- [16] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg. Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041–2044 (1996).
- [17] D. C. Johnston. Superconducting and normal state properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel compounds. i. preparation, crystallography, superconducting properties, electrical resistivity, dielectric behavior, and magnetic susceptibility. *J. Low Temp. Phys.* **25**, 145–175 (1976).
- [18] D. R. Cox. Causality: Some statistical aspects. *J. Royal Statist. Soc.* **155**, 291–301 (1992).
- [19] N. F. Mott. Metal-insulator transition in Ti_2O_3 . *J. De Phys.* **40**, 277–281 (1981).
- [20] V. Eyert. The metal-insulator transitions of VO_2 : A band theoretical approach. *Annalen. Der. Physik.* **11**, 650–704 (2010).
- [21] S. Paul, G. D. Mukherjee, A. Ghosh, S. Oishi, S. Raj. Temperature dependent x-ray diffraction study of lightly doped Na_xWO_3 . *Appl. Phys. Lett.* **98**, 145–399 (2011).
- [22] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen. Superconductivity in semiconducting SrTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474–475 (1964).
- [23] J. G. Bednorz, K. A. Muller. Possible high c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* **64**, 189–193 (1986).
- [24] C. W. Chu, *et al.* Evidence for superconductivity above 40 k in the La-Ba-Cu-O compound system. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- [25] N. H. Van Maaren, G. M. Schaeffer, F. K. Lotgering. Superconductivity in sulpho- and selenospinel. *Phys. Lett. A* **25**, 238–239 (1967).
- [26] E. Moshopoulou. Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 . *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3317–3320 (1999).

- [27] S. Maruyama, *et al.* Reversible electrochemical modulation of the superconducting transition temperature of LiTi_2O_4 ultrathin films by ionic liquid gating. *Appl. Phys. Lett.* **487**, 145 (2015).
- [28] J. Sugiyama, *et al.* Li-ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiTi_2O_4 battery materials detected by muon spin spectroscopy. *Phys. Rev. B* **92**, 014417 (2015).
- [29] D. B. Cart. Bioinspired catalysis using oligourea helical foldamers (2017).
- [30] J. Akimoto, Y. Gotoh, K. Kawaguchi, Y. Oosawa. Preparation of LiTi_2O_4 single crystals with the spinel structure. *J. Solid State Chem.* **96**, 446–450 (1992).
- [31] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, R. S. Roth. The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ anatase, LiTi_2O_4 spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. *J. Solid State Chem.* **53**, 64–75 (1984).
- [32] S. Satpathy, R. M. Martin. Electronic structure of the superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **36**, 7269 (1987).
- [33] S. Massidda, J. Yu, A. J. Freeman. Electronic structure and properties of superconducting LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **38**, 11352 (1988).
- [34] C. P. Sun, *et al.* Magnetic field dependence of low-temperature specific heat of the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **70**, 054519 (2004).
- [35] L. Tang, *et al.* Electrical resistivity and andreev reflection spectroscopy of the superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **73**, 184521 (2006).
- [36] D. P. Tunstall, *et al.* Titanium nuclear magnetic resonance in metallic superconducting lithium titanate and its lithium-substituted derivatives $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.10$). *Phys. Rev. B* **50**, 16541 (1994).
- [37] C. L. Chen, *et al.* Role of 3d electrons in the rapid suppression of superconductivity in the dilute v doped spinel superconductor $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. *Supercond. Sci. Technol.* **24**, 115007 (2011).
- [38] K. Jin, *et al.* Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nat. Commun.* **6**, 7183 (2015).
- [39] F. Fazileh, W. A. Atkinson, R. J. Gooding, D. C. Johnston. Role of strong electronic correlations in the metal-to-insulator transition in disordered $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$. *Phys. Rev. Lett* **96**, 046410 (2006).
- [40] P. M. Lambert, P. P. Edwards, M. R. Harrison. Magnetism, superconductivity, and the metal-nonmetal transition in the spinel $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; $m=\text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} . *J. Solid State Chem.* **89**, 345–360 (1990).

- [41] M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. B. Goodenough. The superconductor-semiconductor transition in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel system. *Philos. Mag. B* **52**, 679–699 (1985).
- [42] J. M. Heintz, *et al.* Superconductivity of LiTi_2O_4 and related systems. *Z. Phys. B* **76**, 303–309 (1989).
- [43] R. V. Chopdekar, F. J. Wong, Y. Takamura, E. Arenholz, Y. Suzuki. Growth and characterization of superconducting spinel oxide $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ thin films. *Phys. C* **469**, 1885–1891 (2009).
- [44] A. Kumatani, *et al.* Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123103 (2012).
- [45] D. Chen, *et al.* Raman study of electron-phonon coupling in thin films of the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **96** (2017).
- [46] K. Yoshimatsu, M. Niwa, H. Mashiko, T. Oshima, A. Ohtomo. Reversible superconductor-insulator transition in LiTi_2O_4 induced by Li-ion electrochemical reaction. *Sci. Rep.* **5**, 16325 (2015).
- [47] G. He, *et al.* Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **95**, 054510 (2017).
- [48] Y. M. Zhang, *et al.* Study of spinel LiTi_2O_4 superconductors via near-infrared reflection experiments. *Opt. Lett.* **42**, 1552–1555 (2017).
- [49] H. Onnes. *Leiden. Comm.* **120b-122b** (1911).
- [50] J. R. Gavaler. Superconductivity in NbGe films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973).
- [51] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz. High-temperature superconductors, the first ternary system. *Science* **175**, 1465–1466 (1972).
- [52] Y. A. Tokiwa, K. Isawa, M. Itoh, S. Adachi, H. Yamauchi. Composition, crystal structure and superconducting properties of HgBaCuO and HgBaCaCuO superconductors. *Phys. C* **216**, 250 – 256 (1993).
- [53] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [54] R. J. Cava. Oxide superconductors. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 5–28 (2010).
- [55] 李政道. 李政道用“蜜蜂”描述超导. *现代物理知识* **24**, 33–39 (2017).

- [56] P. W. Anderson. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. *Science* **235**, 1196–1198 (1987).
- [57] M. Norman. The challenge of unconventional superconductivity. *Science* **332**, 196 (2011).
- [58] K. Jin, *et al.* Anomalous enhancement of the superconducting transition temperature of electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ cuprate heterostructures. *Phys. Rev. B* **83**, 060511 (2011).
- [59] 周午纵, 梁维耀. 《高温超导基础研究》. 上海科学技术出版社, 上海 **23** (1999).
- [60] N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421–2487 (2010).
- [61] 赵忠贤, *et al.* 液氮温区的新氧化物超导体. 科学通报 **32**, 817–817 (1987).
- [62] Maeda. New superconducting materials. *Supercurrents* **2** (1988).
- [63] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann. Cheminform abstract: Bulk superconductivity at 120 K in the TlGaBaCuO system. *Nature* **332**, 138–139 (1988).
- [64] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature* **363**, 56–58 (1993).
- [65] L. Gao, *et al.* Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1,2,\text{and }3$) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [66] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida. Cheminform abstract: A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. *Nature* **337**, 345–347 (1989).
- [67] J. F. Bringley, S. S. Trail, B. A. Scott. An ionic model of the crystal chemistry in the superconducting copper oxides of stoichiometry $(\text{RE})_2\text{CuO}_4$. *J. Solid State Chem.* **86**, 310–322 (1990).
- [68] A. Manthiram, J. B. Goodenough. Crystal chemistry of the $\text{La}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CuO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Pr},\text{Nd}$) systems. *J. Solid State Chem.* **87**, 402–407 (1990).
- [69] 贾艳丽, *et al.* 浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程. 物理学报 **64**, 54–67 (2015).
- [70] 于和善. 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的高维电输运相图. 中科院博士论文 (2017).

- [71] 金魁. 电子型高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜输运特性的研究. 中科院博士学位论文 (2007).
- [72] M. Naito, M. Hepp. Superconducting T' - $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films grown by molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L485 (2000).
- [73] M. E. Takayama, Y. Uchida, K. Kato. Electron-doped system $\text{LaCe}_2\text{CuO}_4$ and preparation of T' -type LaCuO_4 . *Phys. C* **165**, 147–151 (1990).
- [74] W. Jiang, *et al.* Synthesis of superconducting T' - $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L168–L169 (1994).
- [75] C. Mitra, T. Meyer, H. N. Lee, F. A. Reboredo. Oxygen diffusion pathways in brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$: Influence of structure and chemical potential. *J. Chem. Phys.* **141**, 17–28 (2014).
- [76] Y. L. Tambunan, O. T. and Min, D. H. Kim, K. J. Parwanta, U. J. Chang. Erratum to: Phase transformation of the brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ thin film through alkaline water electrolysis. *J. Korean Phys. Soci.* **65**, 572–572 (2014).
- [77] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. Magnetic structure of SrFeO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 967–969 (1972).
- [78] H. Jeen, *et al.* Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoO_x oxygen sponge. *Nat. Mater.* **12**, 1056–1062 (2013).
- [79] H. Jeen, *et al.* Topotactic phase transformation of the brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ to the perovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. *Adv. Mater.* **25**, 3651–3656 (2013).
- [80] Y. Long, Y. and Kaneko, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties. *J. Phys.* **23**, 245601 (2011).
- [81] K. Zhang, *et al.* Reversible nano-structuring of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ through oxidation and reduction at low temperature. *Nat. Commun.* **5**, 4669 (2014).
- [82] N. P. Lu, *et al.* Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. *Nature* **546**, 124–128 (2017).
- [83] A. Kalabukhov, *et al.* Effect of oxygen vacancies in the SrTiO_3 substrate on the electrical properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Phys. Rev. B* **75**, 1994 (2007).
- [84] A. S. Kalabukhov, *et al.* The role of oxygen vacancies in SrTiO_3 at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Physics* (2006).

- [85] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, R. L. Greene. Evidence of apical oxygen in Nd_2CuO_y determined by single-crystal neutron diffraction. *Phys. Rev. B* **49**, 15322–15326 (1994).
- [86] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng, R. L. Greene. Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$. *Phys. Rev. B* **53**, 5157 (1996).
- [87] C. R. Rotundu, *et al.* High-pressure effects on single crystals of electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **87**, 86–91 (2012).
- [88] A. Gupta, B. W. Hussey, M. Y. Chern. Effect of different oxidizing gases on the in-situ growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by pulsed laser deposition. *Phys. C* **200**, 263–270 (1992).
- [89] A. Kussmaul, J. S. Moodera, P. M. Tedrow, A. Gupta. Improved laser-ablated thin films of NdCeCuO by use of N_2O . *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2715–2717 (1992).
- [90] W. T. Lin, Y. F. Chen. Oxygen pressure dependence of in situ growth of NdCeCuO thin films by laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2157–2159 (1994).
- [91] J. S. Higgins, Y. Dagan, M. C. Barr, B. D. Weaver, R. L. Greene. Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates. *Phys. Rev. B* **73**, 104510 (2006).
- [92] J. Gauthier, *et al.* Different roles of cerium substitution and oxygen reduction in transport in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **75**, 024424 (2007).
- [93] E. Moran, A. I. Nazzal, T. C. Huang, J. B. Torrance. Extra oxygen in electron superconductors: Ce and th doped $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Phys. C* **160**, 30–34 (1989).
- [94] J. M. Tarascon, *et al.* Growth, structural, and physical properties of superconducting $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ crystals. *Phys. Rev. B* **40**, 4494 (1989).
- [95] Y. L. Wang, *et al.* Annealing effect on the electron-doped superconductor $\text{Pr}_{0.88}\text{LaCe}_{0.12}\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* **80**, 691–708 (2009).
- [96] X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng, R. L. Greene. Oxygen dependence of the transport properties of $\text{Nd}_{1.78}\text{Ce}_{0.22}\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* **53**, 871–875 (1996).
- [97] G. Riou, *et al.* Infrared transmission study of Pr_2CuO_4 crystal-field excitations. *Eur. Phys. J. B* **23**, 179–182 (2001).

- [98] P. Richard, *et al.* Role of oxygen nonstoichiometry and the reduction process on the local structure of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* **70**, 2089–2091 (2004).
- [99] J. P. Locquet, *et al.* Doubling the critical temperature of $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ using epitaxial strain. *Nature* **394**, 453 (1998).
- [100] F. Hsu, *et al.* From the cover: Superconductivity in the PbO-type structure -FeSe. *PNAS* **105**, 14262–14264 (2008).
- [101] B. Lei, *et al.* Evolution of high-temperature superconductivity from a low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 077002 (2016).
- [102] Y. H. Zhang, Z. C. and Wang, *et al.* Onset of the meissner effect at 65 k in FeSe thin film grown on Nb-doped SrTiO_3 substrate. *Sci. Bull.* **60**, 1301–1304 (2015).
- [103] G. N. Phan, *et al.* Effects of strain on the electronic structure, superconductivity, and nematicity in FeSe studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys.Rev.B* **95** (2017).
- [104] T. L. Meyer, *et al.* Strain control of oxygen kinetics in the ruddlesden-popper oxide $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Nat. Commun.* **9**, 92 (2018).
- [105] N. Reyren, *et al.* Anisotropy of the superconducting transport properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 423 (2009).
- [106] A. D. Caviglia, *et al.* Two-dimensional quantum oscillations of the conductance at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 236802 (2010).
- [107] A. Gozar, *et al.* High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides. *Nature* **455**, 782 (2008).
- [108] Q. Y. Wang, *et al.* Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO_3 . *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [109] S. Tan, *et al.* Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/ SrTiO_3 thin films. *Nat. Mater.* **12**, 634 (2013).
- [110] Y. Cao, *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43 (2018).
- [111] Y. Cao, *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 80 (2018).

- [112] K. Oka, H. Shibata, S. Kashiwaya, H. Eisaki. Crystal growth of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. C* **388-389**, 389–390 (2003).
- [113] 吴自勤, 王兵. 《薄膜生长》第1版. 科学出版社, 北京 (2001年).
- [114] B. Xiao, H. Wu, Y. Cao. Solution-processed cathode interfacial layer materials for high-efficiency polymer solar cells. *Mater. Today* **18**, 385–394 (2015).
- [115] 李超, 杨光. 扫描透射电子显微镜及电子能量损失谱的原理及应用. *物理* **43**, 597–605 (2014).
- [116] H. Sato, M. Naito. Increase in the superconducting transition temperature by anisotropic strain effect in (001) $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ thin films on LaSrAlO_4 substrates. *Phys. C* **274**, 221–226 (1997).
- [117] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, I. Sveklo. Epitaxial strain and superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107001 (2002).
- [118] A. V. Pogrebnyakov, *et al.* Enhancement of the superconducting transition temperature of MgB_2 by a strain-induced bond-stretching mode softening. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147006 (2004).
- [119] A. Garg, *et al.* Orientation dependence of ferroelectric properties of pulsed-laser-ablated $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2414–2416 (2003).
- [120] H. Zeng, M. Yan, N. Powers, D. J. Sellmyer. Orientation-controlled nonepitaxial L_{10}CoPt and FePt films. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2350–2352 (2002).
- [121] M. L. Zhao, *et al.* Investigation of the optical properties of LiTi_2O_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel films by spectroscopic ellipsometry. *Opt. Mater. Express* **6**, 3366–3374 (2016).
- [122] A. Lanzara, *et al.* Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors. *Nature* **412**, 510 (2001).
- [123] J. Lee, *et al.* Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature* **442**, 546 (2006).
- [124] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan. Magnetoresistance of weakly disordered electrons. *Phys. Rev. B* **26**, 4009 (1982).
- [125] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).

- [126] T. H. Hewett, F. V. Kusmartsev. Geometrically enhanced extraordinary magnetoresistance in semiconductor-metal hybrids. *Phys. Rev. B* **82**, 212404 (2010).
- [127] T. Hewett, F. Kusmartsev. Extraordinary magnetoresistance: sensing the future. *Open Phys.* **10**, 602–608 (2012).
- [128] S. L. Hyoungh, *et al.* Preimplantation genetic diagnosis for charcot-marie-tooth disease. *Clini. Experi. Reproduc. Medi.* **40**, 163–168 (2013).
- [129] W. S. Choi, *et al.* Reversal of the lattice structure in SrCoO_x epitaxial thin films studied by real-time optical spectroscopy and first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett* **111**, 097401 (2013).
- [130] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [131] X. Zhang, *et al.* Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. C* **525**, 18–43 (2016).
- [132] H. J. Kang, *et al.* Electronic competing phases and their magnetic field dependence in electron-doped nonsuperconducting and superconducting Pr_{0.88}LaCe_{0.12}CuO_{4-δ}. *Phys. Rev. B* **71**, 4512 (2005).
- [133] J. Chang, *et al.* Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa₂Cu₃O_{6.67}. *Nat. Phys.* **8**, 871–876 (2012).
- [134] W. Jiang, *et al.* Anomalous transport properties in superconducting Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}. *Phys. Rev. Lett* **73**, 1291–1294 (1994).
- [135] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede. Resistivity and hall effect of metallic oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_x films in the normal state. *Phys. Rev. B* **53**, 9418 (1996).
- [136] W. Yu, J. S. Higgins, P. Bach, R. L. Greene. Transport evidence of a magnetic quantum phase transition in electron-doped high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **76**, 020503 (2007).
- [137] M. Jourdan, N. Blümer, H. Adrian. Superconductivity of SrTiO. *Eur. Phys. J. B* **33**, 25–30 (2003).
- [138] C. Zhang, *et al.* Enhanced superconductivity in TiO epitaxial thin films. *npj Quant. Mater.* **2**, 2 (2017).

- [139] T. B. Reed, M. D. Banus, M. Sjostrand, P. H. Keesom. Superconductivity in cubic and monoclinic "TiO". *J. Appl. Phys.* **43**, 2478–2479 (1972).
- [140] 袁洁. $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的制备及相关输运性质. 中科院博士论文 (2007).
- [141] S. A. Bulgadaev, F. V. Kusmartsev. Large linear magnetoresistivity in strongly inhomogeneous planar and layered systems. *Phys. Lett. A* **342**, 188–195 (2005).
- [142] Y. X. Liu, *et al.* The first-principles study for the novel optical properties of LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Chem. Phys. Lett.* **677**, 114–119 (2017).
- [143] X. Lu, *et al.* Lithium storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel: The full static picture from electron microscopy. *Adv. Mater.* **24**, 3233–3238 (2012).
- [144] M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthélémy. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Adv. Phys.* **60**, 5–84 (2011).
- [145] H. Y. Hwang, *et al.* Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.* **11**, 103–113 (2012).
- [146] J. Chakhalian, *et al.* Orbital reconstruction and covalent bonding at an oxide interface. *Science* **318**, 1114–1117 (2007).
- [147] P. Yu, *et al.* Interface ferromagnetism and orbital reconstruction in $\text{BiFeO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027201 (2010).
- [148] C. Visani, *et al.* Equal-spin andreev reflection and long-range coherent transport in high-temperature superconductor/half-metallic ferromagnet junctions. *Nat. Phys.* **8**, 539–543 (2012).
- [149] T. Holden, *et al.* Proximity induced metal-insulator transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ superlattices. *Phys. Rev. B* **69**, 428–433 (2004).
- [150] Z. Sefrioui, *et al.* Ferromagnetic/superconducting proximity effect in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superlattices. *Phys. Rev. B* **67**, 4511 (2003).
- [151] H. S. Yu, J. Yuan, B. Y. Zhu, K. Jin. Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **60**, 087421 (2017).
- [152] H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura. Superconductivity produced by electron doping in CuO_2 -layered compounds. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197–1200 (1989).

- [153] P. W. Klamut, A. Sikora, Z. Bukowski, J. Klamut, B. Dabrowski. On the properties of $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ and $\text{RE}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ synthesized under elevated oxygen pressure conditions. *Phys. C* **282**, 541–542 (1997).
- [154] E. Navarro, *et al.* Oxygen content influence in the superconducting and electronic properties of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_y$ ceramics. *J. Alloys. Compd.* **323**, 580–583 (2001).
- [155] Y. Krockenberger, *et al.* Emerging superconductivity hidden beneath charge-transfer insulators. *Sci. Rep.* **3**, 2235 (2013).

个人简历

基本情况

贾艳丽，女，河北邯郸人，1987年8月出生，已婚，中国科学院物理研究所
在读博士研究生。

教育状况

2008年9月至2012年6月：河北大学光信息科学与技术学士，物理学专业；

2012年9月至2015年6月：河北大学凝聚态物理硕士，凝聚态物理专业；

2014年7月至2015年9月：中国科学院物理研究所联合培养；

2015年9月至2018年6月：中国科学院物理研究所博士研究生，凝聚态物理
专业。

获奖情况

2015年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2016年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2017年获中国科学院大学三好学生；

2017年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖。

联系方式

通讯地址：北京市海淀区中关村南三街8号，中国科学院物理研究所

邮编：100190

E-mail: yanlijia@iphy.ac.cn

发表文章目录

- [1] **Yanli Jia**, Ge He, Wei Hu, Hua Yang, Zhenzhong Yang, Heshan Yu, Qinghua Zhang, Jinan Shi, Zefeng Lin, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Lin Gu, Hong Li and Kui Jin. The effects of oxygen in spinel oxide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ thin films. *Sci. Rep.* **8**,3995(2018)
- [2] **Yanli Jia**, Hua Yang, Jie Yuan, Heshan Yu, Zhongpei Feng, Hailiang Xia, Yujun Shi, Ge He, Wei Hu, Youwen Long, Beiyi Zhu, Kui Jin. A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors. *Acta Phys. Sin.* **64**,0217402(2015)
- [3] Ge He, **Yanli Jia**, Xingyuan Hou, Zhongxu Wei, Haidong Xie, Zhenzhong Yang, Jie Yuan, Lei Shan, Beiyi Zhu, Hong Li, Lin Gu, Kai Liu and Kui Jin. Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **95**,054510(2017)
- [4] D. Chen, **Y.L. Jia**, T. T. Zhang, Z. Fang, K. Jin, P. Richard, and H.Ding. Raman study of electron-phonon coupling in thin films of the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys.Rev.B* **96**,094501 (2017)
- [5] Heshan Yu, Ge He, **Yanli Jia**, Jie Yuan, Beiyi Zhu, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev and Kui Jin. TAnomalous in-plane magnetoresistance of electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **60**,097411(2017)
- [6] Minglin Zhao, Jie Lian, **Yanli Jia**, Kui Jin, Liping Xu, Zhigao Hu, Xiulun Yang and Shishou Kang. Investigation of the optical properties of LiTi_2O_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel films by spectroscopic ellipsometry. *Opt. Mater. Express* **6**,3366(2016).
- [7] Yanmin Zhang, Wen Xu, Lan Ding, Xia Chen, Jie Zang, Changneng Liang, Hongying Mei, **Yanli Jia**, Kui Jin, Chen Guan, Tiandi Chen, Sasa Zhang. Study of spinel LiTi_2O_4 superconductors via near-infrared reflection experiments. *Opt. Lett.* **42**,1552(2017).

致 谢

值此论文即将完成之际，我首先要感谢我的导师金魁研究员。金老师理论功底深厚，培养学生认真负责，待人真诚，性格开朗，平易近人。在工作中，从我硕士三年级来到实验室开始，金老师亲自教我做实验，甚至是小到做电极，他都会亲自详细的教我。我硕士期间不是做超导的，因此他帮我补充超导的基础知识，和我一起讨论实验中和理论上遇到的问题。在写作上教我绘制实验数据图，分析数据和构思文章思路，不厌其烦的给我修改文章，培养我的科研和写作能力。他对物理问题有深刻的理解，实验上有独特的想法，跟他的每次讨论都让我受益匪浅。金老师教会了我做科研的方方面面，将我带进了科研的大门。在生活上，四年来每次遇到困难时金老师都给予了我很大的帮助。谨向金老师表示最诚挚的感谢和最崇高的敬意！

其次，我要感谢袁洁老师。袁老师对我来说亦师亦友，在工作上，袁老师对我的帮助无微不至，他会亲自带我做实验，教我切割基片，焊接电极。仪器出现问题时，袁老师总会和我一起解决。实验上遇到困难时，袁老师会帮我认真分析，找出问题所在，指导我下一步应该怎么做。在生活上袁老师也给予我很大的帮助，他关心我的情绪，会跟我谈心，也帮我解决了很多棘手的问题。在此我再次感谢袁老师对我的关心和帮助。

同时，我要感谢朱北沂老师，朱老师在论文写作方面给予了我很大的帮助，教我如何整理实验数据，如何选择图片的配色，如何选择线条的标记，不厌其烦的教我如何写出地道的科技论文，教会我写文章要讲究逻辑，要环环相扣。在我面临毕业压力的时候，他对我的劝解让我又燃起了对自己的信心。朱老师会主动找我谈心，为我解决心理方面的顾虑，还送我很有意义的书籍。在此我再次感谢朱老师对我无私的帮助。

感谢许波老师，许老师管理着实验室的财务，虽然看着轻松，但是我接触过一些项目的账，其实工作还是很琐碎的，需要很认真的去处理。正因为有许老师，每次我们需要买实验用品和报销账目才会这么顺利，给我们的科研工作提供了强有力的保障。在生活上，许老师带领我们组织一些活动，例如春游，包饺子，吃饭等，给我们枯燥的科研生活增添了很多乐趣。

感谢超导实验室的董晓莉老师，单磊老师和邓辉老师以及物理所的谷林老师，李泓老师，杨义峰老师，龙有文老师，禹习谦老师和张庆华老师在实验上和理论上的帮助；感谢中国人民大学刘凯老师，中山大学童圣富老师，华中科技大学王俊峰老师在工作上的讨论和指导；感谢超导实验室公共平台杨立红老师，黄伟文老师，张鹰子老师和贾顺莲老师在样品测试上的无私帮助。感谢物理所研究生部王皖燕老师，纪海鸿老师和李军老师在生活上对我的帮助。

然后，我要感谢于和善师兄在实验和工作上的帮助，感谢何格在文章写作上的讨论和帮助，没有他的帮助，我就不能顺利的完成我的毕业论文。感谢胡卫在 LiTi_2O_4 样品生长上对我极大的帮助。感谢秦明阳在毕业论文修改上的帮助

和建议。感谢超导2组李潜师兄、魏鑫健、冯中沛、张旭、杨桦、魏忠旭、林泽丰、李栋、江星宇、叶灵西、许立、陈赋聪、熊沛雨等每一位师弟师妹，感谢你们在这四年的科研和生活上的陪伴和帮助。其次，感谢物理所李文俊、李泉、杨振中、夏海亮、付召明、黄裕龙、孙效治等在合作中给予我的支持和帮助。感谢我身边的每一位同学和朋友。

我还要真诚的感谢何民卿老师，何老师对我就像姐姐一样，每次我遇到什么困难，她都会真诚的给我一些建议和帮助，她教会了我许多做人做事的道理，是我学习的榜样，再次感谢何老师对我的关心和照顾。

最后，我要感谢我的父母，感谢他们给予我生命，并含辛茹苦地把我养育成人，感谢他们这么多年来对我的支持和鼓励，他们的期待和关怀是我努力的动力，在此向我的双亲致以崇高的敬意。其次我要感谢我的爱人张洪瑞，感谢他陪伴我走过了大学和研究生十年的时光，陪我一起努力拼搏，一起经历人生旅途中的风风雨雨，感谢他一直以来的支持和鼓励。感谢我的儿子张家宁，他让我变得更加坚强，增加了我对工作和生活的信心。

谨以此文献给所有我爱的和爱我的你们!