

分类号: O433.4

单位代码: 10422

密 级:

学 号: 201620256



山东大学

SHANDONG UNIVERSITY

博士学位论文

Dissertation for Doctoral Degree

论文题目: 超导薄膜正常态下光电性质的椭圆研究

Ellipsometry study on optoelectronic properties of
superconducting films under normal state

作者姓名 石玉君

培养单位 信息科学与工程学院

专业名称 光学工程

指导教师 方家彪教授

合作导师 连洁教授

2020年6月15日

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人或集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 石玉君 日期： 2020.6.15

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 石玉君 导师签名： 方家熊 日期： 2020.6.15

目 录

摘要	I
ABSTRACT.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 椭圆偏振测量术.....	3
1.1.1 椭圆偏振测量术的起源与发展.....	3
1.1.2 椭圆偏振测量术的优缺点分析.....	4
1.2 超导薄膜的相关研究进展	6
1.2.1 电子型铜氧化物高温超导体的研究进展.....	6
1.2.2 Fe 基超导体——FeSe 的研究进展.....	13
1.2.3 尖晶石氧化物 MgTi ₂ O ₄ 的研究进展	16
1.3 论文的立题基础和主要研究内容	18
1.3.1 论文的立题基础.....	18
1.3.2 论文的主要研究内容.....	18
第二章 薄膜的制备与表征	20
2.1 薄膜样品的制备方法	20
2.1.1 脉冲激光沉积法.....	20
2.1.2 激光分子束外延法.....	21
2.1.3 高分子辅助沉积法.....	22
2.2 常规的薄膜表征手段	23
2.2.1 X 射线衍射	23
2.2.2 原子力显微镜.....	24
2.2.3 扫描电子显微镜.....	25
2.2.4 X 射线光电子能谱	25
2.2.5 电学的电阻-温度测试.....	26
2.3 椭圆偏振测量术	26
2.3.1 光在各向同性且均匀的界面上的反射.....	26
2.3.2 光在三层薄膜系统中的反射.....	27

2.3.3 椭圆偏振光谱仪的理论原理.....	29
2.3.4 椭圆偏振光谱仪的测量原理.....	30
2.3.5 椭圆偏振光谱仪的数据分析.....	32
2.4 本章小结.....	36
第三章 利用椭偏仪探究尖晶石氧化物 $MgTi_2O_4$ 薄膜的光电性质	38
3.1 研究背景	38
3.2 $MgTi_2O_4$ 薄膜的制备与表征.....	38
3.2.1 $MgTi_2O_4$ 薄膜的制备.....	38
3.2.2 $MgTi_2O_4$ 薄膜的 XRD 与 c 轴晶格常数.....	39
3.2.3 $MgTi_2O_4$ 薄膜的 XPS 测试.....	40
3.2.4 $MgTi_2O_4$ 薄膜的 AFM 测试.....	41
3.2.5 $MgTi_2O_4$ 薄膜的椭偏测试.....	42
3.2.6 $MgTi_2O_4$ 薄膜光学性质与电子跃迁能量的分析.....	43
3.3 结果讨论与分析	46
3.4 本章小结	47
第四章 不同 T_{c0} 的 $FeSe$ 薄膜光电性质研究	49
4.1 研究背景	49
4.2 $FeSe$ 薄膜的制备与表征.....	50
4.2.1 $FeSe$ 薄膜的制备	50
4.2.2 $FeSe$ 薄膜的 XRD 测试	50
4.2.3 $FeSe$ 薄膜的 AFM 测试	51
4.2.4 $FeSe$ 薄膜的椭偏测试	52
4.3 结果讨论与分析	55
4.4 本章小结	57
第五章 电子型铜氧化物母体材料 Pr_2CuO_4 的光学性质研究	58
5.1 研究背景	58
5.2 Pr_2CuO_4 薄膜的制备与表征.....	60
5.2.1 Pr_2CuO_4 薄膜的制备.....	60
5.2.2 Pr_2CuO_4 薄膜的 R-T 测试.....	60

5.2.3 Pr ₂ CuO ₄ 薄膜的 XRD 测试.....	61
5.2.4 Pr ₂ CuO ₄ 薄膜的 AFM 测试.....	62
5.2.5 Pr ₂ CuO ₄ 薄膜的椭偏测试.....	62
5.3 结果讨论与分析.....	65
5.4 本章小节.....	66
第六章 La_{2-x}Ce_xCuO₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的光电性质研究.....	67
6.1 研究背景.....	67
6.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的制备与表征.....	68
6.2.1 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的制备.....	68
6.2.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的 XRD 测试.....	69
6.2.3 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的 R-T 测试.....	69
6.3 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜的椭偏测试与分析.....	70
6.3.1 椭偏仪表征各向异性材料的理论基础.....	70
6.3.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜椭偏测试的校准.....	71
6.3.3 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜椭偏测试与拟合.....	73
6.3.4 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜 ab 面和 c 轴的光学常数.....	76
6.3.5 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) 组合薄膜 ab 面物理性质的初步分析... ..	78
6.4 本章小节.....	81
第七章 全文总结.....	83
7.1 主要研究内容.....	83
7.2 论文创新性分析.....	85
7.3 工作展望.....	85
参考文献.....	87
致谢.....	103
博士期间的学术成果与获得的奖励.....	105
附已发表外文论文两篇.....	108

CONTENTS

Chinese Abstract	I
English Abstract	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Ellipsometry	3
1.1.1 History and development of ellipsometry	3
1.1.2 Analysis of advantages and disadvantages of ellipsometry	4
1.2 Research progress in superconducting thin films.....	6
1.2.1 Research progress in electron doped cuprates.....	6
1.2.2 Research progress in iron-based superconductor FeSe	13
1.2.3 Research progress in spinel oxide MgTi ₂ O ₄	16
1.3 Research foundation and main contents.....	18
1.3.1 Research foundation	18
1.3.2 Research main contents	18
Chapter 2 Preparation and Characterization of superconducting thin films	20
2.1 Preparation techniques of thin film	20
2.1.1 Pulsed laser deposition	20
2.1.2 Laser molecular beam epitaxy.....	21
2.1.3 Polymer assisted deposition	22
2.2 Characterization techniques of thin film	23
2.2.1 X-ray diffraction.....	23
2.2.2 Atomic force microscope	24
2.2.3 Scanning electron microscope.....	25
2.2.4 X-ray photoelectron spectroscopy	25
2.2.5 Resistance-Temperature measurement.....	26
2.3 Spectroscopic ellipsometry	26
2.3.1 Reflection of light on an isotropic and uniform interface	26
2.3.2 Reflection of light on a three-layer film system.....	27
2.3.3 Theory principle of spectroscopic ellipsometry	29

2.3.4 Experiment principle of spectroscopic ellipsometry	30
2.3.5 Data analysis of spectroscopic ellipsometry.....	32
2.4 Summary	36
Chapter 3 Optoelectronic properties of spinel oxide MgTi₂O₄ films via spectroscopic ellipsometry.....	38
3.1 Research background	38
3.2 Preparation and characterization of MgTi ₂ O ₄ thin films.....	38
3.2.1 Preparation of MgTi ₂ O ₄ thin films	38
3.2.2 XRD and c-axis lattice constants of MgTi ₂ O ₄ thin films	39
3.2.3 XPS measurement of MgTi ₂ O ₄ thin films.....	40
3.2.4 AFM measurement of MgTi ₂ O ₄ thin films.....	41
3.2.5 Spectroscopic ellipsometry of MgTi ₂ O ₄ thin films	42
3.2.6 Analysis of optical properties and electron transition energy of MgTi ₂ O ₄ thin films.....	43
3.3 Results discussion and analysis.....	46
3.4 Summary	47
Chapter 4 Research on the optoelectronic properties of FeSe thin films with different T_{c0}.....	49
4.1 Research background	49
4.2 Preparation and characterization of FeSe thin films	50
4.2.1 Preparation of FeSe thin films.....	50
4.2.2 XRD measurement of FeSe thin films.....	50
4.2.3 AFM measurement of FeSe thin films	51
4.2.4 Spectroscopic ellipsometry of FeSe thin films.....	52
4.3 Results discussion and analysis.....	55
4.4 Summary	57
Chapter 5 Research on the optoelectronic properties of parent compound Pr₂CuO₄ thin films	58
5.1 Research background	58
5.2 Preparation and characterization of Pr ₂ CuO ₄ thin films	60

5.2.1 Preparation of Pr ₂ CuO ₄ thin films	60
5.2.2 R-T measurement of Pr ₂ CuO ₄ thin films.....	60
5.2.3 XRD measurement of Pr ₂ CuO ₄ thin films.....	61
5.2.4 AFM measurement of Pr ₂ CuO ₄ thin films	62
5.2.5 Spectroscopic ellipsometry of Pr ₂ CuO ₄ thin films	62
5.3 Results discussion and analysis.....	65
5.4 Summary	66
Chapter 6 Research on the optoelectronic properties of La_{2-x}Ce_xCuO₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film.....	67
6.1 Research background	67
6.2 Preparation and characterization of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film.....	68
6.2.1 Preparation of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film.....	68
6.2.2 XRD measurement of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film	69
6.2.3 R-T measurement of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film.....	69
6.3 Spectroscopic ellipsometry measurement and data analysis of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film	70
6.3.1 Theory principle of ellipsometry for measuring anisotropic materials	70
6.3.2 Ellipsometry measurement calibration.....	71
6.3.3 Ellipsometry measurement and data fitting of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film	73
6.3.4 Optical constants of ab plane and c-axis of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film	76
6.3.5 Analysis the ab plane physical properties of La _{2-x} Ce _x CuO ₄ (x=0.1-0.19) combinational thin film	78
6.4 Summary	81
Chapter 7 Summary	83
7.1 Major research.....	83
7.2 Innovation	85

7.3 Prospect and suggestion	85
References	87
Acknowledgements	103
Academic achievements during PhD study	105
English papers	108

摘要

光谱, 不仅能反映出低能态的带内电子响应, 还可考察电子在能带之间从占据态向未占据态跃迁的现象。在众多光学表征手段中, 椭圆偏振测量技术(椭圆偏测量术) 由于具有高灵敏度、高精度、非破坏性以及可获得十分丰富的物理量等优势, 在光学表征手段中占据一席之地。利用椭圆偏测量术研究各种功能材料的光学性质已有大量文献报道, 然而对于具有超导电性的材料却较为少见。超导材料是一种电阻在温度降低至某一温度下为零, 且体内磁场被排出的材料。由于这种奇特的电磁性质使其不仅在凝聚态领域始终是前沿学科, 而且被用于强电输电、核磁共振、超导磁悬浮等高新领域。然而, 超导材料在正常态下的光学性质数据库仍然处于缺失的状态, 且人们对超导机制的认识仍不全面。因此, 有必要利用椭圆偏测量术研究超导材料的光电性质, 一方面填补了数据库的空白, 另一方面能够为理解超导机理提供线索与帮助。基于此, 本文主要利用椭圆偏测量术研究了尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 薄膜、Fe 基超导体 FeSe 薄膜和电子型铜氧化物高温超导体(包括母体材料 Pr_2CuO_4 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜) 三个超导体在正常态下的光学性质, 结合其他测试手段(如 X 射线衍射、原子力显微镜等) 对样品进行多方面测量, 旨在补全材料光学性质的空白以及理解超导材料的光电响应机制。

以下是本论文的主要研究内容和结果。

1、利用椭圆偏振光谱仪(椭圆仪) 研究了三个不同 c 轴晶格常数的尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 (MTO) 薄膜的光电性质。首先, 测量并分析了 MTO 薄膜的椭圆偏光谱, 建立了三层光学结构模型, 即空气/MTO 薄膜/ MgAl_2O_4 衬底, 其中在 MTO 层利用 Drude+Lorentz 色散模型描述。经不断拟合椭圆偏参量, 首次获得了 MTO 光学常数随入射光子能量(1.55-4.13eV) 的变化关系。据前人的研究结果, 在 MTO 中, c 轴晶格常数存在差异的根本原因是 Ti 元素在样品中的离子价态不同, 本论文经 X 射线光电子能谱实验验证了这一点。经第一性原理计算, 清晰地了解了 MTO 的电子结构, 获取了 O-2p 轨道至 Ti-3d 轨道的带隙为 2.6eV, 与椭圆仪获得的 2.8eV 左右的带隙结果十分接近。总结出了 MTO 的 c 轴晶格常数与带隙之间呈正相关的关系, 并从两方面对此现象进行了解释, 一是从 O-2p 和

Ti-3d 轨道杂化强弱方面，二是从 Ti-3d 轨道电子填充方面，这两方面均很好地解释了此现象。本工作对于利用 c 轴调控 MTO 带隙大小具有重要的借鉴意义。

2、FeSe 因其具有简单的晶体结构，同时又表现出丰富的物理性质，一直是研究人员作为 Fe 基超导体中的研究热点材料。利用椭偏仪测试了 T_{c0} 分别为 6K 和 11K 的 FeSe 单晶薄膜。通过原子力显微镜测试显示，FeSe 薄膜样品的表面均较为粗糙，而椭偏仪是一门对表面敏感的实验技术，因此在建立 FeSe 光学结构模型时增加了粗糙层，即空气/粗糙层/FeSe 薄膜/ CaF_2 衬底的四层光学结构，这样可有效去除粗糙层对 FeSe 光学性质的影响。在 FeSe 层采用 Drude+Lorentz 色散模型拟合椭偏光谱，精确地获得了 Drude 色散模型中的等离子体振荡频率(ω_p^2) 这一拟合参数。由于 ω_p^2 正比于样品的载流子浓度，通过定性地对比发现， T_{c0} 为 11K 的样品载流子浓度低于 6K 样品，说明 11K 样品内的电子凝聚或电子的关联性更强。根据 FeSe 体系内电子的强关联特性，采用扩展的散射率公式，经过归一化处理后，得到了 11K 样品的散射率在可见光谱范围内均小于 6K 样品的结论。根据这一现象，初步地将正常态下散射率的高低与低温下的 T_{c0} 高低相关联，即散射率越低，样品的 T_{c0} 可能越高，这为理解 FeSe 的超导行为提供了新视角。

3、对于电子型铜氧化物母体，人们普遍的看法认为其是电荷转移绝缘体，一般只能通过化学掺杂才能使母体变为超导体。然而，本工作利用高分子辅助沉积法制备出了具有超导电性的母体材料 Pr_2CuO_4 ，而 Pr_2CuO_4 薄膜的椭偏光谱研究是从未见过报道的。在此工作中，选取了 T_{c0} 为 22K、15K 和不超导样品进行分析与对比。利用椭偏仪表征了其光学常数，进一步地，通过求介电函数虚部的二阶导谱获取了样品的电荷转移能隙 (Charge-transfer gap, CT gap)，并总结出了 CT gap 与 T_{c0} 呈负相关的关系，即样品 T_{c0} 越高，CT gap 越小。这应从两方面结合着考虑，由于 T_{c0} 的增加等同于在体系内引入电子，这些电子一方面占据了上哈伯带，造成了对 O-2p 带施加一个有效势，将 O-2p 带向上提高了能量；另一方面静电屏蔽效应增加，导致 Cu-3d 轨道电子的库伦排斥能减弱，因此上哈伯带有所下降。即 PCO 体系内的电子增多，会导致 O-2p 带与上哈伯带互相靠近。此工作对理解电子型铜氧化物高温超导体的机理提供了帮助。

4、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的成功研制，要求测试手段的分辨率与灵敏度也要相应地提高。这是因为在组合薄膜上，Ce 含量沿着基片的某一

方向上呈连续梯度变化, 因此要求测试手段所能分辨的区域需足够小, 才能够探测到相应 Ce 含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 组合薄膜的关键物性, 如量子临界点信息等。椭偏仪由于光斑可被聚焦, 且能够测量振幅和相位两方面信息, 因此具有高分辨率、高灵敏度的测试优势, 非常契合于表征 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光电性质。在椭偏数据分析过程中, 考虑到电子型铜氧化物具有光学各向异性, 其光轴垂直于薄膜表面, 因此建立各向异性模型来描述 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜层。采用 Drude+Lorentz 色散模型描述 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 ab 面 (Cu-O 面), Drude 色散模型描述 c 轴, 并分别给出了 ab 面和 c 轴的折射率 n 和消光系数 k 随入射光子波长的变化。总结归纳 ab 面中色散模型的关键拟合参数随 Ce 含量的变化趋势, 并通过数值计算介电函数二阶导, 发现了两个电子跃迁峰, 是分别位于 2eV 左右的 CT gap 和 4eV 左右的 Cu 原子内部的电子跃迁。随着 Ce 含量的增加, 两跃迁峰出现了先不变 (或增大), 进而逐渐减小的行为。这可能归因于随着掺入体系的电子增多, 能带逐渐合并所致。这个工作一方面建立了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜光电性质方面的数据库, 另一方面, 分析了电子跃迁随 Ce 含量变化的物理机制, 同时也拓宽了椭偏测量术在组合薄膜方面的应用。

关键字: 椭圆偏振测量术; 光学性质; 超导薄膜; 正常态

ABSTRACT

Optical spectroscopy can explore not only the low-lying intra-band response, but also the inter-band transitions from occupied to unoccupied states. Among all the optical characterization methods, spectroscopic ellipsometry (SE) plays an important role in optical measurement due to its advantages of high sensitivity, high precision, non-destructive. So, there are lots of papers report about the optical properties of various novel functional materials measured by SE technique but few literatures for superconducting materials. The superconductor is a kind of material whose resistance is reduced to zero at a certain temperature, and meanwhile the internal magnetic field is expelled. Because of these unique electro-magnetic properties, superconductors always are a frontier subject in the condensed matter field and promising materials for applications in lossless power transmission, magnetic resonance imaging, and magnetic levitation transport. However, the database of superconductors' optical properties under normal state is still missing. Therefore, using SE technique to research superconductors' optical properties can fill the database blank and pave a beneficial and useful way for a good understanding of the superconducting mechanism. For this purpose, we employ the SE measurement method to study three superconductor systems including the spinel oxide MgTi_2O_4 , iron-based superconductor FeSe and electron-doped cuprates which including two compounds that are superconducting parent material Pr_2CuO_4 and $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) combinational thin film. To thoroughly understand the optical properties and superconducting physical mechanism of these superconductors, the samples also be measured by other characterization methods, such as X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM) etc., aiming to research these materials in different aspects.

The followings are the main contents and results.

1. The optoelectric properties of three spinel oxide MgTi_2O_4 (MTO) thin films with different c-axis lattice constant were studied by ellipsometry. Firstly, the ellipsometry spectra of MTO films are measured, and a three-layer optical structure is established

that is air/MTO film/MgAl₂O₄ (MAO) substrate. Neglecting the roughness layer in optical structure model, that is because the films own a smooth surface that has been characterized by AFM. In the MTO layer, Drude+Lorentz dispersion law is utilized to fit ellipsometry measurement data. The results show that refractive index n increases with the incident photon energy, and extinction coefficient k exists a small shoulder around 2.8 eV for the three samples. This work is the first time to obtain MTO compounds' optical constants with the incident photon energy (1.55-4.13 eV). Based on previous research results, the fundamental reason for different c-axis length is due to the different Ti valence state in the MTO compound, and we verify this viewpoint by X-ray photoelectron spectroscopy. According to the first-principles calculations, the electronic state structure is clearly understood, which can tell us the band gap between O-2p and Ti-3d level is to be 2.6 eV in MTO. This result is almost consistent with the band gap of about 2.8 eV by ellipsometry. The positive correlation between the c-axis lattice constants and band gap is extracted and explained this phenomenon from two aspects. One is from the point of view of the hybridization strength of O-2p and Ti-3d orbital, and the other is from electronic filling of the Ti-3d level. This work has a significant reference for controlling the band gap in MTO by c-axis lattice length and make possible applications in photoelectric detectors.

2. Among various iron-based superconductors, FeSe owns the simplest lattice structure but displays the most abundant physical properties so that it has always been the hotspot material. There are two single crystal FeSe thin films with $T_{c0} = 6$ K and 11 K in this part. Through AFM testing, the surface of two FeSe thin films is rather rough. Thus, it is essential to add the roughness layer in the optical structure as ellipsometry is a technology sensitive to the film surface. A four-layer optical structure model is built, which is air/roughness/FeSe/CaF₂ substrate. In FeSe layer, Drude+Lorentz dispersion law is utilized to fit $\tan\Psi$ and $\cos\Delta$. The plasma oscillation frequency (ω_p^2) is extracted in Drude dispersion law as this physical quantity is directly proportional to the carrier concentration. Compared with the carrier concentration, FeSe_11K is lower than the FeSe_6K sample, which suggests that the

electron condensation or electron correlation in FeSe_11K is stronger than 6 K sample. According to the nature of strong correlation properties of electrons in FeSe, the extend-scattering rate (τ^{-1}) equation should be considered. After normalization, we conclude that τ^{-1} of FeSe_11K is obviously lower than that of FeSe_6K in the whole measurement wavelength, which demonstrates that the metallicity of FeSe_11K is obviously better than FeSe_6K. Based on the experimental conclusion, we preliminarily correlate the τ^{-1} under normal conditions with T_{c0} . That is, the lower the scattering rate, the higher the sample's T_{c0} . This conclusion provides a new insight for understanding the superconductivity of FeSe.

3. Pr_2CuO_4 (PCO) is one of the parent compounds of cuprate high transition temperature superconductors. It is commonly accepted that superconductivity in parent compounds emerge after doping holes to T-phase with the Cu-O octahedra or doping electrons to T'-phase with the Cu-O square, respectively. For PCO, cation substitution has been long considered as the only way to prepare electron doped superconductors. However, we have grown superconducting PCO single crystal thin films employed by polymer assisted deposition technology. Up to now, there are few reports on the optoelectrical characteristic about superconducting PCO compound. $T_{c0} = 22$ K, 15 K and non-superconducting PCO samples are researched in this part. Firstly, the optical constants are detected by ellipsometry. Then, through fitting the second derivative spectra of ε_i via critical point model, we find that the charge-transfer gap (CT gap) exists in PCO system, and more importantly, this gap has a negative relationship with T_{c0} . This phenomenon should be considered from two aspects. On the one hand, the increase in T_{c0} is arised from introducing electrons in PCO. And the electrons introduced into system occupy upper Hubbard band, which is same as applying an effective potential to O-2p band and raising their energy level. On the other hand, the electrostatic screening induced by additional electrons can reduce the Coulomb interaction of Cu-3d orbital electrons leading to the upper Hubbard band decreases. Therefore, with increasing the number of the electrons in PCO system, it will cause the O-2p band to get closer to the upper Hubbard band.

This viewpoint provides a new insight for understanding the nature of the cuprates high- T_c superconductors.

4. The successful preparation of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) (LCCO) combinational thin film correspondingly requires that the detection technology should be better spatial resolution and sensitivity. That is because Ce content varies in a continuous gradient along a certain direction of the substrate. At one end of the substrate, Ce is 0.1. The composition changes uniformly to the other end of the substrate where Ce equals 0.19. Therefore, the measurement region needs to be small enough to probe the Ce content corresponding the physical properties, such as quantum critical point for LCCO combinational film. Ellipsometry has the advantages of high sensitivity because its spot can be focused, and the amplitude and phase information can be obtained simultaneously, which is very suitable for exploring the optical properties for LCCO combinational film. Considering the optical anisotropy existing in electron doped cuprates, which the optical axis is perpendicular to the surface of thin film, BIAXIAL mode is established to describe LCCO layer. Drude+Lorentz dispersion laws are used to describe ab plane (Cu-O plane), and only Drude model is used to describe c-axis. The refractive index n and extinction coefficient k depending the wavelength are exhibited for ab plane and c-axis in this work. In addition, the trend of the dispersion models' key fitting parameters with the Ce content is summarized in ab plane, and two electron transition peaks are found by numerical calculation of the second derivative of the dielectric functions. The two transition peaks are the CT gap around 2 eV and the electron transition inside the Cu atom around 4 eV, respectively. In both the transition peaks, the gap firstly remains unchanged (or increased) with the increasing of Ce content, and then gradually decreased. This may be due to band merging as electrons doping into LCCO system. This work, on the one hand, fill the LCCO combinational film optoelectronic database blank. Moreover, we have analyzed the physical mechanism of electron transition with Ce content, which is helpful to understand the electron-doped cuprates superconductors. This work also broadens the application of SE technique in combinational film.

Keywords: spectroscopic ellipsometry; optical properties; superconducting films; normal state;

第一章 绪论

加州理工学院教授、诺贝尔奖获得者 Ahmed Zewail 教授曾经说过，“没有光就没有人类文明”。现如今，以光和光学技术为基础的应用已经遍布到人类工作、生活的各个角落：购物结账时的条形码扫描、激光眼科治疗手术以及跨洋通信技术等等。甚至在 2013 年，联合国会议研究决定将 2015 年设定为 International Year of Light and Light-based Technologies，即光和光基技术国际年^[1]。研究光是人们认识光、探究光本性的过程。聪慧的人们在研究光的同时也懂得利用光去探测材料，进而分析材料的物性，将其应用在生活生产中。其中，材料的光学常数（折射率 n 、消光系数 k ）的准确测量不仅在基础科研、实际应用中占据重要地位^[2]，在探测、分析凝聚态固体材料中电子跃迁微观机制方面也有重要影响，可揭示新材料的能带结构、电子态信息等物理性质^[3]。获取材料光学常数的技术手段繁多，例如，较广泛的方法是测量宽光谱范围的反射率（或透射率），再经过 Kramers-Krönig（K-K）关系计算出光学常数；再者，利用太赫兹时域光谱仪，通过透射率与光电导之间的换算关系，可直接获得光学常数；以及外差干涉法^[4]、等厚干涉法等。但上述方法均具有局限性，如光谱特性对样品微小成分的分辨不够敏感等。相比之下，在测量过程中可同时获取材料反射（透射）光波中的振幅、相位两方面信息的椭圆偏振测量术^[5,6]（简称椭偏测量术）的高精度优势显得尤为突出。此外，椭偏测量术还具有快速、无损等测量优势，使其在成分呈连续梯度变化的微小样品或成分众多的样品方面的测试成为主力军。

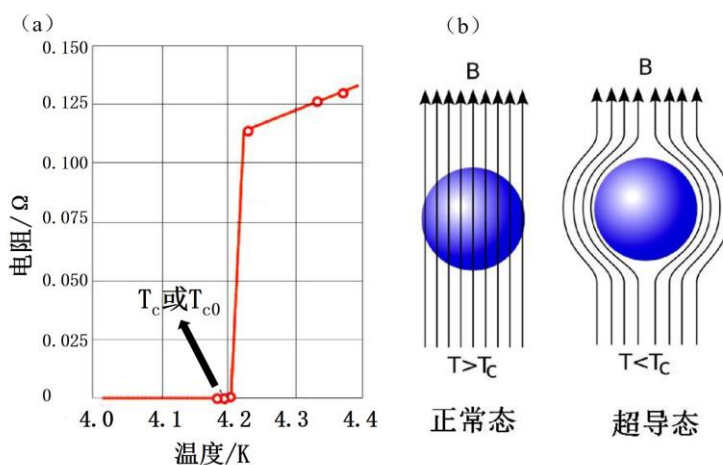


图 1.1 (a) 超导零电阻现象^[7]；(b) 超导的完全抗磁性现象^[8]。

超导体 (superconductor), 顾名思义, 超级导体。从物理性质来说, 超导材料具有比导体更好的导电性, 其电阻在某一临界温度下为零, 这一温度被称为超导临界温度 (Superconducting Critical Temperature, T_c 或 T_{c0}), 如图 1.1 (a)。若定义超导体, 它还应拥有完全抗磁性, 将超导材料放置在磁场中, 其内部磁场会抵消外加磁场, 从而超导体内磁场为零, 即完全抗磁性^[8], 如图 1.1 (b)。在基础科研领域, 探索新超导材料和研究超导机理一直是充满生机活力的前沿方向, 如 2012 年, 薛其坤团队发现了生长在 SrTiO_3 衬底上的单层 FeSe 薄膜界面处存在高温超导的现象^[9], 这引发了全球超导科研人员的巨大兴趣; 超导体在实用产业领域, 同样是引领电力、能源的弄潮儿, 如在上海, 中国第一条公里级别的高温超导电缆示范工程已经启动^[10]。

光学波长范围是从 180nm 的紫外光到 0.496mm 的亚太赫兹波段, 换算成能量范围是 2.5meV 到 6.9eV^[11], 如图 1.2 所示。如此宽泛的光波长或能量范围, 可利用不同的波段研究超导体不同的物理性质。如图中上方所标志出的, 太赫兹波段可研究超导体的穿透深度, 其是超导序参量对称性的关键信息^[12,13]; 远红外波段可研究超导电性出现的集体激发^[11,14]; 中红外包含声子、晶格振动等信息^[15,16]; 近红外、可见光波段可探测超导体内的电子跃迁和等离子体等信息^[17-19]。

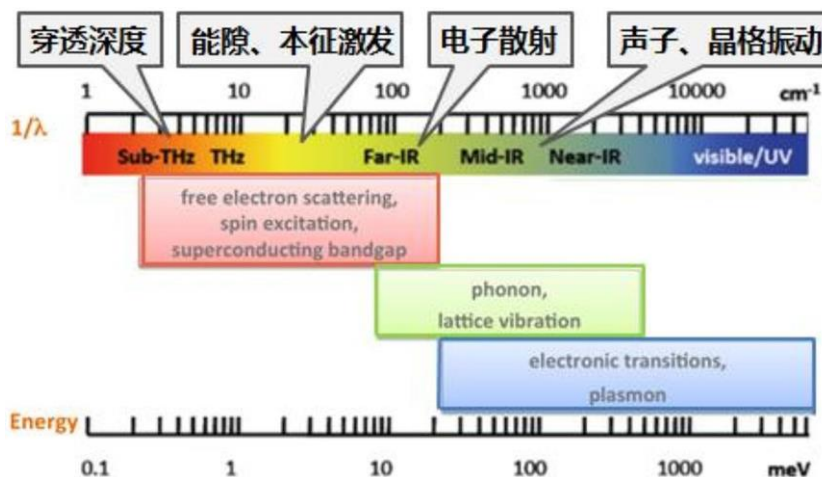


图 1.2 光学光谱范围内激发超导材料的特征能量示意图^[11]。

利用光学手段探究超导材料的光学性质固然是目前凝聚态领域的科研热点, 然而, 结合我们所处的时代背景——大数据时代, 补全材料的信息与建立材料参数样本库已逐渐成为趋势, 这点对新材料而言尤为重要。快速制备样品高新技术的涌现, 在同一块衬底上生长出某一元素含量呈梯度变化的样品不再是难题

[20-22]。因此，本文主要的研究内容是利用具有高灵敏、高精度、非破坏性的椭圆偏振光谱仪（简称椭偏仪），研究三个超导体在正常态下的光学性质。这三个体系分别是尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 （MTO）、铁基超导体 FeSe 、电子型铜氧化物高温超导体母体 Pr_2CuO_4 （PCO）和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ （ $x=0.1-0.19$ ，即 Ce 含量呈连续梯度变化）组合薄膜。全文旨在填补这些材料在光学领域的数据库，建立相应的数据库，同时尝试分析电子跃迁机制。以期利用一种不苛刻的、便捷的实验技术，给出与超导材料关键参数相关的物理参量，总结出对研究超导机制有帮助的实验现象，并尝试揭示内在机制。首先，对本论文的主要测试手段——椭偏仪的起源、发展以及优缺点分析分别进行介绍。

1.1 椭圆偏振测量术

1.1.1 椭圆偏振测量术的起源与发展

椭偏测量术的起源还要从偏振光的发现说起。早在 212 年前的 1808 年，法国科学家马吕斯偶然间发现从窗户上的反射光具有偏振特性；六年后，苏格兰人布儒斯特在马吕斯发现的基础上，提出了布儒斯特定律，即光以布儒斯特角入射到样品上时，反射光将变为完全的线偏振光。随后，人们便发现光的偏振特性是大自然最基本的现象之一；1865 年，伟大的麦克斯韦建立了光的电磁理论，此后，人们对偏振光的认识从理论和实践上均有了较大提升，甚至将偏振光应用在当时的物理、材料、地质等等方面。

1887 年，德国的德鲁德教授制作了第一台以人眼为探测器的椭偏装置，且测量了多种金属的光学常数；1945 年，罗腾教授首次提出了“ellipsometry”一词^[23]；1969 年，卡恩和斯帕尼尔第一次报道了自动旋转检偏器式椭偏仪^[24]；之后，得益于计算机的发展，椭偏技术包括仪器有了蓬勃飞速地发展^[25]；1975 年，美国贝尔实验室的 Aspnes 率先完成现代椭偏光谱的开创性工作^[26]；从这之后，各国的光谱实验室都开始竞相研究^[27,28]。直到二十世纪九十年代初，作为商品的实用性全自动光度型椭偏仪出现在市场和各大实验室中，为科研人们获得材料的光学性质带来了极大的便利^[25]。

椭圆技术经过近三十年的积淀与积累，新型自动化椭圆光谱仪在不断地完善，其具有的特点以及应用范围有：1) 波长范围宽，各种新材料的涌现亟需宽光谱的光学表征技术，如 Woollam 公司生产的可变角椭圆仪 (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE) 光波长可从低波长的 190nm 至高波长的 33 μm ^[29]；2) 精细结构的测定，纳米结构中的特征线宽、高度以及周期间距等关键几何参数的精确测量对于实际生产具有重要的意义，基于穆勒矩阵椭圆仪的光学散射测量技术应运而生^[30]；3) 实时在线测量，椭圆仪对于薄膜厚度变化的敏感程度达到 1nm，因此可用于薄膜生长的在线厚度监控；4) 对各向异性材料的测量表征比例加大，由于光学各向异性材料较为复杂，没有合适的表征手段往往让人们对各向异性材料的研究望而却步，而可探测信息更多的穆勒矩阵椭圆仪是各向异性材料的福音；5) 与半导体材料结合得更为紧密，椭圆仪探测半导体材料的带隙大小已成为普遍的测试手段^[31,32]。

1.1.2 椭圆偏振测量术的优缺点分析

椭圆仪的优势有：

(1) 非破坏性。经测试对比各种粒子束对样品的损伤程度，光束引起样品表面形貌或结构的改变是最小的；

(2) 高精度。椭圆仪在实时监控薄膜生长的示例中就是利用了椭圆仪的测量精度高原理，这是因为椭圆仪同时测量振幅和相位两个参量，线偏振光在波长 λ 深度范围内能够产生 360° 的相移，约为 10Å 的厚度变化会产生 1° 的相移，这比分辨率为几百 Å 的电子显微镜还要高出一到两个数量级^[33]；

(3) 高灵敏度。椭圆仪能够同时测量反射光中的振幅和相位两方面信息，相比只能测量到振幅信息的反射率，椭圆仪能够灵敏地探测到样品中微小成分变化所带来的光谱变化；

(4) 不需要 K-K 关系的介入，椭圆仪可同时获得光学常数或介电函数的实部和虚部，避免了由 K-K 关系波长外推引起的数据不精确；

(5) 非苛刻性。椭圆仪可测量和分析的样品可以是薄膜、体材料，甚至是液体或者气体，样品所处环境也非苛刻，样品的长宽高尺寸均没有严格的要求，这对于一些珍贵材料的测试是十分适合的；

(6) 可以获取丰富的物理参数，第(4)点中提到，椭偏仪可以得到光学常数或介电函数。光学常数不仅是材料最重要、最基本的物理量，还可与其他物理量进行换算，如光电导、能量损失函数以及电极化率等，具体见表 1.1。基于椭偏测量术数据分析的特殊性，需建立色散模型才可解析出人们感兴趣的光学常数。在色散模型中也存在着非常重要的物理量，如 Drude 色散模型中的等离子体振荡频率的平方与样品中载流子浓度成正比 ($\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}$ ，其中 N 是载流子浓度)，Lorentz 色散模型中的中心波长对应材料中电子的跃迁峰等等。

表 1.1 各物理参量与光学常数的公式换算。

物理量	实部	虚部
光学常数 $N = n + ik$	n	k
介电函数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2$	$\epsilon_1 = n^2 - k^2$	$\epsilon_2 = 2nk$
光电导率 $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$	$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega\epsilon_1}{4\pi} = \frac{\omega nk}{2\pi}$	$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega[1 - \epsilon_r]}{4\pi} = \frac{\omega(1 - n^2 + k^2)}{4\pi}$
能量损失函数 ($-\epsilon^{-1}$)	$-\epsilon_1 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$	$\epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$
电极化率 $\chi = \epsilon - 1$	$\chi_1 = \epsilon_1 - 1$	$\chi_2 = \epsilon_2$
吸收系数 α	$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\epsilon_2 \omega}{nc}$	

椭偏仪的缺点有：

椭偏仪是一种“所见非所得”的测量手段，测试结果是反射光与入射光的振幅比和相位差。而人们真正感兴趣的是样品的光学常数 ($N = n + ik$) 或者介电函数 ($\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$) 随波长的变化，因此就需要逆向求解来获取 N 或 ϵ 。这一数据处理过程一般需要建立薄膜体系的光学结构模型和对应层的色散模型来完成。在建立光学结构模型时，要求研究人员对薄膜体系有清晰地认识，如膜系是否存在粗糙层、界面层等；建立对应层的色散模型时，要对薄膜的物理性质有较深入的理解，这样才能对症地选择符合物理性质的色散模型。

然而，获知这两方面内容往往仍然还不够全面，因为色散模型中拟合参数初始值的选择同样是挑战，如图 1.3 所示。图中横坐标是拟合参数中的薄膜厚度，纵坐标是均方根偏差 (Mean Square Error, MSE)，其是用来评判实验测试值与

拟合值间符合程度的优劣。MSE 越小，说明拟合值越贴近测量值。在拟合过程中，人们最希望得到的结果是图中 MSE 的最小值，而实际情况往往得到了 MSE 极小值。这是由于拟合参数无法遍历整个实数，拟合参数解仅在输入的初始值附近范围内寻找^[34]。因此，这就需要通过其他辅助手段确定某些拟合参数，使其他参数在全局范围内寻找最优解。利用椭偏测量术获取材料介电函数的数据处理确实是这门技术的难点所在，然而正是这种“拨开云雾见明月”的魅力吸引着越来越多的科研人员从事这项事业。

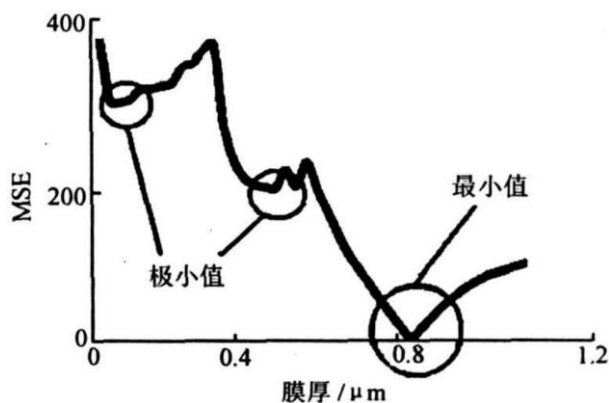


图 1.3 初始值的选择对方均根偏差的影响^[34]。

1.2 超导薄膜的相关研究进展

在本章开头的引言中，对超导材料进行了简要的介绍，包括定义和在基础科研及实际应用等方面。这一小节中，将对本论文所要探究光电性质的超导材料体系进行文献综述，旨在提出每个工作的研究意义。需要注意的是，在本节将按照材料被发现超导电性的时间顺序依次进行介绍，而后续章节的安排出于行文的合理以及对椭偏测量术和材料不断深入地认识，并未按照本节对超导材料介绍的顺序进行。

1.2.1 电子型铜氧化物高温超导体的研究进展

1986 年，瑞士人 Bednorz 和 Müller 发现了在 Ba-La-Cu-O 体系中存在 35K 的超导转变温度^[35]，这一举动拉开了铜氧化物高温超导体的研究热潮。铜氧化物高温超导体若根据掺入体系中的载流子类型来分，可分为电子型铜氧化物超导体和空穴型铜氧化物超导体。以母体材料 La_2CuO_4 （其中 La 元素+3 价，Cu 为

+2 价，O 为-2 价）为例，若向其掺入+4 价的 Ce 代替+3 价的 La 元素，从而形成 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，等同于在体系中引入电子，因此被称为电子型铜氧化物；相对应地，若掺入+2 价的 Sr 代替+3 价的 La 元素，形成 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ，等同于在体系中引入了空穴，因此被称为空穴型铜氧化物^[36]。

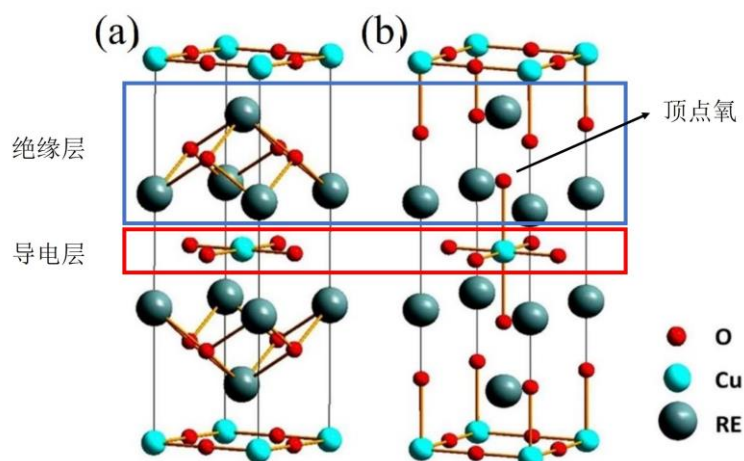


图 1.4 铜氧化物高温超导体晶体结构 (a) 电子型铜氧化物, (b) 空穴型铜氧化物。其中 RE 代表 La 系稀土元素^[36]。

图 1.4 分别是 (a) 电子型和 (b) 空穴型铜氧化物高温超导体的晶体结构，两者的共性是均为层状钙钛矿结构，由 Cu-O 层和稀土元素氧化物 RE_2O_2 层交替组成。稀土元素氧化物 RE_2O_2 层为绝缘层，一般通过掺杂改变稀土层的化学组分来为 Cu-O 层提供运输的载流子，由此将绝缘层命名为载流子库层，而 Cu-O 层则为导电层。一般地，Cu-O 面决定着铜氧化物高温超导体的电、磁、光等方面的性质。电子型和空穴型铜氧化物的晶体结构区别是，在电子型铜氧化物中，Cu-O 面上、下不存在氧原子。而空穴型结构，Cu-O 面的上、下方分别存在一个氧原子，称这种氧原子为顶点氧，如图 1.4 (b) 箭头所示。基于这种结构，称电子型铜氧化物为 T' 相结构，而将空穴型铜氧化物称为 T 相。在 T' 相中，Cu-O 面上若存在顶点氧，将作为强的电子散射中心，即电子会被顶点氧散射，导致电阻增加从而破坏超导电性。因此，在生长电子型铜氧化物薄膜的过程中，需要精确地控制生长温度、氧分压等生长条件，才可获取高质量 T' 相结构的薄膜^[36]。另外，T' 相结构本身是亚稳态结构，例如典型的电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，研究人员无法生长出具有超导电性的单晶样品^[37-39]，只能依靠衬底的应力来稳定

T'相。因此，无论从材料本身的亚稳相结构，还是从精确调控顶点氧来说，获取高质量的 T'相电子型铜氧化物高温超导薄膜样品都是较大的难题。

图 1.5 是电子型铜氧化物 $RE_{2-x}Ce_xCuO_4$ 的相图，横坐标是 Ce 掺杂浓度。在 $x=0$ 时，即为电子型铜氧化物母体 RE_2CuO_4 ，所对应的相为反铁磁相，不存在超导转变温度；随着 Ce 掺杂浓度的增加，反铁磁逐渐被抑制，超导态出现，并将 T_c 最高的地方称为最佳掺杂， T_c 高于或低于最佳掺杂分被称为过掺杂和欠掺杂区域；Ce 进一步增加，材料由超导态转变为费米液体^[36]。

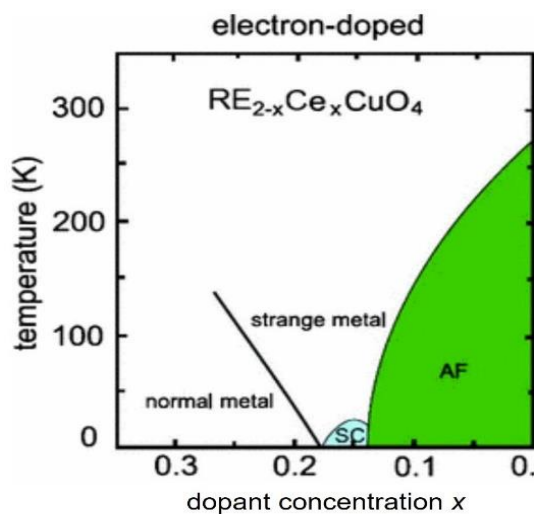


图 1.5 电子型铜氧化物高温超导体相图^[40]。

(1) 电子型铜氧化物母体

现着重讨论母体材料。母体材料是电荷转移绝缘体（Charge-transfer Insulator），或是 Mott 绝缘体，其本身不是导体更不存在超导转变温度。一般来说，只有通过化学掺杂才能获取超导电性。然而，在 2008 年，日本 Matsumoto 研究组报道了电子型铜氧化物母体材料在没有任何离子掺杂情况下获得了超导电性^[41-43]。他们主要利用了两步退火法，退火所引起的作用可能为，第一步退火补全了 Cu-O 面内的氧，在补全面内氧过程或许引入了些许顶点氧，因此第二步退火是去掉多余的顶点氧，使母体获得了超导电性^[36]。课题合作组也同样将母体材料 Pr_2CuO_4 (PCO) 制备出了超导电性，并得到了退火去氧过程将在 PCO 体系中引入电子，即退火过程等同于电子掺杂是母体材料超导的内在机制^[44]。

前面已提及，生长出稳定 T'相的电子型铜氧化物超导体薄膜是十分难得的，那么具有超导电性的高质量母体薄膜样品更为难能可贵。因此，有必要利用椭偏仪探究母体材料的光学性质。这一方面可获取并研究母体材料的电荷转移能隙

(Charge-transfer gap, CT gap) 信息, 另一方面, 通过回顾前人们对母体材料光学性质的研究历程, 发现对具有超导电性母体材料的光电性质还未有报道, 为了补全这一空白, 因此有必要对其进行深入研究。

早在 1990 年, Tokura 等人就利用反射光谱手段测试了不同 Cu-O 面结构的铜氧化物母体单晶材料, 如图 1.6 (a) 所示。此篇工作的主要研究目的是探究体系中的电子参数 (如 CT gap、自旋交换能以及 Cu-O 键中 p-d 轨道杂化度等) 随 Cu-O 面结构的不同是如何变化的。前面已经介绍过 T'相和 T 相结构, 图 1.6 (a) 中第三小图的 Cu-O 面上方只有一个氧原子, 这种金字塔结构被称为 T*相。文中所有样品均为绝缘体或半导体, 在 290K 温度下测试样品的反射率, 进而经 K-K 关系计算得到光电导谱。测量结果显示 CT gap 随着 Cu-O 周围氧数量的不同呈现出规律的变化, 对于八面体 T 相结构来说, CT gap 为 2.0eV; 金字塔形 T*相结构, CT gap 为 1.8eV; 而 Cu-O 四边形 T'相结构, CT gap 大概是 1.5eV。Tokura 等人认为, 最上方的满带 (主要是 O-2p 带) 和处于最低位置的非占据能带 (Cu-d_{x²-y²} 带) 对 Cu-O 面周围的氧原子个数是非常敏感的^[45]。

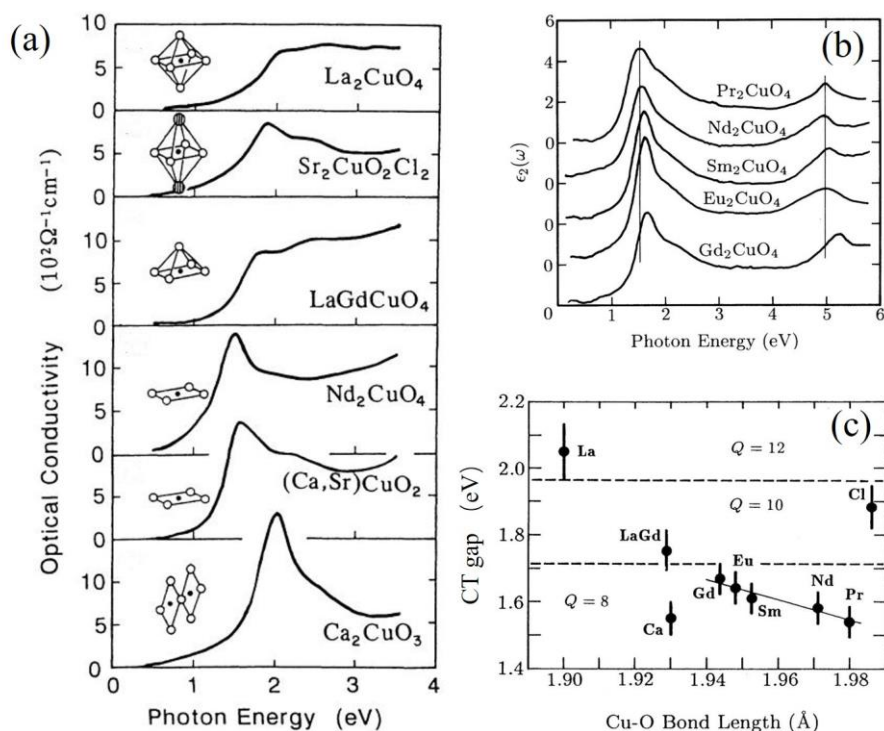


图 1.6 (a) 具有不同 Cu-O 面结构的单晶材料光电导谱^[45]; (b) $L_2\text{CuO}_4$ 单晶 ($L=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Gd) 的介电函数虚部谱^[46]; (c) 为 CT gap 与 Cu-O 键长的关系^[46]。

同样是 Tokura 团队, 1991 年, 他们将光谱范围扩大, 研究 T'相结构的 $L_2\text{CuO}_4$ 单晶 ($L=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Gd) 的光谱性质。发现在这些单晶样品中, CT 激发不仅在 1.5eV 左右存在, 在 5.0eV 附近也存在, 此激发被认为是 O-2p 到 Cu-4s 轨道, 此观点值得进一步验证。上图 1.6 (b) 和 (c) 分别展示了不同母体材料的 ϵ_2 与 CT gap 和 Cu-O 键长度关系, 作者在文中进一步明确出 CT gap 不仅和 Cu-O 面周围氧原子个数有关, 还和 $L_2\text{CuO}_4$ 中 L 元素的离子半径存在关系。这是因为离子半径的大小会引起 Cu-O 键长的不同, Cu-O 键越长, 相应的 CT gap 越小, 文中猜测此结论与 Madelung 势有关^[46]。

2010 年, 母体材料的光学性质又一次被关注。Pisarev 等人利用椭偏仪研究了 T'相结构的 $R_2\text{CuO}_4$ ($R=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm) 单晶样品, 样品均为绝缘体^[47]。作者利用一系列 Lorentz 振子来拟合椭偏光谱, 如图 1.7 所示, 最终的介电函数谱型为一系列 Lorentz 振子的叠加。文中对 $R_2\text{CuO}_4$ ($R=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm) 样品均展示了类似下图的介电函数以及各个分量, 并排除了处于 1.4-2.4eV 的电子跃迁是由于晶体场作用导致 3d 轨道劈裂的 d-d 轨道跃迁的可能性, 因为禁带的 d-d 轨道跃迁强度太弱以至于椭偏仪无法探测出, 因此得到了 1.4-2.4eV 范围的跃迁峰只可能是 CT gap 的结论。此外, 这篇文章中还指出, 光学介电函数的响应是 p-d 轨道跃迁和 d-d (4.0-5.0eV 的跃迁峰) 轨道跃迁的叠加, 也就是作者认为 4.0-5.0eV 的跃迁峰为 Cu 原子的内部跃迁。

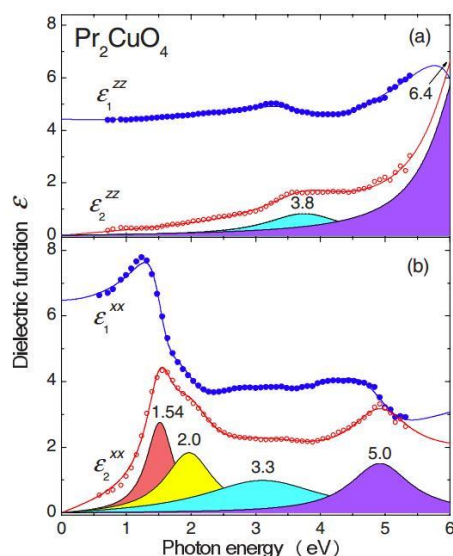


图 1.7 Pr_2CuO_4 的介电函数图。彩色实心填充是介电函数虚部的 Lorentz 分量^[47]。

Chanda 等人在 2014 年利用反射率法测量了 $T_c=27\text{K}$ 的 Pr_2CuO_x ($x \approx 4$, PCO) 薄膜的反射光谱, 其光谱范围是 $7\text{-}55000\text{cm}^{-1}$, 温度在 $2\text{-}300\text{K}$ ^[48]。作者在文中提到, 光谱性质没有表现出正常态的 gap 信息, 由此他们提出了一个尖锐的问题, 电子型铜氧化物高温超导体母体材料的电荷转移绝缘体相图似乎并不是适用于 PCO。他们基于最近理论计算工作提出, T 相结构的母体材料是电荷转移绝缘体, 而 T'相结构的基态是金属态, 其之所以表现出绝缘性可能是源于磁长程有序态 (Slater 转变) 与金属态竞争的结果^[49]。在本论文第五章会详细介绍利用椭圆仪探测 PCO 的光学性质, 由于 CT gap 真实地被探测并拟合到, 因此认为 PCO 仍然为电荷转移绝缘体。观点的不同, 更加迫切地需要多种表征手段探究材料的本质属性。

(2) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1\text{-}0.19$) 组合薄膜

电子型铜氧化物高温超导体中, 超导和多种序存在竞争关系, 如反铁磁序、电荷密度波等。其中备受关注的是量子临界点^[50,51], 即材料从不超导变为超导体所经历的临界点, 这与超导机制紧密相关^[52]。电子型铜氧化物材料时常出现在人们视野中的是 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO)。这几种材料中, 只有 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的晶格结构随着 Ce 从最佳掺杂到过掺杂范围是稳定存在的, 这一点对于研究超导的量子临界点研究(或量子相变)很重要, 因为量子相变问题需要精确地提取 Ce 的掺杂浓度。然而, 量子临界点仍然在争议之中, 其中一个重要的因素是样品的缺失。一般来说, 为了使样品的测量结果更具对照性, 在生长过程中需要控制变量。对于电子型铜氧化物而言, 氧含量的轻微变化能引起样品明显的物性变化。而对于每一批次生长出的样品都无法保证所有条件完全一致, 何况对于氧十分敏感的电子型铜氧化物, 这阻碍了量子相变方面的研究进展。

高通量实验技术为样品的生长与测试提供了新思路^[20,53-58]。高通量技术包括样品制备、样品表征和高通量计算三个方面^[59]。高通量制备出的样品被称为组合薄膜, 即在一块基片或衬底上同时生长出大量的微量材料^[60], 或者元素在薄膜内呈现连续梯度变化^[61]。这种高通量组合薄膜是在同一真空腔体内生长, 保证了如氧气分压、生长温度、退火条件等生长条件的一致性, 避免了以上提及的难以保障控制变量的问题。对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 而言, 生长出 Ce 掺杂浓度从最佳掺

杂 $x = 0.1$ 到过掺杂 $x = 0.19$ 的组合薄膜，将会对研究量子相变工作的开展起到极大的促进作用。课题合作组已成功地将 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜利用第三代组合薄膜技术激光分子束外延 (Laser molecular beam epitaxy, LMBE)^[62] 制备出。实际上，高通量技术不仅是为研究量子相变等物理问题提供样品上的支持，其从根本上说是一种高效、快速的试验方法。试想，若探究 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 量子相变，为了精确找到相变的掺杂浓度，从传统方法考虑，人们需要不断地制备不同 Ce 配比的溅射靶材、摸索生长温度、调整合适的氧压等，不断地排除不适合样品物性的生长条件，即“试错法”。基于试错法生长样品的客观过程，其需要的实验周期很长，一般在两年左右。而对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜而言，衬底的一端 $\text{Ce}=0.1$ ，另一端为 0.19 ，衬底中间区域的 Ce 含量呈连续梯度变化。也就是说，这一块组合薄膜上从最佳掺杂到过掺杂的样品已经全部被包含，生长周期一般只需两个月^[63]。因此，高通量技术不仅解决了传统制备方法难以控制变量的难题，更是一门适用于实际生产和应用的技术。

在高通量中，除生长组合样品外，另一值得被关注的技术便是高通量样品的测试与表征。有学者曾经指出，如果没有合适的表征与探测手段，高通量合成简直是在浪费时间^[64]。这句评论一针见血地指出高通量技术不能有短板，因为基于上述讨论的组合薄膜性质，需要分辨率很高的测试手段才能够在组合薄膜巨大的样品库中筛选出人们感兴趣的物理量。高通量表征技术主要涵盖了微区扫描和探针阵列这种能够测量微小区域的技术手段^[59]。其中光学表征方法，由于光斑可被聚焦，已被用于研究组合薄膜的物性测量，如经聚焦后 X 射线衍射能够分辨更小样品区域的晶格结构^[54]等。椭偏仪作为一种典型表征材料光学性质的光学手段，对于测试 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜具有诸多优势，如，1) 光斑可被聚焦，因此分辨率高；2) 椭偏仪具有相当高的灵敏度，对于微小成分的变化能够敏感地体现在光谱行为上；3) 无损测试，组合薄膜虽然生长周期较短，却需要较高的实验技术水平才能够制备出珍贵的样品，无损测试可以保证在测试椭偏后，仍然可以进行其他测试，如电、磁输运测量。基于以上，椭偏测量术非常适合于探索 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光学性质。

1997 和 1998 年，Alonso 团队利用椭偏测量术先后研究了 NCCO 单晶的电子跃迁峰对 Ce 掺杂依赖关系^[65,66]。1997 年 Alonso 等人指出，NCCO 单晶为光

学各向异性晶体，其中 o 光的介电函数对应的是 Cu-O 面的性质，其介电函数随入射光子能量表现出了金属性；而 e 光平行于 c 轴，表现出非金属特性^[65]，如图 1.8 (a)；1998 年，他们更进一步地研究了 NCCO 的光谱特性随着 Ce 掺杂浓度的关系，并指出 1.55eV 的跃迁峰是由于局域载流子和移动载流子的相互作用使其随着掺杂发生了系统的变化，且位于 4.3eV 的跃迁峰被指认为是 Cu 原子内部跃迁^[66]，如图 1.8 (b) 所示。除此之外，本课题组对 LCCO 单组分 (Ce=0.1) 薄膜椭偏研究中的色散模型以及电子跃迁机制也进行了深入探究^[17,19]，修正了 LCCO 层所使用的色散模型，由 Cauchy+Lorentz 模型改进为 Drude+Lorentz 模型，并表明 c 轴对 ab 面介电函数影响很小。然而，随着对电子型铜氧化物高温超导体理解地不断深入，LCCO 的光学各向异性问题不容忽视。因此在本工作中，一方面利用各向异性拟合 LCCO 组合薄膜的椭偏数据，另一方面给出了 o 光和 e 光的复光学常数随入射光子波长的变化曲线，并提取出了色散模型中的物理参量随着 Ce 含量增加所表现出的变化趋势，初步分析了可见光波段内的电子跃迁机制，这部分工作将在第六章详细介绍。

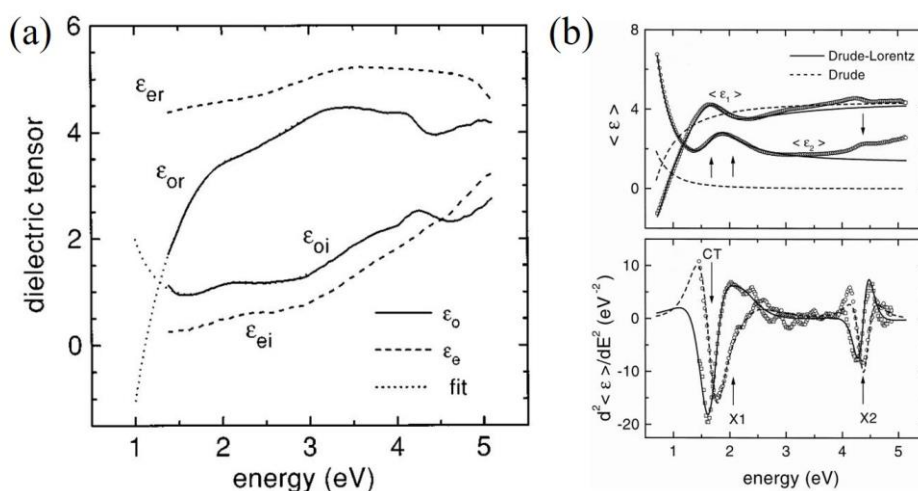


图 1.8 (a) 为已退火 NCCO 的 o 光和 e 光的介电函数实部和虚部^[65]；(b) 上半部分图，分别利用 Drude 和 Drude-Lorentz 色散模型拟合介电函数，下半部分图是数值计算出的介电函数二阶导谱，其中箭头指向的是跃迁峰^[66]。

1.2.2 Fe 基超导体——FeSe 的研究进展

铜氧化物高温超导体在 1986 年被瑞士苏黎世 IBM 公司的 Bednorz 和 Müller 发现存在着 35K 的超导转变温度，这一转变温度在当时来说已是最高的记录，

于是 Bednorz 和 Müller 在 1987 年就被授予了诺贝尔物理学奖。从发现铜氧化物高温超导体到颁发奖项时间间隔如此之短，就可判断铜氧化物高温超导体的出现在当时是多么地轰动。直到现在，都无法抹去铜氧化物的辉煌。然而，铜氧化物高温超导体从应用上来说，由于其本质上为陶瓷材料，从力学性质上看存在延展性和柔韧性不足等缺点，在超导线圈和超导电缆方面应用难以实施。另外，其临界电流密度较小，在实际应用中无法承载大电流^[67]。因此，人们期望探索出一种材料，即超导转变温度和铜氧化物相媲美，同时在实际应用中能避免铜氧化物的上述缺点。

2008 年，日本人细野秀雄课题组在 La-Fe-As-O 中掺杂 F 元素，发现了 26K 的超导电性^[68]，从此新一代的 Fe 基高温超导家族诞生，也被认为是铜氧化物高温超导体之后的第二大高温超导体系。其中，Fe 基超导体包含 FeSe 基和 FeAs 基两大家族，主要是因为 Fe 基超导体晶体结构中都由 FeSe (FeAs) 层构成^[69]。在 FeSe 基超导体中，FeSe 由于拥有最简单的晶体结构，而其物理性质却又十分丰富，因此非常受研究人员们的青睐和追捧。如下图 FeSe 原胞的晶体结构，Fe 原子均处在同一平面内，原子间形成正方形；Se 原子位于 Fe 原子正方形的上方和下方^[70]，从而形成 FeSe₂ 层，层和层之间存在范德瓦耳斯力。具有超导电性的 FeSe 为 β -FeSe 相，晶体结构为反 PbO 型，常压下 FeSe 块材具有 9K 的超导转变温度^[71]。

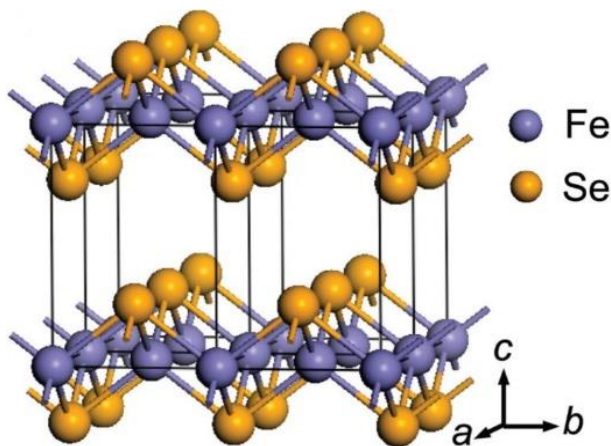


图 1.9 FeSe 原胞晶体结构^[71]。

2012 年，台湾物理研究所 Wen 等人利用稳态和瞬态光谱研究非热准粒子对正常态 FeSe 超导体的轨道调制作用^[72]。在文中，作者利用椭偏仪在室温下确定出了 FeSe/MgO 薄膜在可见光内的光谱特性，如图 1.10 所示。图中光电导实部

$\sigma_1(\omega)$ 位于 1.8eV 存在一跃迁峰, 作者结合 Subedi 等人采用密度泛函研究对 FeSe 的计算结果表明了这个跃迁峰来自 Fe 的 d 轨道到 Fe-d/Se-p 杂化轨道的跃迁, 这两个轨道均位于费米能级附近, 如 1.10 插图所示^[73];

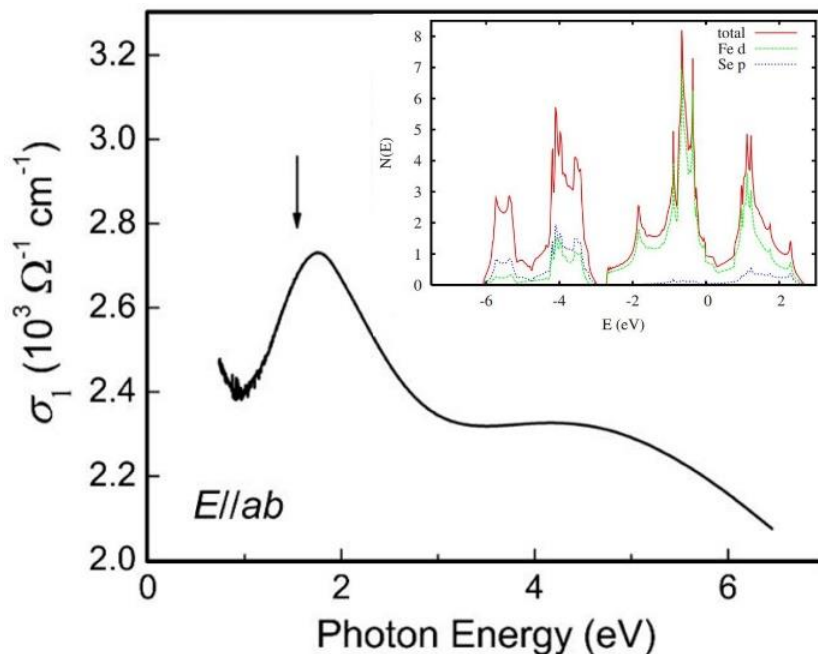


图 1.10 生长在 MgO 衬底上的 FeSe 薄膜光电导实验^[72], 插图为 FeSe 的能态密度^[73]。

2013 年, Yuan 等人利用红外光谱仪对生长在 STO 衬底上的单晶外延 FeSe 薄膜进行面内光学研究, 他们发现在低温下没有出现自旋密度波 (Spin Density Wave, SDW) 引起的能带重构^[74]。此外, 文中还指出, 低频下的光电导由两个 Drude 分量组成, 一个较窄的 Drude 量在小于 150cm^{-1} 起作用, 另一分量在 $150\text{-}800\text{cm}^{-1}$ 起作用, 其余光谱范围利用 Drude-Lorentz 模型拟合, 得到了 300K 下的等离子体振荡频率和散射率等信息。分析了 FeSe 的等离子体振荡频率要小于 FeAs 基超导体现象, 这可能与 FeSe 具有较强的电子关联有关^[74]。

2016 年, Wang 等人采用以上同样的分析方法对 FeSe 单晶进行光谱探测, 他们利用 Drude-Lorentz 模型拟合光电导线型, 发现一 Lorentz 峰在 540cm^{-1} (67meV) 处存在能隙打开, 这与 ARPES 结果在低温下观测到 M 点处 50meV ^[75,76] 和 Γ 点处 30meV ^[77] 可比拟。此外, 他们在光谱的低频 (小于 800cm^{-1}) 下发现 FeSe 单晶仍然由两个 Drude 分量组成, 如图 1.11 所示。利用积分求和方法计算了等离子体振荡频率, 其中积分上限为等离子体振荡频率的截止频率 ω_c , 且提到 ω_c 一

般选择电导率最小的频率值。此外，作者定性地由等离子体振荡频率的大小分析了 FeSe 的电子凝聚要强于 FeAs 基超导体^[78]。

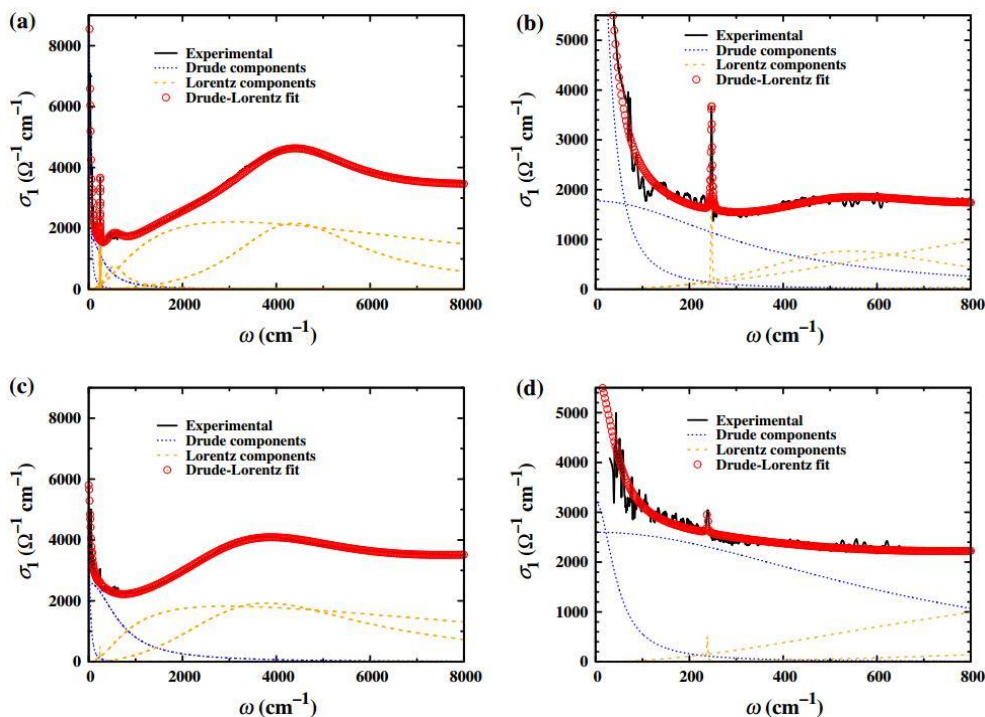


图 1.11 利用 Drude-Lorentz 模型拟合光电导，(a) 和 (b) 为 7K 数据，(c) 和 (d) 是 300K 数据^[78]。

距 Fe 基超导体的发现已经有 12 年，对于具有最简单二维层状结构的 FeSe 而言，报道光学性质的文章篇幅相比电、磁和高压方面性质的研究^[79-83]显得有些苍白，这说明人们对 FeSe 薄膜光学性质的了解还处于较为浅显的阶段。这一方面鼓励着研究人员利用光学手段继续探求 FeSe 的光学性质，填补这方面的研究空白，丰富 FeSe 在光学领域的数据库；另一方面也给了研究人员将 FeSe 的光学性质与其他物理量相联系的自由度，在对其知晓较少的情况下，多方位搜求光学性质与其他参量的关系是了解 FeSe 的有益途径。在第四章，利用椭偏仪测试不同 T_{c0} 的 FeSe 单晶薄膜，尝试将 T_{c0} 与散射率相关联。利用椭偏法一方面能够精确地给出等离子体振荡频率值，另一方面对于 FeSe 这类强关联体系而言，散射率的获取需要利用相应的扩展方程，这部分工作将在第四章进行详细介绍。

1.2.3 尖晶石氧化物 $MgTi_2O_4$ 的研究进展

具有 AB_2O_4 化学式结构的尖晶石氧化物是一个庞大的材料家族，包含了上百种材料。其晶格结构如图 1.12 所示，图中大的晶胞结构包含了 8 个小立方单

元，由 4 个 A 和 4 个 B 子格子交替排列组成。其中 A 格子中 Ti 原子位于 O 的八面体位，B 格子中 Mg 原子位于 O 的四面体位。

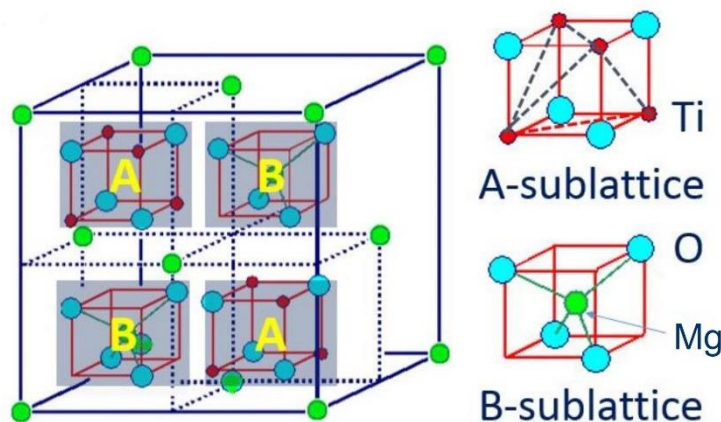


图 1.12 尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 的晶体结构。

尖晶石氧化物家族尽管非常庞大，材料种类繁多，但这其中仅有少数的几种具有超导电性^[84-86]。电子有序态是大多数尖晶石氧化物的共性，例如， ZnV_2O_4 和 ZnCr_2O_4 拥有反铁磁序^[87,88]， AlV_2O_4 拥有电荷有序^[89]， MgTi_2O_4 (MTO) 拥有轨道有序^[90]等，而压制有序态对出现超导是有益的。直到 2012 年，唯一尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 (LTO)^[91] 高质量单晶薄膜的出现^[92]，才又一次掀起了对尖晶石氧化物超导体的关注。作为另一个同样可能出现超导电性的 MgTi_2O_4 ，早在 1991, Namgung 等人就预言 Mg-Ti-O 体系中可能存在 T_c 为 50K 的超导电性^[93]。探索 T_c 更高的新超导材料，一方面可用以研究超导配对的非常规性，另一方面新超导体提供更多的研究对象，有助于揭示尖晶石氧化物的超导机制。

在 LTO 中，由于晶体场的存在，使得 Ti 的 d 轨道劈裂成了两重简并的 e_g 轨道和三重简并的 t_{2g} 轨道， e_g 轨道高于 t_{2g} 轨道。O-2p 轨道的能带宽度约 4.7eV，与 Ti 的 t_{2g} 轨道间的能隙为 2.64eV^[94]。MTO 中，Ti 原子在晶胞中所处的位置与 LTO 中十分相似，因此在晶体场作用下，Ti 的 d 轨道同样劈裂成了 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道^[95]。另一方面，MTO 的电输运性质表明 260K 左右存在金属-绝缘转变^[96]，这一现象吸引了很多研究人员的关注，然而却只有少人报道 MTO 的光学性质。2006 年，Zhou 等人利用反射率测试了 MTO，观察到了样品的反射率光谱在金属-绝缘相变处有变化，这种变化源自一维 Peierls 相变驱动的 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道有序导致的^[97]；2013 年，Fujiwara 等人研究了 MTO 的表面电子结构以及光照效应，结

论是 Ti^{4+} 存在于样品表面，而 Ti^{3+} 存在于样品内部。经过光化学反应，证实了 MTO 表面的 +4 价 Ti 能够与 H_2O 反应产生 H_2 ，这或许成为燃料电池氢燃料发生器^[98]。在 Fujiwara 等人的这篇报道中给出了一个信息，即 Ti 的化合价并不稳定。近期，合作组利用脉冲激光沉积法制备出了具有超导电性的超晶格 $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 样品，通过调制 Mg/Ti 元素化合价来使 MTO 的晶格常数增加，从而达到降低电阻率的目的^[99]。这使得我们对 MTO 中的 Ti 离子价态和能隙大小的关联产生兴趣，这一部分将在第三章进行详细介绍。

1.3 论文的立题基础和主要研究内容

1.3.1 论文的立题基础

本文中的研究课题来源于国家重点基础研究项目“973”项目，批准号：2015CB921003；山东省重点研发计划项目，批准号：NO. 2017GGX201008。

大数据时代要求人们要从多方面对材料进行量化研究，从而建立起材料样本的数据库。对于超导材料，因其在低温下电阻为零，且具有完全抗磁性的独特电磁性质，在电力运输、磁悬浮方面有着巨大的应用价值。而超导材料在正常态下利用椭偏仪获取其光学性质却少有人研究，这一方面因为椭偏测量术的数据处理过程是这门实验技术的固有难点，另一方面高质量超导样品的缺失也使人们对这方面的研究关注较少。结合合作组多年对高质量超导薄膜生长经验的积累，本文主要利用椭偏测量术对三个超导薄膜体系进行光学性质研究，这三个体系分别为尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 、Fe 基超导体 FeSe 和电子型铜氧化物高温超导体（母体材料 Pr_2CuO_4 薄膜， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜)。并以本课题组前期对超导薄膜材料的理解为基础，一方面补全了各体系中的光学常数以及电子跃迁信息，另一方面探寻体系中存在关联的物理量，为理解超导提供新的思路和视角。

1.3.2 论文的主要研究内容

第一章，介绍了椭偏测量术的起源与发展，分析了这门测量技术的优缺点，对论文中涉及到的三种超导薄膜体系进行总体综述；

第二章，阐述了本论文中涉及的薄膜制备实验手段、测试技术的基本原理，详细地介绍了椭偏测量术的理论原理、测量原理以及数据分析，为后续四章的实验工作做出铺垫；

第三章，测试得到了尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 薄膜的光学常数，结合第一性原理计算了解了 MgTi_2O_4 的能态密度等电子结构信息，并探索了带隙与其 c 轴之间的关系，利用 Ti 的离子价态合理地解释了此关系；

第四章，结合其他测试手段，并对椭偏测量术理解地深入，在构建 FeSe 薄膜的光学结构模型时，加入了粗糙层，并利用扩展的散射率公式得到了 FeSe 薄膜不同 T_c 的散射率，初步建立了散射率与 T_c 的关系；

第五章，探究了具有超导电性的电子型铜氧化物高温超导体母体 Pr_2CuO_4 薄膜的电荷转移能隙值，并给出了与 T_c 的关系，利用能带合并的观点解释了实验现象；

第六章，对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜进行了椭偏测量，利用各向异性模型拟合椭偏参量，给出了每个测试点的复光学常数以及色散模型中关键物理参量随 Ce 含量的变化趋势，初步分析了电子跃迁机制；

第七章，总结了本论文的主要工作，分析了工作中的创新点以及局限性，给出了下一步的工作计划。

第二章 薄膜的制备与表征

随着科学技术的快速发展,器件在尺寸上的小型化愈发成为研究热点,因此,科研人员逐渐将目光从块材过渡至百纳米甚至只有一个原子层厚的薄膜形态上。在本章中,主要介绍了薄膜制备方法和常规的薄膜表征手段,并详细地阐述了椭圆偏振光谱仪的理论原理、实验测试原理和数据分析等方面。其中,制备薄膜的方法有脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)、激光分子束外延法(Laser Molecular Beam Epitaxy, LMBE)和高分子辅助沉积法(Polymer Assisted Deposition, PAD);表征手段有X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)和电学的电阻-温度(Resistance-Temperature, R-T)测试。

2.1 薄膜样品的制备方法

实际上,制备薄膜形态的样品有各种各样的方法,但主要可以分为物理和化学两种^[100]。在这里,着重介绍本文中用到的三种制备方法,脉冲激光沉积法、激光分子束外延法和高分子辅助沉积法,前两者分别属于物理方法,后一种属于化学方法。

2.1.1 脉冲激光沉积法

PLD技术的发展得益于激光的出现,其真正用于制备超导薄膜要追溯到1987年Dijkkamp等人成功利用PLD技术获得了高质量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 外延单晶薄膜^[101]。图2.1为PLD技术的原理示意图,其中紫色的箭头为波长为248nm的激光光束,此激光光束从激光器射出后,经处于生长腔体外的光栅、反射镜和聚焦透镜聚焦后,溅射到真空腔体内以均匀角速度旋转的靶材上,如图中蓝色区域所示。激光与靶材相互作用,使靶材表面产生高温、高密度和高能量的分子、原子、离子和等离子体物质,即激光光解了靶材表面^[102]。这些等离子体在真空腔体中形成如蜡烛状的羽辉,如图中的粉-黑色椭圆区域所示。包含着分子、原子、离子和等离子体的羽辉运动到单晶基片表面,进而在基片上扩散、成核,最终形

成单晶外延薄膜。

PLD 技术生长超导单晶外延薄膜的优势是化学成分具有一致性、沉积速率高、实验周期短（可用于探索新物性的薄膜样品）以及易于操控等优点^[63]。

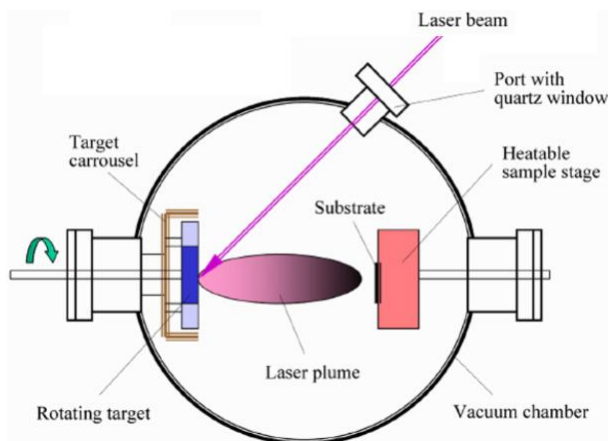


图 2.1 脉冲激光沉积的侧视示意图，加粗黑色圆内为生长样品的真空腔体^[100]。

2.1.2 激光分子束外延法

LMBE 实物图如图 2.2 (a)，其实验原理与 PLD 相似，均利用激光作为靶材的激发源，将靶材激发成等离子体形式的分子原子簇，沉积在处于一定气氛下、加热着的衬底上，完成薄膜的沉积过程。

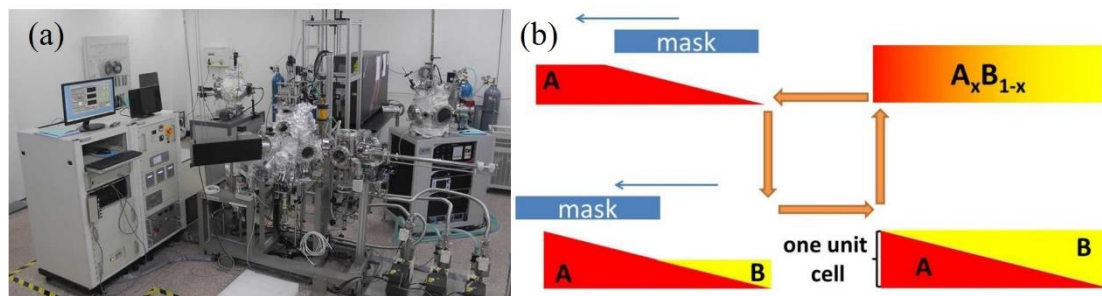


图 2.2 (a) 合作组 LMBE 实验设备实物图；(b) 成分呈连续梯度变化的组合薄膜生长示意图。

对于生长成分呈连续梯度变化的组合薄膜来说，能够精确移动且可控的掩模板是必不可少的实验元件，如图 2.2 (b) 中蓝色 mask 所示。图中有两个成分不同的靶材 A 和 B，首先溅射靶材 A，在溅射的同时要以恒定的速度移动掩模板，使衬底上的 A 成分薄膜厚度呈现楔形，如 (b) 中左上图；然后更换靶材 B，同样以恒定的速度移动掩模板，如左下图，这样 B 薄膜沉积在了 A 薄膜的基础上，厚度梯度与 A 膜相反，如右下图；之后需要停顿溅射，这样做目的是使 A 和 B 成分在一个原胞层内进行混合，如右上图。通过上述的三个步骤，就完成了成分

梯度分布 A_xB_{1-x} 薄膜的一个生长周期，后续实验只需重复图 2.2 (b) 步骤，最终通过控制生长时间获得一定厚度的组合薄膜。

2.1.3 高分子辅助沉积法

高分子辅助沉积法，顾名思义，就是利用高分子有机物作为形成薄膜的辅助物质而发展起来的一种沉积薄膜的化学方法，主要适用于沉积物的化学式中含有金属的物质^[103-105]。该方法的技术关键是配制前驱液，将金属离子与高分子聚合物结合成键从而形成稳定的前驱液^[106]。通常具有 4 种键合方式，根本原则均为将金属离子与高分子有机物进行合理、稳定的配位成键。例如图 2.3 (a) 所示，此方式是利用常见的高分子聚合物聚乙烯亚胺 (Polyethyleneimine, PEI) 中氮原子的孤对电子与金属离子形成共价键而得到稳定前驱液的。之后，将前驱液旋涂在单晶衬底上，此时为非晶态；再将非晶态的薄膜放置在通有合适的气氛与烧结温度的管式炉中对样品进行烧结与退火，最终便可得到均匀的单晶外延薄膜^[106]。

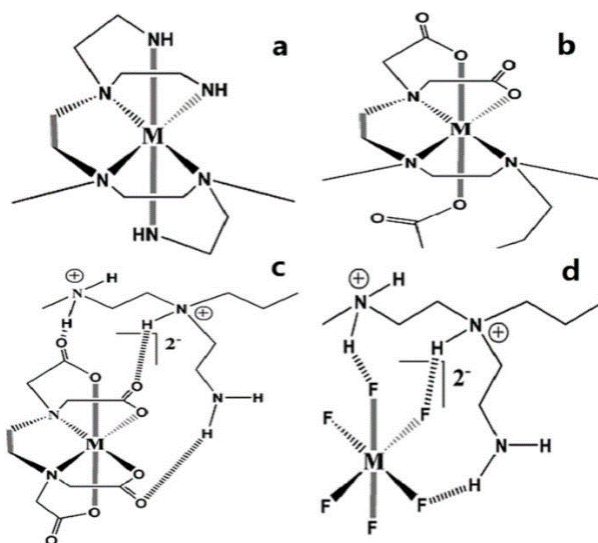


图 2.3 金属离子 M 与不同的高分子聚合物结合成键示意图。(a) PEI, (b) 羧化高分子 PEI, (c) 乙二胺四乙酸 (Ethylenediaminetetraacetic Acid, EDTA) 络合物与质子化的 PEI 键合, (d) 氟化的金属离子与质子化的 PEI 键合^[105]。

PAD 方法制备薄膜样品与溶胶-凝胶法具有相似的实验流程^[107]，然而相比之下 PAD 具有明显的优势。首先，通过图 2.3 的 4 种键合方式，元素周期表中的绝大部分金属元素均可以和高分子聚合物进行配位，形成稳定的前驱液，因此，此方法对于绝大多数的金属化合物均适用；其次，由于溶胶-凝胶法中的前驱液需要添加粘合剂，使得烧结后的薄膜易形成裂缝^[107]，而 PAD 无需添加粘合剂，

因此可获得无裂缝且薄膜厚度较厚的金属氧化物薄膜。

2.2 常规的薄膜表征手段

获得了薄膜样品后，需要对样品进行基本的物理性质表征，包括薄膜的晶体结构、表面形貌、化学成分等方面。表征结果一方面可以为下一步优化生长参数指明方向，另一方面也可以揭示物质本身的物性规律。在这一小节中，归纳总结了本文中用到的五种常规的表征手段，也是全方位了解、认识材料本征的物理性质必不可少的测试手段。

2.2.1 X 射线衍射

XRD^[108]是测试材料晶格结构强有力的实验工具，实验中所用仪器型号为 D8 Advance, Bruker AXS。一般实验室内使用的小型 XRD 装置产生 X 射线的主要工作原理是在高真空中运动的电子轰击铜靶，在受到铜靶中原子核库伦场的作用后，其运动速度和方向会发生变化，从而发生韧致辐射，产生连续的 X 射线谱；当带有高动能的电子进入铜靶后，其动能会被铜的内壳层电子获得，内壳层电子会脱离原子核的束缚而逃逸，因此内层出现电子空位，外层电子会向内层跃迁，进而向外辐射 X 射线，产生特征 X 射线谱，此强度比韧致辐射的连续谱强很多。对于铜靶而言，主要有三条特征 X 射线谱，即 $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$ (L→K 轨道) 和 k_{β} (M→K 轨道)，实验中常常采用的是 $k_{\alpha 1}$ 谱线而利用滤光片过滤掉另外两条特征谱， $k_{\alpha 1}$ 的波长为 0.154nm。

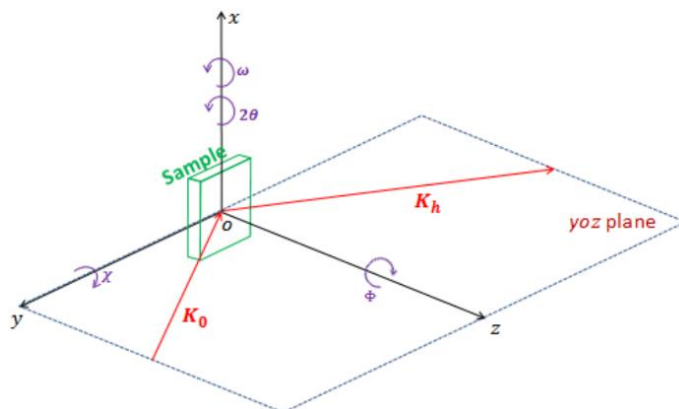


图 2.4 XRD 装置示意图。按标有箭头的旋转轴旋转，可得到不同的扫描方式与测试结果。

在薄膜的晶体结构研究中，根据测试的实验目的，XRD 可以提供 3 种扫描方式，如图 2.4 所示，这 3 种扫描方式分别为 $\theta/2\theta$ 、 Φ 扫描和摇摆曲线。 $\theta/2\theta$ 扫

描方式的原理：晶体是由排列规则有序的原子组成，原子和原子之间的距离与 X 射线的波长尺度相当，当有 X 射线入射晶体时，会受到规则排列的原子散射，这些散射球波之间存在着固定的相位关系，因此会在某个方向上球面波得到叠加，而某些方向上相消，最终会得到携带材料晶格结构信息的衍射花样； Φ 扫描是固定 X 射线入射角 θ 和 χ 轴，样品绕垂直于表面的 Φ 轴转动 360° ，以此来测量样品的面内取向，同时可获得基片平面内薄膜外延生长的优劣；摇摆曲线是在一个衍射峰附近，样品作小幅摆动，即固定 X 射线入射角 θ ，旋转 ω 轴，原理同 $\theta/2\theta$ 扫描一样，若薄膜的衍射峰越窄，说明样品内的缺陷越少。

当获取了薄膜的衍射花样后，除了分析各衍射峰所对应的物质结构外，衍射花样包含的另外一个较为重要的信息是晶面间距，也就是衍射峰满足布拉格衍射公式

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

其中 d 为晶面间距， θ 为 X 射线与晶面的入射角， n 是衍射级数， λ 是 X 射线的波长 0.154nm。

2.2.2 原子力显微镜

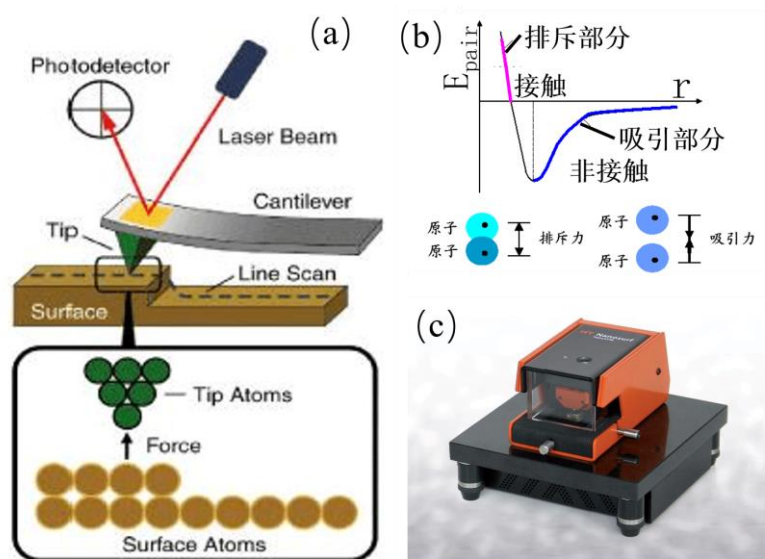


图 2.5 (a) AFM 原理图；(b) 待测样品与探针针尖之间的距离与相互作用力的关系；(c) 实验室的小型 AFM 设备实物图。

AFM 主要用于测量薄膜样品的表面形貌并获取粗糙度^[109,110]，这为椭偏仪数

据分析过程中建立粗糙层提供数据支持，并与椭偏仪得到的粗糙层厚度互相印证，从而去除粗糙度对光学常数的影响。AFM 工作原理为计算一端固定、另一端装有微小针尖的弹性微悬臂的形变量来确定薄膜样品表面形貌^[111]，如图 2.5 (a)。待测样品与探针的针尖之间存在范德华力，图 2.5 (b) 所示，当样品与针尖距离越来越近，相互作用也越来越大，此时悬臂梁就会发生弯曲，导致照射在悬臂梁背部的激光偏移，激光光斑落在四象限光电探测器的位置也会随之改变。根据一定的函数变换可将光电信号转变为微悬臂的形变量，进而还原出薄膜表面的微观形貌。

本课题组拥有一台由瑞士 Nanosurf 公司生产的便携式 AFM，如图 2.5 (c)，设备型号为 NaioAFM，所使用的针尖型号是 Tap190Al-G，最大扫描范围是 $50\mu\text{m} * 50\mu\text{m}$ ，文中 AFM 测试模式均为轻敲模式。值得说明的是，此 AFM 不仅能够得到非磁性薄膜的表面形貌，通过安装带有磁性的针尖，还可获得磁性样品的磁畴^[112]。在本文中，AFM 不仅用来表征薄膜表面形貌，更重要的是获得薄膜样品表面粗糙度，这一数据能够为椭偏仪数据分析中建立粗糙层提供数据。表面平均粗糙度公式为

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2.2)$$

其中 n 为扫描平面的测试数据点数量， y_i 为当下点的高度起伏。

2.2.3 扫描电子显微镜

SEM 作为另一种形貌表征手段，其原理与 AFM 略显不同。SEM 是利用高度聚焦的高能电子束在待测样品表面扫描，激发出待测样品的二次电子的原理研制的^[113]。由于激发出的二次电子信号存在强弱的区别，可以用来观测薄膜截面的形貌衬度，薄膜层的衬度通常与基片的不同，因此 SEM 也是测量薄膜厚度的有力工具。

2.2.4 X 射线光电子能谱

XPS^[114,115]原理为利用 X 光子轰击待测样品，将待测样品中的原子内壳层电子激发电离，从而产生光电子。由于被激发出来的光电子具有特征能量，也就是不同的元素所激发出的光电子能量不同，因此通过分析携带有特征能量的光电

子，就可获取待测样品的化学成分、价态等信息。在本文中用到的 XPS 设备型号为 ESCALAB 250。

2.2.5 电学的电阻-温度测试

超导材料最基本的物理属性之一是电阻在低温下某个温度点突降为零，在制备一片薄膜样品后，判断其是否具备超导电性最常规的方法就是测试电阻随温度逐渐降低而表现出的行为。超导薄膜的 R-T 测试主要在综合物性测量系统（Physical Property Measurement System, PPMS）^[116]上完成，采用四引线法制备电极可有效地去除引线和接触电阻。

2.3 椭圆偏振测量术

利用一个小节的篇幅详细介绍椭圆偏振测量术的理论原理、测试原理和数据分析等方面，以期为后文章节中的材料物性分析做好理论铺垫。这一小节依次阐述光在界面、薄膜系统上的反射规律，然后给出椭偏仪的理论原理以及仪器设备的测试原理，取得测试数据后，最后提出分析数据的方法。

2.3.1 光在各向同性且均匀的界面上的反射

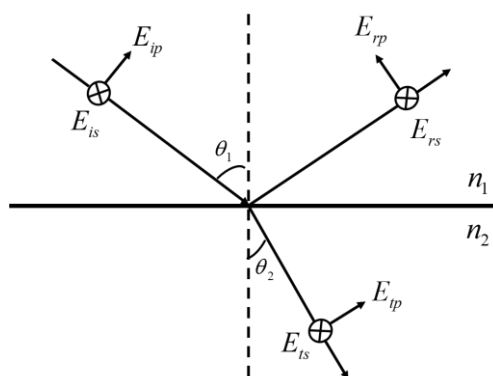


图 2.6 单色光在各向同性且材质均匀的界面上的反射和折射示意图。 E_{ip} 、 E_{rp} 和 E_{tp} 分别为 p 光的入射、反射和折射电矢量， E_{is} 、 E_{rs} 和 E_{ts} 分别为 s 光的入射、反射和折射电矢量， θ_1 和 θ_2 为入射角和折射角。

有一束单色光投射在一各向同性且材质均匀的界面上，上半部分折射率为 n_1 ，下半部分折射率为 n_2 ，光会在界面处发生反射和折射，如图 2.6 所示。光波电矢量可以分解为振动方向平行于入射面的 p 光和振动方向垂直于入射面的 s

光。分别定义 p 光和 s 光的反射系数：

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad (2.3)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad (2.4)$$

由麦克斯韦方程组和边界条件，能够推导出 p 光、s 光的反射系数与介质折射率、入射角和折射角的关系，即菲涅尔反射系数：

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.5)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.6)$$

2.3.2 光在三层薄膜系统中的反射

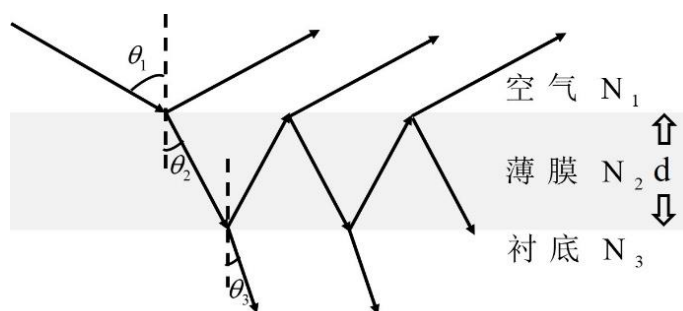


图 2.7 光单层薄膜系统（空气/薄膜/衬底）的反射与折射，其中 N_1 、 N_2 和 N_3 分别代表空气、薄膜和衬底的复折射率， d 为薄膜的厚度。

光照射在薄膜系统（空气/薄膜/衬底）的反射、折射情况与均匀介质上相比更为复杂，这是因为返回至空气介质的光波存在相位差，如图 2.7 所示。光在薄膜系统中的行为大致是：入射光入射到空气/薄膜界面后，一部分光反射回空气介质，另一部分光折射到薄膜中，此折射光在薄膜内部传播，随后遇到薄膜/衬底界面，一部分光又被反射回薄膜内部，而另一部分则透射至衬底；反射回薄膜内部的光再次遇到薄膜/空气界面，此光束又将被折射回空气介质和反射至薄膜内部……也就是说，入射光被界面如此反复地反射和折射。回到空气介质中的每束光波的振幅和相位都不同，其中振幅的大小由菲涅尔公式（2.5）和（2.6）决定，相邻两束反射光之间的相位差由光程差乘以折射率决定，即

$$2\delta = \frac{4\pi}{\lambda} dn_2 \cos \theta_2 \quad (2.7)$$

进而可计算 p 光、s 光各自在空气介质中总的振幅反射率，即分反射波的相干叠加：

$$E_{rp} = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} e^{-2i\delta}} E_{ip} \quad (2.8)$$

$$E_{rs} = \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s} e^{-2i\delta}} E_{is} \quad (2.9)$$

式中的 r_{1p} 、 r_{1s} 和 r_{2p} 、 r_{2s} 分别是 p 光、s 光在空气/薄膜和薄膜/衬底界面处的反射系数。与光在各向同性均匀介质中类似，最终求得的是 p 光和 s 光的反射系数，因此根据反射系数的定义，p 光和 s 光的总反射率为：

$$r_p = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} e^{-2i\delta}} \quad (2.10)$$

$$r_s = \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s} e^{-2i\delta}} \quad (2.11)$$

以上所研究的只是最简单和普遍的三层薄膜光学结构，对于多层薄膜系统，本可以利用式 (2.10) 和 (2.11) 进行递推，然而此方法计算过程比较繁琐，因此多用矩阵法计算菲涅尔反射系数。现假设有一 m 层薄膜系统，其中任意一层均可用下面的矩阵来表示：

$$P_j = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & -i \frac{\sin \delta_j}{\eta_j} \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix}, \quad (1 \leq j \leq m) \quad (2.12)$$

式中，对于 p 光 $\eta_j = \frac{N_j}{\cos \theta_j}$ ，对于 s 光 $\eta_j = N_j \cos \theta_j$ 。因此，m 层膜系整体的特征矩阵即可通过式 (2.12) 依次相乘求得，即：

$$\begin{bmatrix} E \\ F \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^m P_j \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{m+1} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

式中 E 和 F 分别代表膜系的 p 光和 s 光的总反射率。

2.3.3 椭圆偏振光谱仪的理论原理

现有一束单色光，振幅为 E_i ，与直角坐标系 x 的夹角为 α ，将其分解为 p 光和 s 光，如图 2.8 所示。则入射光 p 光和 s 光的振幅分别为

$$E_{ip} = E_i \sin \alpha \quad (2.14)$$

$$E_{is} = E_i \cos \alpha \quad (2.15)$$

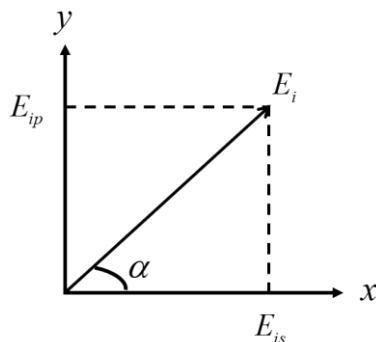


图 2.8 入射的线偏振光 E_i 分解为 p 光和 s 光， α 角为入射光 E_i 与入射面的夹角。

此入射光经过薄膜的反射后，p 光和 s 光的振幅分别变为 $E_{ip}r_p$ 和 $E_{is}r_s$ ，相应的相位变为 δ_{rp} 和 δ_{rs} ，故 p 光和 s 光的反射光电矢量分别为

$$E_x = E_{ip}r_p \cos \alpha \cos(\omega t - k_z - \delta_{rp}) = E_{rp} \cos(\omega t - k_z - \delta_{rp}) \quad (2.16)$$

$$E_y = E_{is}r_s \sin \alpha \cos(\omega t - k_z - \delta_{rs}) = E_{rs} \cos(\omega t - k_z - \delta_{rs}) \quad (2.17)$$

将上式消去时间因子 t，便可得到反射波电矢量末端的运动轨迹：

$$\left(\frac{E_x}{E_{rp}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{rs}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x}{E_{rp}}\right)\left(\frac{E_y}{E_{rs}}\right)\cos \Delta = \sin^2 \Delta \quad (2.18)$$

其中 $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ 。(2.18) 式实际上就是椭圆方程，如图 2.9 所示。

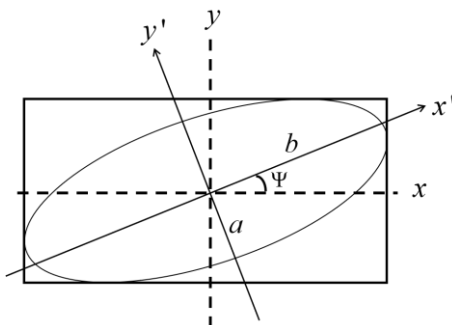


图 2.9 反射光电矢量末端的运动轨迹。

现归纳总结以上提及的内容：一线偏振光入射，与待测样品发生相互作用之后，由于 p 光和 s 光的反射率不同，反射光不再是线偏振光，而变成椭圆偏振光，这也是将此测试技术称为椭圆偏振测量术的原因。引入参量 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 分别描述 p 光和 s 光振幅比 E_{rp} / E_{rs} 以及相位差 Δ ，也称 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 为椭偏参量或椭偏角，定义如式 (2.19)

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = f(\lambda, \theta, n_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d) \quad (2.19)$$

其中 n_1 、 n_2 和 n_3 分别为空气、薄膜和衬底的折射率， k_2 、 k_3 分别为薄膜和衬底的消光系数，式 (2.19) 称为椭偏方程。测量原理示意图如图 2.10 所示，其中 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 是椭偏仪的测量参量，由于测量结果中包含了相位信息，因此椭偏测量术是一门非常灵敏的测试技术。

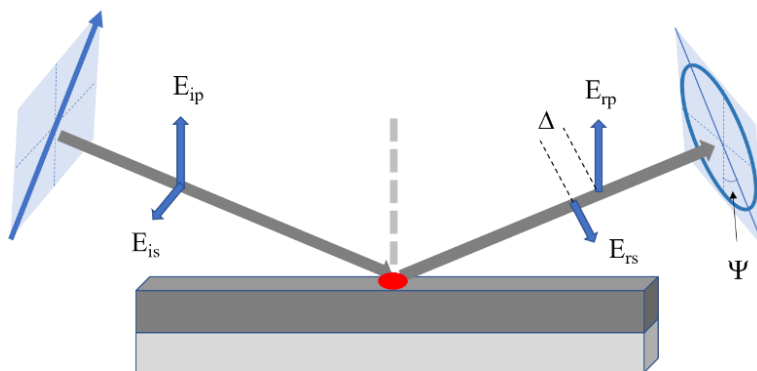


图 2.10 椭偏仪的测试原理图。

2.3.4 椭圆偏振光谱仪的测量原理

基于上面对椭偏仪理论原理的分析，以课题组的法国 SOPRA，GES-5 型号椭偏仪为例，介绍椭偏仪的实验测量原理。实验仪器实物图如图 2.11 上半部分所示。

氙灯光源发出的光是自然光，经过起偏器后自然光被起偏为线偏振光，而后入射至样品表面，线偏振光经与待测样品相互作用后变为椭圆偏振光，进入检偏器，随后被探测器探测。本课题组的椭偏仪为旋转起偏器型，且各光学器件均基于琼斯矩阵，见表 2.1。

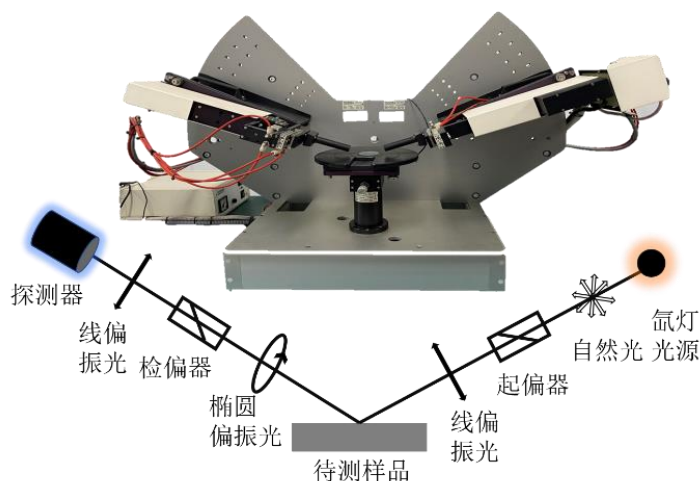


图 2.11 上部分为法国 SOPRA, GES-5 型号椭圆偏仪实物图, 下部分为椭圆偏仪光学器件布局示意图。

表 2.1 椭圆偏仪各光学器件的琼斯矩阵。

椭圆仪中的 光学器件	旋转角度 $R(\varphi)$	待测样品 S	起/检偏器 Pol/Ana	光源 L_{in}
2×2 阶琼斯矩阵	$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \sin \Psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$

探测器探测到的光场是各个光学器件琼斯矩阵顺次相乘的结果, 即

$$L_d = Ana * R(A) * S * R(-P) * Pol * L_{in} \quad (2.20)$$

式中 A 为检偏器旋转的角度, P 为起偏器旋转的角度。将表 2.1 中的各琼斯矩阵代入式 (2.20), 有

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_A \\ 0 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \Psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.21)$$

最终探测器探测到的光强表达式为

$$I = I_0(\alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t + 1) \quad (2.22)$$

由于椭圆偏仪的起偏器在不停地旋转, 因此探测器探测到的光强呈现周期性的变化。(2.22) 式中, $P = \omega t (0 \leq P \leq 180^\circ)$, α 和 β 为归一化傅里叶系数:

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}, \quad \beta = 2 \cos \Delta \frac{\tan \Psi \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \quad (2.23)$$

对 (2.23) 式做整理, 得

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan A, \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (2.24)$$

由上式可以看到，若得知 α 和 β ，就能够得到椭偏参量 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 。

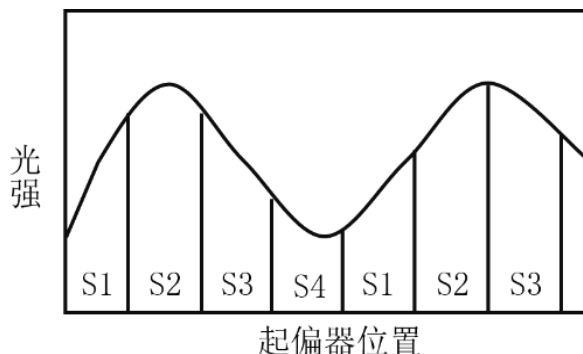


图 2.12 探测器探测到的光强随起偏器旋转而呈现周期性变化。

对于 α 和 β 的获取，可通过探测器接受到光强的 Hadamard 矩阵运算实现，如图 2.12 所示。将光强随起偏器周期变化的函数图分为 4 个区域 S1-S4，则 α 和 β 为

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4), \\ \beta &= \frac{1}{2I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4), \\ I_0 &= \frac{1}{\pi} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \end{aligned} \quad (2.25)$$

将 (2.25) 式代入到 (2.24) 式中，便可获得椭偏参量 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 。以上即为以琼斯矩阵为运算基础的椭偏仪基本测量原理。

2.3.5 椭圆偏振光谱仪的数据分析

根据以上对椭偏仪测试原理的阐述可以看出，椭偏仪的测量数据是 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ ，而非人们感兴趣的复折射率和薄膜厚度等信息。由测试数据反演出感兴趣的物理量是椭偏测量术的难点，但也是最重要的部分。观察椭偏方程 (2.19)，已知量为测试数据 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ ，这两个量与波长 λ 、入射角 θ_1 、空气、薄膜和衬底的复折射率以及膜厚有关，即使去掉已知量，如空气和衬底的复折射率，此方程仍为非线性超越方程。因此，对于椭偏的数据处理通常采用反演法。反演法

基本的操作是建立合适的光学结构模型和对应层的色散模型，在色散模型中输入初始值，进行反演，能够获得 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 的理论计算结果，进而与实验值进行比较；利用评价函数量化实验值与计算值的差值，当评价函数较小，即实验值和计算值吻合时，认为反演成功，可提取人们所感兴趣的物理量，反之，若实验值与计算值相差较大，则需重新寻找初始值，重复反演过程。在实际的反演过程中，人们往往需要对待测样品的光学结构模型和每一层对应的物理性质有细致地了解，因为建立光学结构模型是否符合膜系的实际情况，同时色散模型的选取是否与待测样品的物性相符，都决定着感兴趣的薄膜层的光学常数的精确性。

对于光学结构模型的建立，首先要了解薄膜系统是由几层构成的，最基本的是三层膜系光学结构，其构成为空气/薄膜/衬底。而实际的膜系情况一般更为复杂，如薄膜层上方是否存在粗糙层、薄膜与衬底是否互相渗透而存在界面层等等，这样就需要在建立光学结构模型时增加相应的层，来尽量接近薄膜系统的实际生长状况。建立正确的膜系光学结构后，接下来要对每一层的光学常数（复折射率，包括折射率和消光系数）和薄膜厚度进行描述，描述光学常数的方法通常是色散模型法。下面介绍几种常用的色散模型方程。

1) Lorentz 模型

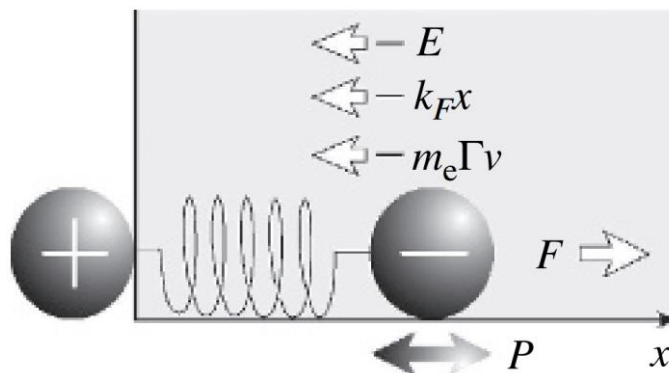


图 2.13 Lorentz 模型的物理模型^[17]。

Lorentz 模型是一个经典的物理模型，如图 2.13 所示，束缚在原子核周围的电子可形象地通过弹簧来连接。若有外加交流电场 $[E = E_0 \exp(i\omega t)]$ ，原子将沿着 x 轴方向产生极化。Lorentz 模型假设的是振子处于有阻尼的黏性液体中，在这种情况下，原子核几乎不动，因为其质量远远大于电子。结合牛顿第二定律，电子的运动方程为

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (2.26)$$

正方向向右。上式中的 m_e 和 e 分别为电子的质量和电荷量， Γ 代表阻尼系数， ω_0 为弹簧的共振频率， ω 是交流电场频率。方程 (2.26) 等号右侧第一项代表电子受到粘性液体的阻尼力，第二项代表电子由光场驱动所受的弹性力，最后一项为电子受到光场的静电力。假设方程 (2.26) 的解为

$$x(t) = a \exp(i\omega t) \quad (2.27)$$

解的一阶导和二阶导分别为

$$\frac{dx}{dt} = ia\omega \exp(i\omega t) \quad (2.28)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a\omega^2 \exp(i\omega t) \quad (2.29)$$

将 (2.28) 和 (2.29) 代入到运动方程 (2.26) 中，得

$$a = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (2.30)$$

以上将待定系数 a 确定了下来。根据式 (2.27) 和 $P = -eN_e a \exp(i\omega t)$ ，即可求得介电函数 ε 随着入射波波长 λ 或光子能量 En 的变化规律：

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\lambda) &= \frac{A * \lambda^2 * (\lambda^2 - L_0^2)}{(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 * \lambda^2} \\ \varepsilon_i(\lambda) &= \frac{A * \lambda^3 * \gamma}{(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 * \lambda^2} \\ \varepsilon(En) &= 1 + \sum_j \frac{A_j En_{0j}}{En_{0j}^2 - En^2 + i\Gamma_j En} \end{aligned} \quad (2.31)$$

上式前两个表达式中 A 、 L_0 和 γ 分别代表 Lorentz 峰的峰强、中心波长和展宽。

第三个方程是以光子能量为单位的表达形式， A 、 Γ 和 E_0 分别为振幅、振子展宽系数和共振能量。

2) Drude 模型

Drude 模型适用于描述金属中的自由电子和半导体中的自由载流子对光的吸收。假设有一电场力 F_e 施加在金属样品上，自由电子将被此电场力驱动，以平均速度 $\langle v \rangle$ 运动，并以散射时间 $\langle \tau \rangle$ 被缺陷散射，那么自由载流子的运动方程为

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} = -F_f + F_e = -\frac{m^*}{\langle \tau \rangle} \frac{dx}{dt} - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (2.32)$$

可以看到，Drude 方程实际上是在 Lorentz 弹簧振子模型的基础上，规定方程 (2.26) 中的弹性回复力等于零得到的，其解方程过程完全类似于 Lorentz 模型。定义 $\Gamma \equiv \langle \tau \rangle^{-1}$ ，可得介电函数表达式

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \right) \quad (2.33)$$

其中 ε_∞ 是高频介电常数， ω_p 为等离子体振荡频率，其与有效质量 m^* 和载流子浓度 N 有关：

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 N}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

3) Cauchy 模型

基于 Lorentz 模型所得的介电函数，将 $\varepsilon_i \approx 0$ ，并对 ε_r 做扩展，则可得 Cauchy 模型：

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \\ k(\lambda) &= \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5} \end{aligned} \quad (2.35)$$

其中 A~F 均为常量。Cauchy 模型描述的是正常色散行为，即折射率 n 随着波长 λ 的增加而单调下降，其用来描述消光系数 k 很小或为 0 的材料。

4) Bruggeman 有效介质理论

由于椭偏仪是一种对表面或界面非常敏感的测试工具，因此在建立薄膜系统的结构模型时，为去除表面或界面对薄膜层介电函数的影响，通常需要建立“粗糙层”或“界面层”，由此 Bruggeman 有效介质模型被广泛地应用于描述此类具有混合特性的光学层，其表达如下：

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.36)$$

式中 ε_i 是第 i 种组分材料的介电函数， f_i 是相应的体积分数。也就是说，利用 Bruggeman 有效介质模型描述的这一层，是由两种或两种以上的材料组成。

利用色散模型方法进行拟合反演测试数据的前提是,要对待测样品的物理性质有较为深刻的认识,这对于罕有人研究的新材料来说是个挑战,因此还有另外一种处理椭偏数据的方法——“点对点”法。本工作中的点对点法是通过 MATLAB 编写的蚁群程序进行的,是基于对椭偏仪每一个测试数据点进行逆向求解从而获得复折射率的方法。基本思路是先设置折射率、消光系数和膜厚的解空间,再设置搜索步长,使其遍历解空间,最终获得复折射率^[118,119]。

以上介绍了椭偏测量术数据分析的过程以及色散方程的由来。在处理椭偏数据时,需要评价函数来评判拟合结果的好坏。本工作中用到的评价函数——均方根偏差 (Mean Square Error, MSE) 由法国 SOPRA 椭偏仪配套的拟合软件 WINELLI 提供,具体如下式所示:

$$MSE = \frac{1}{2n - m - 1} \sum_{i=1}^n [(\tan \Psi_{cal}^i - \tan \Psi_{exp}^i)^2 + (\cos \Psi_{cal}^i - \cos \Psi_{exp}^i)^2] \quad (2.37)$$

其中 n 代表测试范围内的测试点个数, m 代表所有参与拟合过程的参量个数。

以上对椭偏仪的数据处理过程做了详细地介绍,用图 2.14 可清晰、简洁地将此过程表达。

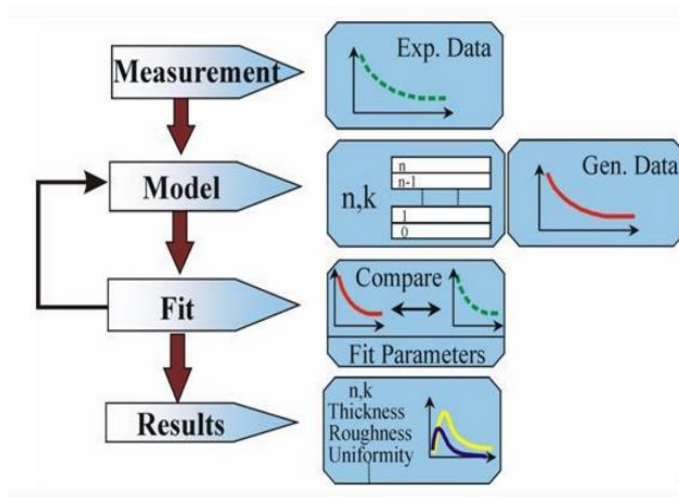


图 2.14 椭偏仪数据分析流程图。

2.4 本章小结

本章介绍了本文中样品的制备方法和表征技术手段及原理。制备技术包括脉冲激光沉积法、激光分子束外延法和高分子辅助沉积法,表征方法有 X 射线衍射、原子力显微镜、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和电学的电阻-温度测

试；详细地介绍了本文所采用的主要分析样品仪器——椭偏仪，从椭偏仪的理论原理、设备的测试原理到数据分析过程都进行了非常细致地描述。正是由于椭偏仪是一种非直接的测试手段，即所见非所得，这种由已知结果反推原因的实验方法一直吸引着人们探索椭偏的奥秘。

第三章 利用椭偏仪探究尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 薄膜的光电性质

3.1 研究背景

具有 AB_2O_4 结构的尖晶石氧化物是一个庞大的家族，被科研人员广泛研究。这类材料表现出了非常丰富的物理性质，如自旋涨落^[120-122]、电荷有序^[123,124]、轨道有序^[125]等等，由此也展示出有意思的宏观功能性，如超导电性^[126]、铁电性^[127,128]以及磁致伸缩^[129]等。 LiTi_2O_4 (LTO) 作为典型的尖晶石氧化物，是 MgTi_2O_4 (MTO) 超导体出现之前唯一的尖晶石氧化物超导体。其在光学性质方面的研究也有报道，如本课题组利用椭偏仪详细探究了 LiTi_2O_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 两种物质的光学常数^[18]；张衍敏等利用低温近红外光谱仪研究了 $[111]$ 和 $[110]$ 晶向的 LTO 的反射特性，发现随着温度的降低，其反射率在超导转变温度处有较明显的转折^[130]。

人们对于新超导材料的探索一直从未停下脚步，早在 1991，Namgung 等人就预言 Mg-Ti-O 体系中可能存在 T_c 为 50K 的超导电性^[93]。近些年来，由于生长高质量薄膜样品的实验设备与技术不断提高，人们可以通过调控各种生长条件来获取不同物理性质的样品^[131]。近期，胡卫等人通过构造 $[\text{MgTi}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3]_2$ 超晶格结构，已将 MTO 调制为具有超导电性^[99]，且通过测试 XRD，发现 MTO 存在 c 轴越长， T_{c0} 越高的趋势。 c 轴的长度与 Mg 和 Ti 含量的比值有关，这等同于在调控 Ti 的离子价态^[132]。也就是说在制备过程中通过调控样品的结构参数，导致 Ti 离子价态的不同，进而 MTO 表现出了不同的物理性质。因此，这一实验现象引起了我们在 MTO 中探索 c 轴、Ti 离子价态与物性（如带隙值）之间存在怎样关系的兴趣。揭示 c 轴调控 MTO 物性的内在机制，有助于使其在紫外光电探测器方面的应用成为可能。

3.2 MgTi_2O_4 薄膜的制备与表征

3.2.1 MgTi_2O_4 薄膜的制备

采用 PLD 技术，在 MgAl_2O_4 (MAO) 衬底上制备三个 MTO 薄膜样品。激

光器波长为 248nm，本工作中，生长变量为激光功率。激光功率的不同使得三个 MTO 薄膜样品的物理性质有所差异。为区分这三个样品，根据实验条件分别命名为 MTO_1、MTO_2 和 MTO_3，具体制备样品的生长条件如下表所示。

表 3.1 PLD 技术制备 MTO 薄膜的具体实验参数。

样品名	MTO_1	MTO_2	MTO_3
激光功率 (mJ)	340	400	250
激光溅射频率 (Hz)	3	3	3
生长温度 (°C)	775	775	775
沉积时间 (分钟)	13	12	20

3.2.2 MgTi₂O₄ 薄膜的 XRD 与 c 轴晶格常数

如图 3.1 所示，XRD 测试范围是 2θ~ (25-65°)，MTO 三个样品和 MAO 衬底均呈现出 (004) 衍射峰，如图中黑色箭头所示。这说明 MTO 薄膜沿着 MAO 是很好地外延生长，为单晶薄膜。进而，将 MTO 位于 42.5°左右的 (004) 衍射峰放大，见插图。可以很清晰地看到，这三个样品的 (004) 衍射峰位存在差异，这样的差异是将 MAO 衬底 (004) 衍射峰进行归一化后的基础上对比出来的。接下来根据第二章提到的布拉格衍射公式 $2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ ，计算 c 轴晶格常数。其中 d 为我们感兴趣的 [004] 晶面间距， θ 为衍射峰角度 2θ 的一半； n 是衍射级数，由于关注的是 (004) 衍射峰，因此 $n=4$ ； λ 是 X 射线波长为 0.154nm，c 轴晶格常数计算结果见表 3.2。

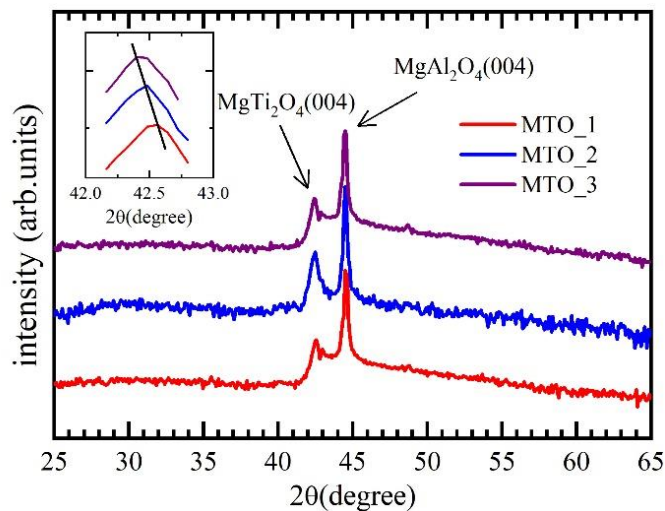


图 3.1 MTO 的 XRD 图谱，插图为 MTO (004) 衍射峰。

表 3.2 MTO 薄膜的 c 轴晶格常数。

样品名	MTO_1	MTO_2	MTO_3
c 轴晶格常数 (Å)	8.4639	8.4509	8.4396

早在 1996 年, Hohl 等人就研究了化合物 $Mg_{2-x}Ti_{1+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 的电磁性质^[133], 其在文中指出, 当 $x=1$ 时, 即化学式为 $MgTi_2O_4$, 晶格常数为 $8.503 \pm 0.005 \text{Å}$, 此时 Ti 的化合价为完全的 +3 价; 2004 年, Isobe 等人研究了尖晶石的 Mg_2TiO_4 - $MgTi_2O_4$ 固溶体的合成、结构及物理性质, 文中明确出了在 $Mg_{2-x}Ti_{1+x}O_4$ 中 x 含量与晶格常数之间的关系^[134], 如图 3.2 所示。

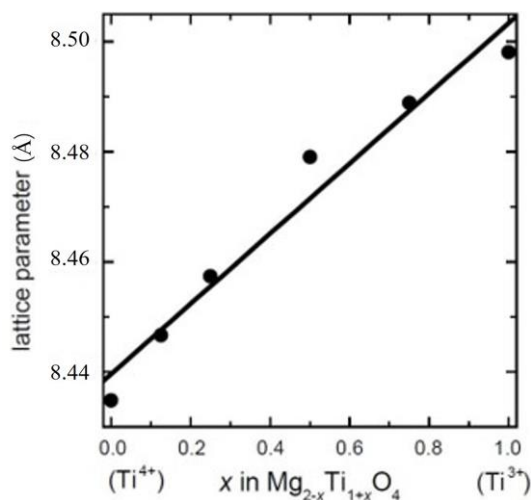


图 3.2 $Mg_{2-x}Ti_{1+x}O_4$ 中 x 含量与晶格常数之间的关系^[134]。

由于本文中 MTO 样品晶格常数均小于 Hohl 工作中的 8.503Å , 表明样品中的 Ti 离子价态偏离了 +3 价。同时, MTO_1 样品的 c 轴最大, 根据 Isobe 等人总结的 Ti 价态和 c 轴呈负相关, 说明 MTO_1 的价态最小, 最为接近 +3 价, MTO_2 和 MTO_3 样品中 Ti 的价态依次升高。当然, 这些结论均为根据前人工作的猜测, 下面通过 XPS 实验来验证 Ti 离子的价态。

3.2.3 $MgTi_2O_4$ 薄膜的 XPS 测试

图 3.3 分别为 MTO_1、MTO_2 和 MTO_3 样品的 XPS 图谱, 利用 XPS 分峰软件对 Ti 的 2p 轨道峰进行分峰。我们主要关心的是 Ti-2p_{3/2} 轨道所处的结合能值, 如图中绿色竖线所标志, 结合能分别为 457.83eV, 458.26eV 以及 458.59eV。这三个值分别位于 Ti 以 +3 价存在的 Ti_2O_3 的 457.40eV 和以 +4 价存在的 TiO_2 的 458.70eV 之间^[135], 首先这说明样品中的 Ti 离子价态确实偏离了 +3 价, 和上述根据 c 轴晶格常数的猜测结果相一致; 另外, 从这三个样品结合能的大小可知,

MTO_1 样品拥有最小的结合能，说明这个样品中 Ti 离子价态最接近+3，判断另外两个样品的价态大小以此类推。此 XPS 测试结果与 XRD 计算的晶格常数推算结论相符。

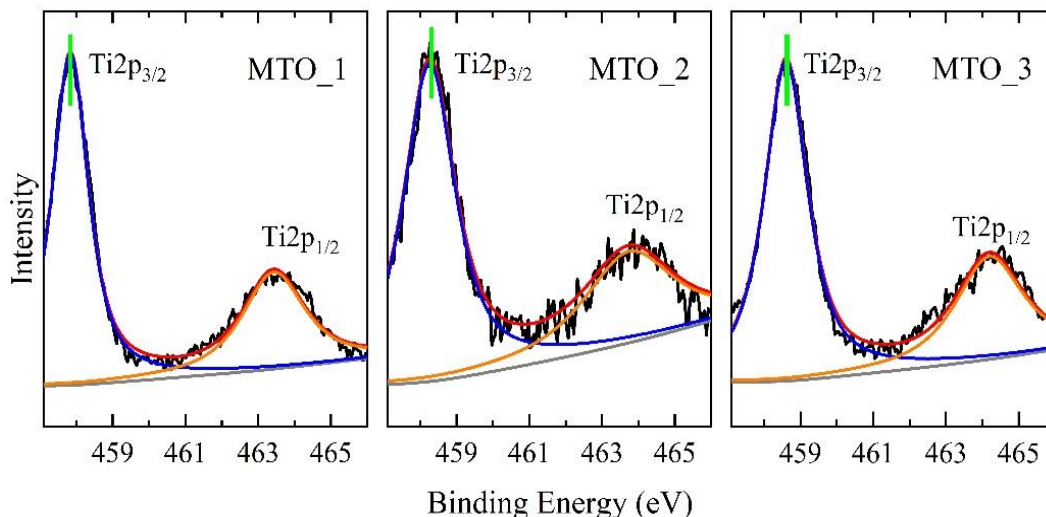


图 3.3 不同晶格常数的 MTO 样品中 Ti-2p 轨道的 XPS 图谱。图中黑色线为测试曲线，蓝色、橘黄以及红色分别为 Ti-2p_{3/2} 轨道、Ti-2p_{1/2} 轨道和总的拟合结果，灰色线是基线。

3.2.4 MgTi₂O₄ 薄膜的 AFM 测试

薄膜在结晶方面的优劣也是评价样品质量重要的一方面，AFM 是测试样品结晶性很好的工具，如下图 3.4 所示。虽然 AFM 设备分辨率有限，但仍可明显地看到晶粒的存在，且紧密地排列在样品表面。结合 XRD 和 AFM，表明了本实验中的 MTO 样品是纯相且结晶良好的高质量单晶样品，这为后续探索 MTO 光电性质提供了可靠的支持。

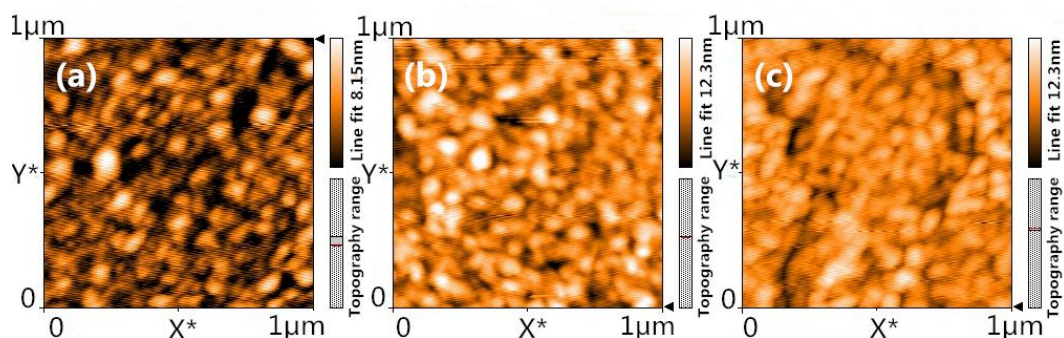


图 3.4 MTO 薄膜的 AFM 扫描图。扫描范围是 1 μ m*1 μ m。(a)、(b) 和 (c) 分别对应 MTO_1、MTO_2 和 MTO_3。

3.2.5 MgTi₂O₄薄膜的椭圆测试

图 3.5 是对不同 c 轴长度 MTO 样品的椭圆测试与拟合结果。基于 AFM 的测试结果，得到了样品的表面较为平滑的结论，因此在光学结构模型中建立三层膜系结构（空气/MTO 薄膜/MAO 衬底）。其中空气层和 MAO 衬底层的折射率 n 与消光系数 k 为已知量，在拟合软件 WINELLI 材料库中可以找到。而 MTO 膜层的 nk 与薄膜的厚度为未知量，需要建立色散模型并不断地拟合椭圆参量得到。

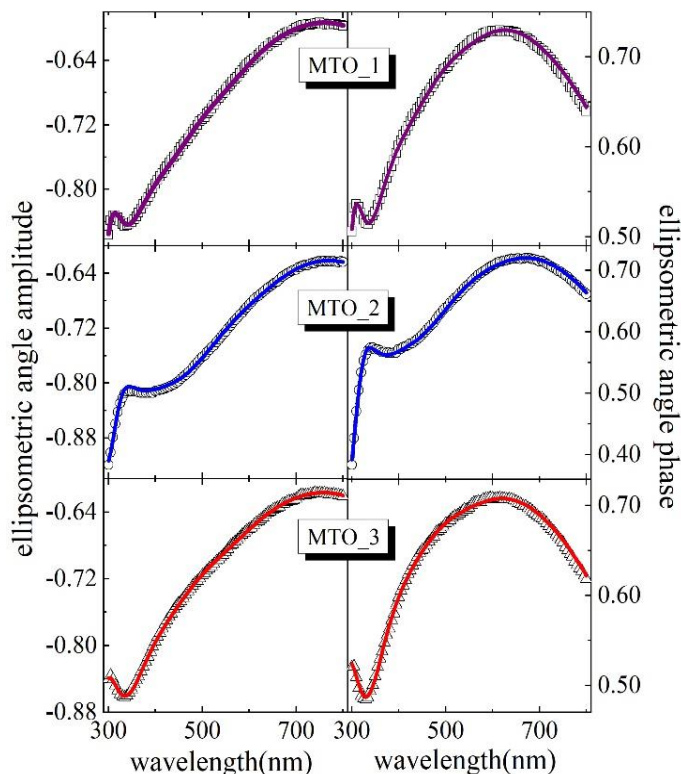


图 3.5 MTO 样品的椭圆测试与拟合图。左侧为椭圆角的振幅图，右侧为相位图；黑白散点是测试数据点，彩色实线是拟合数据。

采用 Drude+3 个 Lorentz 振子模型来描述 MTO 层的光学性质，对于这两种色散模型在第 2.3.5 章节有详细地介绍。需要指出的是，第 2.3.5 章节中介绍的 Drude 模型是普遍的表达方式，然而在 WINELLI 拟合软件 Drude 模型的表达式为

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\lambda) &= P - D^2 * \lambda^2 / [1 + (\lambda * E)^2] \\ \varepsilon_i(\lambda) &= E * D^2 * \lambda^3 / [1 + (\lambda * E)^2] \end{aligned} \quad (3.1)$$

其中 P 为电极化强度， D 为等离子体波长倒数， E 为电子运动的平均自由程。虽然表达方式与式 (2.33) 有所不同，然而推导过程与物理意义却是相同的。

在拟合过程中，通过不断地尝试拟合参数初始值，最终得到了上图 3.5 所示

的拟合数据与实验测试数据高度一致的拟合结果。MTO 样品的 Drude 和 Lorentz 模型拟合参数的最佳结果如表 3.3 和 3.4 所示。由于 MTO 膜厚参量也参与了拟合，将膜厚结果在表 3.5 中展示。

表 3.3 MTO 样品的 Drude 模型最佳拟合参数。

样品名	P	D	E
MTO_1	2.75	1.79	0.23
MTO_2	0.94	1.53	0.16
MTO_3	2.59	1.55	0.24

表 3.4 MTO 样品的 Lorentz 模型最佳拟合参数。

样品名	Peak1			Peak2			Peak3		
	A	L ₀	γ	A	L ₀	γ	A	L ₀	γ
MTO_1	1.37	0.24	0.03	0.57	0.42	0.29	3.08	0.20	0.03
MTO_2	2.10	0.96	0.67	1.38	0.25	0.02	2.73	0.99	0.73
MTO_3	0.37	0.41	0.22	1.57	0.96	0.53	0.34	0.42	0.23

表 3.5 MTO 样品的膜厚结果。

样品名	MTO_1	MTO_2	MTO_3
薄膜厚度 (nm)	137.1	129.7	158.8

3.2.6 MgTi₂O₄ 薄膜光学性质与电子跃迁能量的分析

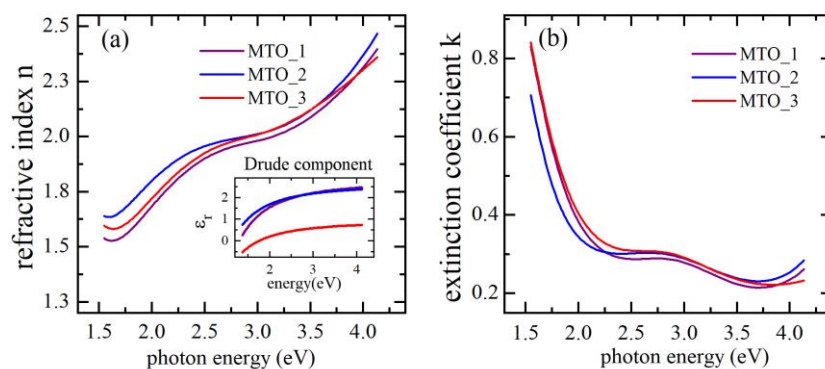


图 3.6 (a) MTO 三个样品的折射率 n 随着入射光子能量变化图，插图是提取的 Drude 介电函数实部；(b) 消光系数 k 随着入射光子能量变化图。

在选取了正确的色散模型、得到了很好的拟合结果后，就可以提取 MTO 的光学常数折射率 n 和消光系数 k ，如图 3.6 所示。在图 3.6 (a) 中看到，MTO 三

个样品的 n 值随着入射光子能量的变化较为相近。插图是从 Drude 模型中提取出的介电函数实部，均随着入射光子能量的减小呈下降趋势，这说明本工作中的 MTO 样品为金属性。图 (b) 中的消光系数 k 在 2.8eV 左右存在一个小鼓包，认为 k 值中峰型所对应的横坐标代表着入射光子激发电子发生跃迁的能量，即材料的损耗。这是因为消光系数 k 或者介电函数虚部 ε_i 与吸收系数 $\alpha(\omega)$ 有着下式(3.2)所示的关系，式中 c 为光在真空中的传播速度。

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\varepsilon_i(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (3.2)$$

椭偏仪可以测定材料的带隙，在 MTO 中，位于 2.8eV 左右的电子跃迁能量是否为 MTO 的带隙值需要结合第一性原理计算来证明。接下来就对 Ti 离子价态为完全+3 价的 MgTi_2O_4 化合物进行了基于密度泛函理论的第一性原理计算。这一方面解决了上述提出的问题，即 2.8eV 是否为 MTO 的带隙，另一方面也可以通过理论计算出的能态密度 (density of state, DOS) 结果更深刻地认识与理解 MTO 化合物。

采用 Material Studio 软件中的 Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) 软件包，利用广义梯度近似 Gradient Approximation (GGA) 来处理交换关联能。根据收敛性测试，采取 400eV 的平面波截断能为电子波函数的平面波展开，布里渊区的积分采用 $2 \times 4 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 k 点进行计算求和^[136,137]。

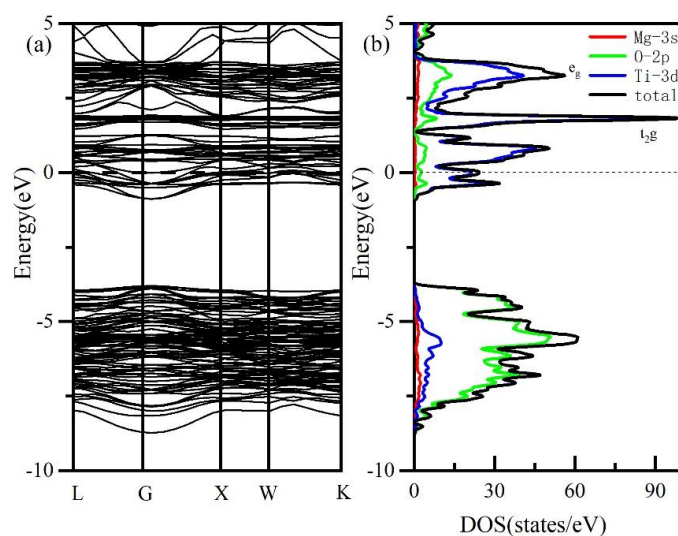


图 3.7 MgTi_2O_4 化合物的 (a) 能带结构和 (b) 能态密度。(b) 图中红、绿、蓝色分别代表 Mg-3s、O-2p

和 Ti-3d 轨道的分波态密度，黑色代表了总态密度。

上图 3.7 为 MgTi_2O_4 化合物的第一性原理计算结果。结合 (a) 和 (b) 两幅图看到，处于 0 的费米能级穿越了主要由 Ti-3d 轨道构成的导带，因此 MTO 化合物呈金属性，这与在考察 Drude 色散模型中的介电函数实部所得的结果一致。在 MTO 中，基于能带理论，最外层轨道，有 Mg: $3s^2$ ，Ti: $3d^24s^2$ 和 O: $2s^22p^4$ ，存在相互作用。O-2p 轨道捕获电子从而形成较低能量的价带或者较高能量的导带，而 Ti-3d 轨道形成能量较低的导带，因此在图 3.7 (b) 的总态密度中，价带主要由 O-2p 轨道组成，导带主要由 Ti-3d 轨道组成。由于 MTO 为尖晶石结构，Ti 原子的周围被 6 个 O 原子包围，形成 Ti-O 八面体，从而 Ti 的 3d 轨道由于强关联作用劈裂为较低的重简并 t_{2g} 能级和能量较高的两重简并 e_g 能级。另外在总态密度图中，一个重要的信息是 MTO 的带隙，即电子从价带顶 O-2p 轨道到导带底 Ti-3d 轨道的跃迁能量，为 2.6eV，这个理论计算的结果与通过椭偏仪得到的 2.8eV 的电子跃迁峰十分相近，因此，有理由认为椭偏仪得到的电子跃迁峰为 MTO 的带隙。

以上得到的带隙值为 MgTi_2O_4 化合物 (Ti 为+3 价)，此值作为分析本工作中 MTO 样品的参考值。接下来详细讨论不同 c 轴的 MTO 带隙值，并解释其与 c 轴之间的关系。

由式 (3.2) 可知，材料中电子对入射光子的吸收与消光系数 k 或介电函数虚部 ε_i 有关，通常提取 k 或 ε_i 的峰值所对应的横坐标 (入射光子波长 λ 或能量 E) 来获取带隙值。然而，当 k 或 ε_i 较大 (金属材料) 时，跃迁峰型往往会淹没在背景基线中，难以提取峰值。为了将跃迁峰型明显地体现出来，将材料的介电函数虚部 ε_i 对入射光子能量求二阶导数，即 $\frac{d^2(E^2\varepsilon_i)}{dE^2}$ ，如图 3.8 (a)、(b) 和 (c) 中的空心图形所示。当需要精确讨论带隙值时，又往往利用标准临界点模型 (Standard Critical Point, SCP) 去拟合 $\frac{d^2(E^2\varepsilon_i)}{dE^2}$ 曲线。SCP 模型是 Lautenschlager 等人在 1987 年提出并将此解析临界点线型法应用在 Si 上^[96]，具体的表达式为

$$\frac{d^2(E^2\varepsilon)}{dE^2} = \begin{cases} n(n-1)Ae^{i\phi}(E-E_{cp}+i\Gamma)^{n-2}, & n \neq 0 \\ Ae^{i\phi}(E-E_{cp}+i\Gamma)^{-2}, & n = 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

其中 A ， ϕ ， E 和 Γ 分别代表 SCP 线型的振幅、激子相位角、阈值能量以及线型展宽。因此，通过拟合介电函数的二阶导谱，可以量化出跃迁峰线型的各个参数，

利于样品间的对比并进行深入地分析；指数 n 则代表着线型的形状，因为当指数 $n=0$ 时，此线型就是具有对称峰型的洛伦兹型，若激发线型为三维、一维以及离散线型时， n 分别等于 $\frac{1}{2}$ 、 $-\frac{1}{2}$ 和 -1 。在本工作中， n 取 -1 。实际上，对式 (3.3) 的拟合包含了对介电函数实部和虚部的二阶导数的同时拟合，而图 3.8 只展示出了虚部的拟合结果。拟合过程在 WINELLI 软件中完成。

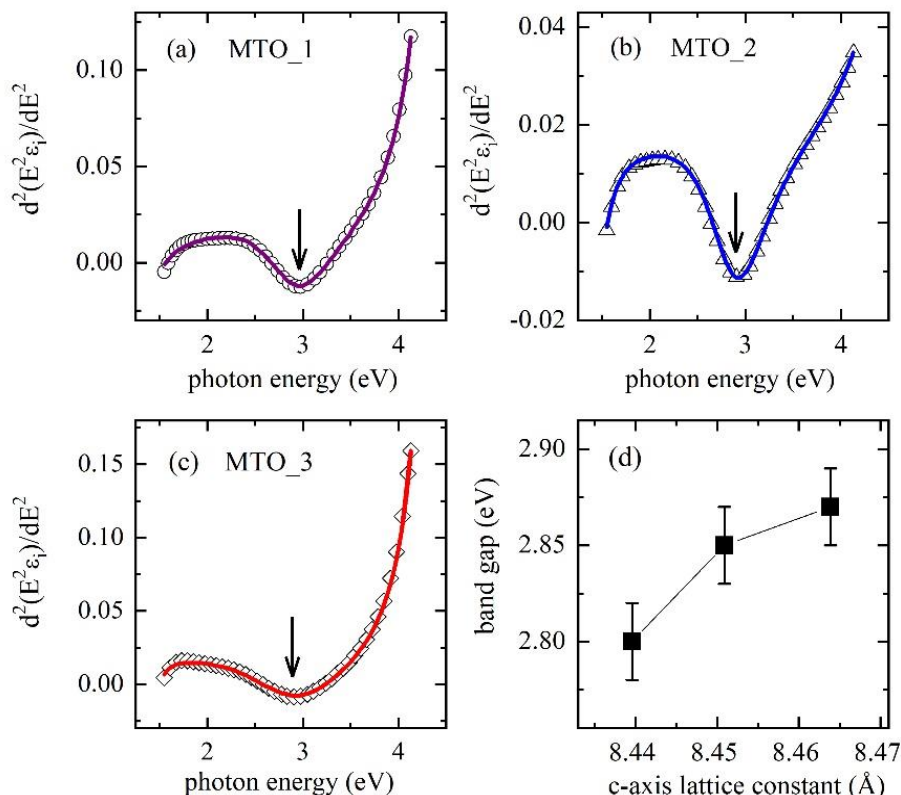


图 3.8 (a)、(b) 和 (c) 分别为 MTO_1、MTO_2 和 MTO_3 样品介电函数虚部对横坐标入射光子能量的二阶导数，其中空心图案为数值计算数据，带有颜色的实线是利用 SCP 模型拟合得到的数据，黑色箭头指向最小值；(d) 为 c 轴晶格常数和 MTO 带隙之间的关系图，误差棒来自于椭偏仪的测试误差。

3.3 结果讨论与分析

利用 SCP 线型拟合介电函数的二阶导谱，得到了 MTO_1、MTO_2 和 MTO_3 这三个样品的带隙值，分别为 2.87eV、2.85eV 和 2.80eV。发现带隙值与 c 轴晶格常数的大小存在着正相关关系，如上图 3.8 (d) 所示。结合第一性原理计算的结果，样品的带隙值是 O-2p 轨道与 Ti-3d 轨道杂化强度的体现。前面提到，c 轴长度和 MTO 中的 Ti 离子价态有关，经由 XPS 实验，得到了 MTO_1 样品的 Ti

离子价态最接近+3价，也就是价态最低。当Ti的价态较低时，引入MTO体系中的空穴最少，那么O-2p轨道与Ti-3d轨道杂化是最弱的，因此出现了MTO_1的带隙最大的结果；以此类推，根据XPS结果，最接近+4价的是MTO_3样品，其引入体系中的空穴最多，因此与O-2p轨道杂化最强，那么其带隙值也就最小，即2.80eV。而MTO_2样品的价态处于1和3号样品之间，因此带隙值也处于之间^[138]。

以上是从轨道杂化的角度出发，揭示了MTO带隙值与c轴长度之间的关系，还可以从Ti-3d轨道的电子填充情况来解释。Ti原子在元素周期表中排序第22位，其基态的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ，当最外层3d轨道电子完全失去时（4s轨道也已完全失去电子），Ti离子价态为+4价，在导带上没有电子填充，因此是空态。当入射光子激发体系内的电子由价带O-2p轨道向空的导带跃迁时，所需的能量就较小，如图3.9（a）所示。而当3d轨道的电子失去1个时，Ti的离子价态为+3价，其在导带上有1个电子填充，而非空态，因此由价态向导带跃迁的电子就需要较高的能量，如下图（c）所示。以上可总结为Ti离子价态越高，导带上填充的电子越少，带隙也就越小，因此本工作中的实验现象得以解释。至此，不仅从能带杂化的角度，还从导带电子的填充状况说明了MTO中c轴长度与带隙值呈正相关关系的现象。

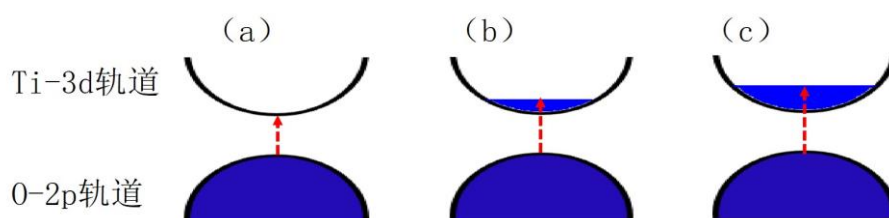


图 3.9 (a)、(b) 和 (c) 分别为 Ti 离子价态为+4、+3<Ti 价态<+4 和+3 的能带示意图。

3.4 本章小结

采用 PLD 技术，制备了 3 个不同 c 轴晶格常数的 MTO 单晶薄膜样品，c 轴长度差异的根本原因是 Ti 的离子价态不同，XPS 实验验证了这点。通过椭偏仪得到了 MTO 的介电函数，并利用第一性原理计算得到 $MgTi_2O_4$ 化合物的能带图和总态密度，获取了 $MgTi_2O_4$ 带隙值为 2.6eV；通过 SCP 模型精确地获取了 MTO 三个样品的带隙值，分别为 2.87eV、2.85eV 和 2.80eV。发现这三个带隙值

与其对应的 c 轴长度存在着正相关的关系，并从能带的杂化角度和 Ti-3d 轨道电子填充情况两方面，对此正相关的关系进行了揭示。本研究说明了 c 轴的大小可以调控 MTO 材料的带隙值，这对于未来将 MTO 应用于光电器件领域有着十分重要的指导作用。本章为“973”项目内容，已发表在 *Journal of Alloys and Compounds* (IF: 4.175) 期刊上。

第四章 不同 T_{c0} 的 FeSe 薄膜光电性质研究

4.1 研究背景

在研究超导材料的进程中，研究人员总希望找到一个与 T_{c0} 呈现线性关系的参量，这对于提高或调控 T_{c0} 以及理解超导机制有着深远的意义。如组成超导材料的化合物元素种类个数与 T_{c0} 的关系，早期人们只发现了单质超导体，其 T_{c0} 一般只有几个 K；随后二元合金和简单化合物的超导体出现，这类材料的 T_{c0} 多在 10~25K；1986 年，由四种元素组成的铜氧化物超导体系（La-Ba-Cu-O）被发现后， T_{c0} 达到了 35K，由 Y 代替 La 元素的 Y-Ba-Cu-O 体系的 T_{c0} 超过 90K；后来，由五种元素构成的 Hg-Ba-Ca-Cu-O 的 T_{c0} 可以高达 134K。这似乎启示着人们超导材料的元素个数越多，超导转变温度越高。除此之外，晶格常数与 T_{c0} 也存在着关系，如 2002 年，Naito 课题组得到了最佳掺杂的电子型铜氧化物 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Ln=Gd, Eu, Nd, Pr 和 La) 材料的面内晶格常数与 T_{c0} 是正比的关系^[139]，如图 4.1 (a)；再如冯中沛等人在 FeSe 组合薄膜中发现 T_{c0} 与 c 轴呈正比，而与 a 轴呈反比的关系^[140]，如图 4.1 (b)、(c)。

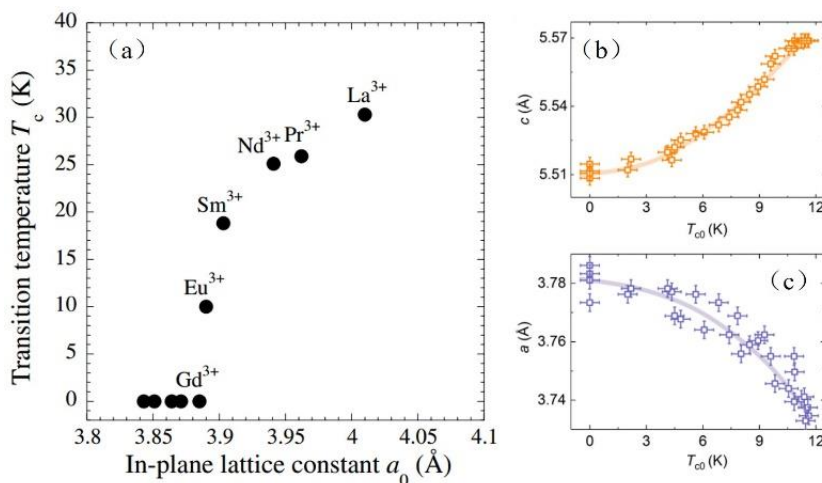


图 4.1 (a) $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Ln=Gd, Eu, Nd, Pr 和 La) 等材料的面内晶格常数 a_0 与 T_{c0} 的关系^[139]；(b) 和 (c) 分别为 FeSe 组合薄膜的 T_{c0} 与 c 轴和 a 轴的关系^[140]。

材料的复折射率 N 或复介电函数 ε 与材料的电导率 $\sigma(\omega)$ 和散射率 $\tau^{-1}(\omega)$ 有关，电导率和散射率是分析 FeSe 宏观物理现象重要的物理量。如，Yuan 等测

试了 FeSe 薄膜面内的光电导 σ_1 ，发现在低频范围 σ_1 由两个 Drude 分量组成；Chinotti 等人提出在 FeSe 体系中，各向异性的散射率和 Drude 权重的相互影响造成了材料的向列相^[141]。电导率与介电函数关系式^[142]为

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} \quad (4.1)$$

其中 ω 是入射光子频率。然而若要获取扩展的散射率 $\tau^{-1}(\omega)$ ，就需要得知等离子体振荡频率 ω_p 。一般地， ω_p 通过积分得到，而积分变量的上下限没有明确的数值，这样就导致积分方法获得 ω_p 存在过程繁琐且结果不精确等问题。利用椭偏仪，不仅能够详细地研究光学常数，还可精确获取色散方程中的拟合参量，如 ω_p ，有助于深入分析 FeSe 宏观表现下的微观机制。

在本章中，利用 PLD 技术制备了两个生长在 CaF₂ 基片的 FeSe 薄膜^[63]，利用 PPMS 测试了样品的 T_{c0} ，分别为 6K 和 11K，故样品编号记为 FeSe_6K 和 FeSe_11K；详细地介绍了利用椭偏仪获取 FeSe 薄膜光学常数的过程。其中，FeSe 膜层使用了 Drude 色散模型，通过不断地迭代获取了精确的 ω_p 值；进而获取了不同 T_{c0} 样品扩展散射率 $\tau^{-1}(\omega)$ ，并初步提出 FeSe 样品的 T_{c0} 与 $\tau^{-1}(\omega)$ 的关系。

4.2 FeSe 薄膜的制备与表征

4.2.1 FeSe 薄膜的制备

利用 PLD 技术，在 CaF₂ 基片上沉积 FeSe 薄膜。基片温度升至 350℃，设定激光能量为 350 mJ，激光频率为 4 Hz 溅射 FeSe 多晶靶材，溅射时间为一小时；随后退火处理，退火温度为 400℃，时间为一小时。

4.2.2 FeSe 薄膜的 XRD 测试

具有反 PbO 型四角结构的 FeSe 是 Fe 基超导体中结构最简单的超导体，其晶胞结构如图 4.2 插图所示。FeSe 由 FeSe₄ 四面体相连形成一层，层与层之间的作用力是范德瓦耳斯力，因此 FeSe 为层状准二维结构的超导体^[69]。图 4.2 为 FeSe 薄膜的 XRD 图谱，衍射峰均沿 (001) 取向，无其他杂相峰，说明样品为高质量

的单晶薄膜，这对于研究 FeSe 的物理性质至关重要。样品的 c 轴晶格常数利用布拉格衍射公式计算，结果为 5.574Å，与冯中沛等人得到的 5.8 Å 十分接近^[143]。

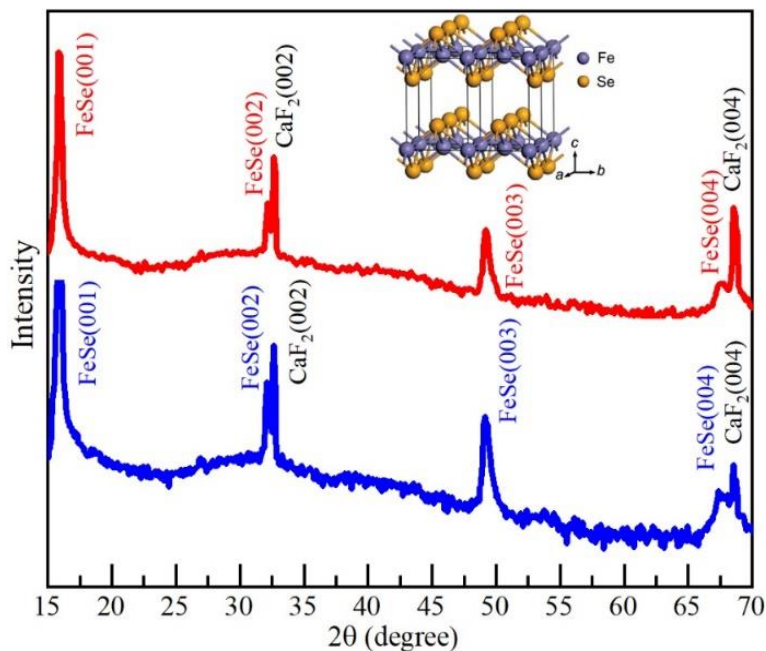


图 4.2 生长在 CaF₂ 基底上的 FeSe 薄膜 XRD 图谱。其中红色线代表 FeSe_6K 样品，蓝色线代表 FeSe_11K 样品，插图是 β-FeSe 的晶胞结构。

4.2.3 FeSe 薄膜的 AFM 测试

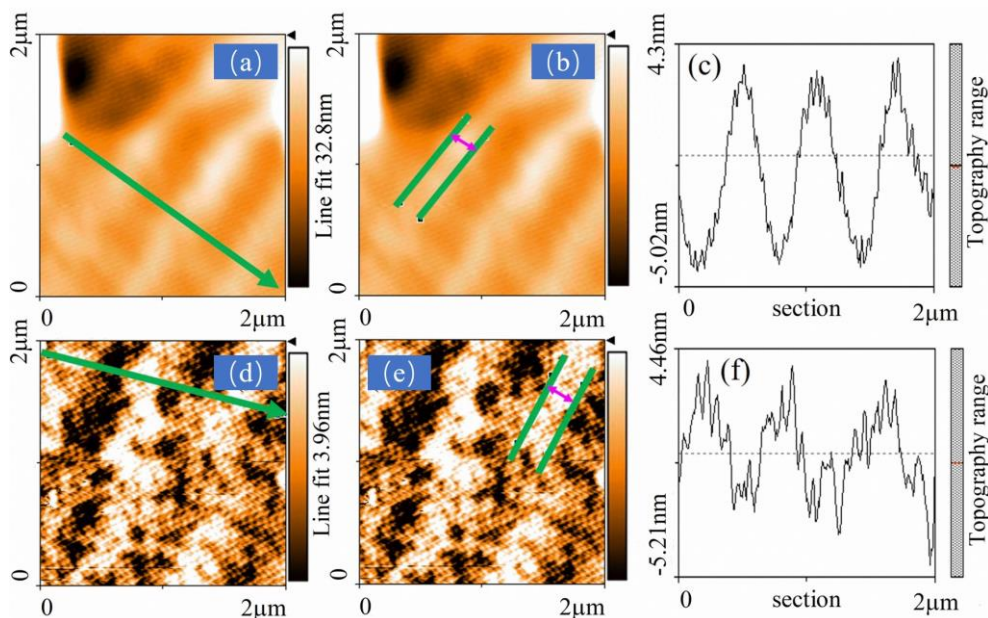


图 4.3 FeSe 薄膜的 AFM 扫描图，其中 (a)、(b) 和 (c) 分别为 FeSe_6K 样品的扫描图、亮条纹宽度和 (a) 中绿色线的截面图；(d)、(e) 和 (f) 相似，对应 FeSe_11K 样品扫描图、亮条纹宽度和 (d) 中绿色线的截面图。

AFM 不仅可以测试晶体表面的结晶性,也能够计算扫描范围的粗糙度大小,这一点可为椭偏数据分析中粗糙层厚度提供数据支持。如图 4.3 所示,(a)和(d)分别为 FeSe_6K 和 11K 样品的表面形貌扫描图,扫描范围是 $2\mu\text{m} * 2\mu\text{m}$ 。观察到在样品表面均出现了亮条纹,而非第三章中 MTO 表面的均匀晶粒;然后对亮条纹的宽度进行了测量,如图(b)和(e)中的绿色平行线,紫色双箭头示意地展示了亮条纹的宽度,对于 FeSe_6K 和 11K 样品分别为 208.5nm 和 260.1nm;进而分析了亮条纹的截面情况,如(c)和(f)所示,此横截面为(a)和(d)图中绿色箭头所截。截面情况表明,FeSe 薄膜并不是均匀地平铺在基片上,或者说至少在薄膜表面不是平整的,而是出现了有规则地凹凸形貌。这样形象且可视的表面形貌结构有助于光学结构模型的建立,并在粗糙层中提供空气与薄膜的混合比例。在本章中,不去讨论亮条纹形成的具体机制,只关心 AFM 对亮条纹的表征结果在椭偏数据分析中的应用。

4.2.4 FeSe 薄膜的椭偏测试

椭偏仪是一种对薄膜样品表面形貌敏感的测试手段,因此,若要得到薄膜层客观真实的光学常数或者介电函数,去除表面粗糙层的影响是很有必要的。根据上述对 AFM 测试结果的分析,有必要将粗糙层增加在光学结构模型中,因此建立了四相模型,即空气/粗糙层/FeSe 薄膜/ CaF_2 基片,其中空气和 CaF_2 基片的光学常数在拟合软件 WINELLI 的材料库中被存为已知量。下面逐一分析 FeSe 两样品的粗糙层如何建立。基于 FeSe_6K 的 AFM 截面结果,显示样品表面呈现规则的三角锯齿状,可视为等腰三角形。因此在利用 Bruggeman 有效介质理论描述粗糙层时,空气与 FeSe 薄膜的混合比例(即 Bruggeman 有效介质方程中的 f_i)为 50%和 50%,并在拟合过程中固定此混合比例,只将粗糙层厚度作为拟合参数。结果表明,AFM 所得的粗糙层厚度为 5.44nm,和椭偏仪得到的 5.72nm 非常相近;对于 FeSe_11K 样品,由于其截面形貌存在毛刺状,因此无法估量空气与薄膜的混合比例,这种情况下,将 FeSe_11K 样品的混合比例参与到数据拟合过程中。当空气与样品的比例为 18%:82%时,所得的评价函数最小。粗糙层厚度由 AFM 和椭偏仪测试结果分别得 7.1nm 和 18.2nm,此值相差较大可能的原因是椭偏分析过程中薄膜层的混合比例占比较大。

粗糙层建立后,要建立 FeSe 薄膜层对应的色散模型。根据电学测试结果 FeSe 呈现超导特性也即具备金属性^[143], 因此选用 Drude+Lorentz 模型进行拟合椭圆偏参量 ($\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$)。色散模型的表达式在第二章均有介绍, 在这里不再赘述。具有最小评价函数的拟合结果如图 4.4 所示, 评价函数结果如表 3.1, 同时罗列出了 Drude 和 Lorentz 色散模型中拟合参数的最佳值, 见表 3.2 和 3.3。

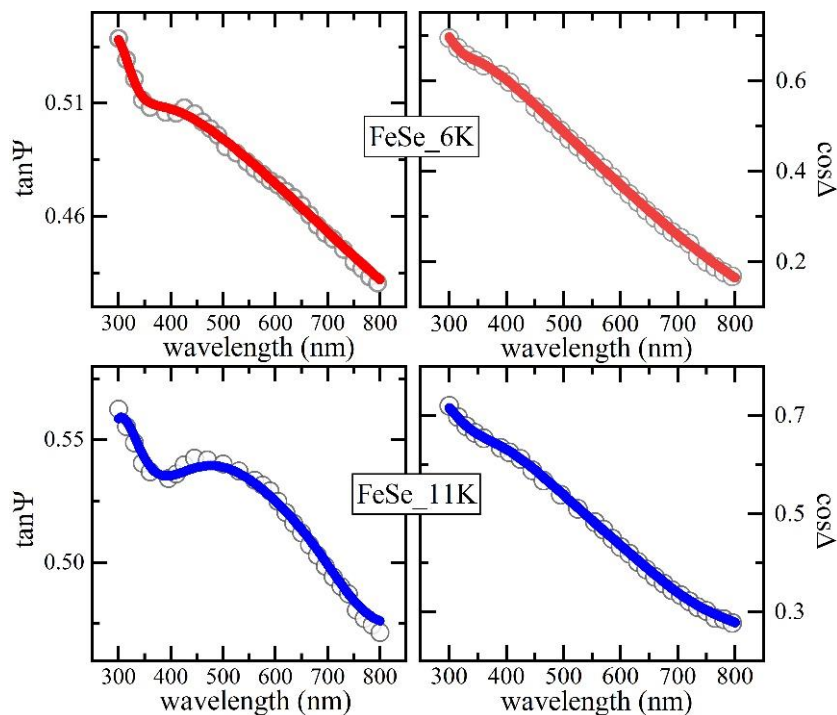


图 4.4 FeSe 薄膜的椭圆偏测试与拟合结果, 其中灰色空心圆是测试数据, 带颜色的实线为拟合曲线。

表 3.1 最佳拟合结果的评价函数。

样品名	FeSe_6K	FeSe_11K
MSE (10^{-4})	3.298	3.131

表 3.2 FeSe_6K 样品的最佳拟合参数。

P	Drude			Lorentz		
	ω_p (μm^{-1})	τ^{-1} (μm^{-1})		A	L_0 (μm)	γ (μm)
0.626±0.089	12.611±0.179	15.185±0.216	Peak1	2.187±0.311	0.832±0.012	0.813±0.016
			Peak2	0.541±0.007	0.220±0.003	0.001±0.001
			Peak3	0.165±0.002	0.323±0.004	0.101±0.001

表 3.3 FeSe_{11K} 样品的最佳拟合参数。

P	Drude			Lorentz		
	ω_p (μm^{-1})	τ^{-1} (μm^{-1})		A	L_0 (μm)	γ (μm)
0.171±0.002	7.521±0.107	4.524±0.064	Peak1	0.688±0.009	0.329±0.005	0.140±0.002
			Peak2	0.224±0.003	0.715±0.012	0.220±0.003
			Peak3	0.746±0.011	0.256±0.003	0.009±0.001

基于以上的椭偏拟合数据，可提取 FeSe 层的光学常数或介电函数随波长的变化，如图 4.5 所示。其中，介电函数与光学常数关系为 $\varepsilon = (n + ik)^2$ ，展开有

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (4.3)$$

可以看出，复折射率与复介电函数是等价的。值得一提的是，一般来说利用椭偏仪求得光学常数采用的是配套拟合软件中的色散模型法。然而对于新材料而言，在对其光学研究较少的情况下，利用点对点初步获取光学常数或趋势也是快速有效的办法。下面简要介绍点对点方法获取光学常数的原理和过程。

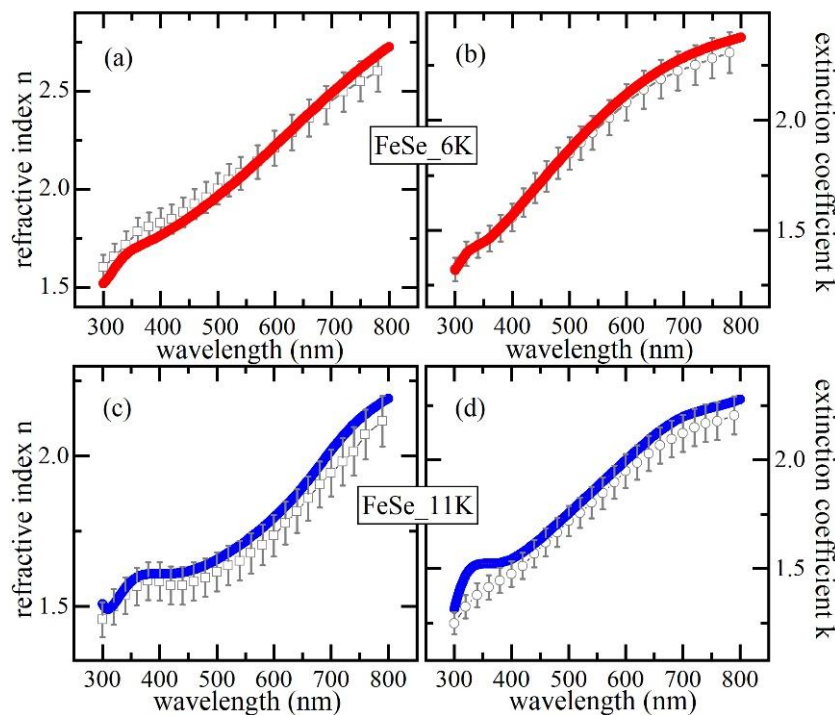


图 4.5 FeSe 薄膜的复折射率随波长的变化关系，其中灰色空心图案为点对点计算结果，带颜色的实线为色散模型法结果。

点对点法是基于本课题组编写的 MATLAB 版人工蚁群算法程序^[144]，基本的原理是仿真蚂蚁群寻找食物过程中体现出的分布式协同优化机制寻求最优解问题的。蚂蚁群体在寻找食物时，最初是随机分布在各个地方，随后在觅食过程中，蚂蚁通过所走路径上留下的信息素进行通信，信息素随着时间而挥发；在搜寻过程中，初始蚂蚁随机分布并在自身附近的解空间进行搜寻，经第一次迭代后，一部分蚂蚁会在当前最优解附近子空间内搜索，而另一部分蚂蚁则随机地在整个解空间内搜索；从而蚁群既具有发现食物所在路径最短的能力，也具有很强的全局搜索能力^[119]。图 4.5 中灰色曲线即为通过点对点方法获取的光学常数，其与色散模型得到的结果具有非常好的一致性，这说明两者可以互相做印证。

4.3 结果讨论与分析

等离子体振荡频率的平方 ω_p^2 正比于材料中的载流子浓度 N ，即

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0} \quad (4.4)$$

式中 e 为电荷量， m^* 为电子的有效质量， ε_0 为真空下的介电常数。根据上述最佳拟合结果的拟合参数表 3.2 和 3.3, FeSe_6K 和 11K 样品的 ω_p 值分别为 $12.611\mu\text{m}^{-1}$ 和 $7.521\mu\text{m}^{-1}$ ，此与 Yuan 等人在室温下利用反射率测得 FeSe 薄膜的 $\omega_p = 10.9\mu\text{m}^{-1}$ 十分接近^[74]。通过对比看到，由于 FeSe_11K 样品的 ω_p 值较小，因此其载流子浓度更低，这代表着此样品中电子的强关联效应更为明显。

散射率是指载流子在晶体内部连续两次散射之间的自由运动平均路程的倒数，主要用于描述散射的强弱，同时也与材料的电阻存在关系，即散射率越大电阻越大，反之散射率越小电阻越小^[145]。为从多方面理解 FeSe 薄膜在低温下呈现出不同 T_{c0} 的物理机制，并结合椭偏仪能够给出丰富物理参量的特性，我们将散射率作为分析线索。根据上面的分析，对于 FeSe 这类强关联体系，在计算光电导时应采用扩展的 Drude 模型^[146]。扩展的 Drude 模型核心假设是体系恢复平衡状态需要弛豫时间，适合描述复杂的强关联体系中的电荷动力学过程，在此模型中散射率不再是常量，而是随着频率在发生变化，即 $\tau^{-1}(\omega)$ 。那么这时的散射率表达

式为^[146]

$$\tau^{-1}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\sigma_1(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} \quad (4.5)$$

式中 $\sigma_1(\omega)$ 和 $\sigma_2(\omega)$ 为电导率的实部和虚部， ω_p^2 利用椭偏仪可精确地得到定值，因此避免了积分方法中积分上下限地不确定带来的数值差异，使散射率更具对比性。电导率与介电函数、光学常数的关系为：

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_i(\omega)}{4\pi} = \frac{\omega n(\omega) k(\omega)}{2\pi} \quad (4.6)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega [1 - \varepsilon_r(\omega)]}{4\pi} = \frac{\omega [1 - n^2(\omega) + k^2(\omega)]}{4\pi} \quad (4.7)$$

FeSe 薄膜样品的光学常数已被求得，展示在了图 4.5 中，经由关系式 (4.2) 和 (4.3) 可求得介电函数，进而再根据 (4.6) 和 (4.7) 可求出光电导；FeSe_6K 和 11K 样品的 ω_p 值分别为 $12.611\mu\text{m}^{-1}$ 和 $7.521\mu\text{m}^{-1}$ ，将其代入到 (4.5) 式中，即可求得 FeSe 两样品的散射率随光子频率的变化，结果如图 4.6 所示。散射率 $\tau^{-1}(\omega)$ 经归一化后，发现 $T_{c0}=11\text{K}$ 的 FeSe 样品散射率在整个测试光谱范围内均小于 6K 样品，这说明较低的散射率造成载流子在晶体内的碰撞小，从而样品电阻较低而 T_{c0} 较高^[147]。

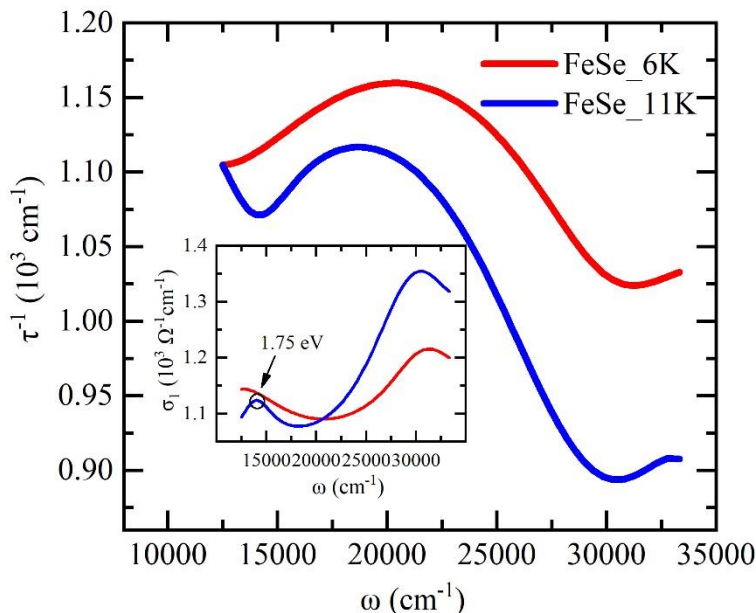


图 4.6 FeSe 样品的散射率曲线，插图为电导率实部。

同时注意到在图 4.6 的插图中，FeSe_11K 在 1.75eV 存在一跃迁峰，根据 Subedi 等人理论计算，此峰可认为是费米能级 E_f 附近的 Fe-d 轨道电子向 Fe-d/Se-p

杂化轨道跃迁的结果^[73]。在 FeSe_6K 样品中却未观察到此跃迁峰，原因将在后续的实验中进行讨论与分析。

4.4 本章小结

本章中，利用 PLD 技术生长了 T_{c0} 分别为 6K 和 11K 的 FeSe/CaF₂ 薄膜。利用 XRD 表征了 FeSe 薄膜的晶体结构，两样品均呈现出 (001) 单晶薄膜特性，并计算出晶格常数 5.574Å；AFM 测试了样品表面形貌，详细地介绍了在椭偏仪中如何利用 AFM 的表征结果建立与分析光学结构中的粗糙层，从而去掉粗糙层对 FeSe 层光学常数的影响；色散模型方法获取的光学常数与点对点法结果较为一致，说明两种方法互相印证是可行的；利用椭偏仪能够精确获取等离子体振荡频率，从而避免了积分方法积分上下限的不确定带来的差异。通过对比，发现 FeSe_11K 样品的载流子浓度更低，这说明其电子关联效应更为明显；通过扩展的散射率 $\tau^{-1}(\omega)$ 公式计算和对比了 FeSe 的物理性质，发现散射率越低，样品 T_{c0} 就相对越高，这种在室温下得到的物理量大小或许能够为 FeSe 在低温下可能表现出的物理性质做出预测。本章为“973”项目内容，已发表在 Journal of Vacuum Science & Technology B (IF: 1.351) 期刊上。

第五章 电子型铜氧化物母体材料 Pr_2CuO_4 的光学性质研究

5.1 研究背景

化学式 RE_2CuO_4 (RE 为稀土元素) 的化合物是铜氧化物高温超导体的母体材料, 人们广泛接受的事实是母体材料为电荷转移绝缘体 (Mott 绝缘体) [148], 如图 5.1 铜氧化物高温超导体相图中掺杂浓度 $x=0$ 处所示。在相图中, 母体材料若成为超导体均需要向其中进行化学掺杂, 如空穴型母体材料 La_2CuO_4 中, 用低价态的 Sr^{2+} 离子代替部分 La^{3+} 离子, 等同于在体系中引入空穴载流子从而超导; 同样, 往电子型铜氧化物母体材料 RE_2CuO_4 掺入 Ce^{4+} 离子, 便可获得超导体[36]。因此, 长久以来, 人们一直认为化学掺杂法是母体材料获得超导电性唯一的途径。

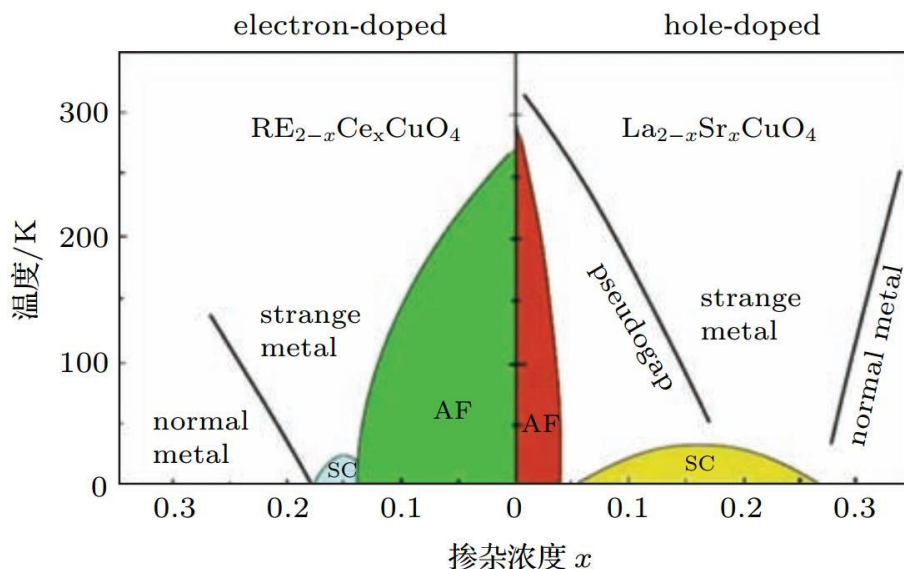


图 5.1 铜氧化物高温超导体随着掺杂浓度 x 的相图[40]。

然而在 2008 年, 日本 Matsumoto 研究组报道了电子型铜氧化物母体材料在没有任何阳离子掺杂的情况下出现了超导电性[41-43]。这一研究结果, 不仅对于电子型铜氧化物超导体的相图提出疑问与挑战, 更催促着研究者探究内部物理机制与其本身固有的物理性质。事实上, 对于铜氧化物超导体而言, 若在单电子近似理论下, 材料本应为导带处于半满状态的导体, 而实验上测得却为 Mott 绝缘体。这是因为 Cu-3d 轨道的电子存在电子-电子强关联效应[149]。如图 5.2 (a) 所示, 对于一个单个的 Cu 原子, 其 3d 轨道可以容纳十个电子; 具有 Cu-O 八面体结构的 T 相母体材料, Cu 原子位于八面体几何中心, 周围的氧原子破坏了空间旋转

对称性，Cu 的 3d 轨道劈裂为 E_g 和 T_{2g} 轨道；进一步地，当 Cu-O 面上下的两个氧原子拉伸，空间旋转对称性进一步被降低， E_g 轨道劈裂为 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ ， T_{2g} 轨道劈裂为 d_{xy} 和 $d_{yz/xz}$ ；而具有 Cu-O 平面结构的 T'相而言，能级从高到低依次排列为 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{yz/xz}$ 。

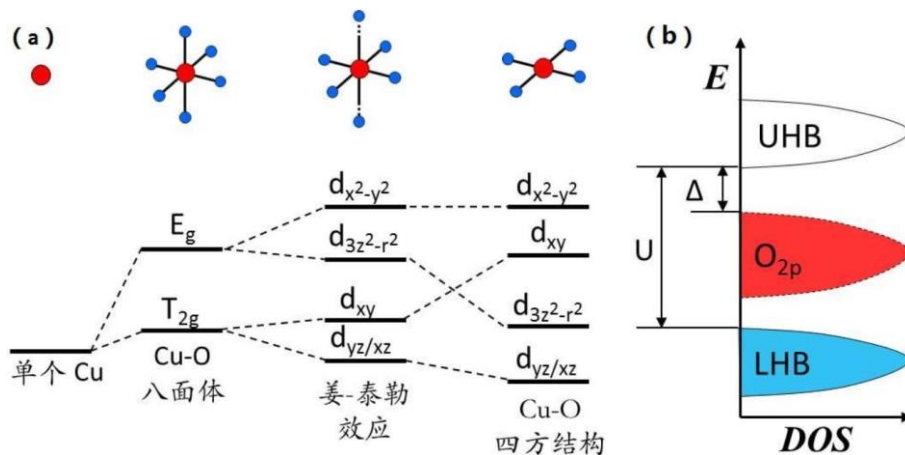


图 5.2 铜氧化物的 (a) 能带结构图，(b) 能态密度图^[106]。

在母体材料中，Cu 原子的化合价是+2 价，3d 轨道存有九个电子，根据以上的能带分析，处于最高能级的 $d_{x^2-y^2}$ 应为半满，按照此说法母体材料本应具有金属性质。以上提到，实际上母体材料在实验中被认为是绝缘体，这与上述讨论的母体本应是金属的结论恰恰相反。究其原因，是需要考虑材料体系中存在强的电子-电子相互作用，即库伦排斥作用。这使得 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道分裂为上哈伯带 (upper Hubbard band, UH band) 和下哈伯带 (lower Hubbard band, LH band)，如图 5.2 (b) 所示。上哈伯带是空带，而下哈伯带是满带，因此母体材料为绝缘体。两带之间的能隙大小为 U，U 约在 6~10eV。然而通过光学手段测得的 gap 却为 1~2eV 大小。造成这个现象的原因是 O-2p 轨道存在于上、下哈伯带之间，通过光学手段得到的 gap 并不是 U，而是电子从 O-2p 带跃迁至上哈伯带的能量，因此，称由 O-2p 带向空带的上哈伯带激发跃迁的铜氧化物母体材料为电荷转移性绝缘体。在 2002 年，Armitage 等人首次利用角分辨光电子能谱 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) 技术探测到电荷转移能带的存在^[149]。

由于铜氧化物母体的 CT gap 在 1~2eV，这无疑契合于处于可见光波段的椭圆偏仪。截止到目前，能够将电子型铜氧化物母体制备成具有超导电性的课题组甚

少。因此在本节中，利用 PAD 技术在 SrTiO_3 (STO) 衬底上生长出了超导和不超导 Pr_2CuO_4 (PCO) 薄膜样品^[106]，并利用椭偏仪获取了这三个样品的 CT gap，对比研究了 CT gap 与 T_{c0} 之间的关系。

5.2 Pr_2CuO_4 薄膜的制备与表征

5.2.1 Pr_2CuO_4 薄膜的制备

首先，分别配置被高分子 PEI 绑定的 Pr 溶液和 Cu 溶液；将 Pr 和 Cu 按照 2:1.5 的摩尔比取溶液，并搅拌、静止，使其形成稳定、均匀的溶液，其中 Cu 过量 50% 是为抑制退火过程造成的 Cu 缺陷，这样便获得了前驱液；然后，利用旋涂法，将配置好的前驱液旋涂在清洗好的 STO 基片上，根据所需薄膜的厚度来确定旋涂层数；最后，对未结晶的 PCO 薄膜在管式炉中进行高温烧结，并调节氧压，目的是去除有机物、薄膜结晶以及补氧或去氧。高温烧结和调氧过程是制备具有超导电性的 PCO 薄膜最为关键的一步^[106]。

5.2.2 Pr_2CuO_4 薄膜的 R-T 测试

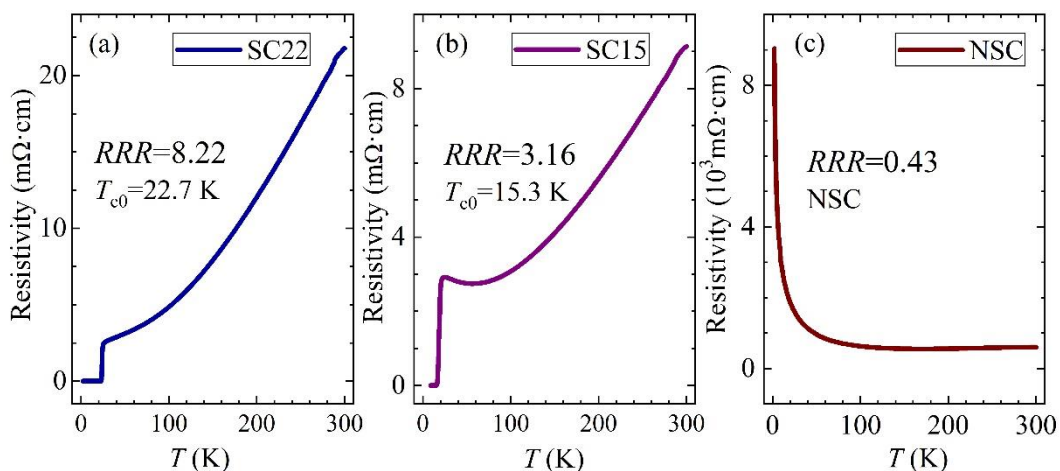


图 5.3 (a)、(b) 和 (c) 分别为样品编号 SC22、SC15 和 NSC 的电阻随测试温度变化的 R-T 曲线。

图 5.3 是 PCO 三个样品的电阻-温度 (Resistivity-Temperature, R-T) 图, T_{c0} 分别为 22.7K (命名为 SC22)、15.3K (命名为 SC15) 和不超导 (NSC)。可以看到, SC22 和 SC15 的 R-T 图均为电阻随着温度的逐渐降低而降低, 直至超导转变温度附近, 电阻突降为零, 表现出超导电性。超导转变宽度 (ΔT_c) 定义为电阻在突降过程, 变化在最大值的 10% 到 90% 之间所对应的温度区间, SC22 和

SC15 分别为 1.67K 和 2.92K。此值反应了超导样品的品质， ΔT_c 越小，则超导含量越多；而 NSC 样品的电阻行为与超导样品相反，即随着温度的降低电阻逐渐变大，表现出了绝缘体特性。

剩余电阻率（Residual Resistance Ratio, RRR ）也是对超导样品通常要考量的物理量， $RRR = R(300K)/R(30K)$ 。如上图所示，PCO 这三个样品的 RRR 分别为 8.22, 3.16 和 0.43，此值与何格等人在 PCO 隧道谱工作中的 RRR 值十分相近^[150]。 RRR 代表着样品内杂质以及体系的缺陷多少，样品杂质和缺陷越多， RRR 越小，因为公式中的 $R(30K)$ 更大。对于电子型铜氧化物超导体而言，体系的缺陷主要来自顶点氧和面内氧空位，这多是因为样品在退火过程中欠退火或过退火导致^[151,152]。本工作中的三个样品， RRR 根据 T_{c0} 的高低依次排序。

5.2.3 Pr₂CuO₄ 薄膜的 XRD 测试

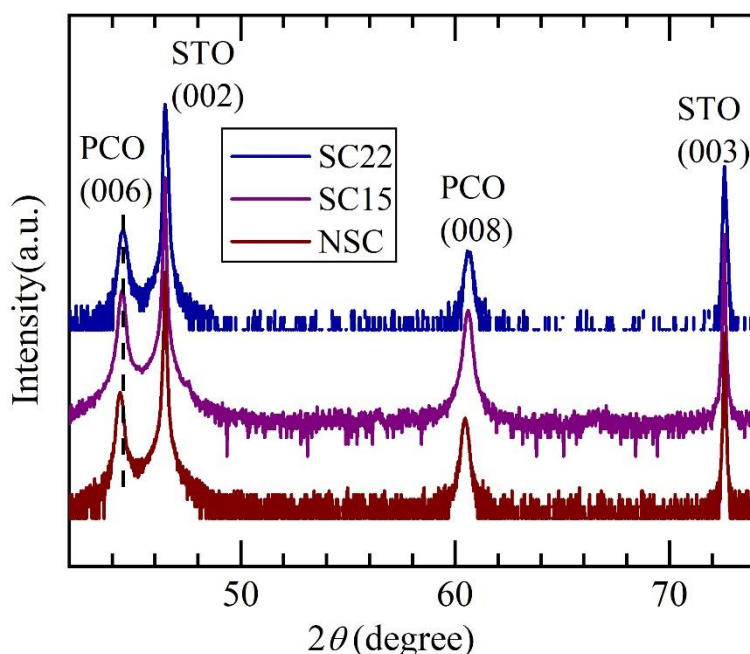


图 5.4 SC22、SC15 和 NSC 的 XRD 图。

图 5.4 是生长在 STO (001) 衬底上的 PCO 薄膜 XRD 测试图，样品均呈现出 (001) 的单一取向，表明为单晶薄膜；图中，在 PCO (006) 衍射峰处标志了以 SC22 样品为基准的黑色虚线，这是基于三个样品 STO 基片 (002) 衍射峰归一化后进行对比的。相比 SC22 样品，SC15 样品的峰位稍有向左偏移，NSC 样品向左偏移的量更加明显，这说明 PCO 样品的 c 轴晶格常数在逐渐变大。利用

布拉格衍射公式 $2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ 计算 c 轴长度，公式中令 $n=6$ 。SC22、SC15 和 NSC 对应的 c 轴长度分别为 12.199\AA 、 12.209\AA 和 12.235\AA ，与 Matsumoto 等人研究退火程度对 c 轴影响的趋势十分相近^[42]。

5.2.4 Pr_2CuO_4 薄膜的 AFM 测试

AFM 作为表征薄膜表面形貌强有力的工具，其测试的表面扫描结果能够作为椭偏数据分析中是否在薄膜光学结构模型中添加粗糙层的实验依据。如图 5.5 所示，看到 PCO 薄膜表面均存在凸起物，这种凸起物尺寸随着 T_{c0} 变小也随之变小。存在凸起物的原因可能是由于 PAD 的生长方式所致，即先在基片上旋涂溶液而后退火，在退火过程由于有机物的挥发造成这类鼓包状的形成。SC22、SC15 和 NSC 样品的粗糙层分别是 3.12nm 、 4.45nm 和 5.68nm 。基于此，在椭偏建立薄膜光学结构模型时，要将粗糙层考虑在内，如图 5.5 (d) 所示。

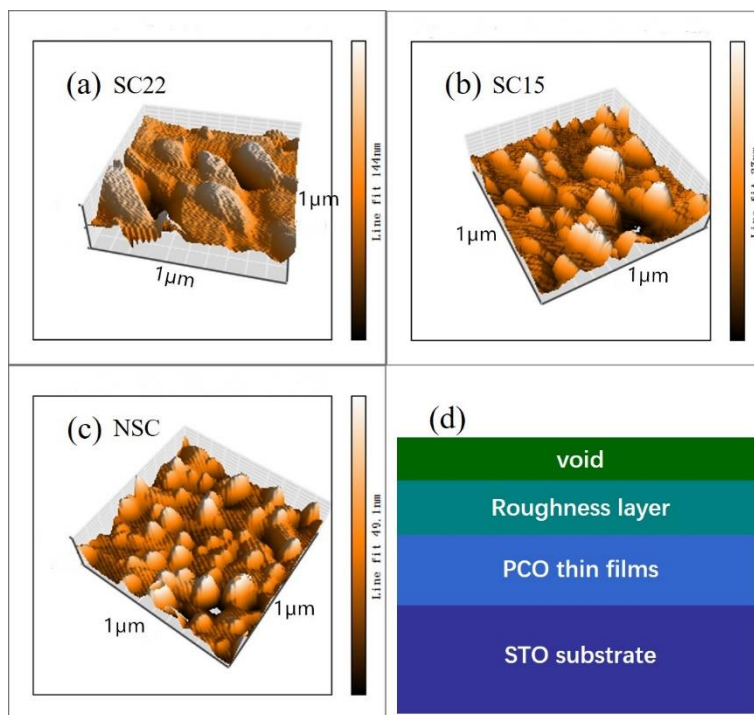


图 5.5 (a)、(b) 和 (c) 分别为 SC22、SC15 和 NSC 的 AFM 扫描图的 3D 结构，扫描范围 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ；

(d) 为在光学结构中增加粗糙层的模型图。

5.2.5 Pr_2CuO_4 薄膜的椭偏测试

图 5.6 是建立四相光学结构模型（空气/粗糙层/PCO 薄膜/STO 基片）的拟合结果，其中粗糙层是利用 Bruggeman 有效介质理论描述，PCO 薄膜层由 Drude+

两个 Lorentz 振子描述。每个拟合结果的评价函数由式 (2.37) 给出，结果罗列在表 5.1 中。

表 5.1 PCO 样品的评价函数。

样品名	SC22	SC15	NSC
MSE (10^{-4})	4.68	6.49	6.43

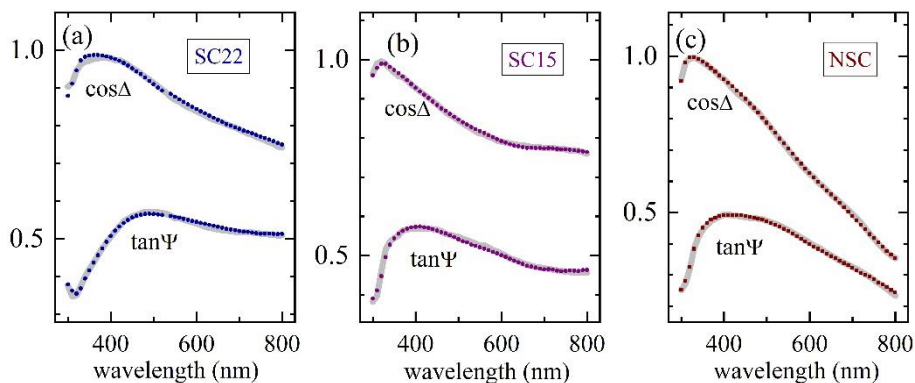


图 5.6 (a)、(b) 和 (c) 分别为 SC22、SC15 和 NSC 的椭圆测试与拟合结果，其中灰色实线是测试曲线，带颜色的点线为拟合曲线。

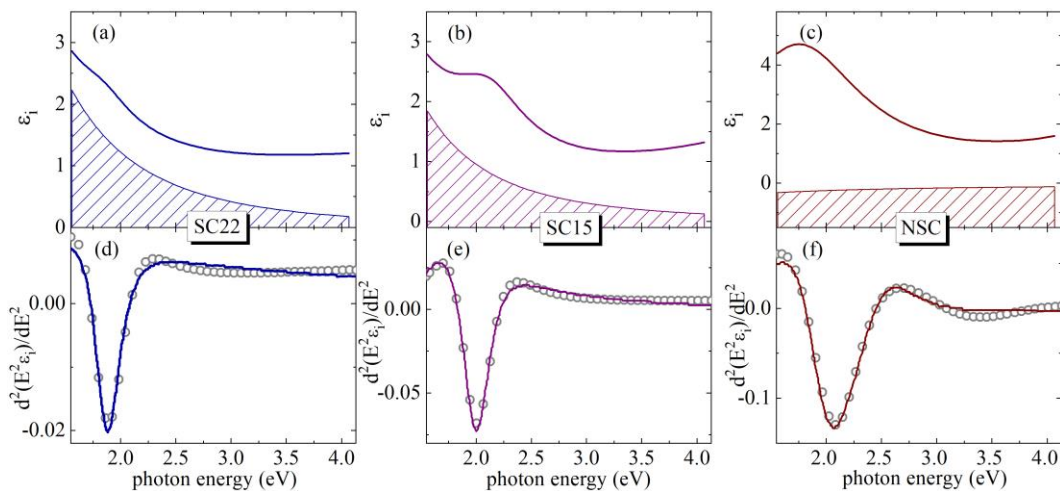


图 5.7 (a)、(b) 和 (c) 为 SC22、SC15 和 NSC 的介电函数虚部 ϵ_i ，其中画斜线的阴影部分是 Drude 的 ϵ_i 分量；(d)、(e) 和 (f) 是利用 SCP 模型拟合 $d^2(E^2\epsilon_i)/dE^2$ 图，空心圆代表 $d^2(E^2\epsilon_i)/dE^2$ 的数值计算结果，带颜色的实线为 SCP 拟合结果。

在椭圆测试数据与拟合数据匹配较好时，即可提取 PCO 薄膜层的介电函数。由于揭示电子跃迁的内在机制主要分析的是介电函数虚部 ϵ_i ，因此在图 5.7 (a)、

(b) 和 (c) 中只将三个样品的虚部做了展示，其中的斜线阴影区是 Drude 色散模型的 ε_i 分量。

可以看到，对于超导样品而言，入射光子能量的降低，阴影部分的 ε_i 是逐渐变大的趋势，这是典型的金属 Drude 行为。而对于不超导的 NSC 样品而言，其阴影部分的 ε_i 随着入射光子能量的变化不大，说明样品不具备金属性。也就是说，在椭偏数据分析中，通过提取样品介电函数虚部的 Drude 分量，就可获知样品是否具有金属性。这一步的意义可认为是筛选样品，因为样品在具备金属性的条件下才会有超导的可能。从室温、可见光光谱范围内就能够初步判断样品在低温下的行为，这也拓宽了椭偏仪在金属、非金属以及超导材料上的应用。

在第二章研究 MTO 带隙时提到，SCP 是获取电子跃迁能量精确的途径，本节依旧采用 SCP 法得到 CT gap。在这里就不再详细介绍 SCP 方程，在第 3.2.6 节均有介绍。拟合参数的数值在表 5.2 中列出，拟合与数值计算的 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ 结果如图 5.7 (d)、(e) 和 (f)。

表 5.2 SCP 模型中的各拟合参数值。

样品名	振幅 A_n	阈值能量 E_{cp} (eV)	展宽 Γ_n (eV)	激子相位角 ϕ_n (deg.)
SC22	0.0029	1.8794	0.1784	126.1060
SC15	0.0120	2.006	0.1935	137.2139
NSC	0.0243	2.1476	0.3917	278.2671

以上的各拟合参数中，最关心的是样品的 E_{cp} 值，在本文中即为 PCO 的 CT gap。或许会质疑在 1.4~2.4eV 范围内， E_{cp} 是否一定为 CT gap，其也可能是晶体场导致的 3d 轨道劈裂而在 d-d 轨道发生的跃迁。事实上，Pisarev 等人已指出 d-d 轨道跃迁峰的峰值非常小，利用椭偏手段几乎探测不到^[47]，且在 2014 年，Chanda 等也提到，d-d 轨道的跃迁能量阈值发生在可见光较高的能量范围^[48]。因此，在 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ 拟合结果中表现出了较强峰值的 E_{cp} 就是本文中着重讨论的 CT gap，即从 O-2p 轨道跃迁至上哈伯带的能量。

5.3 结果讨论与分析

利用光学手段研究 CT gap 在 1990 年就已经开始, 如, Tokura 团队测量反射率得到了 CT gap 与 Cu-O 面周围的氧原子个数有正相关的关系^[45]; Pisarev 团队在 2010 年, 利用椭偏仪获取了多种铜氧化物母体 (R_2CuO_4 , $R=Pr, Nd, Sm$ 和 La) 材料的 CT gap 值, 其中 Pr, Nd, Sm 元素, CT gap 在 1.54~1.59eV, La 元素的 CT gap 在 2.1eV^[47]。然而, 以上实验中的电子型铜氧化物母体样品并不具有超导电性。理解具有超导电性 PCO 薄膜的电学参量、光学性质和其他物理性质的内在关系是很有必要的。通过总结以上实验数据, 发现 PCO 薄膜的 T_{c0} 与 CT gap 存在着负相关性, 如下图 5.8 所示。

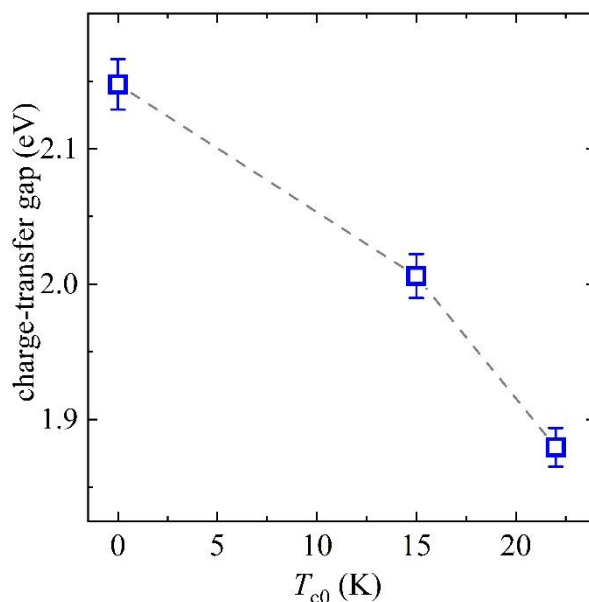


图 5.8 PCO 薄膜的 T_{c0} 与 CT gap 之间存在负相关的关系。

要揭示 T_{c0} 与 CT gap 存在负相关的关系, 可从 XRD 结果中的 c 轴晶格常数入手。通过布拉格衍射公式, 计算出 SC22、SC15 和 NSC 的 c 轴长度分别为 12.199Å、12.209Å 和 12.235Å, c 轴长度和样品体系内含氧量多少有关。c 轴越短, 含氧量越少, 而 c 轴越长, 含氧量越多。电子型铜氧化物的物理性质对氧含量非常敏感, 因为氧, 尤其是位于 Cu-O 面上下的顶点氧是电子的强散射中心, 电子被散射导致电阻增加, 会破坏样品的超导电性^[153]。因此在本章的实验中, 可以将 PCO 样品是否出现超导电性与 c 轴的长度相关联。同时, 魏鑫健等人通过电输运测试手段探究 PCO 的电子结构, 得到了在 PCO 体系中, 移除氧等同于引入电子的结论^[44]。结合以上所说, PCO 的 SC22 和 SC15 样品相对于 NSC 拥

有较短的 c 轴，也即氧含量较少，就可以认为具有超导电性的样品是在体系内引入了更多的电子， T_{c0} 越高，在体系内引入的电子就越多。

进一步地，铜氧化物超导体的物理性质由 Cu-O 面决定，在本章开头已经介绍了电子型铜氧化物母体的能带结构示意图，见图 5.1 (b)。PCO 从 NSC 到有 T_{c0} ，进而 T_{c0} 从 15K 增至 22K，这相当于在体系中引入电子。这些被引入体系的电子，一方面占据了上哈伯带，这一作用等同于向 O-2p 带施加了一个有效势，将 O-2p 带向上提高了能量；另一方面，随着体系内掺入电子的增多，静电屏蔽效应增加，其会导致 Cu-3d 轨道电子的库伦排斥能减弱，因此上哈伯带有所下降。也就是说，PCO 体系内的电子增多，会导致 O-2p 带与上哈伯带互相靠近，即 T_{c0} 越高，CT gap 越小^[154]。基于这样的能带角度，揭示了图 5.8 的实验结论。进一步思考，如果能制备出 T_{c0} 更高的 PCO 样品，那么 O-2p 带和上哈伯带最终是否会合并在一起还有待下一步工作加以验证，并结合电输运相信能够给出更完整的工作。

5.4 本章小节

在本小节中，首次利用椭偏仪探索了具有超导电性的电子型铜氧化物母体材料 PCO 的 T_{c0} 与 CT gap 之间的关系。选取三个不同 T_{c0} 的薄膜样品，分别为 22.7K、15.3K 和不超导的样品。XRD 结果表明这三个样品均呈现 (001) 单一取向生长，且 c 轴晶格常数分别为 12.199Å、12.209Å 和 12.235Å，此值与薄膜体系内的氧含量多少有关；AFM 扫描结果提示我们在建立光学结构模型中要添加粗糙层；利用 Drude 和两个 Lorentz 振子对椭偏数据进行拟合，评价函数均较小；提取的 Drude 介电函数虚部能够说明超导电性的样品有金属性，而 NSC 样品不具有金属性，这一结论与电学结果相符；最后，从体系内引入电子会导致 O-2p 带和 Cu-3d 的上哈伯带相互靠近的角度揭示了 T_{c0} 与 CT gap 之间存在负相关关系的现象。本章为“973”项目内容，已发表在 Materials Research Express (IF: 1.449) 期刊上。

第六章 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光电性质研究

6.1 研究背景

组合薄膜的优势在于能够严格控制生长变量且大幅度缩短样品的生长周期，因此受到了越来越多的关注^[155-165]。本节主要的研究对象是电子型铜氧化物高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜。电子型铜氧化物高温超导体相对于空穴型铜氧化物来说，不存在来源未知的赝能隙区域，相图更为简洁，如图 6.1 所示，且电子型铜氧化物的上临界场 (H_{c2}) 更低，更容易压制超导态而探索正常态信息。同时， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO, $x=0.1\sim 0.19$) 是众多电子型铜氧化物中唯一一个晶体结构能够从最佳掺杂到过掺杂区域稳定存在的材料。因此，从多方面考虑， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 适合作为高通量制备的研究对象。

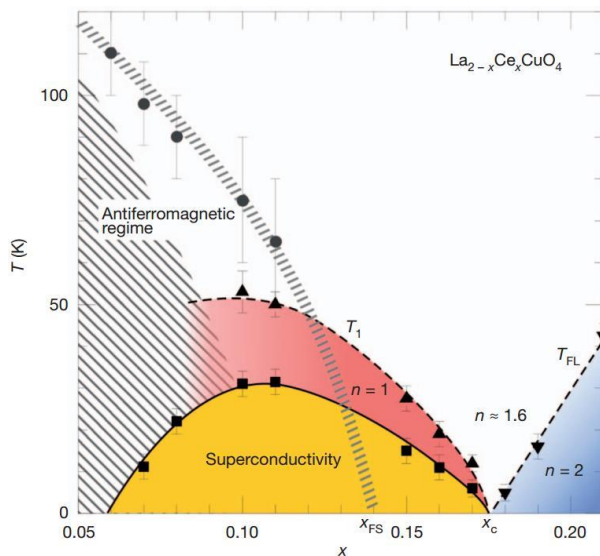


图 6.1 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜电子态相图^[166]。

基于组合薄膜样品的特殊属性，如成分呈连续变化，需要测试手段具备高精度和高分辨率等特点。光学手段由于具有非破坏性，且光斑易被聚焦，因此十分适合组合薄膜的物性表征。椭偏仪能够测量样品的振幅和相位两方面信息，相比只能够得到样品振幅信息的反射率光学测试手段，具有对成分敏感的优势。当成分连续变化时，椭偏仪可将微小成分差别的光谱特性分辨出。对于电子型铜氧化物高温超导体，电磁方面的研究已证实其在 ab 面 (Cu-O 面) 和 c 轴存在着各向异性^[167-169]。在光学方面，早在 1997 年 Alonso 等人发现 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (NCCO)

介电张量中的两个分量所表现出的光谱行为不同，因此判断 NCCO 在光学上存在各向异性。其光轴方向垂直于样品表面，即与 c 轴平行，是非寻常光分量，折射率和消光系数分别为 n_e 和 k_e ；另一分量平行于 ab 面，是寻常光分量，折射率和消光系数分别为 n_o 和 k_o ^[65]。为更精准地获取多掺杂组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光电性质，有必要将各向异性考虑在椭偏的测试与分析过程中。

本章中，利用 LMBE 技术制备了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜，并对其进行 XRD、R-T、SEM 和椭偏光谱表征。一方面补全了 LCCO 随 Ce 掺杂的光学常数数据库，另一方面初步分析了 Ce 元素调控 LCCO 光电性质的内在机制，扩展了椭偏仪在表征组合薄膜方面的应用。

6.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的制备与表征

6.2.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的制备

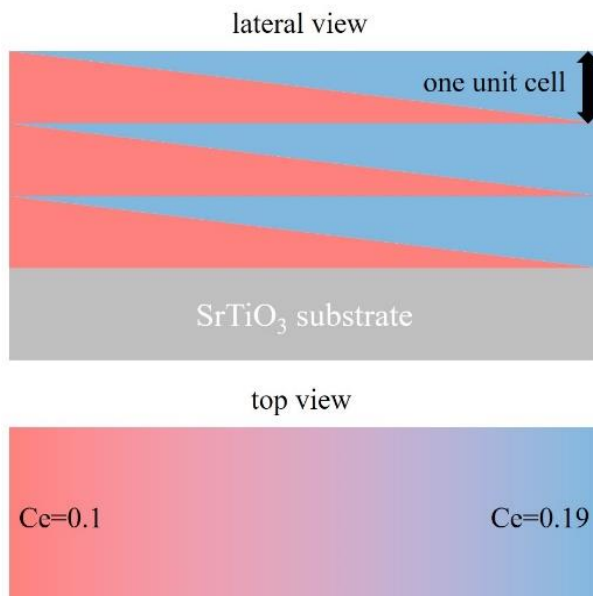


图 6.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜示意图。上图为样品生长过程的侧视图，下图为合成后的样品俯视图。

利用 LMBE 技术，在 STO 衬底上生长 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜。如图 6.2 上部分的样品生长侧视图所示，以 $\text{Ce}=0.1$ 和 0.19 的 LCCO 靶材在 STO 衬底上各沉积一次为一个周期，每层生长的厚度为一个原胞层；通过移动掩模板使厚度呈楔形，随后将一个生长周期的薄膜混合，即可得到薄膜一端的 Ce 含量

是 0.1，另一端是 0.19，中间区域呈连续梯度变化的样品，如图 6.2 下部的俯视图。通过重复生长周期来获得一定厚度的薄膜，更为具体的实验原理在第二章有介绍。

6.2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的 XRD 测试

选取 $\text{Ce}=0.1$ 、中间 ($\text{Ce}\approx 0.145$) 和 $\text{Ce}=0.19$ 端三个测试点进行 XRD 测试表征，如图 6.3 所示。经分析，样品主要为 T' 相结构，存在少量 T 相， T' 相沿着 STO (001) 外延生长。通过 (008) 衍射峰计算这三个测试点的 c 轴晶格常数， $\text{Ce}=0.1$ 、0.145 和 0.19 的 c 轴长度分别为 12.427\AA 、 12.410\AA 和 12.401\AA ，趋势与于和善等人结果一致^[54]，即 Ce 含量越多， c 轴越小。但由于样品生长的差异， c 轴绝对值略有不同。

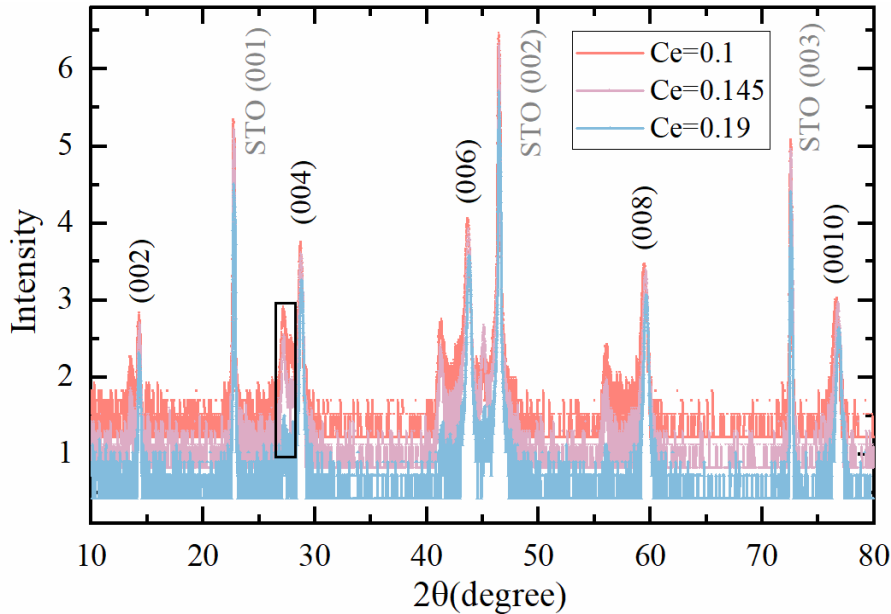


图 6.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜位于 $\text{Ce}=0.1$ 、0.145 和 0.19 测试点的 XRD 图，其中黑色框内的峰为 LCCO 的 T 相结构。

6.2.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的 R-T 测试

R-T 测试选取与 XRD 同样的三个测试点，测试数据经过归一化处理如图 6.4 所示。样品在 $\text{Ce}=0.1$ 处拥有 $T_{c0}=21.22\text{K}$ 的超导电性， $\text{Ce}=0.145$ 和 0.19 测试点分别存在 14.34K 和 6.48K 的 T_c^{onset} (超导起始转变温度)，无 T_{c0} 。

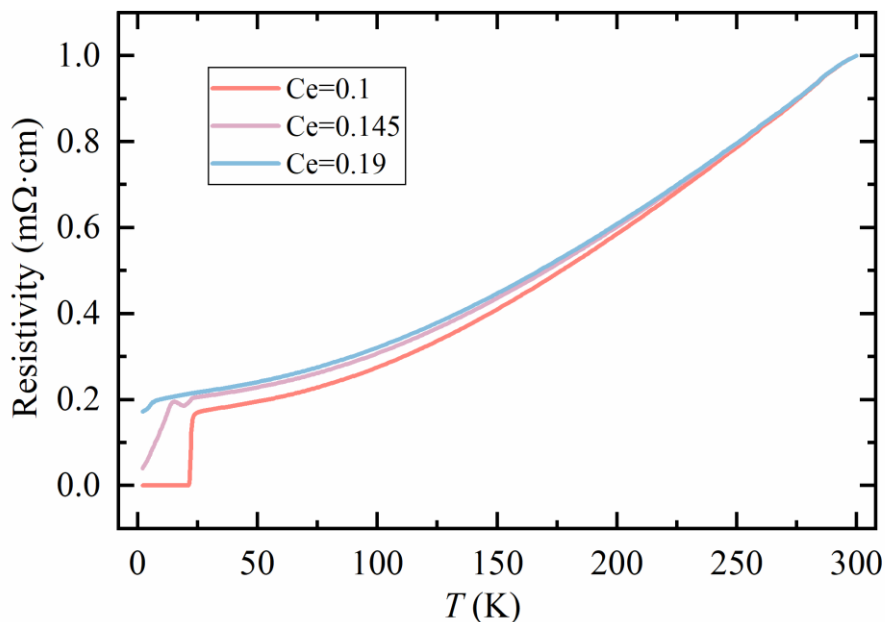


图 6.4 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜位于 $\text{Ce}=0.1$ 、 0.145 和 0.19 测试点的 R-T 图。

6.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的椭偏测试与分析

6.3.1 椭偏仪表征各向异性材料的理论基础

对于各向同性样品，其反射光的电矢量只与各自的反射率和入射光电矢量有关，如式 (6.1)

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p \cdot E_{ip} \\ r_s \cdot E_{is} \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

其中的 $\begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix}$ 为各向同性样品的反射率矩阵。相对于各向同性的材料，各向异性就复杂很多，光与各向异性材料的相互作用如图 6.5。

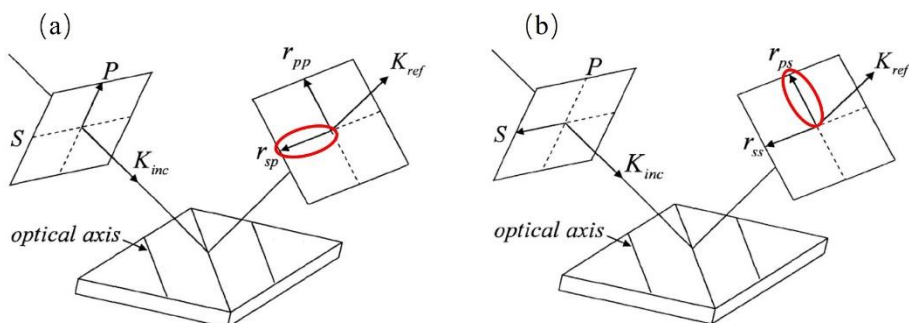


图 6.5 (a)、(b) 分别为 p 线偏振光和 s 线偏振光入射到各向异性样品上的反射情况，红色圆圈代表 p 光 s 光耦合出的反射光电矢量。

图 6.5 (a) 中是 p 线偏振光入射，经过一各向异性材料后，反射光出现了 p 光 s 光的耦合项 r_{sp} ；(b) 图是 s 线偏振光入射，反射光出现了耦合项 r_{ps} 。这种情况下，在式 (6.1) 中的样品反射率矩阵非对角元素不再是 0，修正为

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} = r_{ss} \begin{bmatrix} r_{pp}/r_{ss} & r_{ps}/r_{ss} \\ r_{sp}/r_{ss} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

其中，

$$\rho_{pp} = r_{pp}/r_{ss} = \tan \Psi_{pp} \exp(i\Delta_{pp}) \quad (6.3)$$

$$\rho_{ps} = r_{ps}/r_{ss} = \tan \Psi_{ps} \exp(i\Delta_{ps}) \quad (6.4)$$

$$\rho_{sp} = r_{sp}/r_{ss} = \tan \Psi_{sp} \exp(i\Delta_{sp}) \quad (6.5)$$

上式说明了对于各向异性材料，光学常数的获得需要三组椭偏方程，即六个椭偏参量 ($\Psi_{pp}, \Delta_{pp}, \Psi_{ps}, \Delta_{ps}, \Psi_{sp}, \Delta_{sp}$) 求出^[170,171]。随着椭偏仪地不断发展，人们多以利用穆勒矩阵为运算基础的椭偏仪对各向异性材料进行测试与分析^[172]。第二章介绍的以琼斯矩阵为运算基础的椭偏仪，只适用于测试各向同性样品。然而，当光轴方向为几种特殊情况时，包括材料的折射率椭球主轴与 (x, y, z) 坐标系重合、材料的光轴平行于入射面等情况^[173]，各向异性样品的 p 光和 s 光耦合为零，即 (6.4) 和 (6.5) 式为零，矩阵 (6.2) 变为琼斯矩阵，因此仍可用琼斯矩阵为运算基础的椭偏仪测试与分析。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 而言，其光轴垂直于样品表面，也就是光轴平行于入射面，满足上述条件。

6.3.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜椭偏测试的校准

为研究 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光学性质随 Ce 含量的变化，需要沿着 Ce 含量变化方向逐点测试，因此在实验中使用到了一维平移台。一维平移台如图 6.6 所示，平移台的左侧是螺旋测微计，连接的是样品台，样品台再与底座通过滑道相连。当转动螺旋测微计时，底座不动，样品台向蓝色箭头方向移动，此方向为 Ce 含量变大的方向。鉴于 $600\mu\text{m}$ 的微光斑尺寸，每测试一个空间分辨率，旋转螺旋测微计（分度值为 $20\mu\text{m}$ ）移动 $600\mu\text{m}$ 对下一个测试点进行测试。

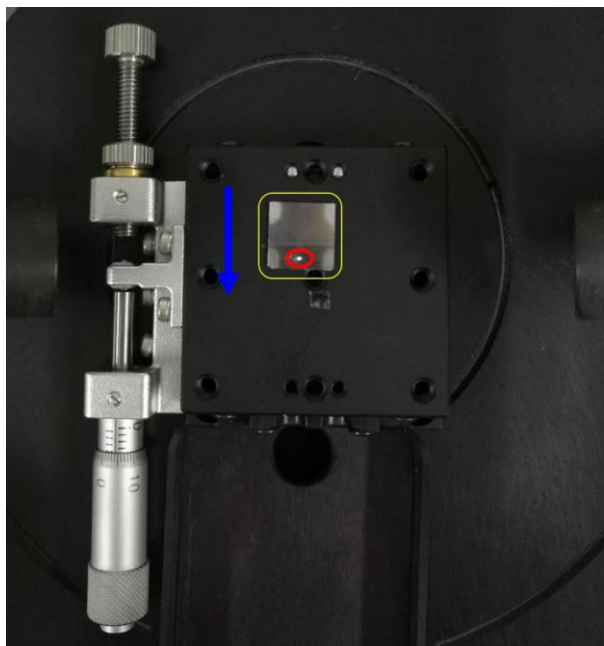


图 6.6 一维平移台移动 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜实物照片。图中红色圆圈为微光斑，黄色色标出的是样品，蓝色箭头指向的是组合薄膜样品移动的方向。

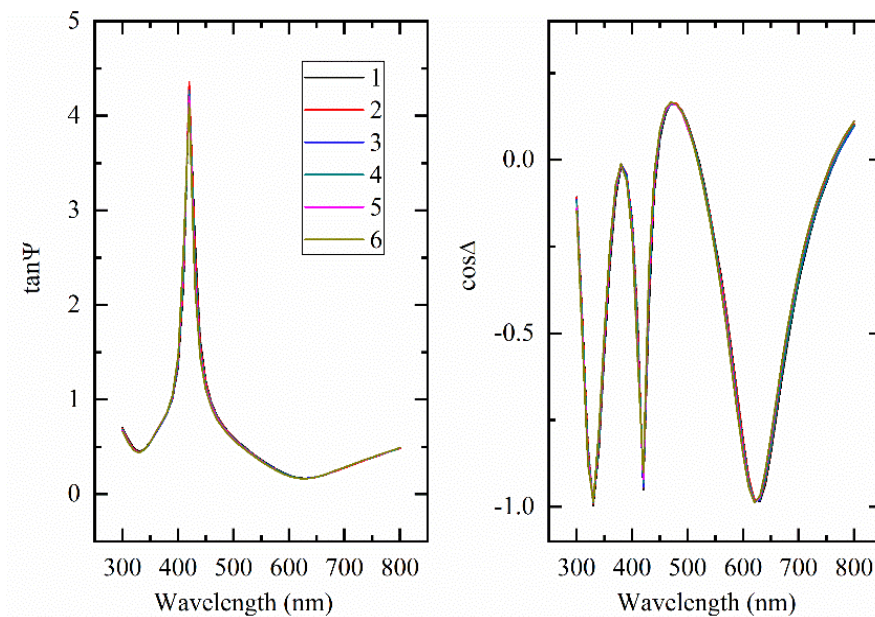


图 6.7 利用一维平移台移动标准样品 Si/SiO_2 片的椭偏测试结果。

由于在椭偏仪测试系统中引入了一维平移台，需要考虑的是平移台在移动过程中是否会造成样品平面发生变化。若样品平面的俯仰发生变化，会使测量样品特征峰的峰位和峰强不同，导致无法判断峰的特性变化来自 Ce 掺杂还是平移台的不稳定。因此要对平移台的稳定性和可靠性进行测试。为解决这个问题，我们测试了标准样品 Si/SiO_2 片，操作过程为：将标样放置在一维平移台上，调整样品台的俯仰使得椭偏仪探测器探测到最大的光强，然后进行测试，此点为第一个

测试点；随后移动螺旋测微计 600 μm ，继续测试；测试后重复移动样品，共移动六次，测试结果如图 6.7 所示。可以看到标样特征峰的峰位和峰强在这六次测试中重合的结果非常好，平移台的移动没有造成峰位和峰强发生变化，因此可以证明一维平移台在移动样品方面是稳定且可靠的。

6.3.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜椭偏测试与拟合

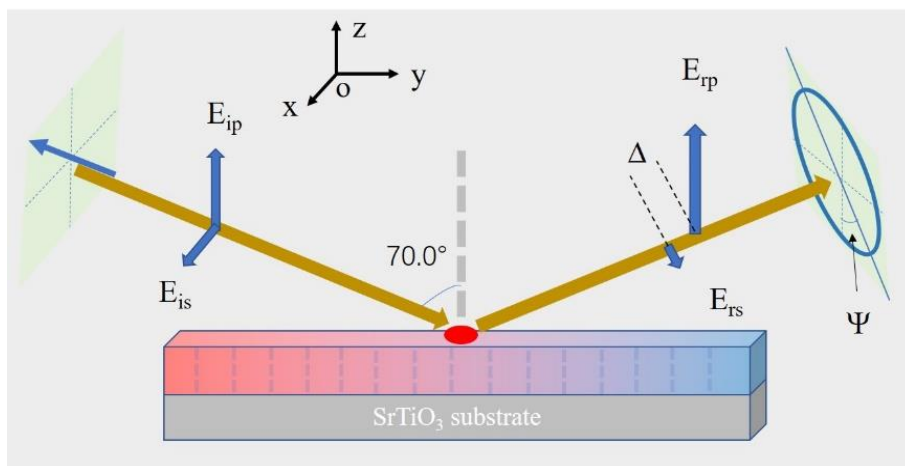


图 6.8 椭偏仪测试 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜原理示意图，样品中的虚线代表光轴。

室温下测试 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的椭偏光谱，入射角为 70° ，波长在 300-800nm，测试原理如图 6.8；为增加椭偏仪表征组合薄膜的空间分辨率，采用 600 μm 的微光斑进行测试，在 10mm 长的组合薄膜样品上可测试 16 个数据点，每个测试点所包含的 Ce 含量如表 6.1 所示。需要说明的是，每个光斑下测试的光谱结果为该光斑范围内的平均值，这与 Ce 含量呈连续梯度变化并不矛盾；为使测试曲线更加平滑，设置光谱仪的测试步长为 5nm。

表 6.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 16 个测试点的名义 Ce 含量。

测试点	1	2	3	4	5	6	7	8
Ce 含量	0.100	0.106	0.112	0.118	0.124	0.130	0.136	0.142
(续表)								
测试点	9	10	11	12	13	14	15	16
Ce 含量	0.148	0.154	0.160	0.166	0.172	0.178	0.184	0.190

图 6.9 是椭偏参量 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 随 Ce 含量变化的测试结果，发现 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 中分别处于 350nm 和 325nm 的特征峰随着 Ce 含量的增加均出现了明显的红移

现象。这种情况下，拟合过程采取了着重拟合第一个数据点的办法。当第一个数据点的拟合数据与实验测试数据符合得较好时，保存相应的拟合参数；再打开第二个测试数据，将第一个拟合结果导入，然后对参数进行微调，直至拟合与测试数据吻合，并以此类推完成 16 个测试点的数据拟合。这种拟合方式是以 Ce 含量呈连续变化，不存在成分上的突变为基础操作的。

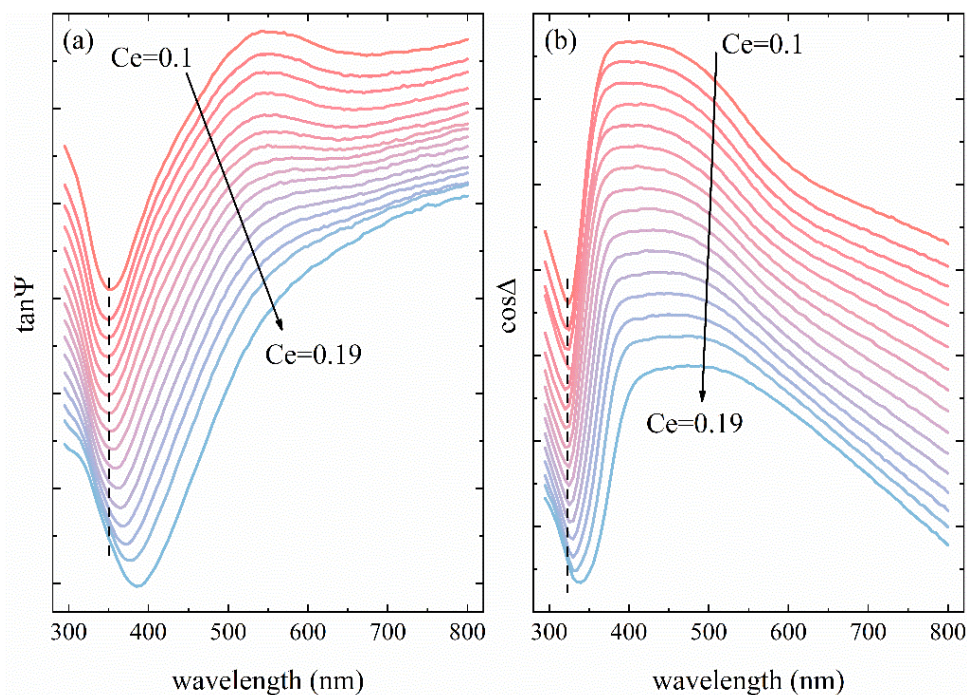


图 6.9 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 16 个测试点的 (a) $\tan\Psi$, (b) $\cos\Delta$ 的测试曲线。

基于以上对以琼斯矩阵为运算基础椭偏仪的讨论，以及 Alonso 等人明确出光轴垂直于样品表面，即光轴在入射面内的结论，对测得的椭偏参量建立各向异性模型进行拟合。以 $\text{Ce}=0.1$ 的数据分析过程为例，首先，建立四相光学结构模型，空气/粗糙层/ $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜层/ STO 基片层。粗糙层采用 Bruggeman 有效介质理论描述，空气和薄膜的比例均为 50% 和 50%； $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 层需要选择各向异性 BIAxIAL，然后分别建立 ab 面和 c 轴的色散模型。ab 面建立 Drude+Lorentz 振子描述，c 轴只采用 Drude 模型； STO 基片的光学常数在拟合软件样品库中存有，直接调用即可。将粗糙层厚度、薄膜厚度以及色散模型中的各物理参量参与拟合。在拟合数据前对 LCCO 膜厚做了 SEM 测试，如图 6.10，得到样品的某一测试点厚度为 84.85nm，这与椭偏拟合出的样品平均厚度 86.61nm 的结果十分相近。

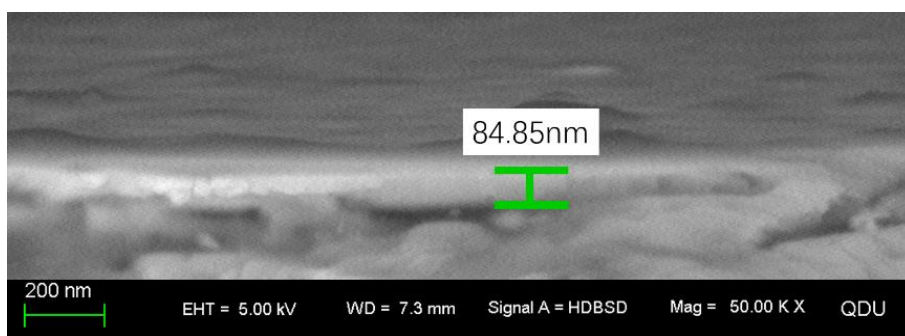


图 6.10 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的 SEM 厚度图。

通过不断地迭代拟合，最终 16 条测试曲线均得到了较小的评价函数，如下图 6.11 所示。

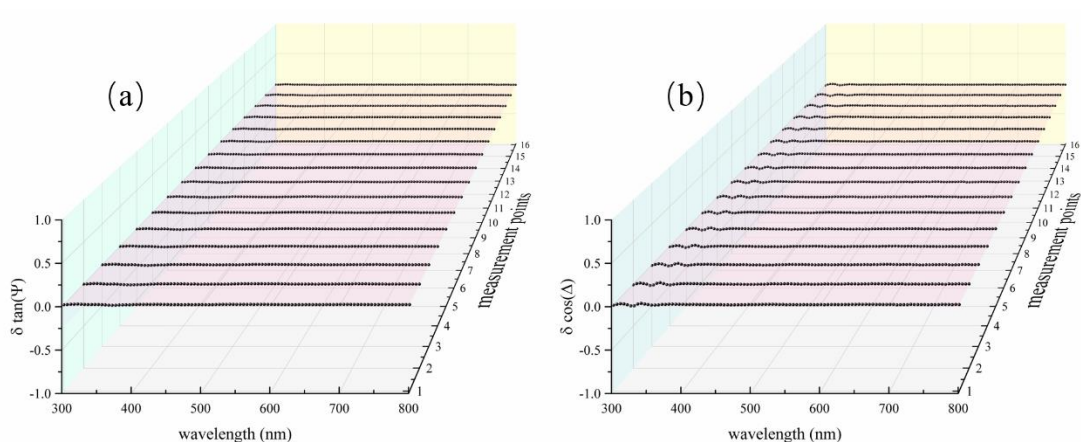


图 6.11 (a) 和 (b) 分别为每个测试点的 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 的实验测量值和拟合值差值。

在本工作中，对评价函数做了新的定义，目的是将评价函数可视化，如式 (6.6) 和 (6.7)

$$\delta \tan \Psi = \tan \Psi_{cali} - \tan \Psi_{exp i} \quad (6.6)$$

$$\delta \cos \Delta = \cos \Delta_{cali} - \cos \Delta_{exp i} \quad (6.7)$$

式中 i 为每个步长。这样定义的好处是能够得到每个测试点的评价函数，可观察局部的拟合情况。图 (b) 中在 325nm 处差值有波动，这是由于测试步长导致的曲线不平滑，因而与拟合数据存在差值。其余的差值均在 0 附近，说明将 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 视为各向异性是合理且正确的，并成功地将组合薄膜的 16 个测试点全部拟合完成。

6.3.4 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 ab 面和 c 轴的光学常数

由于各向异性的存在, ab 面和 c 轴的光学常数随波长的变化表现出了不同的趋势。图 6.12 和 6.13 展示了寻常光 ab 面的折射率 n_o 和消光系数 k_o 随入射光子波长的变化。在处理数据过程中,为使数据更具对比性,已将每幅图的纵坐标范围调整为一致。

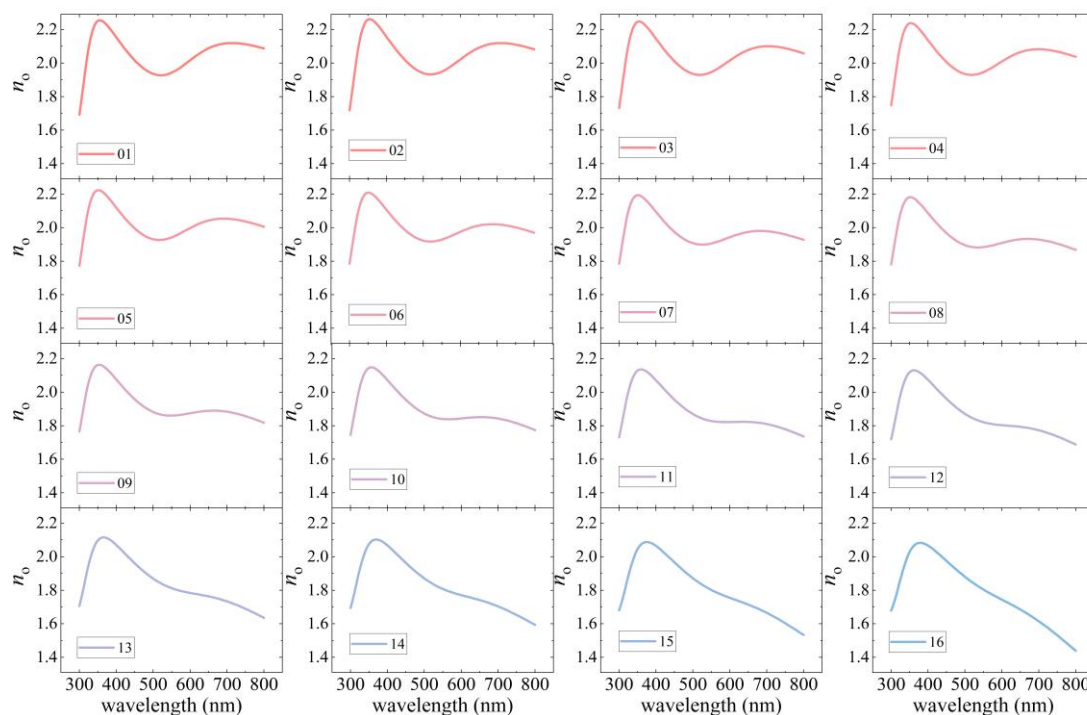


图 6.12 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 ab 面的折射率 n_o 随入射光子波长变化图。

图 6.12 中, ab 面折射率 n_o 在 350nm 和 700nm 左右均存在峰型结构, 处于 350nm 处的峰随着 Ce 含量的增加峰强减小, 展宽随之增加, 但在整个掺杂范围此峰型较为明显; 而 700nm 处的峰型随着 Ce 的掺入向“鼓包”型变化, 展宽较宽, 且从第 12 测试点处几乎无法分辨出此峰。

消光系数 k_o 与材料的吸收存在关系, 峰值所对应的波长一般认为是电子跃迁峰。图 6.13 中, 330nm 和 630nm 左右存在峰型结构。330nm 处的峰型强度最大值随着 Ce 的掺杂由 0.92 降至 0.62, 展宽也随之变宽; 630nm 左右的“鼓包”随着 Ce 含量的增加峰强减弱, 展宽增加, 表现出了峰型结构逐渐消失的行为。为更深入了解此现象背后的物理机制, 需要对 ab 面介电函数虚部的二阶导数进行数值计算, 并利用标准临界点模型对其拟合来获得精确的电子跃迁峰, 进而分析其跃迁机制, 这一部分在下一小节介绍。

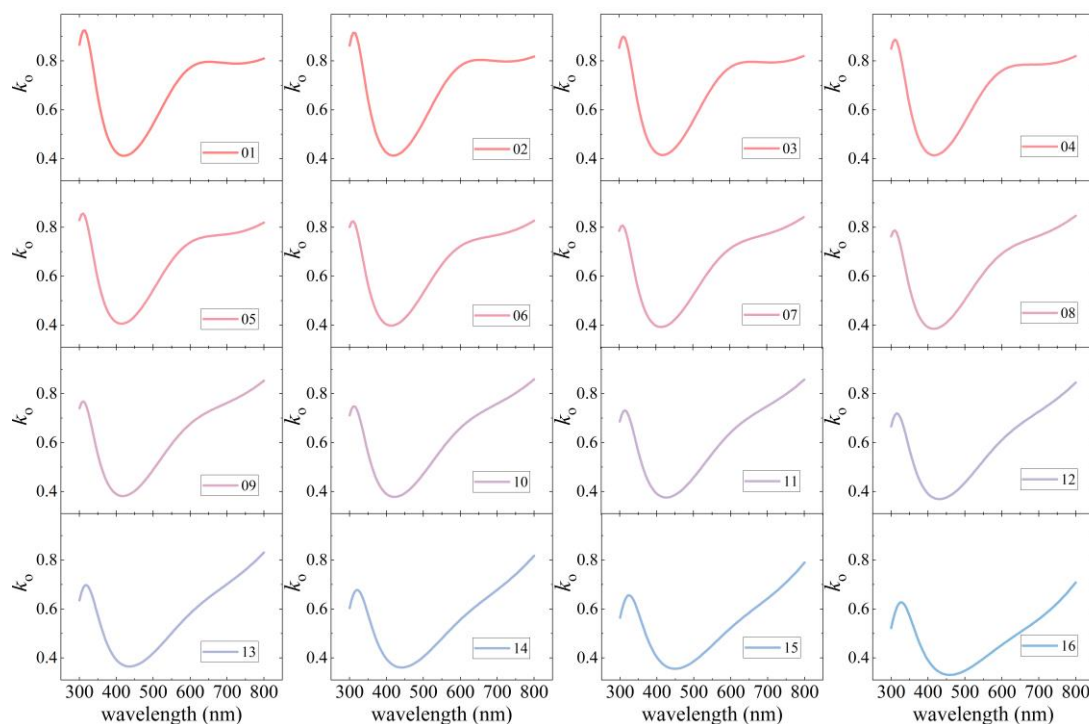


图 6.13 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 ab 面的消光系数 k 随入射光子波长变化图。

图 6.14 和 6.15 展示了 c 轴的折射率 n_c 和消光系数 k_c 随入射光子波长的变化，与上述处理数据过程类似，为使数据更具对比性，已将每幅图的纵坐标范围调整为一致。

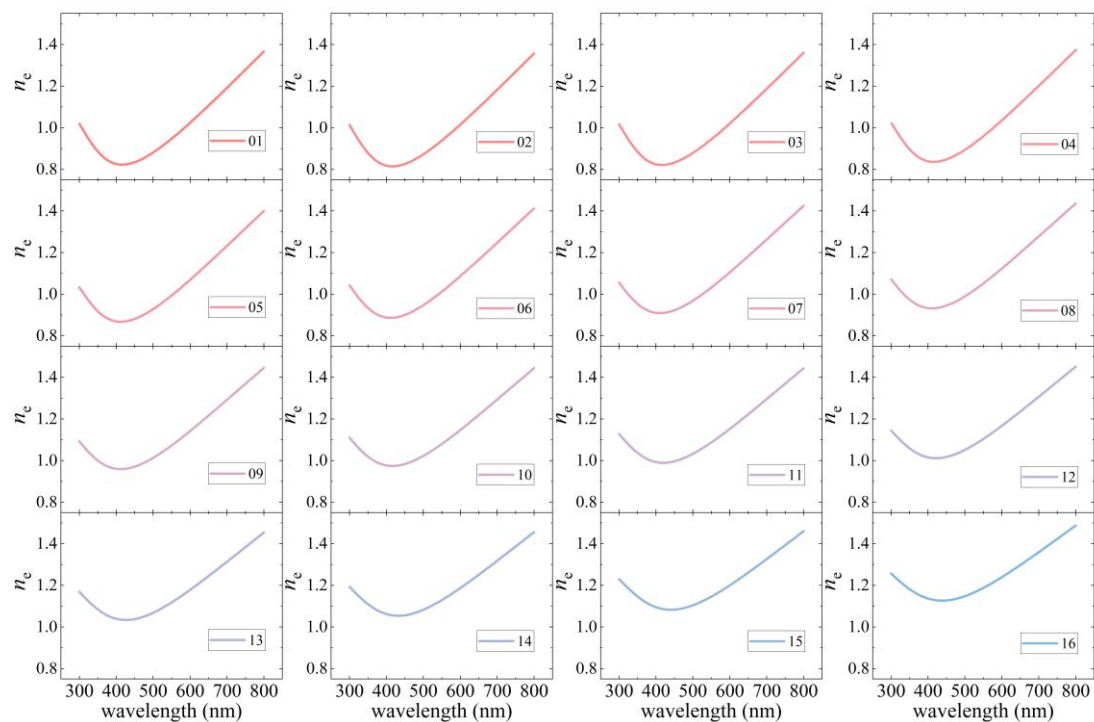


图 6.14 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 c 轴的折射率 n_c 随入射光子波长变化图。

相比寻常光 ab 面随入射光子波长的变化，非寻常光的光学常数光谱特征相对较少。折射率 n_e 在小于 420nm 时表现出了正常色散行为，大于 420nm 展示出了反常色散。所有测试点的共同特征是幅值随着 Ce 的增加表现出了整体增大的行为。而消光系数 k_e 的共同特征是随着入射光子波长的增加而单调增加，在幅值上随着 Ce 的增加而整体减小。

以上展示了利用椭偏仪在亚毫米级别分辨率下测试与拟合 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜，并展示了每个测量点寻常光和非寻常光的复光学常数，建立了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 组合薄膜光学常数的数据库。

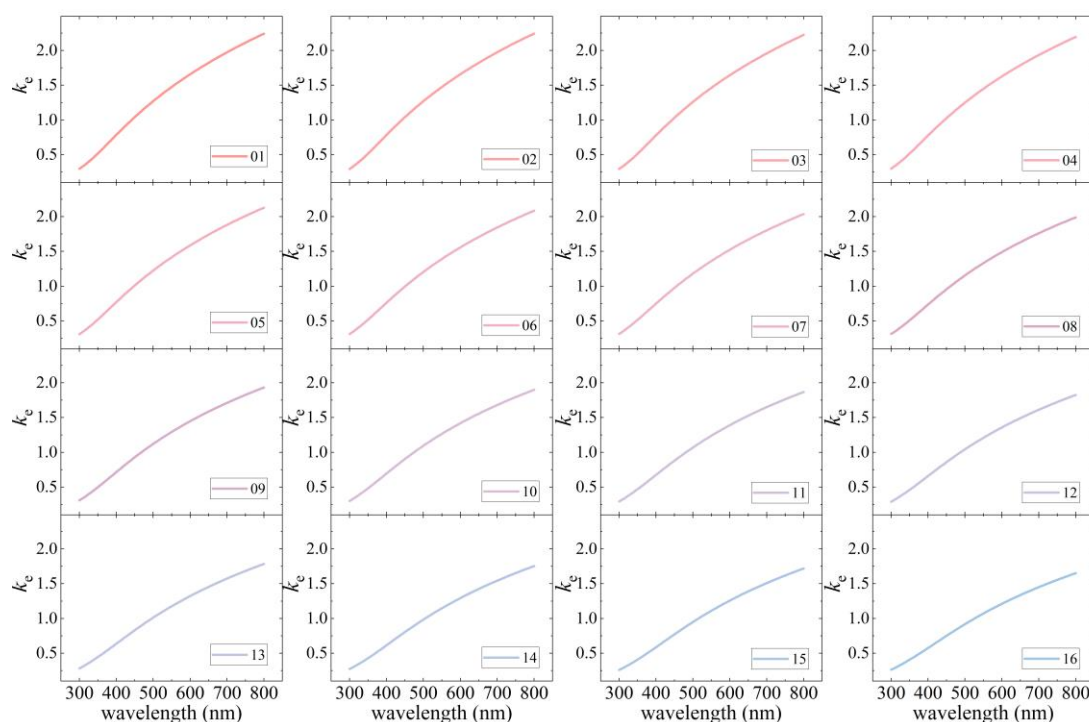


图 6.15 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 c 轴的消光系数 k_e 随入射光子波长变化图。

6.3.5 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 ab 面物理性质的初步分析

由于电子型铜氧化物高温超导体的物理性质主要由 Cu-O 面决定，因此在数据分析过程中将着重讨论 ab 面的介电函数。分别提取 Drude 色散模型中的各个拟合参数值和介电函数虚部二阶导 $d^2(E^2 \epsilon_i) / dE^2$ ，旨在初步弄清拟合参数以及 Cu-O 面的电子跃迁峰是如何随着 Ce 掺杂再变化，总结出变化趋势，并尝试给出内在物理机制。由于 Drude 模型和介电函数虚部二阶导 $d^2(E^2 \epsilon_i) / dE^2$ 的表达式在之前的章节均有介绍，在此不再赘述。

1) Drude 色散模型中的拟合参数分析

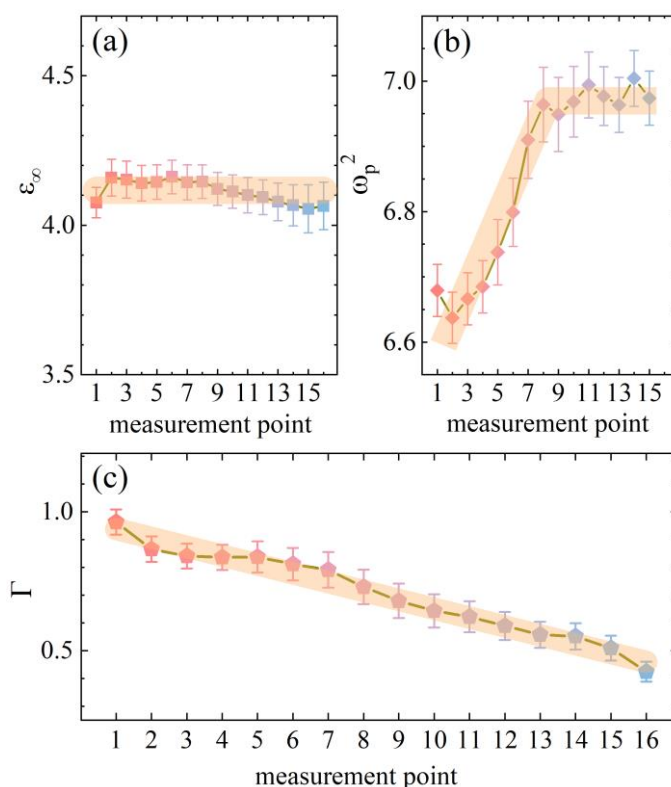


图 6.16 Drude 色散模型中的各拟合参数在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜上随测试点的变化。(a)、(b) 和 (c) 图的纵坐标分别为极化强度、等离子体振荡频率平方以及散射率，横坐标是测试点。图中黄色粗线是拟合曲线。

图 6.16 是 Drude 色散模型中各拟合参数随 Ce 含量的变化趋势，其中图 (a) 的纵坐标 ϵ_{∞} 为高入射光子能量的极化强度值，横坐标为 16 个测试点。经提取 ϵ_{∞} ，发现随着 Ce 含量的增加并没有发生明显的变化。利用线性方程拟合 ϵ_{∞} ，得到了截距为 4.12 的直线方程。此结果与 Alonso 等人研究 NCCO 单晶中的 ϵ_{∞} 随 Ce 掺杂稳定在 4.1 ± 0.1 的结论非常相近^[66]；(b) 图中的纵坐标 ω_p 为等离子体振荡频率，因为有公式 $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}$ ，假设在 Ce 掺杂过程中 m^* 不发生明显变化，那么载流子浓度 N 正比于 ω_p^2 ，因此图 (b) 也是 N 随 Ce 含量变化的曲线。通过拟合 ω_p^2 ，发现载流子浓度最初随着 Ce 的增加而增加，直至 Ce 掺杂含量约为 0.145 时，载流子浓度饱和；(c) 图的纵坐标 $\Gamma = \tau^{-1}$ 是样品的散射率，随着 Ce 的增加呈现出了线性减小的趋势。

2) Lorentz 色散模型中的拟合参数分析

图 6.17 是 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜 16 个测试点的 ab 面介电函数虚部二阶导 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ 。利用 SCP 模型拟合 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ ，可获取更加精确的跃迁峰信息。可以看到，拟合结果（彩色实线）与计算结果（空心圆）匹配得非常好。发现 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 在整个 Ce 掺杂范围内，均存在位于约 1.9eV 和 4eV 的电子跃迁峰。就 1.9eV 左右的跃迁峰来说，第五章中电子型铜氧化物母体 PCO 的研究已经得知，此峰为 CT gap，即 O-2p 带向空态上哈伯带跃迁的结果。在图 6.17 中，随着 Ce 含量的不断增多，CT gap 无论从峰位、跃迁峰的强度以及展宽均发生了非常明显的变化，峰强越来越小的同时峰展宽也在变大，这个现象告诉我们随着掺杂的增加，CT gap 越来越弱。另外一个位于 4eV 左右的跃迁峰，认为是发生在 Cu 原子内部的电子跃迁，即电子从 Cu-3d 轨道至 Cu-4s 轨道的跃迁。

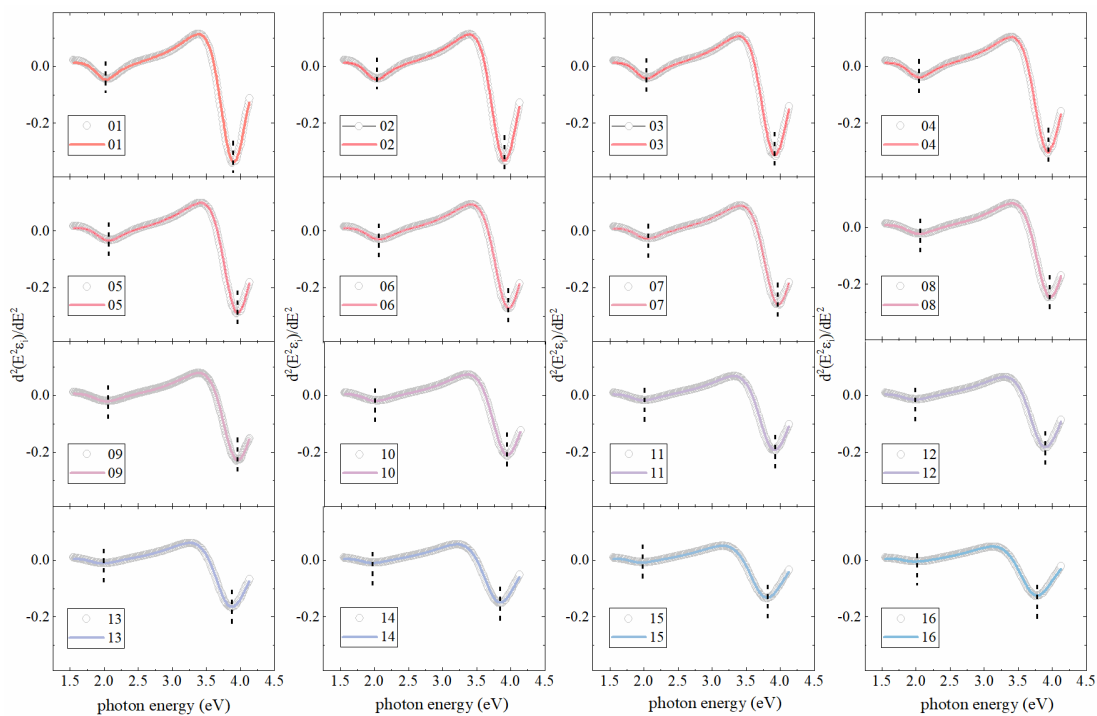


图 6.17 介电函数虚部二阶导 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ 随入射光子能量的变化。彩色实线是拟合结果，空心圆为计算结果，图中黑色虚线标志跃迁峰的位置。

将 CT gap 和发生在 Cu 原子内部的电子跃迁峰型的峰强、峰位和峰的展宽等参数随 Ce 的变化分别提取在了图 6.18 (a) (b) (c) 和 (d) (e) (f) 中。在 6.18 (a) 中，可以看到 CT gap 随着 Ce 含量的增多，先是保持不动，而后发生较明显的下降。根据本章上节讨论 PCO 的结论得到启发，存在此现象的原因可

能是随着 Ce 含量的增加等同于在体系中引入电子，导致 Cu-3d 轨道中的上哈伯带逐渐被被电子填充，因静电屏蔽增加和库伦排斥能减弱等作用，使得上哈伯带与 O-2p 轨道的杂化加强，两能带出现了合并现象，因此峰强减小甚至消失。对于 4eV 左右 Cu 原子内部跃迁峰的变化，由于 Cu 内部的跃迁初始能级是 Cu-3d 轨道。Cu-3d 轨道逐渐被引入 LCCO 体系电子填充的同时，也引起了 Cu-4s 轨道的变化，最终也出现了能带合并的现象，因此 gap 变小。以上结论为初步探索得到，后续还需进一步讨论与验证。

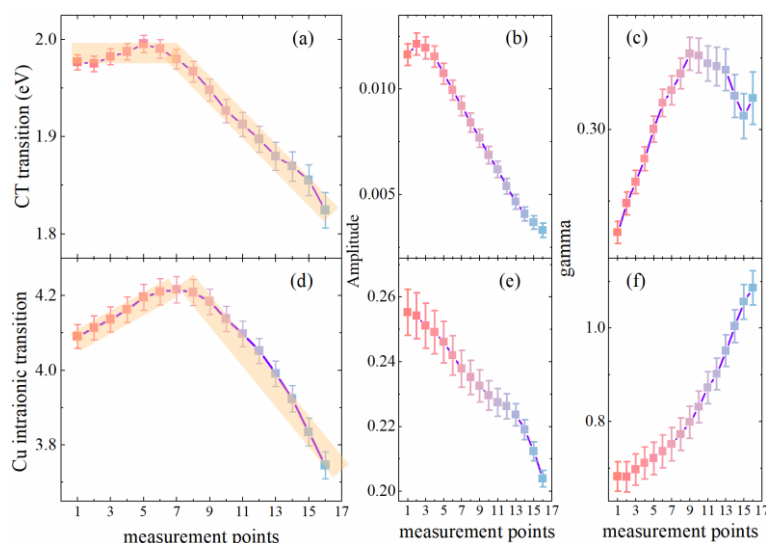


图 6.18 (a) 为 CT gap 峰位随测试点的变化，(b)、(c) 分别为 CT gap 的振幅和展宽；(d) 为 Cu-3d 至 Cu-4s 轨道的跃迁峰位随测试点的变化，(e)、(f) 分别为此跃迁峰的振幅和展宽。

6.4 本章小节

利用 LMBE 技术成功生长出了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜，经 XRD 以及 R-T 测试，表明样品主要呈 T' 相结构，且 Ce=0.1 一端有 22.21K 的超导转变温度。利用光斑可聚焦原理，在椭偏仪设备中加入空间分辨率为 $600\mu\text{m}$ 的微光斑进行 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 组合薄膜的椭偏测试。由于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 存在光学各向异性，其光轴垂直于薄膜表面，因此在椭偏数据拟合过程中分别建立 ab 面和 c 轴色散模型，得到了较好的拟合结果，并分别展示出了 ab 面和 c 轴的复光学常数。提取 ab 面中 Drude 色散模型的拟合参数以及介电函数二阶导 $d^2(E^2\epsilon_i)/dE^2$ 随着 Ce 含量的变化趋势。本章内容有多方面的重要意义，首先，在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜随 Ce 掺杂的光学性质研究方面，首次以 $600\mu\text{m}$ 的空间

分辨率测试了组合薄膜的椭偏光谱；其次，利用各向异性拟合椭偏光谱，获得并展示出了每个空间分辨率的 ab 面和 c 轴的复光学常数，建立了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的光学性质数据库；初步分析了 Ce 掺杂调控 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 光电性质的基本内在机制；最后，扩展了椭偏仪在组合薄膜方面的应用，并从实验上验证了高通量技术的可行性。

第七章 全文总结

超导材料在低温临界温度下电阻为零,并具有完全抗磁性,这两点本征属性使得超导在电力运输、磁悬浮和核磁共振等应用中发挥强大作用。一方面寻找具有更高超导转变温度的新材料是目前研究人员们科研工作的热点,另一方面,探究超导机制也是基础科研中的重点,这能够为探索超导新材料指明方向。椭圆偏测量术由于具有高灵敏度、高分辨率、非破坏性等优点,是不可或缺的薄膜光学性质的表征手段,更适用于新材料的探索性研究。本文主要通过椭圆偏测量术对三个体系的超导单晶薄膜进行了光学性质研究,并结合 XRD、AFM、SEM 等表征手段,为椭圆数据分析、样品本征属性等方面提供数据支持。本论文为三种超导材料体系在正常态下的光学性质建立了完整的光学常数数据库,同时将电子跃迁能量与材料各方面参数进行关联,并尝试给出物理机制,以期为提高材料性能提供调控方向。

7.1 主要研究内容

第一,利用椭圆偏仪获取 MgTi_2O_4 薄膜的光学常数,并通过第一性原理计算了 MgTi_2O_4 的联合态密度,掌握了 MgTi_2O_4 基本的电子结构信息。在费米能级附近主要由 O-2p 价带和 Ti-3d 导带组成,且费米能级穿越导带。这表明 MgTi_2O_4 本身具有金属性,这一点也从 Drude 的介电函数实部随着光子能量下降而降低被验证;随后,数值计算了 MgTi_2O_4 样品的介电函数虚部二阶导谱,并根据标准临界点模型对其进行拟合,精确地获得了 MgTi_2O_4 样品 O-2p 到 Ti-3d 轨道的带隙大小。提取出了带隙值与 c 轴晶格常数呈正相关的关系,这一现象能够从两方面考虑。其一是当 Ti 的价态较低时,引入 MTO 体系中的空穴最少,O-2p 轨道与 Ti-3d 轨道杂化是最弱的,由此出现了带隙最大的结果;其二是从 Ti 离子最外层轨道的电子填充考虑,当 3d 轨道的电子失去 1 个时,Ti 的离子价态为+3 价,其在导带上有 1 个电子填充,而非空态,因此由价态向导带跃迁的电子就需要较高的能量。

第二,详细地介绍了 T_{c0} 为 6K 和 11K 的 FeSe 单晶超导薄膜获取光学常数的过程。根据 AFM 对 FeSe 表面形貌地表征,有必要将薄膜样品的粗糙层考虑在

光学结构模型中，从而去除掉粗糙层对 FeSe 薄膜本身光学常数的影响。由于对 FeSe 样品进行光学常数的报道非常少，在着手进行拟合椭偏数据前，利用 MATLAB 编写的点对点程序初步地得到了 FeSe 的光学常数，以此作为色散模型拟合的参考。通过色散模型方法拟合椭偏光谱，得到了与点对点结果较为一致的结果。提取了 Drude 色散模型中的等离子体振荡频率，由于等离子体振荡频率与样品中的载流子浓度成正比，经对比发现，11K 的 FeSe 样品载流子浓度较低，也就是其电子的强关联效应更为明显。考虑到 FeSe 为强关联体系，在处理其光电导时使用了扩展的散射率方程，即模型中散射率不再是常量，而是随着频率在发生变化，由此计算出了两个 FeSe 薄膜的散射率。经过归一化处理，发现 11K 的 FeSe 样品散射率在整个测试光谱范围内均小于 6K 样品，这说明较低的散射率造成载流子在晶体内的碰撞小，初步提出了散射率低可能是样品在低温下电阻较低的原因之一。

第三，系统地探究了具有超导电性的电子型铜氧化物母体材料 Pr_2CuO_4 薄膜的光学性质。测量了不同 T_{c0} 的 Pr_2CuO_4 薄膜的椭偏光谱，建立四相（空气/粗糙层/ Pr_2CuO_4 薄膜/ SrTiO_3 衬底）光学结构模型以及色散模型，获得了样品的电荷转移能隙值。提取出了 T_{c0} 与电荷转移能隙之间存在负相关的关系，并对其机制进行了探讨。根据近期对具有超导电性的 Pr_2CuO_4 薄膜电运输的测量结果，表明退火去氧过程引入的电子掺杂是母体材料超导的原因。因此，从向 Pr_2CuO_4 体系中引入电子角度对实验现象进行解释。被引入体系的电子，一方面占据了上哈伯带，这一作用等同于向 O-2p 带施加了一个有效势，将 O-2p 带向上提高了能量；另一方面， T_{c0} 高也等同于向体系内掺入电子最多，掺入电子的增多，静电屏蔽效应增加，会导致 Cu-3d 轨道电子的库伦排斥能减弱，因此上哈伯带有所下降。即 Pr_2CuO_4 体系内的电子增多，会导致 O-2p 带与上哈伯带互相靠近，也就解释了 T_{c0} 越高，电荷转移能隙就越小的实验现象。

第四，由于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜样品的特殊性，即样品上的 Ce 含量呈连续梯度变化，这要求测试手段具有分辨率高的特点。椭偏测量术光斑由于可被聚焦，且同时可测量薄膜样品反射率中的振幅和相位信息，是一种非常灵敏的表征技术，因此十分适合于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的光学性质表征。由于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 存在光学各向异性，且光轴垂直于薄膜表面，

因此利用各向异性拟合 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) 组合薄膜的椭偏光谱, 具体为: Drude+Lorentz 色散模型描述 ab 面的光学性质, Drude 色散模型描述 c 轴光学性质。并分别展示出了 ab 面和 c 轴的复光学常数随入射光子波长的变化趋势。主要分析了 ab 面的光电性质, 如 Drude 色散模型的拟合参数和介电函数二阶导 $d^2(E^2\varepsilon_i)/dE^2$ 随着 Ce 含量的变化趋势, 初步给出了物理机制。

7.2 论文创新性分析

第一, 首次测量并拟合出了 MgTi_2O_4 薄膜的椭偏数据, 给出光学常数随入射光子能量的变化; 总结提取出了 MgTi_2O_4 的带隙与 c 轴之间的关系, 可通过改变 c 轴晶格常数, 使 MgTi_2O_4 薄膜的光电性质发生变化, 从而获得了对材料光电性质进行调控的新方法;

第二, 利用椭偏测量术得到了不同 T_{c0} 的 FeSe 薄膜光学常数, 进而计算出了相关的电学物理量, 如电导率和散射率。这与破坏样品表面形貌的电学测量相比, 椭偏测量术具有非苛刻性、非破坏性等优点, 可将光电参量通过公式换算为和超导相关的关键电学参量。把散射率与低温下的 T_{c0} 关联, 为解释超导现象提供新视角;

第三, 具有超导电性的电子型铜氧化物母体材料较为少见, 测试并分析了不同 T_{c0} 的母体材料 Pr_2CuO_4 薄膜, 并对电荷转移能隙进行研究。结果表明, 随着电子逐渐掺入到体系中, 上哈伯带和 O-2p 轨道会逐渐靠近, 这一发现也许可以解释电子掺杂调控 T_{c0} 的机理, 为提高 T_{c0} 提供了思路;

第四, 亚毫米级别的空间分辨率测试了组合薄膜 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$), 建立了 ab 面和 c 轴的复光学常数数据库。

7.3 工作展望

椭偏测量术由于其精确、敏感、非破坏性以及可获得丰富的物理参量等优点, 在光学表征手段中的地位举足轻重。本论文通过对三种超导体系的测量与数据分析, 均取得了阶段性进展。但仍有工作需要进一步补充和改进, 总结如下:

第一，对于超导样品而言，在测试时将样品处于低温环境能够探测到有关超导态信息，因此下一步将升级椭偏设备，为样品增加低温环境；

第二，由于超导能隙在远红外和太赫兹波段，拓宽测量波段能够探测到超导样品不同的物理现象，下一步将拓宽测量波长范围；

第三，对超导样品在测试过程中增加调控手段，如，在样品表面覆盖上离子液体，能够增大材料的载流子浓度，甚至会诱导样品发生相变，可更为直观地观测到材料的关键物理量与哪些因素相关。

参考文献

- [1] 李师群. 光学千年 (一) 国际光年概观光学千年发展[J]. 物理与工程, 2015, 25(1): 3-13.
- [2] 李江. 椭偏光谱学在透明衬底上吸收薄膜厚度及光学常数表征中的应用研究[D]. 硕士学位论文, 四川: 西南科技大学, 2012: 1-75.
- [3] 王卫. 光学薄膜的椭圆偏振模型分析与数据处理研究[D]. 硕士学位论文, 南京: 南京理工大学, 2006: 1-55.
- [4] A. K. Kulkarni, K. H. Schulz, T. S. Lim, et al. Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques[J]. Thin Solid Films, 1999, 345(2): 273-277.
- [5] R. H. Muller. Present status of automatic ellipsometers[J]. Surface Science, 1976, 56(1): 19-36.
- [6] K. Vedam. Spectroscopic ellipsometry a historical overview[J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314: 1-9.
- [7] H. K. Onnes. Further experiments with liquid helium[J]. Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden, 1911, 120b: 122b.
- [8] W. Meissner, R. Ochsenfeld. Short initial announcements[J]. Naturwissenschaften, 1933, 21(44): 787-788.
- [9] H. Ding, Y. F. Lv, K. Zhao, et al. High-Temperature Superconductivity in Single-Unit-Cell FeSe Films on Anatase TiO₂(001)[J]. Physical Review Letters, 2016, 117(6): 5.
- [10] 文柏. 2019 超导 25 强[J]. 互联网周刊, 2019, 1: 52-53.
- [11] D. N. Basov, R. D. Averitt, D. Van Der Marel, et al. Electrodynamics of correlated electron materials[J]. Reviews of Modern Physics, 2011, 83(2): 471-541.
- [12] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, et al. Precision-measurements of the

- temperature-dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ - strong evidence for nodes in the gap function[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(25): 3999-4002.
- [13] J. A. Skinta, M. S. Kim, T. R. Lemberger, et al. Evidence for a transition in the pairing symmetry of the electron-doped cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(20): 207005 1-4.
- [14] D. N. Basov, T. Timusk. Electrodynamics of high- T_c superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(2): 721-779.
- [15] T. Startseva, T. Timusk, A. V. Puchkov, et al. Temperature evolution of the pseudogap state in the infrared response of underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(10): 7184-7190.
- [16] B. Moritz, S. Johnston, T. P. Devereaux, et al. Investigation of particle-hole asymmetry in the cuprates via electronic Raman scattering[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(23): 235114 1-12.
- [17] M. L. Zhao, J. Lian, Z. Z. Sun, et al. Ellipsometric study of the optical properties of n-type superconductor $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(9): 2047-2053.
- [18] M. L. Zhao, J. Lian, Y. L. Jia, 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[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(10): 3366-3374.
- [19] M. L. Zhao, J. Lian, H. S. Yu, et al. Dielectric functions of La-based cuprate superconductors for visible and near-infrared wavelengths[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421(SI): 611-616.
- [20] M. L. Green, I. Takeuchi, J. R. Hattrick-Simpers. Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(23): 231101 1-53.
- [21] J. Cui, Y. S. Chu, O. O. Famodu, et al. Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(4): 286-290.
- [22] D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, et al. Universal behavior and

- electric-field-induced structural transition in rare-earth-substituted BiFeO₃[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(7): 1108-1115.
- [23] A. Rothen. The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1945, 16(2): 26-30.
- [24] B. D. Cahan, R. F. Spanier. A high speed precision automatic ellipsometer[J]. *Surface Science*, 1969, 16(1): 166-176.
- [25] 陈良尧, 钱佑华. 现代椭圆偏振光谱学研究和进展[J]. *物理*, 1994, 24(2): 75-80.
- [26] D. E. Aspnes, A. A. Studna. High precision scanning ellipsometer[J]. *Applied Optics*, 1975, 14(1): 220-228.
- [27] R. L. Johnson, J. Barth, M. Cardona, et al. Spectroscopic ellipsometry with synchrotron radiation[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1989, 60(7): 2209-2212.
- [28] G. E. Jr. Jellison. Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry[J]. *Optical Materials*, 1992, 1(1): 41-47.
- [29] J. Y. Yang, W. J. Zhang, L. H. Liu. Anisotropic dielectric functions of (0001) sapphire from spectroscopic ellipsometry and first-principles study[J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2015, 473: 35-41.
- [30] S. Y. Liu, X. G. Chen, C. W. Zhang. Development of a broadband Mueller matrix ellipsometer as a powerful tool for nanostructure metrology[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 176-185.
- [31] K. Dai, J. Lian, M. J. Miller, et al. Optical properties of VO₂ thin films deposited on different glass substrates[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(2): 663-672.
- [32] K. Dai, M. J. Ying, J. Lian, et al. Optical properties of polar thin films: ZnO (0001) and ZnO (000-1) on sapphire substrate[J]. *Optical Materials*, 2019, 94: 272-276.
- [33] 郭扬铭. 新型自动化椭偏仪的研制应用[D]. 博士学位论文, 广州: 中山大学, 2004: 1-160.
- [34] 李威, 金承钰. 薄膜材料的椭圆偏振数据分析方法[J]. *光谱实验室*, 2010,

- 27(1): 66-76.
- [35] J. G. Bednorz, K. A. Muller. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System[J]. Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-193.
- [36] 贾艳丽, 杨桦, 袁洁, et al. 浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程[J]. 物理学报, 2015, 64(21): 217402 1-14.
- [37] E. Takayamamumachi, Y. Uchida, K. Kato. Electron-Doped System (La, Nd, Ce)₂CuO₄ and Preparation of T'-Type (La, Ln)CuO₄ (Ln=Ce, Y)[J]. Physica C, 1990, 165(2): 147-151.
- [38] T. Yamada, K. Kinoshita, H. Shibata. Synthesis of superconducting T'-(La_{1-x}Ce_x)₂CuO₄[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 1994, 33(2A): L168-L169.
- [39] K. Oka, H. Shibata, S. Kashiwaya, et al. Crystal growth of La_{2-x}Ce_xCuO₄[J]. Physica C-Superconductivity and Its Applications, 2003, 388(2003): 389-390.
- [40] D. J. Scalapino. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors[J]. Review of Modern Physics, 2012, 84(4): 1383-1413.
- [41] O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, et al. Superconductivity in undoped T'-RE₂CuO₄ with T_c over 30K[J]. Physica C: Superconductivity, 2008, 468: 1148-1151.
- [42] O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, et al. Synthesis and properties of superconducting T'-R₂CuO₄ (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)[J]. Physical Review B, 2009, 79(10): 100508 1-4.
- [43] A. Ikeda, O. Matsumoto, H. Yamamoto, et al. RE dependence of superconductivity in parent T' -RE₂CuO₄[J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2011, 471(21-22): 686-689.
- [44] X. J. Wei, G. He, W. Hu, et al. Tunable superconductivity in parent cuprate Pr₂CuO_{4±δ} thin films[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(5): 057401 1-6.
- [45] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, et al. Cu-O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitations in single-CuO₂-layer

- compounds[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(16): 11657-11660.
- [46] T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, et al. Optical excitations in CuO_2 sheets and their strong dependence on Cu-O coordination and bond length[J]. *Physical Review B*, 1991, 44(2): 917-920.
- [47] R. V. Pisarev, V. V. Pavlov, A. M. Kalashnikova, et al. Near-band gap electronic structure of the tetragonal rare-earth cuprates R_2CuO_4 and the bismuth cuprate Bi_2CuO_4 [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(22): 224502 1-7.
- [48] G. Chanda, R. P. S. M. Lobo, E. Schachinger, et al. Optical study of superconducting Pr_2CuO_x with $x \approx 4$ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(2): 024503 1-10.
- [49] S. Calder, V. O. Garlea, D. F. Mcmorrow, et al. Magnetically Driven Metal-Insulator Transition in NaOsO_3 [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(25): 257209 1-5.
- [50] K. Jin, X. H. Zhang, P. Bach, et al. Evidence for antiferromagnetic order in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ from angular magnetoresistance measurements[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(1): 1-4.
- [51] H. Saadaoui, Z. Salman, H. Luetkens, et al. The phase diagram of electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(6041): 1-6.
- [52] 于和善. 基于组合薄膜建立电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4 \pm \delta}$ 高维相图[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2017: 1-90.
- [53] 高琛, 鲍骏, 罗震林, et al. 组合材料学研究进展[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(7): 899-912.
- [54] H. S. Yu, J. Yuan, B. Y. Zhu, et al. Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films[J]. *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, 2017, 60(8): 087421 1-4.
- [55] M. Y. Qin, Z. F. Lin, Z. X. Wei, et al. High-throughput research on superconductivity[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(12): 127402 1-7.
- [56] 石玉君, 张旭, 秦雷, et al. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3 \pm \delta}$ 薄膜的快速制备及铁电性[J]. *物理*

- 学报, 2016, 65(5): 058101 1-7.
- [57] 王海舟, 汪洪, 丁洪, et al. 材料的高通量制备与表征技术[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 31-49.
- [58] 项晓东, 汪洪, 向勇, et al. 组合材料芯片技术在新材料研发中的应用[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 64-78.
- [59] 何格. 基于隧道谱技术探索非常规超导电子态相图[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2018: 1-146.
- [60] J. S. Wang, Y. Yoo, C. Gao, et al. Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library[J]. *Science*, 1998, 279(5357): 1712-1714.
- [61] K. Jin, R. Suchoski, S. Fackler, et al. Combinatorial search of superconductivity in Fe-B composition spreads[J]. *APL Materials*, 2013, 1(4): 042101 1-6.
- [62] J. J. Hanak. The "Multiple-Sample Concept" in Materials Research: Synthesis, Compositional Analysis and Testing of Entire Multicomponent Systems[J]. *Journal of Materials Science*, 1970, 5(11): 964-971.
- [63] 冯中沛. 基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2019: 1-176.
- [64] M. F. Asaro, R. B. Wilson. The screen test[J]. *Chemistry & Industry*, 1998(19): 777-780.
- [65] M. I. Alonso, S. Tortosa, M. Garriga, et al. Ellipsometric measurement of the dielectric tensor of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [J]. *Physical Review B*, 1997, 55(5): 3216-3221.
- [66] M. I. Alonso, M. Garriga, S. Pinol, et al. Doping dependence of the ellipsometric spectra of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ single crystals[J]. *Physica C*, 1998, 299(1): 41-51.
- [67] 罗会任. 铁基超导的前世今生[J]. *物理*, 2014, 43(7): 430-438.
- [68] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K[J]. *Journal of the American*

- Chemical Society, 2008, 130(11): 3296-3297.
- [69] 汤辰佳. 钛酸锶上外延铁硒薄膜表面碱金属吸附及其超导性质研究[D]. 博士学位论文, 北京: 清华大学, 2016: 1-97.
- [70] 张文号. 钛酸锶衬底上外延单层铁硒薄膜的高温超导特性研究[D]. 博士学位论文, 北京: 清华大学, 2014: 1-100.
- [71] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe[J]. Proceedings of the National Academy of Science, 2008, 105(38): 14262-14264.
- [72] Y. C. Wen, K. J. Wang, H. H. Chang, et al. Gap Opening and Orbital Modification of Superconducting FeSe above the Structural Distortion[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(8): 267002 1-5.
- [73] A. Subedi, L. J. Zhang, D. J. Singh, et al. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe Electroni structure, magnetism, phonons, and superconductivity[J]. Physical Review B, 2008, 78(13): 134514 1-6.
- [74] R. H. Yuan, W. D. Kong, L. Yan, et al. In-plane optical spectroscopy study on FeSe epitaxial thin film grown on SrTiO₃ substrate[J]. Physical Review B, 2013, 87(14): 144517 1-7.
- [75] K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, et al. Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(23): 237001 1-5.
- [76] A. V. Chubukov, R. M. Fernandes, J. Schmalian. Origin of nematic order in FeSe[J]. Physical Review B, 2015, 91(20): 201105 1-5.
- [77] P. Zhang, T. Qian, P. Richard, et al. Observation of two distinct d_{xz}/d_{yz} band splittings in FeSe[J]. Physical Review B, 2015, 91(21): 214503 1-5.
- [78] H. P. Wang, Z. R. Ye, Y. Zhang, et al. Band structure reconstruction across nematic order in high quality FeSe single crystal as revealed by optical spectroscopy study[J]. Science Bulletin, 2016, 61(14): 1126-1131.
- [79] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, et al. Superconductivity at 27 K in

- tetragonal FeSe under high pressure[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 152505 1-3.
- [80] Q. Y. Wang, Z. Li, W. H. Zhang, et al. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃[J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(3): 037402 1-4.
- [81] T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, et al. Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(12): 121111 1-5.
- [82] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(15): 155106 1-14.
- [83] T. Chen, Y. Z. Chen, A. Kreisel, et al. Anisotropic spin fluctuations in detwinned FeSe[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 709-717.
- [84] J. F. Schooley, W. R. Hosier, M. L. Cohen. Superconductivity in semiconducting SrTiO₃[J]. *Physical Review Letters*, 1964, 12(17): 474-475.
- [85] J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, et al. Superconductivity in the TiO and NbO Systems[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 1972, 7(3): 291-370.
- [86] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen, et al. High Temperature Superconductivity in the Li-Ti-O Ternary System[J]. *Materials Research Bulletin*, 1973, 8(7): 777-784.
- [87] Y. Ueda, N. Fujiwara, H. Yasuoka. Magnetic and Structural Transitions in (Li_xZn_{1-x})V₂O₄ with the Spinel Structure[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1997, 66(3): 778-783.
- [88] H. Martinho, N. O. Moreno, J. A. Sanjurjo, et al. Magnetic properties of the frustrated antiferromagnetic spinel ZnCr₂O₄ and the spin-glass Zn_{1-x}Cd_xCr₂O₄ (x=0.05,0.10)[J]. *Physical Review B*, 2001, 64(2): 024408 1-6.
- [89] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, et al. Charge Ordering in the Geometrically Frustrated Spinel AlV₂O₄[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2001, 70(6): 1456-1459.
- [90] P. G. Radaelli. Orbital ordering in transition-metal spinels[J]. *New Journal of Physics*, 2005, 7(53): 1-23.

- [91] E. G. Moshopoulou. Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(12): 3317-3320.
- [92] A. Kumatani, T. Ohsawa, R. Shimizu, et al. Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulse laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(12): 123103 1-4.
- [93] C. Nanqung, A. B. Sheikh, A. A. Finch, et al. Possible superconductivity in the Mg-Ti-O system[J]. Applied Superconductivity, 1993, 1(3): 511-518.
- [94] P. P. Edwards, R. G. Egdell, S. I. Fragala, et al. A Study of the Spinel Materials LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ by Photoelectron Spectroscopy[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1984, 54: 127-135.
- [95] H. D. Zhou, J. B. Goodenough. Semiconductor-semiconductor transition in $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ [J]. Physical Review B, 2005, 72(4): 045118 1-5.
- [96] M. Isobe, Y. Ueda. Observation of phase transition from metal to spin-singlet insulator in MgTi_2O_4 with $S=1/2$ pyrochlore lattice[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2002, 71(8): 1848-1851.
- [97] J. Zhou, G. Li, J. L. Luo, et al. Optical study of MgTi_2O_4 : Evidence for an orbital-Peierls state[J]. Physical Review B, 2006, 74(24): 245102 1-5.
- [98] H. Fujiwara, Y. Ishige, T. Mizokawa, et al. Valence instability and photochemical reaction at surface of strongly correlated MgTi_2O_4 [J]. APL Materials, 2013, 1(2): 022110 1-6.
- [99] W. Hu, Z. P. Feng, B. C. Gong, et al. Emergent Superconductivity in Single Crystalline MgTi_2O_4 Films via Structural Engineering[J]. arXiv: 1905.08641v3, 2019.
- [100] 贾艳丽. 过渡金属氧化物超导薄膜的制备及物性研究[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2018: 1-106.
- [101] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, et al. Preparation of Y - Ba - Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(8): 619-621.

- [102] 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[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院研究生院, 2008: 1-128.
- [103] Q. X. Jia, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, et al. Polymer-assisted deposition of metal-oxide films[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 529-532.
- [104] A. K. Burrell, T. Mark McCleskey, Q. X. Jia. Polymer assisted deposition[J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2008, 2008(11): 1271-1277.
- [105] G. F. Zou, J. Zhao, H. M. Luo, et al. Polymer-assisted-deposition: a chemical solution route for a wide range of materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 439-449.
- [106] 魏鑫健. $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜的制备及超导电性的离子液体调控[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2019: 1-124.
- [107] 石玉君. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜的快速制备及铜氧化物高温超导体的综述[D]. 硕士学位论文, 天津: 天津师范大学, 2016: 1-67.
- [108] Z. Otwinowski, W. Minor. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode[J]. *METHODS IN ENZYMOLOGY*, 1997, 276: 307-326.
- [109] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber. Atomic force microscope[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56(9): 930-933.
- [110] J. G. Franz. Advances in atomic force microscopy[J]. *Review of Modern Physics*, 2003, 75(3): 949-978.
- [111] 朱杰, 孙润广. 原子力显微镜的基本原理及其方法学研究[J]. *生命科学仪器*, 2005, 3(1): 22-26.
- [112] 李蒙蒙. 基于磁光克尔效应的磁光材料表征方法[D]. 硕士学位论文, 山东: 山东大学, 2017: 1-67.
- [113] 武开业. 扫描电子显微镜原理及特点[J]. *信息科技*, 2010, 29(1): 107-107.
- [114] S. Yumitori. Correlation of C_{1s} chemical state intensities with the O_{1s} intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples[J]. *Journal*

- of Materials Science, 2000, 35: 139-146.
- [115] L. Baggetto, N. J. Dudney, G. M. Veith. Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90: 135-147.
- [116] S. O. Cheung, H. C. H. Suen, K. K. W. Cheung. PPMS: a Web-based construction Project Performance Monitoring System[J]. *Automation in Construction*, 2004, 13(3): 361-376.
- [117] Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*[M]. 7. Tokyo, Japan: Maruzen Co. Ltd, , 2007: 388.
- [118] 高尚. 纳米尺度薄膜的制备及其光学性质的椭偏研究[D]. 博士学位论文, 山东: 山东大学, 2013: 1-143.
- [119] 赵明琳. 新型纳米功能薄膜材料的椭圆偏振光谱研究[D]. 博士学位论文, 山东: 山东大学, 2017: 1-139.
- [120] K. Jin, G. He, X. Zhang, et al. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(7183): 1-8.
- [121] H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, et al. Metallic spin-liquid-like behavior of LiV_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2019, 99(4): 041113 1-5.
- [122] J. J. M. Quintero, K. L. S. Rodríguez, C. E. R. Torres, et al. Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe_2O_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1117-1128.
- [123] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, et al. Formation of isomorphous Ir^{3+} and Ir^{4+} octamers and spin dimerization in the spinel CuIr_2S_4 [J]. *Nature*, 2002, 416(6877): 155-158.
- [124] H. Ryoo, S. G. Lee, J. G. Kim, et al. Effect of Chemical Bonding Characteristics on Ordering Structure in Li Spinel Oxides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1-9.
- [125] Y. Ishitsuka, T. Ishikawa, R. Koborinai, et al. Comparative studies of the

- thermal conductivity of spinel oxides with orbital degrees of freedom[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(22): 224411 1-6.
- [126] G. He, Y. L. Jia, X. Y. Hou, et al. Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(5): 054510 1-8.
- [127] Q. Zhang, K. Singh, F. Guillou, et al. Ordering process and ferroelectricity in a spinel derived from FeV_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(5): 054405 1-10.
- [128] S. H. Lee, G. Tian, T. C. Kim, et al. Integration of sputter-deposited multiferroic CoFe_2O_4 - BiFeO_3 nanocomposites on conductive $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(10): 105601 1-13.
- [129] V. Kocsis, S. Bordacs, D. Varjas, et al. Magnetoelasticity in ACr_2O_4 spinel oxides (A = Mn, Fe, Co, Ni, and Cu)[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(6): 064416 1-9.
- [130] Y. M. Zhang, W. Xu, L. Ding, X. Chen, J. Zhang, C. N. Liang, H. Y. Mei, Y. L. Jia, K. Jin, C. Guan, T. D. Chen, and S. S. Zhang. Study of spinel LiTi_2O_4 superconductors via near-infrared reflection experiments[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(8): 1552-1555.
- [131] S. A. Lee, H. Jeong, S. Woo, et al. Phase transitions via selective elemental vacancy engineering in complex oxide thin films[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(23649): 1-10.
- [132] 胡卫. 基于薄膜材料的电子型铜氧化物和尖晶石钛氧化物超导配对机制的研究[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2019: 1-116.
- [133] H. Hohl, C. Kloc, E. Bucher. Electrical and magnetic properties of spinel solid solutions $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 125(2): 216-223.
- [134] M. Isobe, Y. Ueda. Synthesis, structure and physical properties of spinel solid solutions Mg_2TiO_4 - MgTi_2O_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 383(1-2): 85-88.
- [135] J. W. Liu, H. T. Yuan, H. S. Cao, et al. Effect of Ti-Al substitution on the

- electrochemical properties of amorphous MgNi-based secondary hydride electrodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 392(1-2): 300-305.
- [136] 赵明琳, 刘宇翔, 连洁, et al. 尖晶石结构 LiTi_2O_4 薄膜光学性质研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2017, 36(4): 460-465.
- [137] Y. X. Liu, J. Lian, Z. Z. Sun, 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 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 677(1): 114-119.
- [138] Y. J. Shi, J. Lian, W. Hu, et al. Study the relation between band gap value and lattice constant of MgTi_2O_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 891-896.
- [139] M. Naito, S. Karimoto, A. Tsukada. Epitaxy-stabilized *n*-type superconducting cuprates[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2002, 15: 1663-1668.
- [140] Z. P. Feng, J. Yuan, J. Li, et al. High-throughput investigation of tunable superconductivity in FeSe films[J]. arXiv: 1807.01273, 2018.
- [141] M. Chinotti, A. Pal, L. Degiorgi, et al. Ingredients for the electronic nematic phase in FeSe revealed by its anisotropic optical response[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(9): 094506 1-10.
- [142] A. Charnukha. Optical conductivity of iron-based superconductors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26(25): 253203 1-36.
- [143] Z. P. Feng, J. Yuan, G. He, et al. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(4039): 1-6.
- [144] S. Z. Sun, J. Lian, S. Gao, et al. Complex Refractive Index and Thickness Characterization Based on Ant Colony Algorithm and Comprehensive Evaluation Function[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2014, 11(3): 816-820.
- [145] T. Lin, D. Hu, L. Y. Shi, et al. Infrared spectroscopy study of ironbased superconductor $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{ODFeSe}$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(20): 207102 1-6.

- [146] 吕佳林. Yb 基化合物中杂化现象的红外光谱学研究[D]. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2017: 1-117.
- [147] Y. J. Shi, J. Lian, Z. P. Feng, et al. Obtaining the scattering rate of different T_{c0} FeSe thin films via spectroscopic ellipsometry[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2019, 37(5): 052907 1-6.
- [148] A. Damascelli, Z. Hussain, Z. X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(2): 473-541.
- [149] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, et al. Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(25): 257001 1-4.
- [150] G. He, X. J. Wei, X. Zhang, et al. Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(10): 104518 1-5.
- [151] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, et al. Evidence of apical oxygen in Nd_2CuO_y determined by single-crystal neutron-diffraction[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(21): 15322-15326.
- [152] J. S. Higgins, Y. Dagan, M. C. Barr, et al. Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(10): 104510 1-5.
- [153] X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, et al. Oxygen dependence of the transport properties of $\text{Nd}_{1.78}\text{Ce}_{0.22}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(2): 871-875.
- [154] Y. J. Shi, J. Lian, X. J. Wei, et al. Study the optical properties of Pr_2CuO_4 thin films with different T_{c0} via spectroscopic ellipsometry[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10): 106416 1-7.
- [155] H. Koinuma, I. Takeuchi. Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials[J]. *nature Materials*, 2004, 3(7): 429-438.
- [156] D. J. Scott. The Discovery of New Functional Oxides Using Combinatorial Techniques and Advanced Data Mining Algorithms[D]. Doctor of Philosophy, London: University of London, 2008: 1-249.
- [157] M. Zaien, N. M. Ahmed, Z. Hassan. A Study of Properties of the

- Nanocrystalline CdO Thin Film Prepared by Solid-Vapor Deposition Method[J].
 Iesco Conference on Nanomaterials and Applications 2012, 2013, 756: 54-58.
- [158] O. Borodin, M. Olguin, C. E. Spear, et al. Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(35): 354003.
- [159] R. B. Van Dover, L. D. Schneemeyer, R. M. Fleming. Discovery of a useful thin-film dielectric using a composition-spread approach[J]. *Nature*, 1998, 392(6672): 162-164.
- [160] X. D. Xiang. Combinatorial materials synthesis and screening: An integrated materials chip approach to discovery and optimization of functional materials[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1999, 29(1): 149-171.
- [161] J. Wu, O. Pelleg, G. Logvenov, et al. Anomalous independence of interface superconductivity from carrier density[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(10): 877-881.
- [162] J. Wu, A. T. Bollinger, Y. J. Sun, et al. Hall effect in quantum critical charge-cluster glass[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(16): 4284-4289.
- [163] J. Wu, A. T. Bollinger, Y. J. Sun, et al. Ground State of Underdoped Cuprates in Vicinity of Superconductor-to-Insulator Transition[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017, 30(4): 1073-1076.
- [164] H. Z. Wang, H. Wang, H. Ding, et al. Progress in high-throughput materials synthesis and characterization[J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(10): 31-49.
- [165] R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stoewe, et al. Combinatorial and High-Throughput Screening of Materials Libraries: Review of State of the Art[J]. *ACS Combinatorial Science*, 2011, 13(6): 579-633.
- [166] K. Jin, N. P. Butch, K. Kirshenbaum, et al. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 73-75.
- [167] H. Wu, L. Zhao, J. Yuan, et al. Transport properties of electron-doped

- La_{2-x}Ce_xCuO₄ cuprate thin films[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(10): 104512.
- [168] T. Nishizaki, F. Ichikawa, T. Fukami, et al. Anisotropy of Transport Critical Currents and Two-Dimensionality of Vortex Motion in YBa₂Cu₃O_{7-delta} and Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ Thin Films[J]. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 1994, 235-40(5): 3057-3058.
- [169] M. R. Popov, A. S. Klepikova, N. G. Shelushinina, et al. Interlayer Hall Effect in n-type doped high temperature superconductor Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+delta}[J]. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2019, 566(10): 5.
- [170] M. Schubert, B. Rheinlander, J. A. Woollam, et al. Extension of rotating-analyzer ellipsometry to generalized ellipsometry: Determination of the dielectric function tensor from uniaxial TiO₂[J]. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 1996, 13(4): 875-883.
- [171] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(1): 126-133.
- [172] 李伟奇. 高精度宽光谱穆勒矩阵椭偏仪研制与应用研究[D]. 博士学位论文, 武汉: 华中科技大学, 2016: 1-108.
- [173] 马峥. 椭偏技术对 6H-SiC 晶体光学常数的测量与分析[D]. 硕士学位论文, 山东: 山东大学, 2012: 1-50.

致谢

2020年是特殊的一年，于我，更是如此。行笔至此，终将要面对即将博士毕业的事实，结束自己的求学生涯。一路走来一路遇到贵人，三言两语表达不完对您们的感激之情。首先，感谢山东大学接纳我、包容我、培育我。回想本硕时期，不自信的自己从未想过来到山东大学攻读博士学位。这四年间，山大给了我平静的心态、坚毅的个性和按部就班的做事态度，这些无形的性格就像校园里高大的梧桐树，再大的风雨也不能将它们连根拔起。

感谢我的指导导师方家熊老师，感谢您给了我在山大求学的机会。犹记得入学复试和入学初期时方老师给出的建议和意见，使我在博士期间没有浮躁地度过，而是一步步地思考与总结当下的工作。方老师在学术上高屋建瓴，对课题始终有着长远的眼光和目标，这是我后期独立工作要着重铭记的一点。

感谢我的合作导师连洁教授，也是我要把最深沉感谢送予的好老师。是连老师让我切身体会到好的导师不只是学术导师，更是人生导师。入学初期由于更换方向的迷茫、来到新环境的不知所措以及读博附加的压力，是连老师始终鼓励着我要慢慢学习，多加思考；鼓励我抽空多参加活动、多游逛周边，放松自己的身心。连老师的种种话语使我慢慢地对所在方向产生兴趣，从最初对椭偏测量术一无所知到给师弟师妹讲解原理，并完成毕业论文，都是离不开连老师对我的教导和鼓励。连老师培养学生从来都是以学生为主，为学生权衡利弊，更是一位睿智、达理、严谨的女性，这是我一生要学习的品质。在此，谨向连老师表达我最真挚和崇高的谢意。

感谢中科院物理所金魁研究员、袁洁主任工程师为我提供求学机会，感谢您们一直以来对我的悉心指导；感谢胡卫、魏鑫健、冯中沛、林泽丰、何格、秦明阳和魏忠旭对本论文所使用样品的提供、数据分析以及行文逻辑等方面的无私帮助；感谢许波老师和张衍敏师姐对课题项目和财务报销上的帮助。

感谢信息学院常军老师、张行愚老师、王玉荣老师、赵圣之老师、刘兆军老师和于晓红老师对我在光学基础知识上的帮助；感谢高尚师兄、王晓师兄和孙兆宗师兄，虽然我来组时你们已经毕业，但你们非常乐于解答我向你们咨询的问题和寻求的帮助；感谢赵明琳师姐、李蒙蒙、王莹、刘宇翔，你们给了我在济南的

回忆,日常枯燥的科研生活因为有了你们的陪伴和说笑才更有活力;感谢宋浩男、赵同磊、戴凯、魏铭洋、焦健、姜清芬、王宸琳、张裕和陶园春,你们是我在青岛的回忆,感谢你们组成了我日常生活的点点滴滴。

感谢我的父母和弟弟,二十三年的求学生涯,每次的人生转折都有你们的陪伴和鼓励,我始终在你们的庇护下长大。如今我已即将博士毕业,这是送给你们最好的答卷。

感谢我的爱人党万雨,你见证了我在博士期间的成长。感谢你帮我承担读博期间的压力,感谢你和我一起分享科研成果的喜悦,感谢你照顾我的负面情绪。在疫情的特殊时期,感谢你在日常生活中付出的点点滴滴,让我安心撰写论文。

感谢我一路走来遇见的所有人!

最后,感谢国家重点基础研究“973”项目和山东省重点研发计划项目,对本论文提供的资金支持。

谨以此文献给我的爱人党万雨!

博士期间的学术成果与获得的奖励

一、第一作者文章：

1. **Y. J. Shi**, J. Lian, W. Hu, Y. X. Liu, G. He, K. Jin, H. N. Song, K. Dai, J. X. Fang, “Study the relation between band gap value and lattice constant of MgTi_2O_4 ”, *Journal of Alloys Compounds*, 788 (2019) 891-896. (SCI IF:4.175).
2. **Y. J. Shi**, J. Lian, X. J. Wei, K. Jin, H. N. Song, M. Y. Wei, K. Dai, Q. F. Jiang, J. X. Fang, “Study the optical properties of Pr_2CuO_4 thin films with different T_{c0} via spectroscopic ellipsometry”, *Materials Research Express*, 6 (2019) 106416. (SCI IF:1.449).
3. **Y. J. Shi**, J. Lian, Z. P. Feng, M. L. Zhao, K. Jin, H. N. Song, M. Y. Wei, K. Dai, Q. F. Jiang, J. X. Fang, “Obtaining the scattering rate of different T_{c0} FeSe thin films via spectroscopic ellipsometry”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 37 (2019) 052907. (SCI IF:1.351).
4. **Y. J. Shi**, J. Lian, Z. P. Feng, Z. F. Lin, K. Jin, M. Y. Wei, K. Dai, Q. F. Jiang, C. L. Wang, Y. Zhang, J. X. Fang, “Micro-measurement in optical anisotropy $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) combinational thin film via spectroscopic ellipsometry”, *Journal of Materials Chemistry C*, submittal, (SCI IF:6.641).
5. **Y. J. Shi**, J. Lian, Z. P. Feng, Z. F. Lin, K. Jin, M. Y. Wei, K. Dai, Q. F. Jiang, C. L. Wang, Y. Zhang, J. X. Fang, “the mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.1-0.19$) combinational film optical properties investigated by spectroscopic ellipsometry”, *Physical Review B*, submittal, (SCI IF:3.736).

二、合作发表的文章：

6. M. L. Zhao, **Y. J. Shi**, J. Dai, J. Lian, “Ellipsometric study of the complex optical constants of a CsPbBr_3 perovskite thin film”, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018). (SCI IF:6.641).
7. Y. X. Liu, J. Lian, **Y. J. Shi**, H. N. Song and K. Dai, The first-principles calculations of $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$'s novel optical properties, *Journal of Alloys*

- Compounds*, 756 (2018) 57-61. (SCI IF:4.175).
8. K. Dai, M. J. Ying, J. Lian, **Y. J. Shi**, Z. S. Cao, H. N. Song, M. Y. Wei, Q. F. Jiang and C. Zhang, “Optical properties of polar thin films: ZnO (0001) and ZnO (000-1) on sapphire substrate”, *Optical Materials* 94 (2019) 272-276. (SCI IF:2.687).
 9. Y. X. Liu, J. Lian, X. L. Yang, M. L. Zhao, **Y. J. Shi**, H. N. Song and K. Dai, “First principles calculation for point defects in $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ”, *Materials Research Express*. 4 (2017)106502. (SCI IF: 1.449).
 10. Y. X. Liu, J. Lian, Z. Z. Sun, M. L. Zhao, **Y. J. Shi** and H. N. Song, “The firstprinciples 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 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ”, *Chemical Physics Letters*, 677 (2017) 114-119. (SCI IF:1.901).
 11. K. Dai, J. Lian, M. J. Miller, J. L. Wang, **Y. J. Shi**, Y. X. Liu, H. N. Song and X. Wang, “Optical properties of VO_2 thin films deposited on different glass substrates”, *Optical materials express*, 9 (2019) 663. (SCI IF:2.673).
 12. 赵明琳, 刘宇翔, 连洁, **石玉君**, 宋浩男, 贾艳丽, 金魁, 杨修伦, “尖晶石结构 LiTi_2O_4 薄膜光学性质研究”, *红外与毫米波学报*, 36 (2017) 460-465. (SCI IF:0.266) .

三、申请的专利:

1. 连洁, 宋浩男, **石玉君**, 戴凯, 姜清芬, 魏铭洋, 一种旋转补偿器的光谱磁光椭偏分析装置及其应用。国家发明专利 申请号: 201910596122.4。
2. 连洁, 宋浩男, 戴凯, **石玉君**, 姜清芬, 一种对薄膜样品进行微区磁光椭偏光谱分析的装置及其应用。国家发明专利 申请号: 201810842624.6;
3. 连洁, 李蒙蒙, 杨修伦, 王晓, 宋浩男, **石玉君**, 刘宇翔, 一种通过优化偏振器方位角提磁畴成像质量的方法。国家发明专利 申请号: 201611076545.6;

四、学术会议与交流:

1. 参加 2017 年 9 月在山东省青岛市即墨区举办的“高性能航天激光三维成像近红外单光子雪崩探测器基础研究研讨会”;
2. 参加 2018 年 11 月在山东省青岛市举办的“磁光椭偏微区分析研讨会”, 并作

报告，题目为“椭圆偏振光谱仪基本原理以及利用椭偏仪探索 MgTi_2O_4 薄膜晶格常数与电子跃迁能量之间的关系”；

3. 参加 2018 年 11 月在深圳举办的“第三届全国偏振与椭偏测量研讨会”，并作报告，题目为“利用椭偏仪探索 MgTi_2O_4 薄膜晶格常数与电子跃迁能量之间的关系”；
4. 参加 2019 年 5 月在西班牙巴塞罗那举办的“Eighth International Conference on SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY”，并展示海报，题目为“Optical Properties Research of Several Novel Materials via Spectroscopic Ellipsometry”；
5. 参加 2019 年 10 月在天津举办的“2019 全国光学工程与光电子博士生学术论坛（天津大学）暨第二届京津冀光电子技术创新发展论坛”，并做报告，题目为“Obtaining the optical conductivity and scattering rate of different T_c FeSe thin films via spectroscopic ellipsometry”。

五、获得的奖励：

1. 2017 年度：

山东大学 2017 年博士二等学业奖学金；

2. 2018 年度：

2018（首届）山东激光学会科普创作大赛三等奖；

山东大学 2018 年博士二等学业奖学金；

3. 2019 年度：

研究生国家奖学金；

2019 全国光学工程与光电子博士生学术论坛（天津大学）暨第二届京津冀光电子技术创新发展论坛优秀博士生论文三等奖；

4. 2020 年度：

山东大学 2020 年研究生优秀学术成果奖三等奖。

附已发表外文论文两篇

1. **Y. J. Shi**, J. Lian, W. Hu, Y. X. Liu, G. He, K. Jin, H. N. Song, K. Dai, J. X. Fang, “Study the relation between band gap value and lattice constant of MgTi_2O_4 ”, *Journal of Alloys Compounds*, 788 (2019) 891-896. (SCI IF:4.175).
2. **Y. J. Shi**, J. Lian, X. J. Wei, K. Jin, H. N. Song, M. Y. Wei, K. Dai, Q. F. Jiang, J. X. Fang, “Study the optical properties of Pr_2CuO_4 thin films with different T_{c0} via spectroscopic ellipsometry”, *Materials Research Express*, 6 (2019) 106416. (SCI IF:1.449).



Study the relation between band gap value and lattice constant of MgTi₂O₄

Yujun Shi ^a, Jie Lian ^{a,*}, Wei Hu ^b, Yuxiang Liu ^a, Ge He ^b, Kui Jin ^b, Haonan Song ^a, Kai Dai ^a, Jiexiong Fang ^c

^a School of Information Science and Engineering, Shandong University, Qingdao, 266237, Shandong, China

^b National Lab for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China

^c Advanced Research Center for Optics, Shandong University, Jinan, 250100, Shandong, China



ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2018

Received in revised form

21 February 2019

Accepted 23 February 2019

Available online 25 February 2019

Keywords:

MgTi₂O₄

Spectroscopic ellipsometry

Optical constants

Band gap

ABSTRACT

As an accurate technique, spectroscopic ellipsometry (SE) is utilized to study the dielectric function ($\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$) of spinel oxide MgTi₂O₄ (MTO) thin films with good orientation. C-axis lattice length and Ti ions valence state are characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. Here, we find that c-axis lattice constants have the positive correlation with band gaps which are obtained by fitting the spectra of $d^2(E^2\epsilon_i)/dE^2$ via standard critical points model in MTO, and this phenomenon can be revealed by the Ti ions valence state. Moreover, the band gap value of MTO measured by experiment is consistent with the result of first-principles calculations.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spinel oxides with AB₂O₄ structure are ranked as one of the richest groups. With different physical properties including spin fluctuations [1–3], charge ordering [4,5] and orbital ordering [6], spinel oxides with AB₂O₄ structure generate intriguing functionalities such as superconductivity [7], ferroelectricity [8,9], magnetostriction [9,10] and so on. Excepting these interesting physical properties, spinel oxides also exhibit wide applications in electronics, catalysis and electrochemical science such as batteries [11–13], fuel cells [14–16] and electrolyzers [17]. As a typical correlated spinel oxide, MgTi₂O₄ (MTO) has been extensively investigated due to the special electric structure. In this compound, Ti ions are surrounded by six oxygens forming a TiO₆ octahedron. Ti-3d levels split to lower triply degenerate levels t_{2g} and higher doubly degenerate levels e_g under local cubic environment. In MTO, Ti³⁺ indicates a free electron in t_{2g} orbital, whereas a metal-insulator transition (MIT) along with cubic to tetragonal structure transition, happens at about 260 K, which has attracted many research groups to use transport measurements to explore its

physical mechanism [18,19]. However, optical reports are far less than transport measurements. Actually, optical properties play an important role in studying novel materials and potential applications.

As one nondestructive optical method, spectroscopic ellipsometry (SE) technique measures the amplitude and phase information simultaneously. Thus, SE has become a suitable way to determinate the optical constants $N = n + ik$ or complex dielectric function $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ [20,21], which don't need to convert data from other optical experimental data, such as reflectivity measurement. Generally, ϵ_i represents the loss of materials and through fitting the second derivative spectra of ϵ_i ($d^2(E^2\epsilon_i)/dE^2$) can quantitatively research the electronic structure via standard critical point (SCP) model [22]. Jiang et al. [23] have researched the optical transition of CH₃NH₃PbI₃ perovskite by the second derivative via SE.

As known to us, physical properties of materials are decided by lattice crystalline. As another hotspot, studying the relationship between lattice constants and physical properties of materials has widely attracted many researcher's attentions [24–26]. Especially, the length of c-axis lattice constant always affects the electronic structure. Very recently, Feng et al. [27] have given the positive correlation between T_{c0} (zero resistance superconducting critical temperature) and c-axis lattice constant in FeSe thin films.

It should be noted that previous researches of MTO are mostly

* Corresponding author.

E-mail address: opticsdu@163.com (J. Lian).

polycrystalline powder, which cannot study deeply its physical features. However, we have fabricated the MTO thin films with single orientation on (00l)-oriented MgAl_2O_4 (MAO) substrates by pulsed laser deposition (PLD) technique, and thin films are differed by the pulsed laser energy during growth process. X-ray diffraction (XRD, D8ADVANCE), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ThermoFisher SCIENTIFIC) and atomic force microscopy (AFM, Nanosurf) are employed to characterize their crystal structures, Ti ions valence state and surface morphology, respectively. C-axis lattice constants are calculated by Bragg's formula, and SE (GES5, SOPRA) is utilized to get the optical constants. The interband transition energy value is analyzed by SCP model. In addition, we use the first-principles calculations to confirm the band gap value for MTO. What's more, in the viewpoint of Ti ion valence state, the relationship between c-axis length and transition energy is uncovered.

2. Experimental and theoretical methods

2.1. Fabrication

In PLD technique, the wavelength of laser for fabricating MTO thin films is 248 nm that decides the single photon energy. However, the laser energy per pulse is determined by the quantity of photons. Therefore, in our work, the only variable is pulsed laser energy during synthesizing MTO samples. The detailed synthesis conditions are listed by Table 1.

2.2. Characterization

Lattice structure of MTO thin films are measured by XRD with X-ray wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ owing to the fact that X-ray source is Cu $K_{\alpha 1}$. Commercial Jade software is utilized to calculate the c-axis lattice constants. XPS is used to determine the Ti ions valence state. Crystal grain surface topographies are characterized by AFM. SE with a rotating analyzer explores samples' optical properties at room temperature. To get smoother ellipsometric data, the spectral resolution is set to 5 nm in the 300–800 nm wavelength range at an incident angle of 75.07.

2.3. Theoretical calculations

Based on the density functional theory (DFT), we combine the first-principles calculations to research density of states (DOS) and band structure of MTO compound. The calculation results come from Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) code. Gradient approximation (GGA) is used to deal with the exchange-correlation potential. According to the coverage test, a 400 eV energy cutoff is adopted for the plane wave expansion of the electronic wave function, and a $2 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack grid is employed over the Brillouin zone [28–30].

Table 1

Synthesis condition of MTO thin films by PLD.

Sample name	Growth temperature (°C)	Pulsed laser energy (mj)	Sputtering frequency (Hz)	Deposition time (min)
MTO_1	775	340	3	13
MTO_2	775	400	3	12
MTO_3	775	250	3	20

3. Results

3.1. Lattice structure and surface morphology

Fig. 1 displays the XRD 2θ spectra of MTO thin films grown on (00l)-oriented MAO substrates. The measuring range is $25\text{--}65^\circ$. (004) diffraction peaks of MTO and MAO are clearly arrowed in this pattern, which indicates single orientation and good epitaxy for all samples. The (004) diffraction peaks of MTO around 42.5° are enlarged in the inset. It can be distinctly observed that the difference of pulsed laser energy during growth makes the position of (004) diffraction peak vary, which demonstrates that the lattice constants change. This phenomenon of lattice constant as a function of pulsed laser energy is related by cation stoichiometry deviations [31].

Lattice constant of c-axis can be calculated by the Bragg's formula, and the values are listed in Table 2. From this Table, 8.4639 Å of MTO_1 is the longest one. Other study has pointed out that lattice constant of MgTi_2O_4 compound is 8.503 Å [32] where the Ti ions valence state is absolutely +3. Moreover, another work has reported that Ti ions valence state decreases as c-axis lattice constant increases [33]. Therefore, we consider the Ti ions valence state deviates +3 among MTO_1, 2 and 3, and meanwhile, MTO_1 possesses the lowest valence state of Ti ions as it owns the longest c-axis in our work.

Because Ti ions valence state is sensitive to c-axis lattice constant and changes with stoichiometry [34]. Thus, XPS technique is utilized to analyze the valence state of Ti ions, and Fig. 2 displays the binding energy of Ti 2p level. The green lines represent the peak maximum of Ti $2p_{3/2}$, which are 457.83, 458.26 and 458.59 eV for MTO_1, 2 and 3, respectively. These values are all lower than 458.70 eV of TiO_2 and higher than that of 457.40 eV in Ti_2O_3 , indicating that the valence state of Ti ions is between +3 and +4 [35]. According to the binding energy, MTO_1 owns the lowest Ti ions valence state and MTO_3 is the highest one.

AFM is a powerful tool for characterizing thin film surface

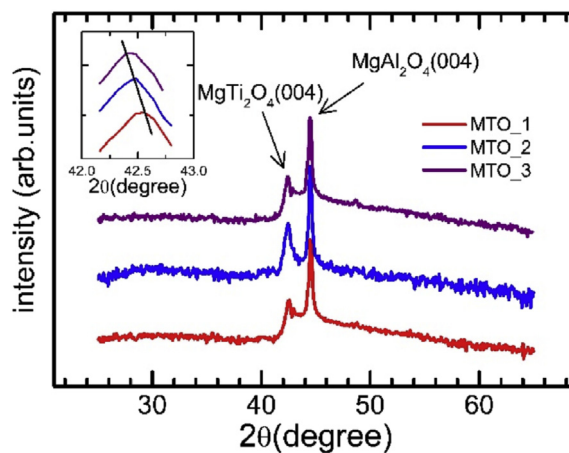


Fig. 1. The XRD patterns of MTO thin films grown on (00l)-oriented MAO substrates. Black arrows indicate the (004) diffraction peak of MTO and MAO.

Table 2

C-axis lattice constants of MTO thin films.

Sample name	c-axis lattice constant (Å)
MTO_1	8.4639
MTO_2	8.4509
MTO_3	8.4396

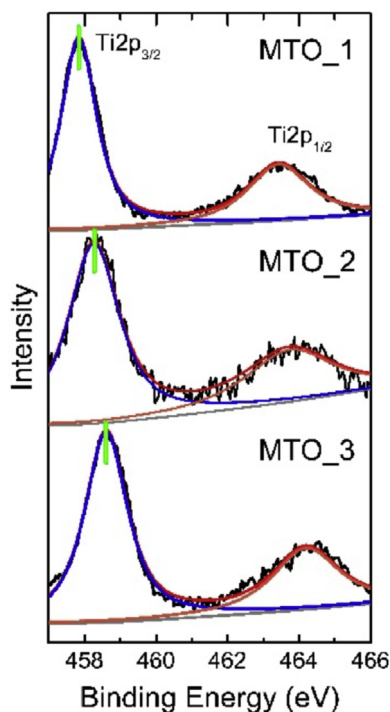


Fig. 2. XPS results of Ti 2p in MTO_1, 2 and 3. The green line is the peak maximum of Ti 2p_{3/2}. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

morphology. Fig. 3 displays the scanning images on $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ area. Homogeneous grains tightly arrange in the testing area, and smooth surface is clearly observed for MTO_1, 2 and 3, respectively. High quality samples open a credible door for systematic investigation of their optical properties.

3.2. Data of spectroscopic ellipsometry

Fig. 4 exhibits the simulated (solid lines) and experimental (hollow dots) data for ellipsometric angle amplitude and phase of the polarized reflected light from the surface of MTO thin films. According to AFM results, smooth surfaces are obtained. Thus, a three-layer model is built to express the optical structure (ambient/MTO/MAO substrate). Drude and three Lorentz oscillators are used to describe MTO-layer, and the same optical structure and

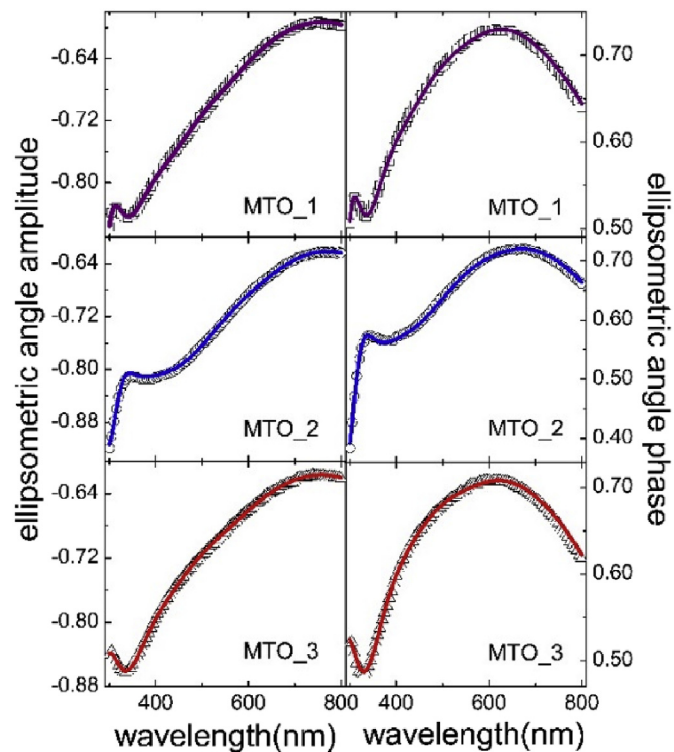


Fig. 4. Simulated (wine, blue and red solid lines) and experimental (hollow dots) ellipsometric angle amplitude and phase of MTO thin films. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

dispersion law are utilized for these different lattice length samples. The Drude and Lorentz oscillator dispersion model are given by Table 3.

Where, P, D and E are the polarization, inverse of the plasma wavelength and mean free path respectively for Drude law. A, L_0 and γ are the intensity, central wavelength and width of absorption peak respectively for Lorentz oscillation. The best fitting parameters of Drude and Lorentz model are listed in Tables 4 and 5.

The film thickness is obtained to be 137.1 nm, 129.7 nm and 158.8 nm for MTO_1, 2 and 3, respectively. In the last, a consistent result between simulated and experimental data is achieved for all samples, see Fig. 4.

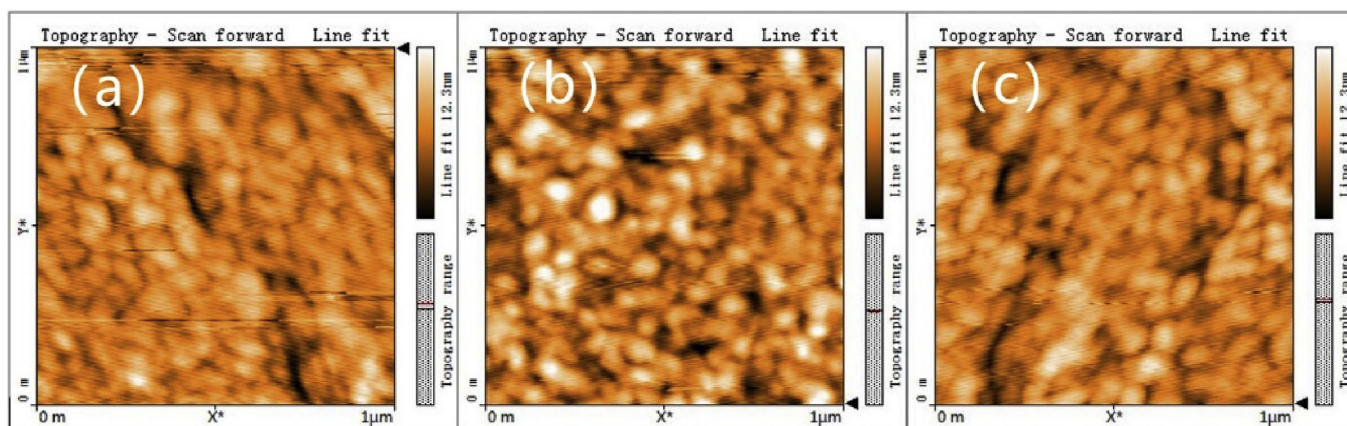


Fig. 3. AFM scanning images of MTO_1 (a), 2 (b) and 3 (c).

Table 3
Drude and Lorentz oscillator dispersion model.

Drude	Lorentz
$\epsilon_r(\lambda) = P - D^2 \lambda^2 / (1 + (\lambda E)^2)$	$\epsilon_r(\lambda) = A \lambda^2 (\lambda^2 - L_0^2) / [(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 \lambda^2]$
$\epsilon_i(\lambda) = E D^2 \lambda^3 / (1 + (\lambda E)^2)$	$\epsilon_i(\lambda) = A \lambda^3 \gamma / [(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 \lambda^2]$

Table 4
The best fitting parameters for Drude dispersion model.

Sample name	P	D	E
MTO_1	2.75	1.79	0.23
MTO_2	0.94	1.53	0.16
MTO_3	2.59	1.55	0.24

Table 5
The best fitting parameters for Lorentz oscillator dispersion model.

Sample name	Peak 1			Peak 2			Peak 3		
	A	L ₀	γ	A	L ₀	γ	A	L ₀	γ
MTO_1	1.37	0.24	0.03	0.57	0.42	0.29	3.08	0.20	0.03
MTO_2	2.10	0.96	0.67	1.38	0.25	0.02	2.73	0.99	0.73
MTO_3	0.37	0.41	0.22	1.57	0.96	0.53	0.34	0.42	0.23

4. Discussion

4.1. Optical properties and electronic transition energy of MTO

As seen in Fig. 5, it shows the dependence of refractive index *n* and extinction coefficient *k* on the photon energy of MTO. Refractive index *n* (see Fig. 5 (a)) increases with the incident photon energy. The inset is the Drude component which is extracted from dispersion law. Obviously, the real part of dielectric function (ϵ_r) of Drude model as *Y*-axis decreases towards the low photon energy in the inset, which indicates that these samples are typical metallic behavior at room temperature [36]. For extinction coefficient *k* (Fig. 5 (b)), small shoulders which are generally concerned with electronic transition energy as well as interband critical point energy (E_{cp}) appear around 2.8 eV for all samples. In addition, there exists an upturn above 3.75 eV. We suspect that there are other transition peaks exceed the testing range.

4.2. Theoretical calculation of electronic transition energy for MTO

Fig. 6 (a) and (b) are the band structure and the (DOS) of MTO,

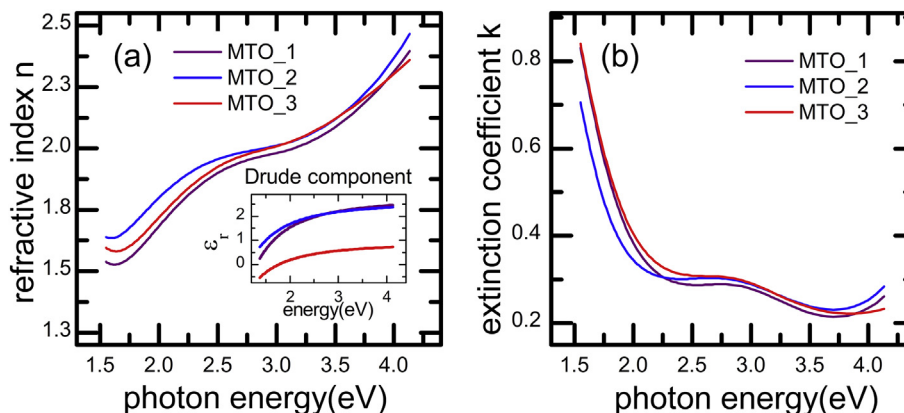


Fig. 5. (a) Refractive index *n* and (b) extinction coefficient *k* as a function of photon energy of MTO thin films. The inset in (a) shows the ϵ_r of Drude components which derived from the dispersion law.

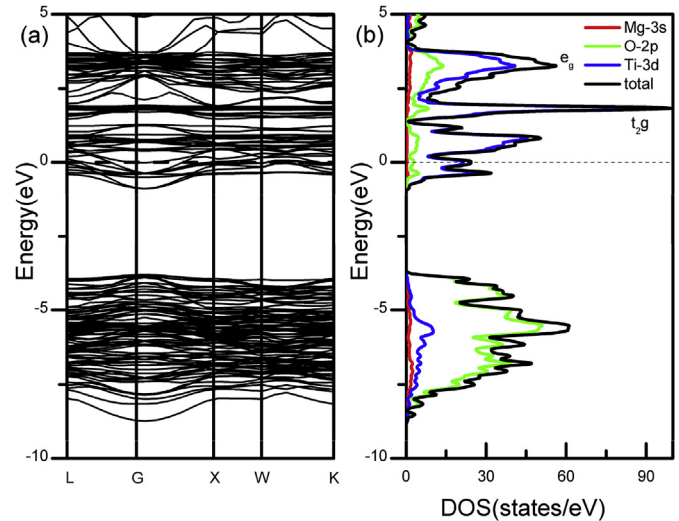


Fig. 6. (a) Band structure and (b) the density of state of MTO compound.

respectively. DOS is composed by the total density of states (TDOS) and the partial density of states (PDOS). As shown in Fig. 6 (b), Fermi level goes through the conduction bands, indicating that MTO is a metal material which is consistent with optical measurement. Based on the band theory, the outermost atomic levels (Mg: 3s², Ti: 3d²4s² and O:2s²2p⁴) interact with each other. O-2p levels capture electrons to form lower energy valence band or higher energy conduction band, and Ti-3d levels form lower energy conduction band. Thus, the predominant contribution to TDOS derives from O-2p and Ti-3d levels, demonstrating the strong hybridization between O-2p and Ti-3d levels within the Ti-O octahedra. In addition, t_{2g} and e_g levels split by crystal field are obvious in Fig. 6 (b). Through the accurate calculations, the band gap between O-2p and Ti-3d levels is 2.6 eV.

4.3. In the view of Ti ions valence state to analyze electronic transition energies and understanding the relationship between *c*-axis lattice constants and band gaps of MTO

Fig. 7 (a), (b) and (c) exhibit the fitting results of $d^2(E^2 \epsilon_i) / dE^2$ dependence on photon energy that are performed by SCP analysis which can obtain accurately the quantitative values of band gap value, E_{cp} . The expression of SCP model is given by

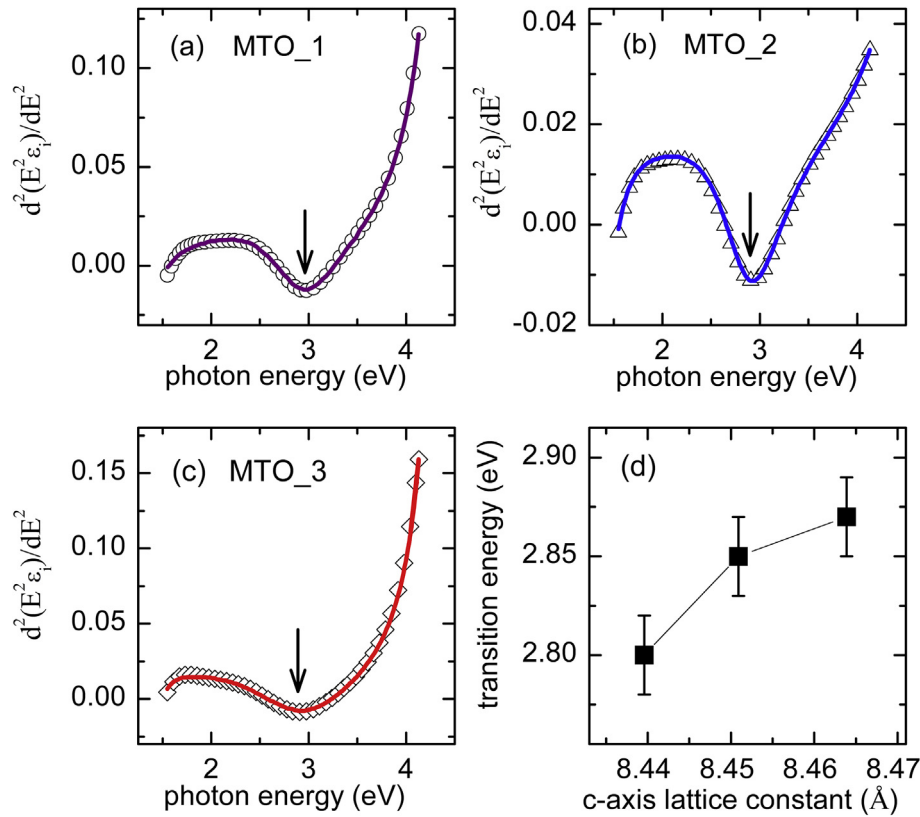


Fig. 7. (a), (b) and (c) are the second derivatives spectra of ϵ_1 as a function of photon energy. The arrows indicate transition energy E_{cp} . (d) Relationship between transition energy values and c-axis lattice constants.

$$\frac{d^2(E^2\epsilon)}{dE^2} = \begin{cases} n(n-1)Ae^{i\phi}(E-E_{cp}+i\Gamma)^{n-2}, & n \neq 0 \\ Ae^{i\phi}(E-E_{cp}+i\Gamma)^{-2}, & n = 0 \end{cases} \quad (1)$$

where A , ϕ , E and Γ represent the amplitude, excitonic phase angle, threshold energy and broadening parameter, respectively. Exponent n equals to $1/2$, 0 , $-1/2$ and -1 for three-, two-, one dimensionality and discrete excitons line shape. In our work, n is given to -1 . The E_{cp} are 2.87 eV, 2.85 eV and 2.80 eV for MTO_1, 2 and 3, respectively. Fig. 7 (d) demonstrates the relationship between E_{cp} values and c-axis lattice constants.

Based on the results of XPS, we determine that MTO_1 possesses the smallest valence state of Ti. In this case, compared with other two samples, holes (positive charge) introduced into the system are the least one. Therefore, the hybridization between O-2p and Ti-3d level is the weakest as the Ti-3d level offer the least holes needed to be neutralized by O-2p electron. Thus, MTO_1 has the widest band gap which is associated with experiment result 2.87 eV. In this way, c-axis length should have the positive correlation with band gap. More surprisingly, the three samples we synthesis do follow this rule, and this conclusion are plotted in Fig. 7 (d). Moreover, we correlate material band gap with its lattice constant, which broaden SE potential application in terms of characterizing crystal structure.

4.4. Comparison the transition energy between MTO and Li_2TiO_4 (LTO) compound

The last but not least, we compare the electronic transition features of MTO and Li_2TiO_4 (LTO) compound. The reason to compare is that, on the one hand, the same spinel crystal structure and similar electronic structure are considered. On the other hand,

inspired by the superconductivity with $T_c = 11$ K of Ti mixed-valent of LTO [24], MTO is also predicted to own 50 K superconductivity. Thus, they may possess the similar physical properties, such as orbital order.

Based on the previous theoretical calculation of electronic structure about LTO [29], the band gap between O-2p and Ti-3d level is 2.26 eV which is smaller than MTO. This phenomenon can also be explained by Ti ions valence state. $+3.5$ valence state is considered in LTO in theoretical calculation work, and holes of introducing to LTO system are more than MTO_1. Because MTO_1 is the closest one to $+3$ where the binding energy of 457.83 eV is very close to 457.4 eV in Ti_2O_3 . Therefore, more holes are needed to neutralize by O-2p electrons in LTO than MTO_1. In this case, hybridization between O-2p and Ti-3d level in LTO would be stronger than MTO_1. Therefore, the band gap of LTO is less than MTO_1. It offers a clear reference for choosing an appropriate photoelectric device or potential battery materials [28,37,38] in the future.

5. Conclusions

In summary, we present a detailed study on lattice constants, Ti ions valence state, and dielectric functions of high quality MTO thin films. Due to the fact that different laser energy during deposition make the lattice constant change, we extract the positive correlation between lattice constants calculated by Bragg's formula and band gap values obtained by fitting the SCP model of $d^2(E^2\epsilon_1)/dE^2$. This phenomenon can be well revealed by Ti ions valence state. Our results suggest that the valence state Ti ions plays a critical role on understanding the mechanism of the band gap value from O-2p to Ti-3d level in MTO system, which may further shed light on the potential properties of MTO, such as superconductivity. Meanwhile,

regulating band gap in MTO compound will be an underlying application in photoelectric detector.

Acknowledgments

This research was supported by the National Key Basic Research Program of China (No. 2015CB921003), and the Key Research and Development Project of Shandong Province (No. 2017GGX201008).

References

- [1] K. Jin, G. He, X. Zhang, S. Maruyama, S. Yasui, R. Suchoski, J. Shin, Y. Jiang, H.S. Yu, J. Yuan, L. Shan, F.V. Kusmartsev, R.L. Greene, I. Takeuchi, Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 , *Nat. Commun.* 6 (2015) 7183.
- [2] H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, K.M. Kojima, S. Takeshita, I. Yamauchi, Y. Matsushita, Y. Kuramoto, R. Kadono, Metallic spin-liquid-like behavior of LiV_2O_4 , *Phys. Rev. B* 99 (2019), 041113.
- [3] J.J. Melo Quintero, K.L. Salcedo Rodríguez, C.E. Rodríguez Torres, L.A. Errico, Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe_2O_4 , *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1117–1128.
- [4] P.G. Radaelli, Y. Horibe, M.J. Gutmann, H. Ishibashi, C.H. Chen, R.M. Ibberson, Y. Koyama, Y.S. Hor, V. Kiryukhin, S.W. Cheong, Formation of isomorphous Ir^{3+} and Ir^{4+} octamers and spin dimerization in the spinel CuIr_2S_4 , *Nature* 416 (2002) 155–158.
- [5] H. Ryoo, S.-G. Lee, J.-G. Kim, S.-Y. Chung, Effect of chemical bonding characteristics on ordering structure in Li spinel oxides, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019), 1805972.
- [6] Y. Ishisuka, T. Ishisuka, R. Koborinai, T. Omura, T. Katsufuji, Comparative studies of the thermal conductivity of spinel oxides with orbital degrees of freedom, *Phys. Rev. B* 90 (2014), 224411.
- [7] G. He, Y.L. Jia, X.Y. Hou, Z.X. Wei, H.D. Xie, Z.Z. Yang, J. Shi, J. Yuan, L. Shan, B.Y. Zhu, H. Li, L. Gu, K. Liu, T. Xiang, K. Jin, Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 , *Phys. Rev. B* 95 (2017), 054510.
- [8] Q. Zhang, K. Singh, F. Guillou, C. Simon, Y. Breard, V. Caignaert, V. Hardy, Ordering process and ferroelectricity in a spinel derived from FeV_2O_4 , *Phys. Rev. B* 85 (2012), 054405.
- [9] S.H. Lee, G. Tian, T.C. Kim, H.K. Jung, J.W. Choi, F.J. Walker, C.H. Ahn, C.A. Ross, D.H. Kim, Integration of sputter-deposited multiferroic CoFe_2O_4 - BiFeO_3 nanocomposites on conductive $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ electrodes, *Nanotechnology* 30 (2019), 105601.
- [10] V. Kocsis, S. Bordacs, D. Varjas, K. Penc, A. Abouelsayed, C.A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura, I. Kézsmárki, Magnetoelasticity in ACr_2O_4 spinel oxides ($A = \text{Mn, Fe, Co, Ni, and Cu}$), *Phys. Rev. B* 87 (2013), 064416.
- [11] Y. Sun, L. Zhao, H.L. Pan, X. Lu, L. Gu, Y.S. Hu, H. Li, M. Armand, Y. Ikumura, L.Q. Chen, X.J. Huang, Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for room-temperature sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1870.
- [12] Y.Y. Sun, Y.H. Zou, F. Yuan, C.Y. Yan, S. Chen, Y.A. Jia, H.W. Zhang, D.J. Yang, X.L. She, Controllable synthesis of a peapod-like nanostructure via nanoconfining CoFe_2O_4 in CMK-5 for high-performance lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 640–647.
- [13] T.L. Zhao, R. Ji, H.D. Yang, Y.X. Zhang, X.G. Sun, Y.T. Li, L. Li, R.J. Chen, Distinctive electrochemical performance of novel Fe-based Li-rich cathode material prepared by molten salt method for lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 33 (2019) 37–45.
- [14] C. Jin, F.L. Lu, X.C. Cao, Z.R. Yang, R.Z. Yang, Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo_2O_4 spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12170.
- [15] Y. Mouhib, M. Belaiche, S. Briche, C.A. Ferdi, E. Iffer, Elaboration, characterization and first principle studies of MnCo_2O_4 nanomaterials prepared from non-standard raw materials, *Mater. Res. Express* 6 (2018), 035508.
- [16] K.T. Jacob, S. Sivakumar, Thermodynamic properties of MgGa_2O_4 and phase relations in the system Mg-Ga-O , *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1357–1364.
- [17] C. Li, X.P. Han, F.Y. Cheng, Y.X. Hu, C.C. Chen, J. Chen, Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7345.
- [18] Y.Y. Zhu, R.J. Wang, L. Wang, Y. Liu, R. Xiong, J. Shi, M.L. Tian, Transition and transport behavior in spinel oxide MgTi_2O_4 and its La-doped counterparts, *J. Alloys Compd.* 666 (2016) 248–253.
- [19] H.D. Zhou, J.B. Goodenough, Semiconductor-semiconductor transition in $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 045118.
- [20] H.L. Liu, C.C. Shen, S.H. Su, C.L. Hsu, M.Y. Li, L.J. Li, Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014), 201905.
- [21] H.L. Liu, M.K. Lin, Y.R. Cai, C.K. Tung, Y.H. Chu, Strain modulated optical properties in BiFeO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), 181907.
- [22] S.Y. Li, S. Zamulko, C. Persson, N. Ross, J.K. Larsen, C. Platzer Björkman, Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solar absorbers: spectroscopic ellipsometry and ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017), 021905.
- [23] Y.J. Jiang, A.M. Soufiani, A. Gentle, F.Z. Huang, A. Ho-Baillie, M.A. Green, Temperature dependent optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016), 061905.
- [24] Y.L. Jia, G. He, W. Hu, H. Yang, Z.Z. Yang, H.S. Yu, Q.H. Zhang, J.N. Shi, Z.F. Lin, J. Yuan, B.Y. Zhu, L. Gu, H. Li, K. 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 (2018) 3995.
- [25] H.S. Yu, J. Yuan, B.Y. Zhu, K. Jin, Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 60 (2017), 087421.
- [26] X.L. Dong, H.X. Zhou, H.X. Yang, J. Yuan, K. Jin, F. Zhou, D.N. Yuan, L.L. Wei, J.Q. Li, X. Wang, G.M. Zhang, Z.Z. Zhao, Phase diagram of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$: a bridge between iron selenide and arsenide superconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 66–69.
- [27] Z.P. Feng, J. Yuan, G. He, W. Hu, Z.F. Lin, D. Li, X.Y. Jiang, Y.L. Huang, S.L. Ni, J. Li, B.Y. Zhu, X.L. Dong, F. Zhou, H.B. Wang, Z.X. Zhao, K. Jin, Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition, *Sci. Rep.* 8 (2018) 4039.
- [28] Y.X. Liu, J. Lian, Y.J. Shi, H.N. Song, K. Dai, The first-principles calculations of $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$'s novel optical properties, *J. Alloys Compd.* 756 (2018) 57–61.
- [29] Y.X. Liu, J. Lian, Z.Z. Sun, M.L. Zhao, Y.J. Shi, H.N. Song, 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 $\text{Li}_7\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Chem. Phys. Lett.* 677 (2017) 114–119.
- [30] Y.X. Liu, J. Lian, X.L. Yang, M.L. Zhao, Y.J. Shi, H.N. Song, K. Dai, First-principles calculation for point defects in $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, *Mater. Res. Express* 4 (2017), 106502.
- [31] S.A. Lee, H. Jeong, S. Woo, J.Y. Hwang, S.Y. Choi, S.D. Kim, M. Choi, S. Roh, H. Yu, J. Hwang, S.W. Kim, W.S. Choi, Phase transitions via selective elemental vacancy engineering in complex oxide thin films, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23649.
- [32] H. Hohl, C. Kloc, E. Bucher, Electrical and magnetic properties of spinel solid solutions $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1$, *J. Solid State Chem.* 125 (1996) 216–223.
- [33] M. Isobe, Y. Ueda, Synthesis, structure and physical properties of spinel solid solutions Mg_2TiO_4 - MgTi_2O_4 , *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 85–88.
- [34] A. Subba Rao, J. Ashok, B. Suresh, G. Naga Raju, N. Venkatramaiah, V. Ravi Kumar, I.V. Kityk, N. Veeraiah, Physical characteristics of $\text{PbO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$: TiO_2 glass ceramics embedded with $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ cubic pyrochlore crystal phase: Part-I electrical properties, *J. Alloys Compd.* 712 (2017) 672–686.
- [35] J.W. Liu, H.T. Yuan, J.S. Cao, Y.J. Wang, Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi -based secondary hydride electrodes, *J. Alloys Compd.* 392 (2005) 300–305.
- [36] M.L. Zhao, J. Lian, H.S. Yu, K. Jin, L.P. Xu, Z.G. Hu, X.L. Yang, S.S. Kang, Dielectric functions of La-based cuprate superconductors for visible and near-infrared wavelengths, *Appl. Surf. Sci.* 421 (2017) 611–616.
- [37] K.P. Wu, K. Du, G.R. Hu, Red-blood-cell-like $(\text{NH}_4)[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ particles: fabrication and application in high-performance LiFePO_4 cathode materials, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1057–1066.
- [38] Y.X. Liu, M.Y. Zhao, H. Xu, J. Chen, Fabrication of continuous conductive network for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode by Cu-doping and graphene wrapping to boost lithium storage, *J. Alloys Compd.* 780 (2019) 1–7.

PAPER

Study the optical properties of Pr_2CuO_4 thin films with different T_{c0} via spectroscopic ellipsometry

To cite this article: Yujun Shi *et al* 2019 *Mater. Res. Express* **6** 106416

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

Materials Research Express



PAPER

Study the optical properties of Pr₂CuO₄ thin films with different T_{c0} via spectroscopic ellipsometry

RECEIVED
18 April 2019

REVISED
12 July 2019

ACCEPTED FOR PUBLICATION
7 August 2019

PUBLISHED
21 August 2019

Yujun Shi¹, Jie Lian¹ , Xinjian Wei², Kui Jin² , Haonan Song¹, Mingyang Wei¹, Kai Dai¹, Qingfen Jiang¹ and Jiaxiong Fang³

¹ School of Information Science and Engineering, and Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Technology and Application, Shandong University, Qingdao 266237, People's Republic of China

² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, People's Republic of China

³ Advanced Research Center for Optics, Shandong University, Jinan 250100, People's Republic of China

E-mail: jieliansdu@163.com

Keywords: Pr₂CuO₄, dielectric function, spectroscopic ellipsometry

Abstract

In this work, we primarily present spectroscopic ellipsometry (SE) study on Pr₂CuO₄ (PCO) thin films, a parent compound of electron-doped cuprate superconductors. The c-axis orientation films with various superconducting transition temperature T_{c0} were prepared by a chemical method, which are single phase and good crystallinity verified by x-ray diffraction. The imaginary part of dielectric function (ϵ_i) of PCO was investigated by SE using a four-layer optical model in the photon energy range from 1.55 to 4.13 eV. Through fitting the second derivative spectra of ϵ_i via critical point model, we find that the charge-transfer gap exists in PCO system and, more importantly, this gap has a negative relationship with T_{c0}. This viewpoint demonstrates that the charge-transfer gap would merge together with the electrons doping in PCO and opens a door to understand the nature of cuprate superconductors.

1. Introduction

The materials with the formula of RE₂CuO₄ (RE=rare earth ions) are the parent compounds of cuprate high transition temperature (high-T_c) superconductors. It is commonly accepted that superconductivity in parent compounds emerges after doping holes to T-phase with the Cu–O octahedra (formed by six oxygen atoms surrounding one copper atom) or doping electrons to T'-phase with the Cu–O square (formed by four oxygen atoms surrounding one copper atom), respectively [1]. For T'-phase, cation substitution has been long considered as the only way to prepare electron-doped superconductors. However, in 2008, Matsumoto *et al* reported that the superconductivity in parent compounds of electron-doped cuprates was achieved without any cation substitution [2]. This discovery may redraw the phase diagram and pave a way for uncovering the mechanism of high-T_c superconductors.

The parent compounds of cuprates are believed to belong to a class of materials known as charge-transfer insulators (or Mott insulators) [3]. The materials, which are predicted to be metallic by band theory, are actually insulators due to the Coulomb repulsion [4]. Cu-d_{x²-y²} orbital level is split effectively into the upper and lower Hubbard bands by a correlation energy U. When O-2p band locates between U, the gap of O-2p band to upper Hubbard band is indicated to charge-transfer gap [5]. In 2002, Armitage *et al* revealed the charge-transfer band for the first time by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [4]. However, how the charge-transfer gap or band change with doping electrons in parent compounds with superconductivity remain actively discussed.

Optical measurements can offer not only the low-lying intraband transition, but also the interband transitions from occupied to unoccupied states, thus it has been become a powerful tool to research the charge-transfer gap. In 2006, Wang *et al* demonstrated that the chemical potential moves into the conduction band as the Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 0.20) single crystal is doped by electrons by optical reflectivity [6]. In 2010, Pisarev *et al* investigated the complex optical dielectric function ($\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$) in several kinds of parent compounds of electron-doped cuprates and obtained the electric-dipole-allowed charge-transfer gap values by spectroscopic ellipsometry (SE) method [7]. However, the samples in previous experiments are not focus on the parent

compounds with superconductivity, which may lead to the fact that the conclusions are indirect and incomplete in somewhat. Moreover, as a nondestructive and accurate optical method, SE can measure the amplitude and phase information simultaneously [8] and has become a suitable way to determine the complex dielectric function for kinds of materials [9–12]. Therefore, in this work, the charge-transfer gap of parent compounds Pr_2CuO_4 (PCO) with superconductivity are studied by SE, which can provide the direct evidence for that how the charge-transfer gap vary with doping electrons in parent compound PCO system.

PCO thin films with different T_{c0} were synthesized by polymer assisted deposition (PAD) method. X-ray diffraction (XRD) was used to characterize lattice structure and c -axis lattice constant, and atomic force microscope (AFM) offers the roughness layer information for SE data analysis. SE was employed to investigate PCO samples' dielectric functions, and critical point (CP) model was used to obtain the charge-transfer gap value for PCO thin films through fitting the second derivative spectra of ε_i . We find the gap values decrease as the T_{c0} increases. This phenomenon declares that the band structure would move and merge together as the electrons doping in PCO system. Therefore, we provide a possible way to uncover the mechanism of the superconductivity in parent compounds.

2. Experimental method

2.1. Materials

PCO thin films were grown on (001)-orientation SrTiO_3 (STO) substrates by PAD method. In the precursor polymer solution, Pr and Cu nitrates offer the metal ion and were mixed at a certain stoichiometric. The organic polymer compounds are from polyethylenimine and ethylenediaminetetraacetic acid. Then, the precursor solution was spin coated on STO substrates. To decompose the polymer, the films were heated from room temperature to 550 °C in the air. The uncrystallized samples were crystallized and sintered at 850 °C under 200 Pa oxygen pressure in a tubular furnace for one hour. In the last, the PCO thin films were annealed about 1 Pa at various temperature. The more details about the film growth were documented in [13].

2.2. Methods

Resistivity was measured by a standard four-probe method using physical property measurement system (PPMS). The crystallization and surface morphology were characterized by XRD (Rigaku SmartLab9KW) and AFM (NaiοAFM), respectively. SE (Sopra GES-5) was utilized to explore dielectric function in the photon energy range from 1.55 to 4.13 eV at 75° incidence. XRD, AFM and SE were all tested at room temperature (300 K). Samples with $T_{c0} = 22.7$ K (named as SC22), 15.3 K (SC15) and a non-superconducting (NSC) were carried out.

3. Experimental results and discussion

3.1. Temperature dependence of resistivity measurement

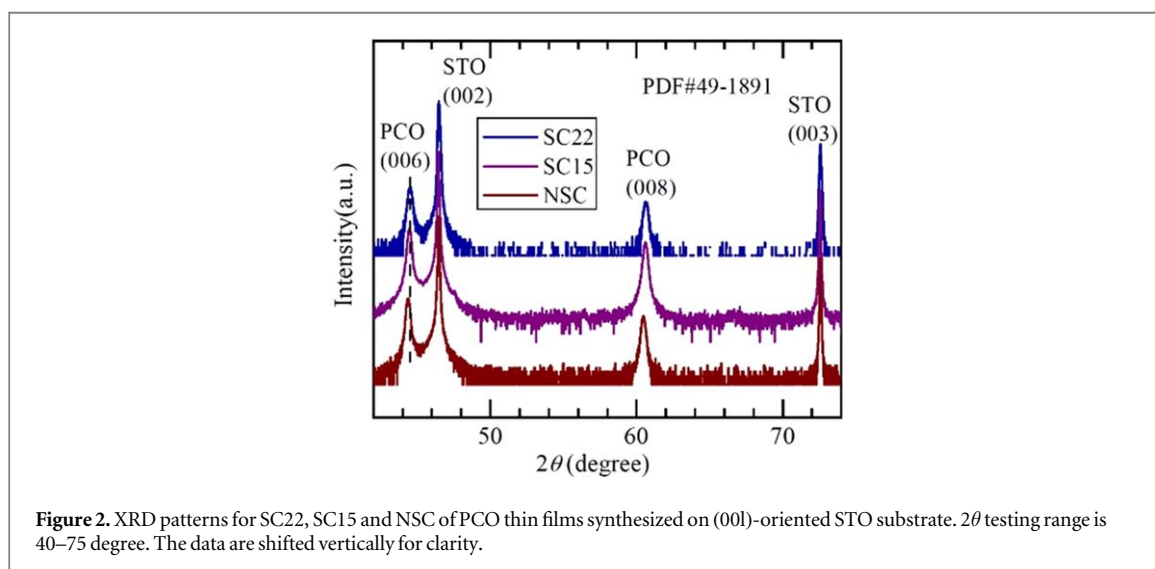
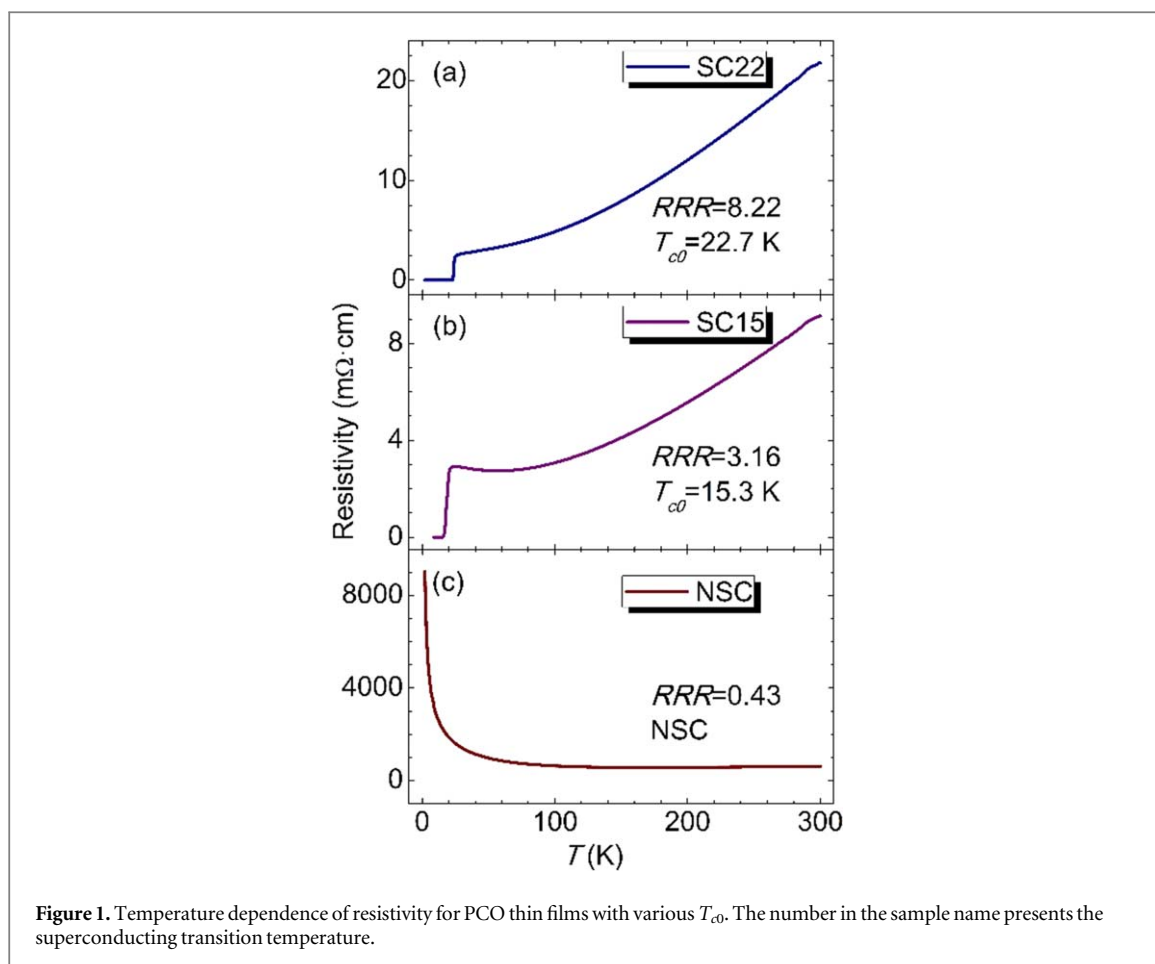
Figures 1(a)–(c) show the temperature dependence of the resistivity for SC22, SC15 and NSC. For figures 1(a) and (b), the values of resistivity decrease monotonically with decreasing temperature down to $T_{c0} = 22$ K and 15 K, and the width of the superconducting transition is 1.67 K and 2.92 K for SC22 and SC15, respectively. However, the resistivity of NSC sample increases monotonically with decreasing temperature and shows the insulator property. RRR is defined as the residual resistance ratio by $R(300\text{ K})/R(30\text{ K})$, which equals to 8.22, 3.16 and 0.43 for SC22, SC15 and NSC, respectively. The values of RRR are in agreement with He *et al* work on tunneling study of PCO films [14]. Due to the fact that the amount of impurities and crystallographic defects can make the value of RRR decrease, thus, non-superconducting sample has more disorder than superconducting samples. In electron-doped cuprates, these defects mainly come from the apical oxygen and in-plane oxygen vacancies induced by under- or over-annealing process [14–16].

3.2. Crystal structure

To characterize the structure of PCO thin films, $\theta/2\theta$ was measured, as seen in figure 2. The card number for XRD is PDF#49-1891. All PCO peaks on STO (00 l) are sharp, indicating that the films show a single phase and c -axis orientation with good crystallinity. (006) diffraction peaks shifted to lower angle from SC22 to NSC stems from variation of c -axis lattice constants which could be calculated by Bragg's formula. The results show that the lattice constants relating with apical oxygen contents are 12.199 Å, 12.209 Å and 12.235 Å for SC22, SC15 and NSC, respectively, which is similar to Matsumoto *et al* work [17].

3.3. Surface topography

AFM is a sufficient method to analyze the surface morphology and roughness of thin films, and the 3D graphs of SC22, SC15 and NSC are shown in figures 3(a)–(c). The testing area is $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ and the size of swells



decreases as superconducting transition temperature increase. Based on this measuring results, roughness layer should be added in the SE optical model owing to surface sensitivity.

3.4. Spectroscopic ellipsometry

In SE experiment, the relevant measured quantities are $\tan\Psi$ and $\cos\Delta$ which describe the change of polarization state upon reflection, called complex reflectance ratio ρ :

$$\rho = \frac{\chi_i}{\chi_r} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

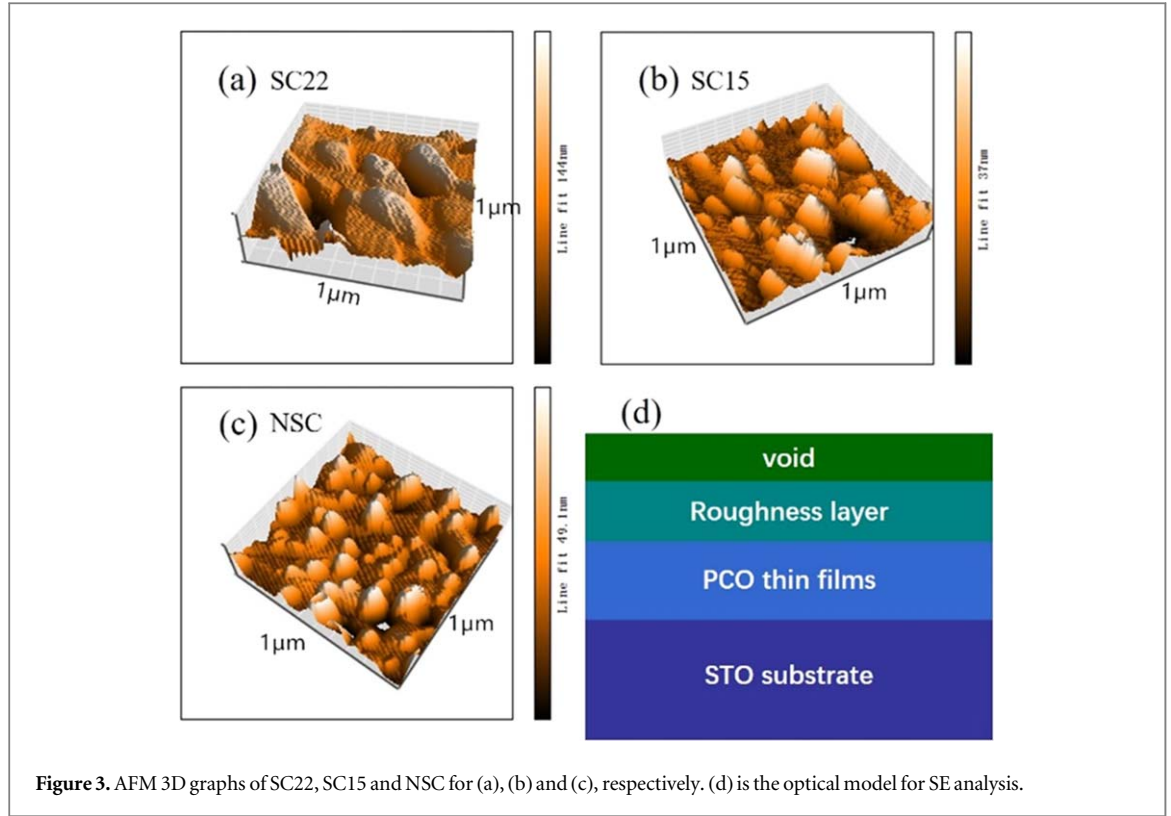


Figure 3. AFM 3D graphs of SC22, SC15 and NSC for (a), (b) and (c), respectively. (d) is the optical model for SE analysis.

where χ_i and χ_r are the incident and reflected light polarization states, respectively [18]. Figure 4 exhibits the experimental (grey solid lines) and simulated (dot lines) results of $\tan\Psi$ and $\cos\Delta$ for PCO thin films. Because SE is a surface sensitive technique, a four-layer optical structure should be built according to AFM results, that is air/surface roughness/PCO/STO-substrate (see figure 3(d)). We consider air as the first layer. Surface roughness as the second layer is modeled by Bruggeman effective-medium approximation with a mixture of the material (50%) and voids (50%), and the thickness of roughness is offered by AFM. PCO as the third layer is described by Drude and two Lorentz oscillators dispersion. Because equation (1) is a nonlinear transcendental equation, inversion method is commonly taken into account to treat after measurement data acquisition [19]. Thus, an evaluation function should be added to determine the goodness of the optical model, and usually defined via the lowest mean squared error (MSE) [20]:

$$\text{MSE} = \frac{1}{2n - m - 1} \sum_{i=1}^n [(\tan \Psi_{cal}^i - \tan \Psi_{exp}^i)^2 + (\cos \Delta_{cal}^i - \cos \Delta_{exp}^i)^2] \quad (2)$$

where n is the number of measured Ψ and Δ , m is the number of fit parameters and, cal and exp represent to theoretically calculated data and experimentally measured data, respectively. Through fitting the parameters of Drude and Lorentz dispersion laws, a favorable agreement between simulation and experiment was obtained and showed in figure 4, and the relatively small MSE values are listed in table 1.

Finally, the imaginary part of dielectric functions (ε_2) of PCO are extracted from the optical model as shown in figures 5(a)–(c), respectively. We find that the Drude contribution remarked by diagonal lines gradually decreases as T_{co} decreasing, indicating that metal property of PCO decreases in room temperature.

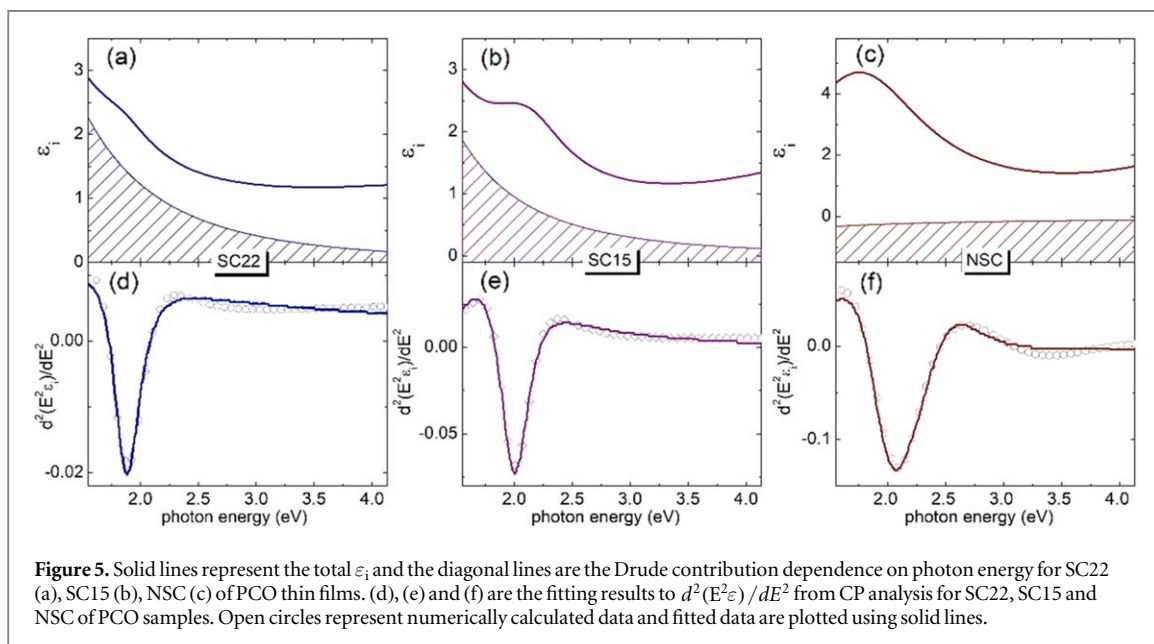
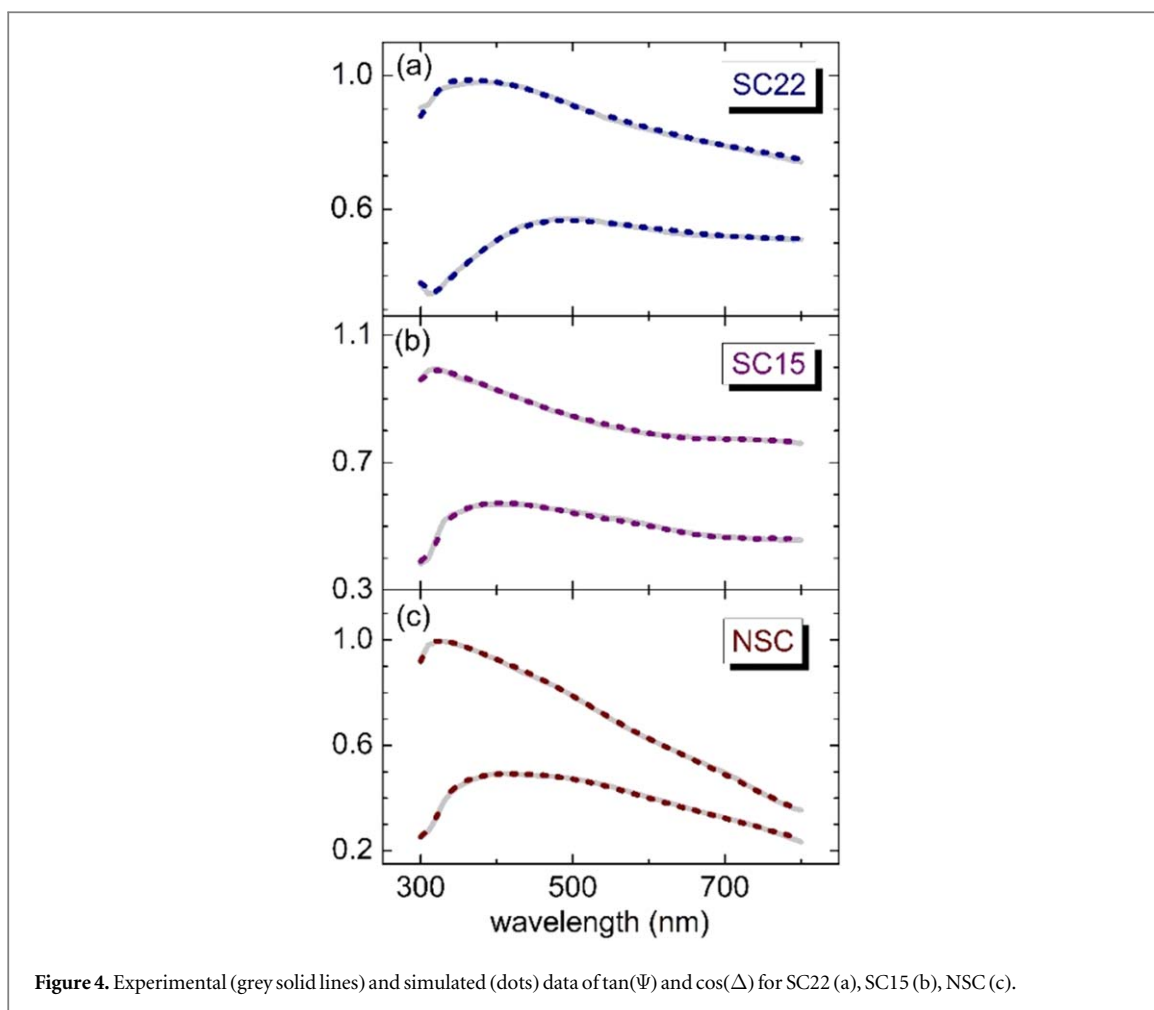
When the dielectric functions are extracted by mathematical inversion, the band structures of material can be evaluated by a CP analysis which is performed by fitting second derivative spectra of $\varepsilon(E)$ since it becomes zero in a region where the dielectric function varies smoothly [21]. The equations are expressed as follows [22]:

$$\frac{d^2(E^2\varepsilon)}{dE^2} = \begin{cases} n(n-1)A_m e^{i\varphi_m} (E - E_{cp} + i\Gamma_m)^{n-2} & n \neq 0 \\ A_m e^{i\varphi_m} (E - E_{cp} + i\Gamma_m)^{-2} & n = 0 \end{cases} \quad (3)$$

In CP analysis, (A , E_{cp} , Γ , φ) are fitted as analysis parameters, where represent the amplitude parameter, energy of threshold, broadening and excitonic angle, respectively. In our work, we choose $n = 1/2$ and ε_1 and ε_2 were simultaneously fitted whereas. The calculated and simulated spectra are exhibited in figures 5(d)–(f) for SC22, SC15 and NSC of PCO samples. The obtained E_{cp} and fitting parameters derived from the CP model are listed in table 2.

3.5. Band gap of PCO

From table 2, the E_{cp} values are 1.87, 2.00 and 2.14 eV for SC22, SC15 and NSC, respectively. As a possibility, one may suspect that the gap results from the crystal field $d-d$ transitions between 3d levels split by the crystal field in the photon

**Table 1.** MSE values.

sample	SC22	SC15	NSC
MSE (10^{-4})	4.68	6.49	6.43

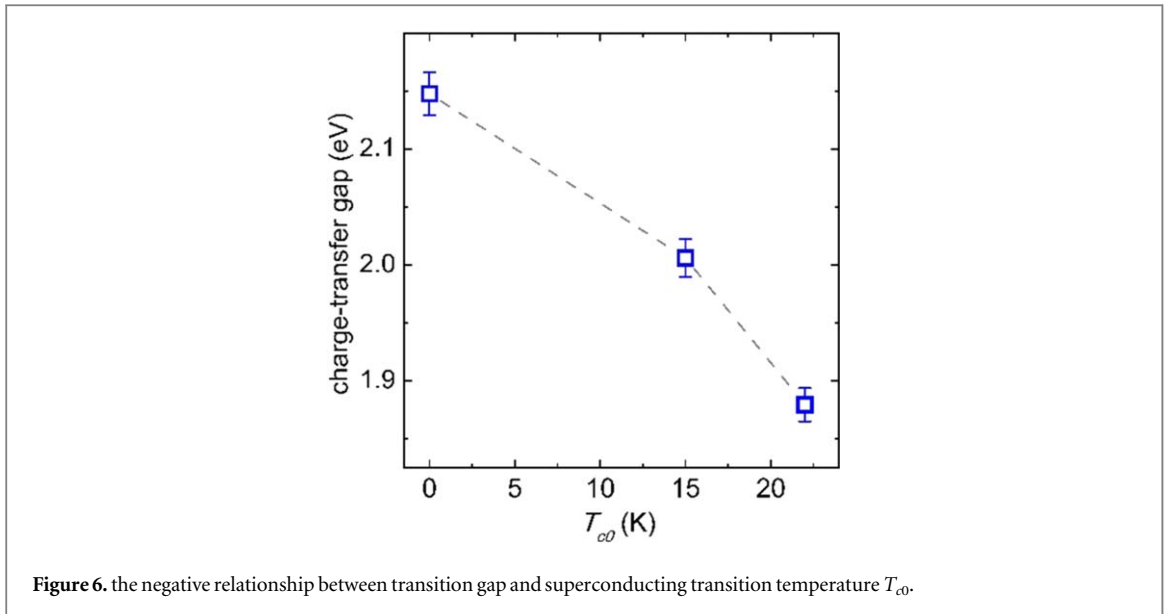


Table 2. the parameters of the standard critical point model.

Sample	A_m	E_{cp} (eV)	Γ_m (eV)	φ_m (deg.)
SC22	0.0029	1.8794	0.1784	126.1060
SC15	0.0120	2.006	0.1935	137.2139
NSC	0.0243	2.1476	0.3917	278.2671

energy of 1.4–2.4 eV. However, the forbidden d - d transitions are too weak to be detected in ellipsometry because it is sensitive to strong transitions [7]. In other research, it has been reported that the gap can be attributed to interband transition in high energy range (visible region) [1]. Thus, the behavior of intense transition could be assigned to charge-transfer gap, which has been studied by optical measurement [5–7, 23]. As mentioned above, the charge-transfer gap represents the transition between O-2p band to upper Hubbard band which is formed by the Cu $d_{x^2-y^2}$ -orbital band split because of the strong on-site coulomb repulsion effect [3, 24, 25]. As early as 1990, Tokura *et al* pointed out the charge-transfer gap exists positive correlation with the number of apical oxygens [23]. In our work, we find that superconducting transition temperature has negative correlation with the charge-transfer gap for PCO, which is consistent with Wang *et al*, see figure 6. Uncovering this issue may plays a significant role to understand parent compounds.

To disclose this phenomenon, apical oxygen contents should be considered because the apical oxygens play a strong scattering center role in electron-doped cuprate superconductors [26]. As mentioned in XRD results, the c -axis lattice constants are 12.199 Å, 12.209 Å and 12.235 Å for SC22, SC15 and NSC. Very recently, Wei *et al* utilized electrical transport measurement to explore the intrinsic electronic state of PCO and declared that removing oxygens is equal to introduce electrons, which is similar to dope Ce into system [13]. Therefore, according to the c -axis lattice constants, it is evidential to view different T_{c0} as different doping electrons concentration in this work.

The reason why the superconducting transition temperature has negative correlation with the charge-transfer gap for PCO can be looked at the electronic states of the Cu-O planes which control the physics of cuprate high- T_c superconductors. On the one hand, the introduced electrons in PCO occupy the states of Cu-3d level, which equals to plus an effective potential to O-2p level. On the other hand, the effect of electrostatic screening increases as the electrons increase, which leads to the on-site Coulomb interaction decreases among Cu-3d electrons [27]. Therefore, the experimental phenomenon can be stemmed from the raising of O-2p level and declining of upper Hubbard band, indicating that the O-2p level and upper Hubbard band would be merged together as doping electrons into PCO. This scenario is clearer to directly explore the relationship of charge-transfer gap with the parent compound PCO with different T_{c0} .

4. Conclusions

In summary, SE technique, as an accurate and non-destructive optical detection method, allows us to explore the charge-transfer gap value for the parent compound of PCO thin films with various T_{c0} . More importantly, we find

that the charge-transfer gap has a negative correlation with T_{c0} . This phenomenon is related to the fact that O-2p band moves toward the upper Hubbard band due to electrons doping into PCO system. In this case, we firstly show this result and directly provide a new insight for understand the nature of the cuprate high- T_c superconductors.

Acknowledgments

This work was supported by the National Key Basic Research Program of China (No.2015CB921003), and Key Research and Development Project of Shandong Province (2017GGX201008).

ORCID iDs

Jie Lian  <https://orcid.org/0000-0001-5269-3193>

Kui Jin  <https://orcid.org/0000-0003-2208-8501>

References

- [1] Chanda G, Lobo R P S M, Schachinger E, Wosnitza J, Naito M and Pronin A V 2014 Optical study of superconducting Pr_2CuO_x with $x \approx 4$ *Phys. Rev. B* **90** 024503
- [2] Matsumoto O, Utsuki A, Tsukada A, Yamamoto H, Manabe T and Naito M 2008 Superconductivity in undoped T' - RE_2CuO_4 with T_c over 30 K *Physica C* **468** 1148–51
- [3] Damascelli A, Hussain Z and Shen Z X 2003 Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors *Rev. Mod. Phys.* **75** 473–541
- [4] Armitage N P et al 2002 Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy *Phys. Rev. Lett.* **88** 257001-1
- [5] Arima T, Kikuchi K, Kasuya M, Koshihara S, Tokura Y, Ido T and Uchida S 1991 Optical excitations in CuO_2 sheets and their strong dependence on Cu–O coordination and bond length *Phys. Rev. B* **44** 917–20
- [6] Wang N L, Li G, Wu D, Chen X H, Wang C H and Ding H 2006 Doping evolution of the chemical potential spin correlation gap and charge dynamics of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ *Phys. Rev. B* **73** 184502
- [7] Pisarev R V, Pavlov V V, Kalashnikova A M and Moskvina A S 2010 Near-band gap electronic structure of the tetragonal rare-earth cuprates R_2CuO_4 and the bismuth cuprate Bi_2CuO_4 *Phys. Rev. B* **82** 224502
- [8] Shi Y J, Lian J, Hu W, Liu Y X, He G, Jin K, Song H N, Dai K and Fang J X 2019 Study the relation between band gap value and lattice constant of MgTi_2O_4 *J. Alloys Compd.* **788** 891–6
- [9] Diware M S, Ganorkar S P, Park K, Chegal W, Cho H M, Cho Y J, Kim Y D and Kim H 2018 Dielectric function, critical points, and Rydberg exciton series of WSe_2 monolayer *J. Phys. Condens. Mat.* **30** 235701
- [10] Halim J, Persson I, Moon E J, Kuhne P, Darakchieva V, Persson P O A, Eklund P, Rosen J and Barsoum M W 2019 Electronic and optical characterization of 2D Ti_2C and Nb_2C (MXene) thin films *J. Phys. Condens. Mat.* **31** 165301
- [11] Xie Z, Sun S, Yan Y, Zhang L, Hou R, Tian F and Qin G G 2017 Refractive index and extinction coefficient of $\text{NH}_2\text{CH} = \text{NH}_2\text{PbI}_3$ perovskite photovoltaic material *J. Phys. Condens. Mat.* **29** 245702
- [12] Mahmood A, Aziz U, Rashid R, Shah A, Ali Z, Raza Q, Raffi M and Shakir I 2014 Exploration of optical behavior of $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ thin films by spectroscopic ellipsometry *Mater. Res. Express* **1** 046409-1
- [13] Wei X J, He G, Hu W, Zhang X, Qin M Y, Yuan J, Zhu B Y, Lin Y and Jin K 2019 Tunable superconductivity in parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4 \pm \delta}$ thin films *Chin. Phys. B* **28**
- [14] He G, Wei X J, Zhang X, Shan L, Yuan J, Zhu B Y, Lin Y and Jin K 2017 Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4 \pm \delta}$ *Phys. Rev. B* **96** 104518
- [15] Radaelli P G, Jorgensen J D, Schultz A J, Peng J L and Greene R L 1994 Evidence of apical oxygen in Nd_2CuO_y determined by single-crystal neutron diffraction *Phys. Rev. B* **49** 15322–15326
- [16] Higgins J S, Dagan Y, Barr M C, Weaver B D and Greene R L 2006 Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates *Phys. Rev. B* **73** 104510
- [17] Matsumoto O, Utsuki A, Tsukada A, Yamamoto H, Manabe T and Naito M 2009 Synthesis and properties of superconducting T' - R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) *Phys. Rev. B* **79** 100508
- [18] Alonso M I, Tortosa S, Garriga M and Pinol S 1997 Ellipsometric measurement of the dielectric tensor of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ *Phys. Rev. B* **55** 3216–21
- [19] Sun Z, Lian J, Gao S, Wang X, Wang Y and Yu X 2014 Complex refractive index and thickness characterization based on ant colony algorithm and comprehensive evaluation function *J. Comput. Theor. Nanos* **11** 816–20
- [20] Zhao M L, Lian J, Yu H S, Jin K, Xu L P, Hu Z G, Yang X L and Kang S S 2017 Dielectric functions of La-based cuprate superconductors for visible and near-infrared wavelengths *Appl. Surf. Sci.* **421** 611–6
- [21] Fujiwara H 2007 *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* ed J Wiley, 7, p 388 (Tokyo, Japan: Maruzen Co. Ltd)
- [22] Jiang Y J, Soufiani A M, Gentle A, Huang F Z, Ho-Baillie A and Green M A 2016 Temperature dependent optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite by spectroscopic ellipsometry *Appl. Phys. Lett.* **108** 061905
- [23] Tokura Y, Koshihara S, Arima T, Takagi H, Ishibashi S, Ido T and Uchida S 1990 Cu–O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitations in single- CuO_2 -layer compounds *Phys. Rev. B* **41** 11657–60
- [24] Zaanen J and Gunnarsson O 1989 Charged magnetic domain lines and the magnetism of high- T_c oxides *Phys. Rev. B* **40** 7391–4
- [25] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I *Phys. Rev. B* **44** 943–54
- [26] Xu X Q, Mao S N, Jiang W, Peng J L and Greene R L 1996 Oxygen dependence of the transport properties of $\text{Nd}_{1.78}\text{Ce}_{0.22}\text{CuO}_{4 \pm \delta}$ *Phys. Rev. B* **53** 871–5
- [27] Xiang T, Luo H G, Lu D H, Shen K M and Shen Z X 2009 Intrinsic electron and hole bands in electron-doped cuprate superconductors *Phys. Rev. B* **79** 014524

学位论文评阅及答辩情况表

论文评阅人	姓名		专业技术职务	是否博导(硕导)	所在单位	总体评价※	
	匿名					合格	
	匿名					优秀	
	匿名					合格	
	匿名					合格	
答辩委员会成员	姓名		专业技术职务	是否博导(硕导)	所在单位		
	主席	彭翔	教授	博导	深圳大学		
	委员	包西昌	研究员	博导	中国科学院青岛生物能源与过程研究所		
		李淘	研究员	硕导	中国科学院上海技术物理研究所		
		孙宝清	教授	博导	山东大学		
		李永富	副教授	博导	山东大学		
	员						
答辩委员会对论文的 总体评价※			良好	答辩秘书	李炎	答辩日期	2020.6.10
备注							

※优秀为“A”；良好为“B”；合格为“C”；不合格为“D”。