



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

钛氧化物新超导相的发现和物性研究

作者姓名: _____ 倪壮 _____

指导教师: _____ 金魁 研究员 _____

_____ 中国科学院物理研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

培养单位: _____ 中国科学院物理研究所 _____

2023 年 6 月

**The discovery of a new superconducting titanium oxide phase
and the research on its physical properties**

**A dissertation/thesis submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics**

By

NI Zhuang

Supervisor: Professor JIN Kui

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June, 2023

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

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工作所取得的成果。承诺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享有著作权的研究成果，未在以往任何学位申请中全部或部分提交。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人或集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学
学位论文使用授权声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关收集、保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学有权按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则，保留并向国家指定或中国科学院指定机构送交学位论文的电子版和印刷版文件，且电子版与印刷版内容应完全相同，允许该论文被检索、查阅和借阅，公布本学位论文的全部或部分内容，可以采用扫描、影印、缩印等复制手段以及其他法律许可的方式保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘要

当前,铜氧化物和铁基超导体中非常规高温超导电性的起源仍然是凝聚态物理领域悬而未决的问题,许多令人困惑的现象或问题来源于高温超导体内 $3d$ 电子的复杂行为。 $3d$ 电子同样在钛氧化物的超导机制中发挥了关键作用。同时,钛氧化物超导体还表现出许多奇异性质,如自旋涨落、电荷/轨道有序态和赝能隙等,与铜基或铁基超导体相似。因此,它为高温超导的对比研究提供了理想平台。

钛氧化物具有复杂的组分和结构,许多物相具有不稳定性。因此系统的研究需要精准的生长条件控制和全面的物性表征。本论文聚焦于钛氧化物超导高质量薄膜的制备,通过系统的结构表征,发现了一种新超导相,并对其物性开展了研究。下面是对论文成果的简要介绍:

(1) 我们优化了 $\text{Mg-Ti-O/MgAl}_2\text{O}_4$ (001) 超导薄膜的生长条件,将超导 T_{c0} 增强到 ~ 3.5 K。在调节元素比例的过程中,发现镁含量的降低会引起尖晶石相 Mg-Ti-O 与其它结构物相的共存。

(2) 在不同取向 MgAl_2O_4 (MAO) 衬底上生长了 Mg-Ti-O 薄膜,发现了衬底取向对于元素比例和薄膜物相的重要调节作用。特别地,在 MAO (011) 表面生长得到一种 Mg 含量相对于靶材显著降低的薄膜,经过对比,发现这是一种结构未知的单晶物相,其超导转变温度 T_{c0} 达到 5 K。

(3) 利用拉曼光谱、广域倒易空间衍射和扫描透射电子显微镜等结构表征方法,证明 MAO (011) 衬底上的薄膜具有与二元钛氧化物 Ti_9O_{10} 相同的正交结构。这种 Mg: Ti_9O_{10} 相在块材中是不稳定的,但是可以通过外延稳定在 MAO (011) 表面上存在,因此,这一工作为钛氧化物超导体家族引入了一个新成员。还发现 Mg: Ti_9O_{10} 具有准各向同性的、较高的上临界场 (13.7 T), 与目前已知的其它钛氧化物超导体相似。这暗示作为钛氧化物体系中共同结构因子的 Ti-O 键,可能在钛氧化物的超导性质方面起到了关键的作用。

(4) 研究了 Mg-Ti-O 体系的生长相图。通过改变沉积温度等薄膜生长条件,实现了从绝缘尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 到超导 Mg: Ti_9O_{10} 相的物相调控。

这些发现显示更加深入的探究或许可以在尖晶石氧化物和二元钛氧化物之间建立纽带,以探寻某些主导钛氧化物超导机制的关键因素。本文中应用的新的结构表征技术,在新超导相或其他亚稳相的发现中将发挥重要作用。

关键词: 钛氧化物超导体, 新超导相, 结构表征

Abstract

Nowadays, the origin of unconventional superconductivity discovered in high- T_c superconductors remains challenging in the field of condensed matter physics. Numerous puzzling phenomena or problems in high- T_c superconductors originate from the complex behaviour of $3d$ electrons. The $3d$ electrons also play an important role in titanium oxide superconductors (TOS). The family of TOS possesses many novel properties, such as spin fluctuations, charge/ orbital ordering and pseudogap, analogous to cuprates or iron-based superconductors. Thus, it has been considered as an ideal candidate for a contrastive study of high-temperature superconductivity.

Titanium oxides are characteristic by complex compositions and structures, and many phases are found to be unstable. Thus, it requires careful control of growth condition and comprehensive characterization. My dissertation mainly focuses on the preparation of high-quality titanium oxide superconducting films. Through systematic structural characterization, a new superconducting phase has been discovered and confirmed. The basic physical properties of this superconducting phase is also studied. A brief introduction of the results goes as follows:

(1) By optimizing the growth condition, the zero resistance transition temperature (T_{c0}) of Mg-Ti-O/MgAl₂O₄ (001) films has been enhanced to ~ 3.5 K. In the process of adjusting the stoichmetric ratio, we find that a decrease in Mg content will lead to the coexistence of spinel Mg-Ti-O and other titanium oxide phases.

(2) We deposit superconducting Mg-Ti-O films on MgAl₂O₄ (MAO) substrates with different orientations. The Mg-Ti-O films have shown significant orientational selectivity in phases and compositions. Notably, a single-crystalline film with a highly reduced Mg content and an unknown structure is formed on MAO (011), exhibiting highest T_{c0} (~ 5 K) among all grown the films.

(3) Detailed structural characterizations, including Raman spectra, wide-range reciprocal space mapping and HAADF-STEM reveal that the film on MAO (011) has the same crystal structure as a binary titanium oxide, orthorhombic Ti₉O₁₀. Such a structure, denoted by Mg: Ti₉O₁₀, is unstable in bulk but favorable on the (011)-oriented MAO substrates via epitaxial stabilization. Therefore, my work has introduced a new member to the TOS family. It's also found that Mg: Ti₉O₁₀ possesses a quasi-isotropic and relatively high upper critical field ($B_{c2} \sim 13.7$ T), resembling of other titanium oxide superconductors. It's inferred that the same structure unit in titanium oxides, Ti-O bond, might play a key role in the superconducting properties in TOS.

(4) The growth phase diagram of Mg-Ti-O films is systematically studied. A phase evolution from insulating spinel Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ to superconducting Mg: Ti₉O₁₀ has been achieved by adjusting the growth condition, such as the deposition

temperature.

These discoveries indicate a more intensive research may forge closer ties between spinel oxides and binary titanium oxides to search for some crucial factors dominating the mechanisms of titanium oxide superconductors. Besides, the new structural characterization techniques applied in this dissertation will play an important role in the discovery of novel superconducting phases and other metastable phases.

Key Words: Titanium oxide superconductors, New superconducting phases, Structural characterization

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超导简介	1
1.1.1 传统超导体	1
1.1.2 高温超导体	3
1.2 尖晶石钛氧化物 LiTi_2O_4 简介	4
1.2.1 LiTi_2O_4 的常规超导性质	5
1.2.2 LiTi_2O_4 的能带结构	6
1.2.3 LiTi_2O_4 的非常规物性	7
1.2.4 LiTi_2O_4 的化学掺杂超导相图	10
1.2.5 LiTi_2O_4 的块材和薄膜制备	15
1.3 尖晶石钛氧化物 MgTi_2O_4 简介	16
1.3.1 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的纯相制备	16
1.3.2 MgTi_2O_4 中的轨道有序态形成机制	19
1.3.3 MgTi_2O_4 金属-绝缘相变的其他解释	20
1.3.4 超导 MgTi_2O_4 薄膜的制备	21
1.4 二元钛氧化物超导体简介	23
1.4.1 Ti_4O_7 的超导性研究	23
1.4.2 TiO 的超导性研究	26
1.4.3 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 超导薄膜的制备和物性探索	28
1.4.4 正交相 Ti_2O_3 超导相的发现和物性表征	29
1.5 本章小结	29
第 2 章 薄膜生长与表征技术	31
2.1 脉冲激光沉积 (PLD) 镀膜原理、设备和流程简介	31
2.1.1 脉冲激光沉积 (PLD) 过程的基本原理	31
2.1.2 脉冲激光沉积 (PLD) 镀膜设备简介	32
2.1.3 脉冲激光沉积 (PLD) 镀膜流程	33
2.2 薄膜结构表征方法	34
2.2.1 常用 XRD 扫描模式	34
2.2.2 广域倒易空间衍射	36
2.3 薄膜成分表征	41
2.4 薄膜的电输运和磁性质测量	41
第 3 章 Mg-Ti-O 薄膜内超导-绝缘转变的调制和相分离的发现 ...	43

3.1 实验背景.....	43
3.2 利用 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜研究电阻转变和超导的关系.....	44
3.2.1 多层膜 STO/Mg-Ti-O/STO 的生长方法.....	44
3.2.2 电阻转变温度提取.....	45
3.2.3 电阻转变机制研究.....	46
3.3 单组分 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜超导-绝缘转变的调制.....	50
3.3.1 单组分薄膜超导性的优化.....	50
3.3.2 改变生长温度调制电阻转变.....	52
3.3.3 电输运行行为的差异性.....	54
3.4 Mg-Ti-O 薄膜的相分离现象.....	56
3.4.1 低沉积温度 (630°C和 650°C) 获得的 MTO 薄膜的结构表征.....	56
3.4.2 较高沉积温度 (680°C-800°C) 下获得的 Mg-Ti-O 薄膜的结构表征.....	57
3.4.3 较高沉积温度 (680-800°C) 下两种新衍射斑的结构分析.....	60
3.5 衬底取向对 Mg-Ti-O 薄膜物相和性质的影响.....	61
3.5.1 各向异性的成相和电输运行行为.....	61
3.5.2 不同取向 MAO 衬底上薄膜 Ti/Mg 比例的显著差异.....	63
3.6 本章小结.....	65
第 4 章 Mg: Ti₉O₁₀ 新超导相的发现.....	67
4.1 二元钛氧化物薄膜的物相确定方法.....	67
4.1.1 二元钛氧化物薄膜的多相共存问题.....	67
4.1.2 常见表征方法总结.....	67
4.1.3 不同表征方法对比.....	69
4.2 拉曼光谱和面内晶格常数测量.....	71
4.2.1 拉曼测试.....	71
4.2.2 面内晶格常数测量.....	72
4.3 二元钛氧化物 Ti ₉ O ₁₀ 的研究情况和结构特点.....	74
4.4 广域倒易空间衍射测量.....	75
4.5 钛原子排布方式表征.....	77
4.6 上临界场性质.....	79
4.7 正常态的热滞行为.....	81
4.8 本章小结.....	82
第 5 章 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 尖晶石相到 Mg: Ti₉O₁₀ 正交相的物相调控... 83	83
5.1 背景介绍.....	83
5.2 改变沉积温度实现尖晶石相 Mg _{1+x} Ti _{2-x} O ₄ —正交相 Mg: Ti ₉ O ₁₀ 物相调控..	84
5.3 改变生长氧压实现 Mg: Ti ₉ O ₁₀ 与 Mg _{1+x} Ti _{2-x} O ₄ 的物相调控.....	90
5.4 MAO (001)上 Mg: Ti ₉ O ₁₀ 结构与尖晶石相的共存.....	93
5.5 本章小结.....	95

第 6 章 总结与展望	97
参考文献	101
致 谢	117
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果	119

图目录

图 1-1 (a) 汞的超导性; (b) 迈斯纳效应^[3]。 1

图 1-2 Cooper 对的形成^[3]。 2

图 1-3 (a) 空穴型铜氧化物^[24]和 (b) Cu_xTiSe_2 ^[29]的超导相图。 4

图 1-4 LiTi_2O_4 的晶格结构。 5

图 1-5 LiTi_2O_4 的 (a) 能带结构^[41]和 (b) $p-d$ 杂化^[42]。 6

图 1-6 LiTi_2O_4 中超导性与电子-电子关联的关系^[39]。 8

图 1-7 LiTi_2O_4 的上临界场 B_{c2} 的性质。 9

图 1-8 阳离子取代下 LiTi_2O_4 的超导性^[69]。 11

图 1-9 Li^+ 脱嵌过程中物相 (a) ^[79]和超导性^[77] (b) 的演化。 13

图 1-10 离子液体调控方法得到的 $\text{Li}_{1\pm x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ 超导相图^[87]。 15

图 1-11 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 物性对比^[99]。 17

图 1-12 MgTi_2O_4 中的金属-绝缘转变^[102,104]。 18

图 1-13 MgTi_2O_4 中的轨道有序态的形成^[102,107,109]。 20

图 1-14 Mg-Ti-O 超导薄膜的制备^[122]。 22

图 1-15 Ti_4O_7 的结构和金属-绝缘转变^[129,131,133]。 24

图 1-16 Ti_4O_7 超导薄膜的电子态相图^[133]。 26

图 1-17 TiO 超导薄膜的物性研究^[142-143,147-148]。 28

图 2-1 PLD 原理图^[156]。 31

图 2-2 Ewald 球^[159]。 36

图 2-3 二维衍射极限球^[159]。 37

图 2-4 广域 RSM 测量的衍射系统的实物图^[160]。 38

图 2-5 广域倒易空间测量的衍射几何^[160]。 39

图 2-6 BST/MgO 单晶薄膜的广域 RSM 测量结果。 40

图 3-1 MgTi_2O_4 金属-绝缘相变的调控方法^[100,123]。 43

图 3-2 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的图示 (a) 和 XRD 表征 (b)。
..... 45

图 3-3	STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的电输运性质。	46
图 3-4	S ₅ 和 S ₆ 的 (a) R-T 曲线和 (b) 热滞行为。	47
图 3-5	多层膜中 Mg-Ti-O 层面外晶格常数与温度的关系。	48
图 3-6	Mg-Ti-O (a) 和 Mg-Ti-O/STO (b) 薄膜的 R-T 曲线。 ...	49
图 3-7	Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜超导 T _c 的优化。	51
图 3-8	更高生长温度下 Mg-Ti-O 薄膜的物相 (a) 和超导性 (b) 。	52
图 3-9	生长温度为 680°C-800°C时, Mg-Ti-O 薄膜的结构表征。	53
图 3-10	沉积温度为 680-800°C时 Mg-Ti-O 薄膜的电输运性质。 ...	54
图 3-11	(a) 电阻转变行为的对比; (b) -d(lnR)/dT 处理。	55
图 3-12	(a) 630°C和 (b) 650°C生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 RSM 测量。	57
图 3-13	(a) 680°C和 (b) 720°C生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 RSM 测量。	58
图 3-14	超导 Mg-Ti-O 薄膜的相分离现象。	59
图 3-15	(001)-、(111)-和(011)-取向 MAO 衬底上薄膜性质对比。 .	62
图 3-16	(001)-、(111)-和(011)-取向 LSAT 衬底上薄膜性质对比。 .	64
图 4-1	二元钛氧化物薄膜的结构或组分确定方法 ^[133,142,153] 。	68
图 4-2	暴露空气后, Mg: Ti _x O _y /MAO (011)薄膜电输运性质的变化。	69
图 4-3	Mg: Ti _x O _y 相的拉曼光谱 (蓝线) 。	71
图 4-4	(a) Ti ₄ O ₇ ^[187] 、(b) Ti ₂ O ₃ ^[153] 和 (c) γ-Ti ₃ O ₅ ^[190] 的拉曼光谱。	72
图 4-5	Mg: Ti _x O _y /MAO (011)薄膜的面内晶格常数测量。	73
图 4-6	Ti ₉ O ₁₀ 相的 (a) 晶胞和 (b) 电子态密度 ^[193] 。	74
图 4-7	根据 Ti ₉ O ₁₀ 结构对 Mg: Ti _x O _y 进行指标化。	76
图 4-8	Mg: Ti ₉ O ₁₀ /MAO (011)薄膜的微结构表征。	77
图 4-9	不同取向 MAO 衬底上 Mg-Ti-O 薄膜的上临界场。	79
图 4-10	Mg: Ti ₉ O ₁₀ 相的上临界场。	80
图 4-11	不同正常态电输运行为的 Mg: Ti ₉ O ₁₀ /MAO (011)超导薄膜。	81

图 4-12	Mg: Ti ₉ O ₁₀ 薄膜的热滞行为。	82
图 5-1	Ti ₉ O ₁₀ 中 (a) 顶角共享的钛四面体网络和 (b) TiO ₆ 八面体。	83
图 5-2	600°C下生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。	84
图 5-3	600°C下生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的广域 RSM 测量。	85
图 5-4	620-690°C生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。 ..	85
图 5-5	740°C生长的 Mg-Ti-O 薄膜的结构表征。	86
图 5-6	760-820°C生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。 ..	87
图 5-7	(a) 电输运行行为和 (b) Mg:Ti ₉ O ₁₀ 相 <i>b</i> 轴晶格常数的演化。	88
图 5-8	不同沉积温度下生长的 Mg-Ti-O/LSAT (011)薄膜的性质。	89
图 5-9	不同氧压下 Mg-Ti-O 物相的演化。	90
图 5-10	Mg-Ti-O 薄膜的电输运性质与生长氧压的关系。	92
图 5-11	生长氧压增加过程中 Li-Ti-O 薄膜的物相和性质演化。 ...	92
图 5-12	Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜的广域 RSM 测量。	94
图 6-1	Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的物相和超导性与 Ti/Mg 的关系。	98

第 1 章 绪论

1.1 超导简介

1.1.1 传统超导体

1911年，荷兰科学家 H. K. Onnes 通过改造低温设备，首次将温度降低至液氮的沸点之下。在此期间，他发现汞的电阻在 4.2 K 之下降低为零。这种在一定温度之下表现为零电阻的行为被称为“超导”^[1]。1934年，Meissner 在研究超导态的锡、铅金属的磁场分布时，发现当某种材料进入超导态后，其内部的磁场会被迅速地排出超导体外，超导体由此达到完全抗磁性，这种物理机制被称为“迈斯纳效应”^[2]。低温零电阻和完全抗磁性是超导体的两种最为本征的性质。根据抗磁性的具体表现，可以将超导体划分为第一类超导体和第二类超导体。如果某一材料在进入超导态后可以立即把磁场完全排出体外，实现完全抗磁性，则属于第一类超导体；而第二类超导体在进入超导态后，磁场还会以量子化磁通的形式部分地穿过超导材料，这种状态被称为混合态；只有进行进一步降温，才可以实现完全抗磁性。

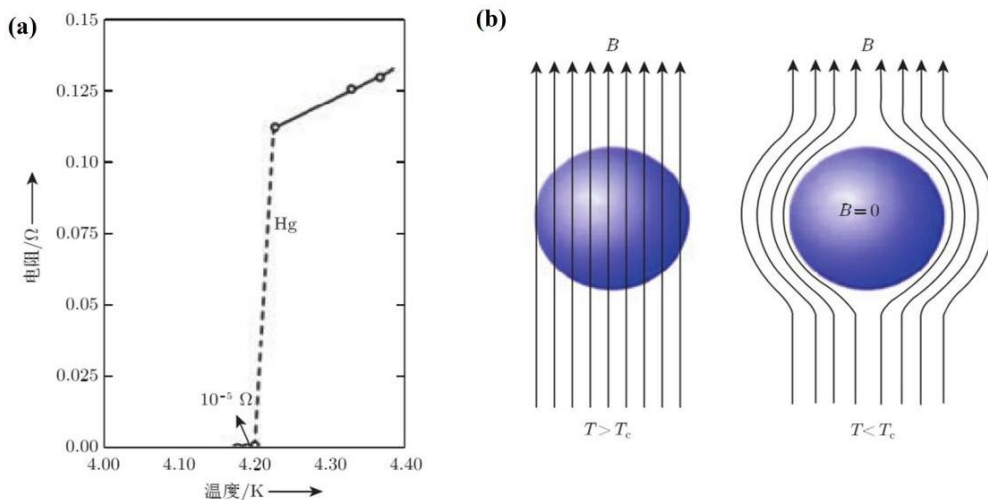


图 1-1 (a) 汞的超导性；(b) 迈斯纳效应^[3]。

Figure 1-1 (a) The superconductivity in mercury; (b) The Meissner effect^[3].

在随后半个世纪的时间里，越来越多的超导体被发现，它们主要是金属单质或者合金化合物，如超导 T_c 超过 22 K 的 Nb_3Ge ^[4]。与此同时，对超导物理机制的研究也逐步深入。唯象的二流体模型通过假设超导态内存在正常态电子和超流电子的混合，成功解释了零电阻现象的出现，但无法解释超导体抗磁性的来源^[5]。London 方程的提出加深了研究者对超导电动力学的理解，也对零电阻现象和迈斯纳效应的来源给出了解释。1950年，Ginzburg 和 Landau 等人在 Landau 二级

相变理论的基础上提出了一种描述超导性的唯象理论，即 G-L 理论。G-L 理论引进一种了仅在超导态不为零的复数波函数，作为正常态-超导态转变的序参量，记为 ψ ，将超导态的自由能写成序参量 ψ 的幂次相加，序参量 ψ 的模的平方代表超导电子密度^[6]。G-L 理论还建立了区分第一类和第二类超导体的判据，预言了第二类超导体混合态中磁通量子化现象的存在。这种量子化磁通具备周期性的晶格结构^[7]。

1957 年 J. Bardeen、L. N. Cooper 和 J. R. Schrieffer 共同提出的 BCS 理论，是超导发展史上第一个系统微观理论，也是此一阶段超导研究的集大成者。BCS 理论建立在如下几个实验基础之上：（1）超导转变前后并没有发生晶格结构相变，因此超导相变是一种电子态相变；（2）材料进入超导态时，费米能级附近会出现一个大小为 2Δ 的能隙，这一能隙代表了超导基态与激发态之间的能量差。

（3）同位素效应：超导 T_c 与某种元素的同位素的质量的负二分之一次方成正比，这暗示了晶格振动对于超导电性的重要作用，同时电子与晶格振动（声子）之间的相互作用很可能是促使超导转变出现的关键因素^[8]。1950 年 Fröhlich 的工作进一步研究了超导性的出现与正常态电声相互作用的联系；预言两个能量相近的电子可以以晶格振动/电声相互作用为媒介，产生一种吸引相互作用^[9]。这为 Cooper 对概念的提出确定了理论基础。

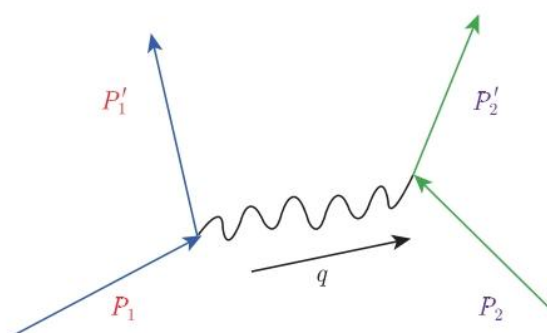


图 1-2 Cooper 对的形成^[3]。

Figure 1-2 The formation of the cooper pair^[3].

Cooper 对的形成机制是^[10]：费米面附近动量大小相等、方向相反，且自旋方向也相反的电子将倾向于通过交换声子，即以电声相互作用为媒介产生相互吸引作用，在此类相互吸引作用强于电子间斥力的情况下，这两个电子会形成束缚性电子对，即 Cooper 对。Cooper 等人证明这种束缚性电子配对对应的总能量小于自由电子气的基态能量，因此，Cooper 对可以稳定存在。图 1-2 中显示了 Cooper 对的形成过程。

电子间以电声耦合为媒介的吸引相互作用势和 Cooper 对的形成是超导性出现的前提。超导被视为一种宏观量子现象；由于低温下晶格振动的能量很低，保证库珀对在超导体内可以无损耗地移动，超导电流也因此产生。在绝对零度下，

超导体内的所有电子都以库珀对的形式存在；随着温度的升高，晶格振动增强，库珀对逐渐被拆散，转变成自由电子。库珀对全部被拆散时对应的临界温度就是超导转变温度 T_c ^[6]。

BCS 理论非常有效地从微观上解释了常规超导体的超导机理。BCS 理论的提出，一度使得物理学界普遍认为超导领域内的所有现象都可以在 BCS 理论的框架内得到解释；人们还据此总结出了一些用来判断某一材料是否具备超导性的经验规律，如绝缘体、氧化物和磁性物质对超导电性的出现和增强不利。1968 年，McMillan 根据 BCS 理论计算出超导体的最高超导 T_c 不会超过 40 K^[11]，这似乎也标志着超导研究正在接近终点。而正在超导领域一度走向沉寂的时候，铜氧化物超导家族的发现重新吸引了人们的关注，超导研究也因此迎来了又一个黄金时期。

1.1.2 高温超导体

1986 年，J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 发现 Ba 部分掺杂的 La_2CuO_4 材料中可能具有 35 K 以上的超导转变温度^[12]。随后，中国的赵忠贤团队^[13]和美国的朱经武团队^[14]分别独立地在 Y-Ba-Cu-O 体系中发现了超过 90 K 的超导电性，突破了 McMillan 极限和液氮温度。1993 年 Schilling 等人在 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系中发现了超过 130 K 的超导电性，这是目前常压下超导 T_c 的最高纪录^[15]。铜氧化物超导体的发现和超导 T_c 的显著提高引起了这一阶段超导研究的热潮。

2008 年，日本的 Hosono 课题组发现 F 掺杂的 La-O-Fe-As 体系具有超过 26 K 的超导转变温度^[16]。这标志着继超导性在原本被认为不利于超导存在的、母体绝缘的铜氧化物中出现之后，长期受到认可的磁性破坏超导的传统观念也被颠覆了。紧接着，Sm-O-F-Fe-As 和 Ce-O-F-Fe-As 体系中都被报道具有超过 40 K 的超导性^[17,18]。当前铁基超导体块材最高的超导 T_c 的纪录由赵忠贤课题组利用高压方法合成的 Sm-O-F-Fe-As 体系创造，达到 55 K^[19]。除了 FeAs 基超导体之外，研究者们也关注了 FeSe 基材料的超导性能。吴茂昆研究组于 2008 年在 FeSe 单晶中发现了转变温度为 8 K 的超导电性^[20]；薛其坤研究组利用分子束外延方法成功地在 SrTiO_3 衬底上生长出了只有一个原胞层厚度的 FeSe 薄膜，并认为其中可能存在超导电性的显著增强^[21]。随后，周兴江和封东来团队都通过角分辨光电子能谱（ARPES）测试证明单层 FeSe 薄膜中具有 65 K 的超导电性^[22,23]，明显突破了 McMillan 极限。铜基和铁基超导体构成了当前主要的两个高温超导家族。

然而，研究者们却难以在高温超导体的机理研究上凝聚起较多共识。相对于常规超导体，高温超导体中超导电性显著增强的原因至今还处在争议之中。部分研究者认为，在空穴型铜氧化物^[24]、电子型铜氧化物^[25]和多数铁基超导体^[26]中广泛存在的磁有序很可能与超导存在密切的联系，较多研究指出，长程的磁性有序态被破坏会有利于超导的增强。例如，Wakimoto 等人在 La-Sr-Cu-O 体系中发

现自旋涨落与超导存在正相关关系^[27]。另外，Anderson 等人提出的共振价键理论也是一种受人关注的针对强关联体系超导电性来源的解释^[28]。

高温超导机制长期悬而未决的原因之一是，高温超导体内往往存在多种有序态，这些有序态都可能对超导存在影响，使得人们难以确认超导电性的来源。空穴型铜氧化物的超导相图就充分说明了这一点^[24]，如图 1-3 (a) 所示。为了解决这一问题，一种有效的途径是寻找与高温超导体超导相图类似、且物理机制相对更为明确的过渡金属超导体，与高温超导体系开展对比研究。2006 年 Morosan 等人通过 Cu 元素掺杂，压制 TiSe_2 中的电荷密度波，实现 Cu_xTiSe_2 体系超导性的工作^[29]，就是应用这一思路的成功范例。这一结果还为揭示电荷密度波与超导之间的关系提供了良好的平台。

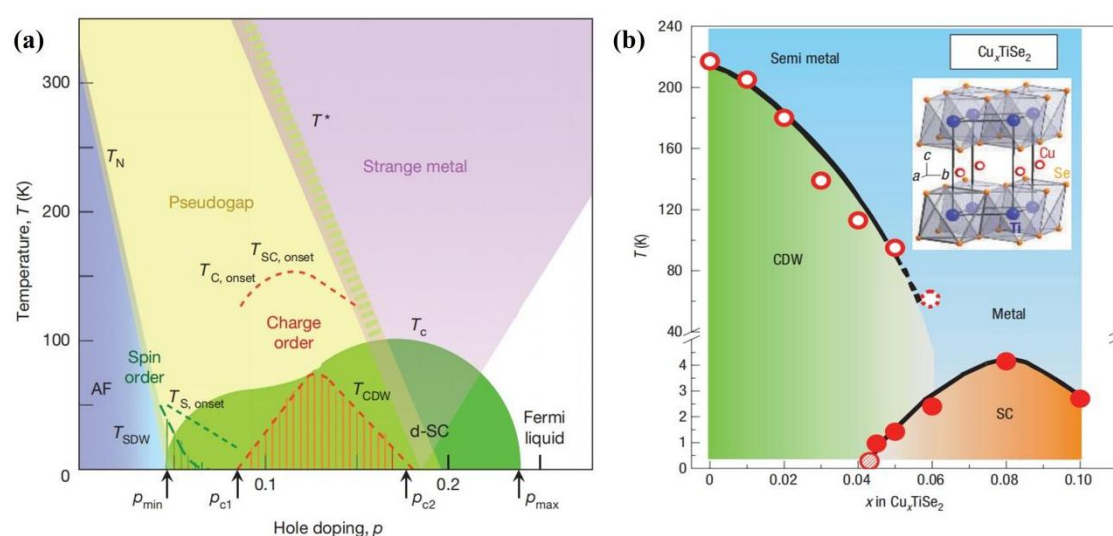


图 1-3 (a) 空穴型铜氧化物^[24]和 (b) Cu_xTiSe_2 ^[29]的超导相图。

Figure 1-3 The superconducting phase diagrams for (a) hole-doped copper oxides^[24] and (b) Cu_xTiSe_2 ^[29].

尖晶石家族也是一类与高温超导体存在某些相似物理机制的材料体系。 LiTi_2O_4 在尖晶石结构化合物中拥有最高的超导 T_c ，且是唯一一种尖晶石氧化物超导体，因此也受到了长期的关注。 LiTi_2O_4 的超导性质既有符合传统 BCS 理论的一面，又表现出与高温超导材料的某些潜在相似性，如电子-电子关联、反铁磁自旋涨落、轨道相关态等。钛元素的存在在调制这些奇异物性方面起到了极其关键的作用，这也暗示了以 LiTi_2O_4 为代表的尖晶石钛氧化物可能构成了一类适合与高温超导体开展类比研究的过渡金属化合物体系。

1.2 尖晶石钛氧化物 LiTi_2O_4 简介

1973 年, Johnston 通过烧制多晶粉末的方法获得了超导转变温度 T_c 高达 13.7 K 的 LiTi_2O_4 样品^[30]。这一结果不仅是 Li-Ti-O 体系半个世纪以来达到的最佳超

导电性，也创造了整个尖晶石化合物体系的最高超导转变温度的纪录^[31]。同时，粉末^[32]、单晶^[33]X 射线衍射和中子散射^[34]的结构表征结果都证明 LiTi_2O_4 属 $Fd\bar{3}m$ 空间群，为正尖晶石结构。即在一个晶胞之内，32 个氧离子以面心立方形式形成最密堆积；形成的 64 个正四面体中心点位和 32 个正八面体中心点位的 1/8 和 1/2 分别被 Li、Ti 两种离子占据，如图 1-4 所示。

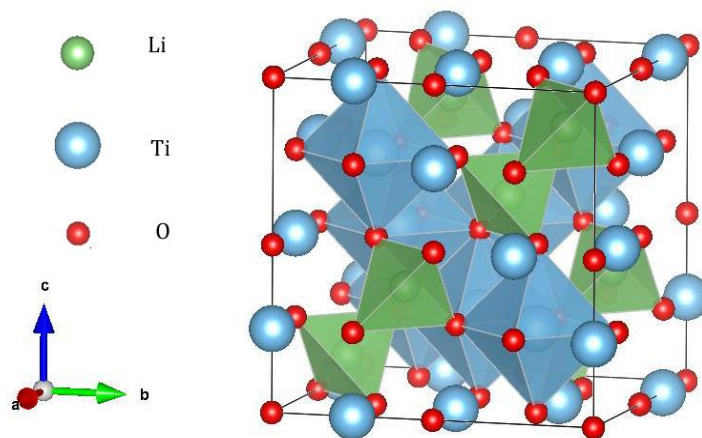


图 1-4 LiTi_2O_4 的晶格结构。

图中显示了 Li-O 四面体和 Ti-O 八面体的存在。

Figure 1-4 The crystal structure of LiTi_2O_4 . The Li-O tetrahedron and TiO_6 octahedron are also shown.

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系在 $0 \leq x \leq 1/3$ 的区间内都可以保持尖晶石相，但会随着 x 的增加发生从超导到完全绝缘的转变，与此同时发生的是晶格常数的逐渐缩小。一般将超导性消失的临界组分定为 $x = 0.15$ 附近。 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的正常态性质也随着 x 的增加而表现出金属-半导体转变，临界位置约在 $x = 0.12$ 处。在后文中，将这种尖晶石氧化物材料简写为 LTO，但在强调其组分影响时，使用“ $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ”或“ LiTi_2O_4 ”等。

1.2.1 LiTi_2O_4 的常规超导性质

经过 50 年的深入探索，研究者在 LiTi_2O_4 的超导机制和基本性质研究方面取得了丰硕的成果，确认了以下事实：（1） LiTi_2O_4 是一种拥有中等电声耦合强度的 BCS 超导体。比热测量^[35,36]、块材^[37,38]/薄膜^[39,40]点接触隧道谱、Andreev 反射谱^[36]等测试给出约化能隙 $2\Delta/k_B T_c = 4.0$ ，接近 BCS 理论的估计（3.52）。上述手段得到的电声耦合强度均为 0.6 左右，同样与局域密度近似理论^[41]、第一性原理^[42]等理论计算得出的结果一致。（2）核磁共振谱^[43]和漫反射测量^[44]指出 LiTi_2O_4 是一种单带（d 带）超导体；同时大多数研究结果认为 LiTi_2O_4 为 s 波超导体，主要证据包括电子比热的线性磁场依赖^[36]和 Andreev 反射谱^[37]揭示出的各向同性能隙。（3） LiTi_2O_4 是一种典型的第二类超导体^[45-47]，且处于脏极限下^[39,47]。

1.2.2 LiTi_2O_4 的能带结构

在符合化学计量比的 LiTi_2O_4 中, Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 将以 1:1 的比例共存, 每一个 Ti^{3+} 拥有 1 个 $3d$ 电子。处于各向同性势场中的 $3d$ 电子原本有五重轨道简并态; 但尖晶石结构中的钛离子实际处于正八面体场中, 这将引起简并的部分解除和能级的劈裂, 形成三重简并的 t_{2g} 态和两重简并的 e_g 态。 e_g 态的能量比 t_{2g} 态高 2.5 eV 左右, 因此 d 电子优先占据 t_{2g} 态。费米面处于 t_{2g} 能带的底部位置。 LiTi_2O_4 的导电通路由八面体点位的钛亚晶格形成, LiTi_2O_4 的性质也主要由 Ti-O 八面体网络的情况决定。如, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系 ($0 \leq x \leq 1/3$) 中随着 Li/Ti 比增加而出现的超导-绝缘转变的起源就被广泛认为是多余的 Li^+ 进入八面体 (16d) 点位, 随机地取代原本的钛离子, 进而切断导电通路, 引入无序, 阻止传导电子的移动^[32,48]。另外, t_{2g} 能带被认为是一种窄带, 带宽稍大于 2 eV^[41], 如图 1-5 (a) 所示, 这为 LiTi_2O_4 中强电子-电子关联的出现奠定了基础。

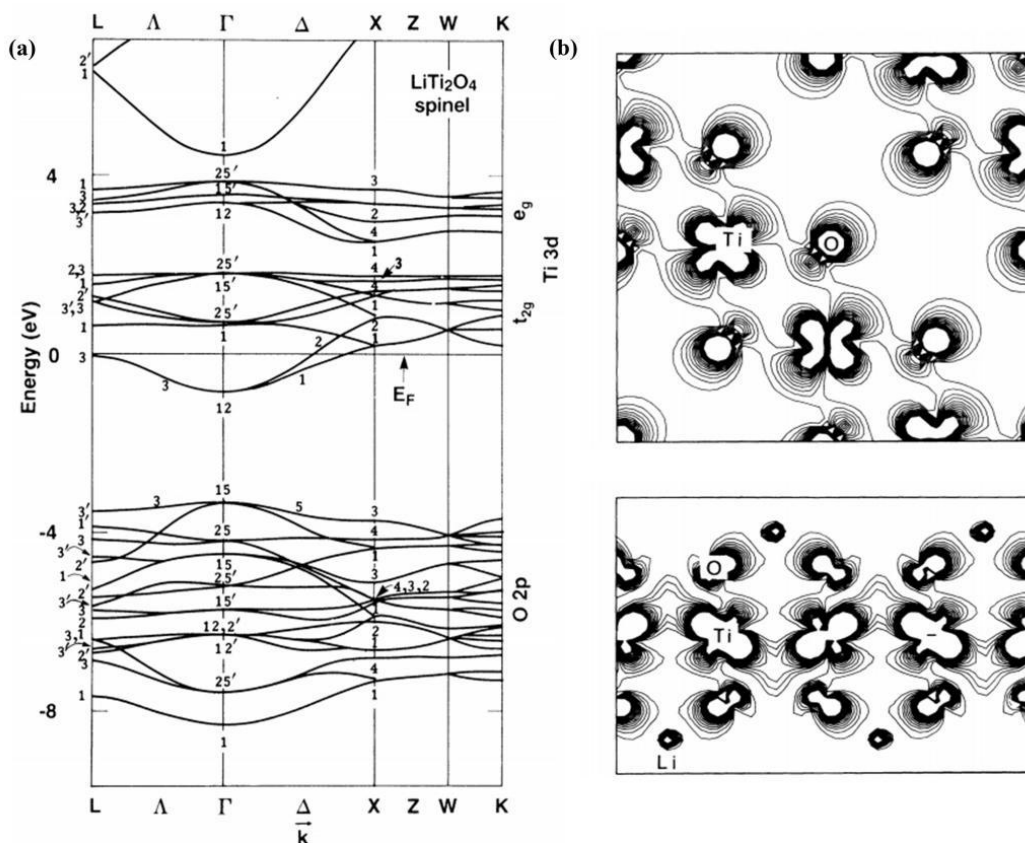


图 1-5 LiTi_2O_4 的 (a) 能带结构^[41]和 (b) $p-d$ 杂化^[42]。

Figure 1-5 The band structure^[41] (a) and $p-d$ hybridization^[42] (b) of LiTi_2O_4 .

另外, 能带计算^[41,42]和 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 漫反射光谱^[44]的测量都得出氧原子的 $2p$ 能级带顶与 t_{2g} 带底之间存在一个 ~ 3 eV 的能量间隙; Massidda 进一步指出, Ti 的 $3d$ 轨道和 O 的 $2p$ 轨道之间存在明显的杂化^[42], 如图 1-5 (b) 所示。随后的各种实验, 比如 x 射线 (近边结构) 吸收谱^[49,50], 获得了这种 $p-d$ 杂化以及随之

产生的 Ti-O 电荷转移的实验证据。还有观点认为氧的空位或移动将引起 Ti-O 八面体的三角畸变，进而调制 LiTi_2O_4 的能带结构^[44,51]。 LiTi_2O_4 的这些能带结构特点预示着它必将存在一些令人惊奇的非常规性质，这些内容将在下文中予以阐述。

1.2.3 LiTi_2O_4 的非常规物性

1.2.3.1 电子-电子关联

早在上世纪 80 年代，研究者就发现不同方法得出的 LiTi_2O_4 费米面电子态密度往往存在明显差异。如 Satpathy 和 Massida 用能带计算的方式得到费米面电子态密度后，再用光电子能谱或比热数据反解电声耦合强度时，得到电声耦合强度高达 1.8^[41,42]。这已经明显违背了弱耦合机制和 BCS 理论成立的要求。于是 Edwards 在解释光电子能谱的数据时便提出 LTO 体系内总的耦合强度实际等价于电声相互作用和某些电子-电子关联的强度加和^[52]。能带计算指出，电子自旋涨落、双交换、库仑相互作用甚至 RVB 机制都可能贡献电子-电子间关联^[41,42]；Tunstall 的核磁共振测量^[43]、Chen 等人的 X 射线吸收谱/非弹性共振软 x 射线散射谱^[49]则给出了电子-电子关联的实验证据。部分工作还认为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 中的正常态金属-半导体转变的来源也是电子-电子相互作用^[53]。下一步的工作是明确此类电子-电子的关联具体表现方式、存在的温区以及与超导性的联系。这方面的系统研究比较匮乏，较有代表性的例子有：Chen 等人发现 B 位 V^{3+} 的掺杂在降低费米面电子态密度的同时同步压制了超导电性和 $d-d$ 电子激发^[49]；Itoh 的核磁共振测试从自旋-轨道弛豫强度的变化里观测到反铁磁电子关联出现的迹象^[54]。Harrison^[55]和 Ueda 等人^[48]认为磁化率行为反映出了低温下 Ti^{3+} - Ti^{3+} 二聚的特性。第一幅较为完整的理解 LiTi_2O_4 电子-电子关联及其与超导关系的相图来自于 2015 年 Jin 等人的工作^[39]。

Jin 等人在 100 K 和 50 K 附近分别发现了反铁磁自旋涨落和轨道相关态介入的证据。在 100 K 附近发现：（1）低温磁化率偏离居里-外斯定律，如图 1-6 (a) 所示；（2）出现具有二重面内对称性的磁电阻。这提供了某种磁有序介入的可能；结合铜氧化物中相似现象的研究^[56]，将 100 K 附近非常规物性的来源定为反铁磁自旋涨落。50 K 附近的现象有：（1）随着降温出现各向同性负磁阻向各向异性正磁阻的转变，如图 1-6 (c) 所示。（2）面内转角磁电阻的两重对称性显著变强。同时还发现超导能隙与磁场强度的平方存在线性负相关关系，如图 1-6 (b)；结合理论计算，认为这是一种轨道相关态的介入。图 1-6 (d) 显示了 Jin 等人得到的超导电子态相图。

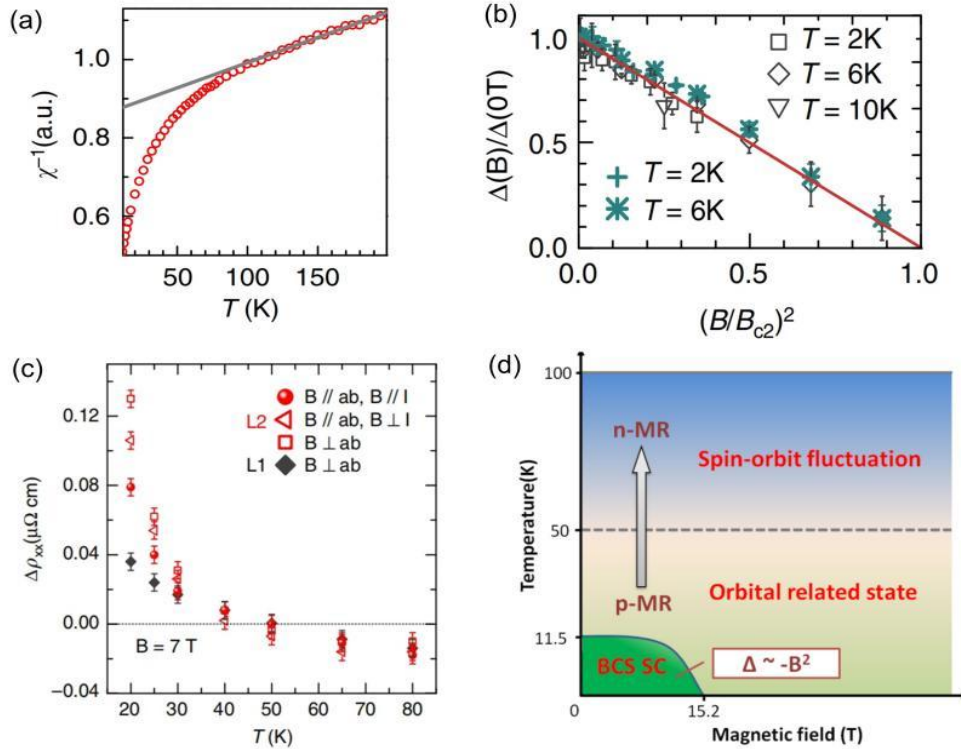


图 1-6 LiTi_2O_4 中超导性与电子-电子关联的关系^[39]。

(a) 磁化率-温度关系；(b) 磁场下的超导能隙；(c) 磁阻-温度关系；(d) 超导态相图。

Figure 1-6 The relationship between the superconductivity and electronic correlations in LiTi_2O_4 ^[39]. (a) The correlation between the magnetic susceptibility and the temperature; (b) Superconducting energy gap under different magnetic fields; (c) The relationship between the magnetoresistivity and the temperature; (d) The superconducting phase diagram of LiTi_2O_4 .

在 Jin 等人的工作之后，还有一些其他非常规机制被发现。何格等人^[27]发现在(110)和(111)取向薄膜的点接触隧道谱上出现了某些(001)取向薄膜没有的玻色模式，来源于各向异性的电声耦合强度，且一直持续到 28 K 附近的正常态；各向异性的电声耦合强度可能与 LiTi_2O_4 超导态薄膜中存在的大量氧空位引起的 Jahn-Teller 畸变有关系^[40]；而在增加生长氧压消灭这些氧空位的过程中，由于 Ti 的化合价升高，失去电子，因此将会逐渐压制轨道相关态，同时，超导性也逐渐消失^[57]。通过对薄膜的拉曼光谱测量，发现 LiTi_2O_4 中某种电声耦合相互作用可以被 50 K 处出现的轨道相关态所压制，不过这种电声耦合对于超导性贡献很小，因此没能在轨道相关态和超导电性之间建立直接的联系^[58]。Okada 等人通过对 LiTi_2O_4 (111)薄膜的扫描隧道电子显微镜 (STM) 测量，发现薄膜存在一表面态，该表面态拥有赝能隙特征，并通过削弱费米面电子态密度压制表面层超导性^[59]。He 等人通过拓扑电子结构计算发现 LiTi_2O_4 可能是一种理想的反铁磁性外尔半金属，这说明 LiTi_2O_4 中磁性与超导的关系也可能较为复杂^[60]。

1.2.3.2 上临界场

上临界场是第二类超导体最重要的物理参量之一。1976年，Foner等人首先测出 $T_c = 11.2\text{ K}$ 的 $\text{Li}_{2.6}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ 组分具有 18.4 T 的上临界场，稍低于泡利顺磁性极限^[61]；随后不同课题组对于 LTO 体系上临界场 $B_{c2}(0)$ 的测量结果之间出现了较大差异：如 Harrison 的工作指出 $T_c = 11.2\text{ K}$ 的 LTO 样品 $B_{c2}(0)$ 达到 32.8 T ，突破了泡利极限^[55]；而 Heintz 认为 LTO 的上临界场仅仅高于 2 T ^[62]；Sun 等人得出 $T_c = 11.4\text{ K}$ 的块体 LTO 的上临界场为 11.7 T ^[36]，低于 Chopdekar 生长的相同 T_c 的 LTO (001) 单晶薄膜的对应值 17.5 T ^[47]。

造成上述差异出现的原因主要有：（1）Li/Ti 比例对于上临界场 $B_{c2}(0)$ 的值具有较大的调制作用，如图 1-7 (a) 所示；而不同工作中用于进行上临界场测量的 LTO 样品组分往往存在差异^[48,61]；（2）晶界的存在以及样品本身的非均匀性对上临界场存在一定影响；这些效应在多晶样品中表现得更为显著^[55,62]。这一时期对 LiTi_2O_4 中上临界场主导机制的研究也不多。仅有 Foner 等人通过拟合，认为富锂样品中上临界场为泡利顺磁性极限限制，而钛含量相对高的 LTO 的上临界场由某种自旋-轨道耦合效应主导；但没有指出造成主导机制差异的原因^[63]。

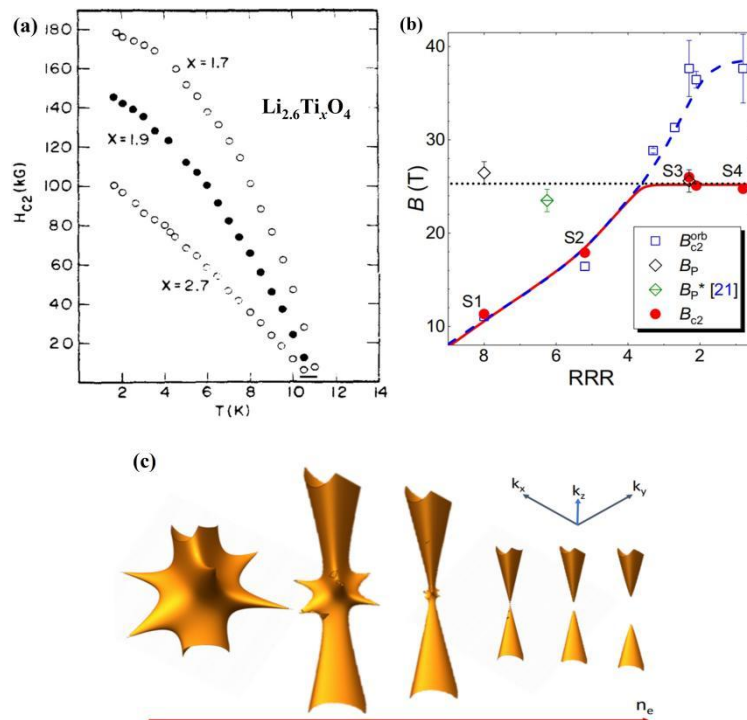


图 1-7 LiTi_2O_4 的上临界场 B_{c2} 的性质。

(a) B_{c2} 与 Li/Ti 的关系^[61]；(b) $B_{c2}(0)$ 与氧含量的关系^[63]；(c) 增加氧含量时费米面结构的变化^[63]。

Figure 1-7 The upper critical field B_{c2} of LiTi_2O_4 . (a) The correlation between B_{c2} and the Li/Ti ratio^[61]; (b) $B_{c2}(0)$ versus the oxygen content^[63]; (c) The change in Fermi surface when increasing the oxygen content^[63].

得益于高质量薄膜的问世^[47,64]以及生长氧压与 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜物性关系的研究^[57]，魏忠旭等人^[63]系统研究了上临界场和氧的相对含量的关系。当在较低氧压下生长 $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ 薄膜时，随着氧空位被填充，超导 T_c 保持不变（11.5 K），但富氧样品表现出比缺氧样品更高的上临界场，最高达到 26.0 T，且一直保持各向同性。氧含量继续增加时，由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 杂相的产生，上临界场反而下降。计算得 LiTi_2O_4 的泡利极限也为 26 T 左右，由此认为 LiTi_2O_4 拥有各向同性的抵近泡利极限的上临界场，如图 1-7（b）所示。

通过利用 Werthamer-Helfand-Hohenberg（WHH）^[65]理论进行 B_{c2} 拟合，发现随着氧含量的增加，上临界场的主导机制从轨道拆对效应逐步变化为自旋翻转效应。魏忠旭等人考虑了复杂费米面出现的可能：此前已经有工作指出 LiTi_2O_4 中 Ti 的 $3d$ 轨道和 O 的 $2p$ 轨道在其布里渊区 L 点处存在较强的轨道杂化。据此进行的能带计算的结果显示，在 L 点有一种小的费米口袋生成，如图 1-7（c）。这个费米口袋内的电子有效质量非常大，而费米速度接近于 0，因此导致了氧增多的过程中从轨道拆对效应占优到自旋翻转效应占主导的机制变化。这一工作显示了上临界场与复杂费米面结构之间的依赖关系，为我们在其他体系中实现上临界场增强提供了新的途径。

1.2.4 LiTi_2O_4 的化学掺杂超导相图

已经提到，钛离子在 LiTi_2O_4 中表现为 +3.5 价，而 Ti-O 八面体又构成了 LiTi_2O_4 主要的导电通路。因此，在 LiTi_2O_4 中分别引入电子和空穴掺杂，将钛离子的平均化合价分别向 +3 价和 +4 价调动，很可能会实现对超导性的调制。另外，的引入掺杂的方式对尖晶石结构，特别是 Ti-O 八面体的影响是不同的，这也可能对超导性产生影响。

1.2.4.1 其它阳离子对 LiTi_2O_4 的掺杂效果

P. M. Lambert 等人对 LiTi_2O_4 的多晶粉末样品进行了 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂，这两种金属离子被认为将进入正四面体点位，对 Li^+ 进行替换，即形成 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Mg}$ 或 Mn ）；Lambert 等人在 $x=0\sim 1$ 的整个区间获得了 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 单相，但仅仅在 $x=0\sim 0.2$ 的区间内获得了 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 单相。随着 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 掺杂量的增加， T_c 单调下滑；相对于 Mg^{2+} ， Mn^{2+} 显示出对超导更为明显的压制效果。当掺杂水平均为 0.2 时， Mg^{2+} 掺杂的 LiTi_2O_4 的 T_c 为 7.0 K， Mn^{2+} 掺杂下仅为 3.6 K^[66]。而后 Dalton 等人也进行了 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 制备（ $x=0\sim 0.5$ ），其揭示的超导 T_c 随 Mg^{2+} 掺杂量而下滑的定量规律与 Lambert 等人的工作大致相同： $x=0.5$ 时， $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 体系的超导性接近完全消失^[67]。

Mn^{2+} 是一种拥有五个未配对自旋电子的磁性离子。它对 Li^+ 的取代不仅意味着更多散射中心的形成，还带来了局域磁矩或磁有序态的产生。这些因素将对

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 中的超导性产生更为明显的压制^[66]。 Mg^{2+} 掺杂压制超导性的机理则更令人迷惑： Mg^{2+} 的取代相当于是一种电子掺杂，将降低 Ti 的化合价，并提升 LTO 体系的费米面电子态密度；而在 BCS 理论的框架下，费米面电子态密度的增加对 T_c 的提高是有利的。Lambert 等人认为，随着 3d 电子数目的增加，电子-电子关联性和电声相互作用也会逐渐增强，在这种情形下， $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 体系的物性将不再符合 BCS 理论。在上述电子-电子相互作用或电声相互作用的影响下， $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 的能带将进一步劈裂，费米面电子态密度转而降低，电子局域化增强^[68]。Dalton 等人怀疑这种电子关联性增强与 Ti^{3+} - Ti^{3+} 二聚的形成有关^[67]。由此来看，电子掺杂一端超导性的演化可能是费米面电子态密度增加和电子关联性增强两种因素的共同效果。

Lambert 等人还对钛离子进行了 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 的取代。对于 Cr^{3+} 而言，2.5% 的掺杂量即可以将体系超导性完全压制，这是磁杂质效应的体现。 Al^{3+} 不含有 3d 电子和磁效应，且铝离子的化合价低于 LiTi_2O_4 中钛离子的平均化合价。因此其影响超导性的方式应当是： Al^{3+} 进入八面体点位，引入空穴掺杂，将 Ti 的平均化合价推高，降低 LTO 体系的费米面电子态密度，进而压制其超导性。Lambert 等人还发现， $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的正常态金属-非金属行为的转变都发生在电子浓度降低到大约 $8.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 的位置^[69]。Lambert 将对 LTO 分别进行空穴掺杂和电子掺杂获得的结果综合起来，得出了 LTO 体系超导性与掺杂量（电子浓度）的关系^[69]。

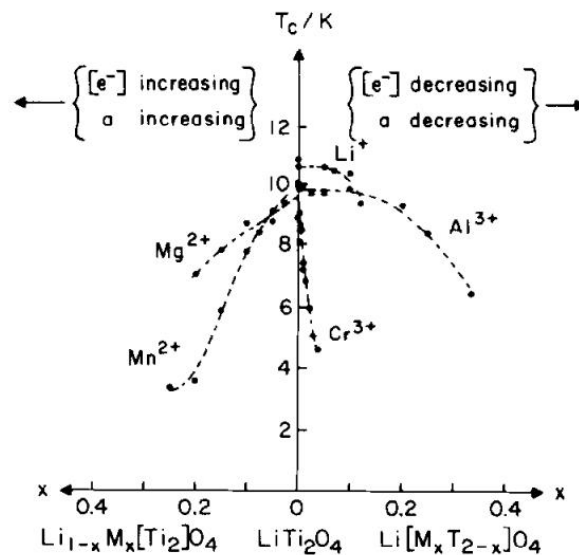


图 1-8 阳离子取代下 LiTi_2O_4 的超导性^[69]。

Figure 1-8 The superconductivity in cation-substituted LiTi_2O_4 ^[69].

其他研究者还尝试了对钛离子进行 Cu^{2+} 、 Ni^{3+} 、 B^{3+} 及 V 等金属元素的替换^[49,70-75]。上述金属元素的掺杂基本都对 LTO 体系的超导性产生了压制作用。 Ni^{3+}

的磁性促进了 LTO 内局域磁矩的产生, 使得 $x = 0.04$ 的掺杂水平 ($\text{LiNi}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$) 就可以使超导性消失^[70]。Faran 等人研究了 Cu^{2+} 、 B^{3+} 的掺杂对正常态金属-非金属转变的影响, 并将其与 Lambert 等人利用 Li^+ 、 Al^{3+} 对钛进行取代时获得的规律进行对比^[69]。发现 LTO 体系的正常态金属-非金属转变都发生在钛的平均化合价达到 3.60 附近的时候^[70,71]。这同样证明了 $3d$ 电子浓度对于 LTO 物性的重要影响。V 掺杂对于 LTO 体系超导性的影响机制目前尚未明确。Kijima 和 Sun 等人认为钒离子以四价的形式进入 $\text{LiV}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系, 形成局域磁矩, 压制超导性^[72,73]; 但 Chen 等人认为, 钒离子在 $\text{LiV}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 中表现为 +3 价, V^{3+} 的掺杂降低了费米面电子态密度, 并削弱了 $d-d$ 电子关联^[49,75]。在对 LTO 体系进行 Cu^{2+} 掺杂的工作中, Faran 发现在掺杂水平较低 ($x = 0\sim 0.15$) 的情况下, $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的超导 T_c 保持不变^[71]。在对 $\text{LiCu}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0\sim 0.15$) 进行电子顺磁共振 (EPR) 测量后, 推断 Cu^{2+} 有取代 Ti^{4+} , 并在 LTO 中引入氧空位的趋势^[74]。上述情况预示着空穴掺杂一端可能也存在更加复杂的机制。

1.2.4.2 调节 Li^+ 含量实现电子/空穴掺杂

在对钛离子进行其他金属元素取代时, 取代元素随机地替换了导电道路上的钛离子, 而 LTO 体系的绝缘性会由于掺杂对导电通路的破坏而增强。因此, 人们希望在不破坏导电通路的情况下观察钛离子化合价的变化对 LTO 超导性的影响。而 Li^+ 半径较小, 便于利用化学或电场方法驱动其进出 LTO 晶格。Capponi 等人首先尝试将 LiTi_2O_4 单晶浸泡于盐酸溶液中, 此时, Li^+ 将倾向于离开晶格进入溶液, 与 Cl^- 反应。随着反应时间的延长和 Li^+ 的脱嵌, 晶格常数从 8.41 \AA 下滑到 8.30 \AA , 随后保持不变。而超导 T_c 先从未反应时的 11 K 上升到 14 K , 然后转而下降, 直到失超。 T_c 达到最大值 14 K 时的晶格常数为 8.40 \AA ^[76]。

Moshopoulou 对 Li^+ 脱嵌过程中的 Li-Ti-O 样品进行了结构表征。发现在反应初始阶段, 尖晶石结构仍然稳定, 超导性的增强来源于 Li^+ 脱嵌过程中钛平均化合价的提高。但是, 随着更多 Li^+ 离开晶格, 部分钛离子从 $16d$ 点位向 $16c$ 点位转移, 引起了钛亚晶格的无序, 转而对超导性产生压制^[77]。这项工作揭示了在 Li^+ 脱嵌的过程中两种机制的竞争作用: 在一定区间内, Li^+ 减少对超导性有利; 但 Li^+ 减少过程中引起的钛亚晶格的失序将转而抑制超导。在随后的工作中, Moshopoulou 等人把 LiTi_2O_4 单晶的盐酸处理和后续表征过程都尽可能转移到低温下进行, 以尽量抑制钛亚晶格失序的出现。在保证钛亚晶格基本没有扰动的前提下, 最多实现了 25% 的 Li^+ 脱嵌, 钛的平均化合价从 +3.5 上升到 +3.56, T_c 从 11.2 K 上升到 13.2 K , 而后不变。随着 Li^+ 的继续降低, 钛失序开始出现, 超导性下滑。因此, 如何确保缺 Li^+ 情况下钛亚晶格的稳定和有序, 是进一步提升 LTO 体系超导性的关键和难点^[78,79]。

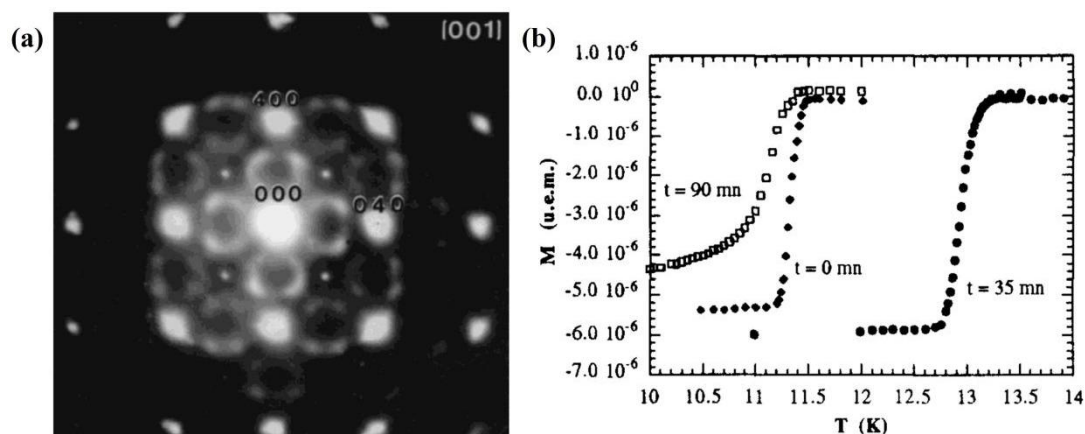


图 1-9 Li^+ 脱嵌过程中物相 (a) [79]和超导性[77] (b) 的演化。

Figure 1-9 The evolution of (a) the crystal structure[79] and (b) superconductivity[77] in the process of Li^+ deintercalation.

值得一提的是,并非只有化学调控实验发现 LiTi_2O_4 在少量缺 Li^+ 的情况下达到最佳超导性。Inukai 在制备 LiTi_2O_4 多晶粉末样品时,在 1.5-3.1 的区间内调控了 Ti/Li 比例,发现 $\text{Ti/Li} = 2.6$ 时实现了 LTO 体系的最佳超导性,其 $T_c^{\text{on}} = 13.8$ K^[80]。他在用磁控方法制备 LiTi_2O_4 薄膜时也发现略微富钛的样品超导 T_c 表现最好^[81],上述发现与化学调控实验结果形成了一致。不过,Capponi^[76]和 Moshopoulou^[78]使用的盐酸溶液里包含 H^+ , H^+ 进出 LTO 结构也很容易,完全可能在不改变 Ti 平均化合价的情况下对 Li^+ 进行替换。为了排除这一可能,Rygula 等人改将 LiTi_2O_4 多晶置于液态卤素单质中,这样 Li^+ 离开晶格与卤素阴离子重新结合时,将在原先的四面体点位上留下空位。当 6% 的 Li^+ 离开晶格 ($\text{Li}_{0.94}\text{Ti}_2\text{O}_4$) 的时候,晶格常数稍稍减小, T_c 从 12 K 上升到 13 K; 但当 Li^+ 减少到 $\text{Li}_{0.65}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 的组分时, T_c 开始下滑,有非尖晶石杂相出现; 当大约 2/3 的 Li^+ 离开尖晶石结构时, Ti-O 亚晶格遭到明显破坏,部分钛离子从 16d 位置转移到进到 16c 或 8a 点位,促使尖晶石向某种岩盐结构的转变,此时样品超导性接近消失^[82]。上述结果与 Moshopoulou 等的发现揭示了相似的规律,并进一步验证了在保证钛亚晶格不变的前提下,适当降低 Li/Ti 比例对超导 T_c 有利的规律。

此后,Hamada 等人利用电化学方法进行 Li^+ 的掺杂或脱嵌,研究了 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($-0.3 < x < 1.1$) 中超导性质与 Li/Ti 比例的关系。在缺 Li^+ 区域 ($x < 0$), T_c 随着 Li^+ 的减少而从 12 K 上升到 13.3 K; 但当 $x < -0.3$ 时,尖晶石结构趋于分解; 在注 Li^+ 区域 ($x > 0$),有 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 杂相产生,显示多余的 Li^+ 没有成功进入 LiTi_2O_4 结构内,因此 T_c 保持不变^[83]。

得益于高质量 LiTi_2O_4 薄膜的成功制备^[47,64],Yoshimatsu 等人对 LiTi_2O_4 超导薄膜进行 Li^+ 的电化学方法插入^[85]。发现随着 Li^+ 含量的增多,LTO 体系发生超导-绝缘转变,正常态输运行为也发生从金属性到半导体性的变化。这种转变是

可逆的：即当把注入的 Li^+ 重新移除后，晶格结构和超导电性都得到恢复。这种调控方法实际上等价于对 LTO 进行电子掺杂，而电子掺杂端的超导-绝缘转变机制目前仍没有得到充分的理解。同时，上述工作都没有实现从电子掺杂一端到空穴掺杂一端的完整的、连续的调控，因此需要进一步的尝试。

1.2.4.3 完整掺杂依赖的相图构建

2021 年，魏忠旭等人将新兴的离子液体调控技术^[86]应用于 LiTi_2O_4 超导薄膜的元素比例调控上，系统地研究了从电子掺杂端到空穴掺杂端 LTO 体系超导性的演化。魏忠旭等人首先开展负向调控^[87]，即脱嵌 Li^+ ，注入 O^{2-} ，实现空穴掺杂。调控初期，超导 T_{c0} 出现上升趋势，证明少量的空穴掺杂增强了超导电性；随着反应的进行， T_{c0} 逐渐下滑到零。这意味着较高水平的空穴掺杂促使 LTO 体系出现超导-绝缘转变。这种转变是不可逆的。通过原位 XRD 表征发现，随着空穴掺杂的进行，原本的超导 LiTi_2O_4 相消失，一种新的、绝缘的化学相出现，该相在撤去调控电压后仍能稳定存在。针对这种现象，魏忠旭等人提出了两种解释：（1）随着 Li^+ 离开晶格，钛离子向尖晶石结构的其他空位移动，并促进了 Ti、O 两种原子的重排和新结构的产生；（2） O^{2-} 的注入促进了反 Jahn-Teller 畸变的发生。魏忠旭等人在空穴掺杂端发现的调控规律与前人的工作达成了较好的一致性^[77,82,83]。

接下来，魏忠旭等人进行正向调控，即通过注入 Li^+ 、脱嵌 O^{2-} 对 LTO 体系进行电子掺杂。在调控初期，LTO 正常态电阻降低，金属性增强，但 T_{c0} 下滑，超导性减弱；随着调控的继续进行，LTO 的输运行为进一步变化：在 200 K 以上，样品保持金属性，在 80-200 K 温区，电输运行为表现出半导体性；特别是在 100 K 附近发现了热滞行为；在 80 K 以下的低温，样品恢复金属性。随着电子掺杂的进行， T_{c0} 单调下滑，直至样品完全绝缘。绝缘样品的低温电阻相对于室温电阻上升了 6 个量级；但这种超导-绝缘相变是可逆的，即在撤除电场之后，超导性恢复。

结合另一种尖晶石氧化物 MgTi_2O_4 中热滞行为的存在^[88]以及第一性原理计算的结果，Wei 等人认为电子掺杂端热滞行为的出现来源于 3d 电子关联性的增强以及轨道序的生成。而此前工作已经发现 LTO 体系在 50 K 附近具有一轨道相关态^[62]。魏忠旭等人给出了 LTO 体系的超导性与化学掺杂和温度关系的相图^[87]。空穴掺杂端，超导性的压制来源于 3d 电子数目的减少和费米面电子态密度的降低。在电子掺杂端，尽管 3d 电子数目增多，费米面电子态密度增大，但是电子关联性随之增强，轨道序和自旋单态形成，上述效应转而对超导产生抑制的效果。

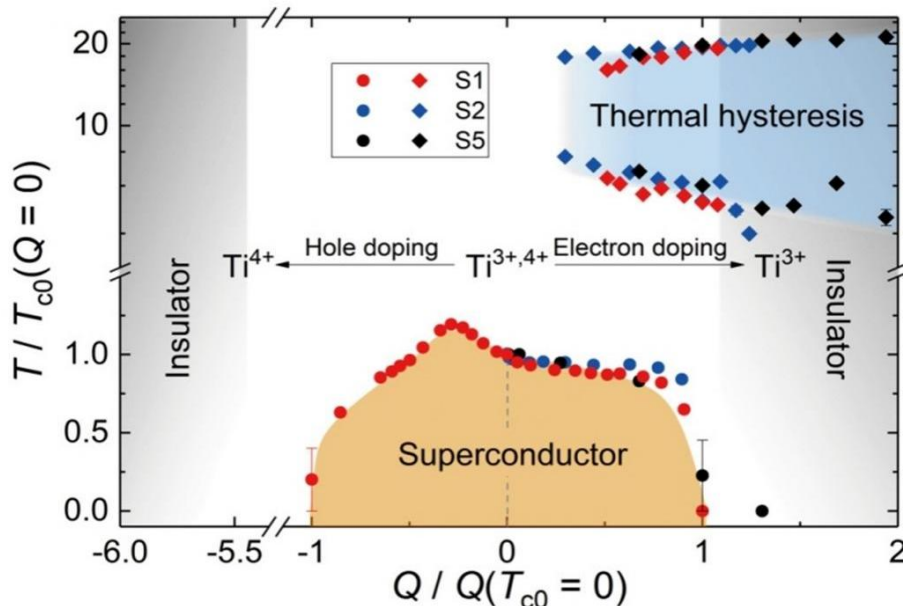


图 1-10 离子液体调控方法得到的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ 超导相图^[87]。

Figure 1-10 The superconducting phase diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ established by ionic liquid gating^[87].

1.2.5 LiTi_2O_4 的块材和薄膜制备

在早期，常用固相反应法烧结获得 LiTi_2O_4 多晶粉末。基本的过程是，使用 Li_2CO_3 等含锂氧化物，与 TiO_2 、 Ti_2O_3 等二元钛氧化物（或金属钛）混合后在 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 以下的惰性气体环境中进行反应^[30,32,45,89]。

上述合成路线存在不可避免缺陷。首先，过高的沉积温度 ($> 900^\circ\text{C}$) 会使尖晶石被绝缘的斜方锰矿相取代^[90]。其次，由于 Li^+ 的强挥发性，若以标准配比的 Li_2CO_3 进行反应，则时常引入 Ti_2O_3 、 TiO_2 等二元钛氧化物杂相^[55,80]；因此时常使用过量的 Li_2CO_3 原料，但此时又会出现 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 等富 Li^+ 杂相^[91]。 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的超导性本身也显著依赖于 Li/Ti ^[32]，这就为精确控制元素比例提出了更高的要求。而多晶样品中时常存在的晶界、元素不均等问题^[55,62]，也对物理机制的确认和关键性能的提升带来了明显的阻碍。少数研究组尝试了电解法，或直接加热 Li 和 TiO_2 的方法获得 LiTi_2O_4 单晶粉末^[46,79]。表征证明单晶粉末在超导体积含量、临界电流密度等性能的表现方面相对于多晶样品确有显著提升。

在薄膜的制备方面，Inukai 等人首先尝试了磁控方法生长 LiTi_2O_4 薄膜，实现了超导性和(111)择优取向，但是沉积速率过快、表面起伏较大的问题没有得到成功解决^[81,92]；脉冲激光沉积 (PLD) 方法在生长复杂化合物、精准调控元素含量方面具有巨大优势。2009 年，Chopdekar 等人首先利用 PLD 技术生长出了单一取向、无杂相的 LiTi_2O_4 超导薄膜^[47]。Kumatani 等人通过调节生长氧压，实现了 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 体系的超导-绝缘相变^[93]。Oshima 等人通过仔细优化靶材配比、生长温度等条件，获得了 9 nm 的 LiTi_2O_4 超薄膜^[84]。高质量的 LiTi_2O_4 单晶超导薄

膜的获得直接促成了超导相图的发现和一系列物性表征工作的完成, 也为其与离子液体调控等新兴手段的结合奠定了基础。

1.3 尖晶石钛氧化物 MgTi_2O_4 简介

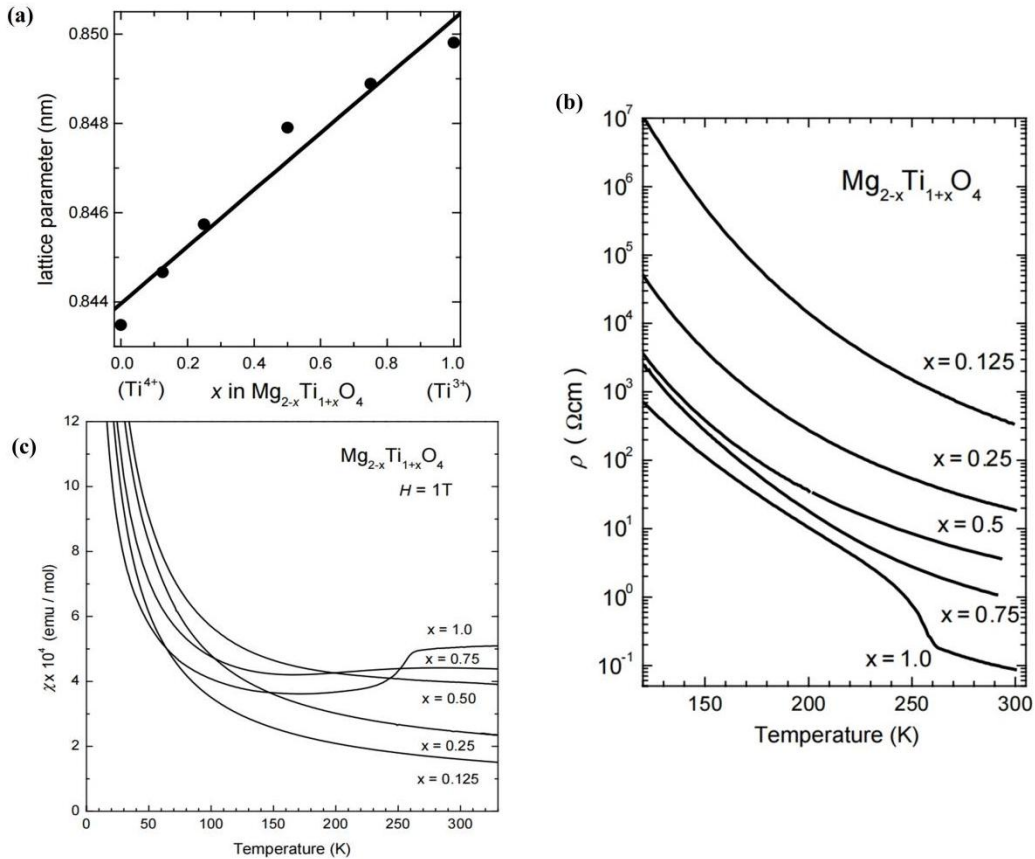
MgTi_2O_4 具有与 LiTi_2O_4 十分相似的结构: 它们都属于正尖晶石结构和 $Fd\bar{3}m$ 空间群; 同时, 由于 Li^+ 和 Mg^{2+} 离子半径非常接近 (分别是 0.59 \AA 和 0.57 \AA)^[94], 导致 LiTi_2O_4 和 MgTi_2O_4 的晶格常数相差仅有 1% 左右。不过, 它们也存在一些差异。如在 LiTi_2O_4 中, Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 以 1:1 的比例共存; 而在 MgTi_2O_4 中, Ti 离子仅仅以 Ti^{3+} 的形式存在, 这预示着 LiTi_2O_4 和 MgTi_2O_4 的物性或将出现很大区别。在后文中, 将这种 Mg-Ti-O 尖晶石氧化物材料简称为 MTO, 但在强调其组分影响时, 使用 “ $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ” 或 “ MgTi_2O_4 ” 等。

在以往对 MgTi_2O_4 的研究中, 最受关注的是以下三个方面: (1) 获得 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 纯相, 以下将这种物相简称为尖晶石相 MTO, 并研究不同 Mg/Ti 比例对物性的影响; (2) 研究 MgTi_2O_4 的金属-绝缘转变和轨道序形成机制; (3) 通过薄膜生长和超晶格构建, 在 Mg-Ti-O 薄膜中调制出超导性, 并尝试探究轨道序与超导性的关系。下文将对这三方面的主要研究成果进行综述。

1.3.1 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的纯相制备

与 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 多晶的制备路线相似, 早期也使用固相反应法制备 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 块材。比较常见的制备方式是, 选用高纯度的 MgO 、 TiO_2 和金属 Ti 作原料, 按比例混合、研磨、压片后, 在适当气氛、大约 1300°C 的温度下反应 10 小时左右^[95-97]。

对于中间组分 (x 在 0.5 附近) 而言, 上述制备方式是容易成功的。Iwasa 等人成功获得了 $x = 0.33-0.67$ 这一区间内的纯相, 不过在接近 Mg_2TiO_4 和 MgTi_2O_4 端, 发现有 MgTiO_3 等杂相存在^[96]。由于 Ti^{3+} 在尖晶石中并不稳定, 易被氧化, 因此 Iwasa 认为必须更加精细地控制反应时的气氛和氧含量, 或在生长 Mg_2TiO_4 和 MgTi_2O_4 时分别使用氧气和还原性气氛。据此 Hohl 和 Sugimoto 等人基本实现了 Mg_2TiO_4 端的纯相, 但在组分接近 MgTi_2O_4 时 ($x < 0.3$), MgO 、 Ti_2O_3 等杂相愈发严重^[97,98]。Isobe 等人在较低温度的还原性气氛中制备存在氧空位的 $\text{MgTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ ($\delta=0.1-0.2$) 相, 终于将存在于此前制备过程中的刚玉相 Ti_2O_3 消除, 但仍有少量未知杂相存在^[99]。Zhou 等人除了使用还原性气氛之外, 还使用了稍微过量的 MgO , 以规避 Mg 在高温下的挥发和富钛杂相的出现, 由此终于实现了块材 MgTi_2O_4 纯相的制备^[100]。2007 年, Zhu 等人尝试采用火花等离子体烧结方法制备 MgTi_2O_4 多晶, 也实现了单一尖晶石相的制取^[101]。

图 1-11 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 物性对比^[99]。

(a)晶格常数; (b)RT 曲线; (c)磁性。

Figure 1-11 The comparison of physical properties of $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)^[99]: (a) Lattice parameter; (b) RT curves; (c) Temperature dependence of magnetic susceptibility.

纯尖晶石相的获得为研究 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系本征物性及其与 Mg/Ti 比的关系奠定了基础。不同 x 值的 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 均为尖晶石结构, Mg_2TiO_4 的晶格常数为 8.440 \AA , $MgTi_2O_4$ 的晶格常数为 8.506 \AA ^[97], 在 $x=0$ 到 1 之间, 晶格常数与 x 成线性关系, 如图 1-11 (a) 所示。电磁性质方面, x 高于 0.33 时, 电输运行为满足热激活机制, 磁化率与温度的关系符合居里-外斯定律^[96]。随着 x 的减小, $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系越来越明显地偏离热激活机制, 在接近 $MgTi_2O_4$ 端时 (x 约为 0.9), 热激活机制仅仅在 260 K 以上存在, 同时其室温电阻率下降, 低温绝缘性削弱。

另外, 随着 x 接近于 0, Ti^{3+} 和非局域电子对磁性的贡献增加, 某种反铁磁相互作用逐渐浮现^[98]。通过对更加纯净的 $MgTi_2O_4$ 样品进行表征, 发现 $MgTi_2O_4$ 在大约 260 K 处存在某种电磁性质的突变, 这种突变显著依赖于组分, 即当 Mg/Ti 超过 1/2 时, 这种突变迅速模糊、消失^[99,100], 如图 1-11 (b)、(c) 所示。

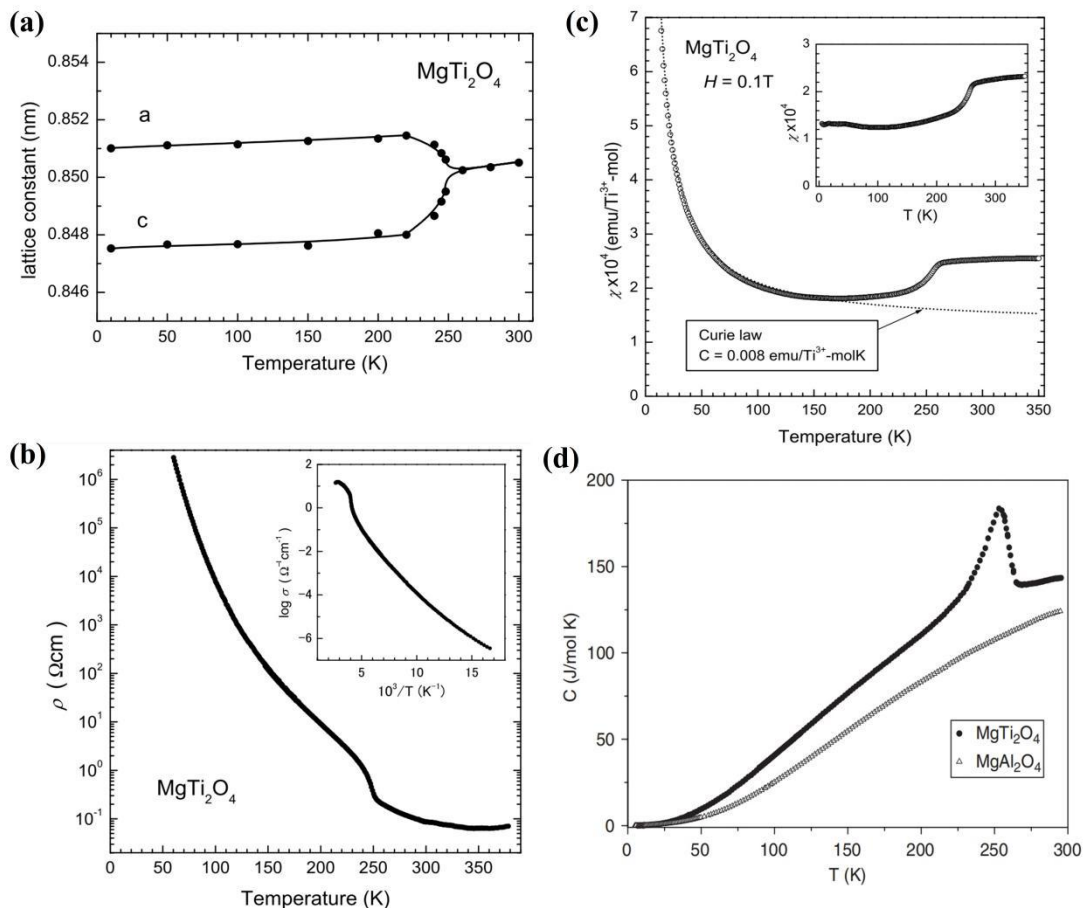


图 1-12 MgTi_2O_4 中的金属-绝缘转变^[102,104]。

(a) 结构转变； (b) 电阻跳变； (c) 磁化率突变； (d) 比热转变。

Figure 1-12 The metal-insulator transition in MgTi_2O_4 ^[102,104]. The transition in (a) crystal structure; (b) resistivity; (c) magnetic susceptibility; (d) specific heat.

2002 年, Isobe 对 MgTi_2O_4 在 260 K 附近的突变进行了仔细表征, 明确了转变点前后以下性质的变化^[102]: (1) 高温立方相到低温四方相的结构相变: 相比于立方相晶格常数, 低温 a 轴晶格常数上升, c 轴晶格常数下滑, 如图 1-12 (a); (2) 260 K 附近电阻出现跳变, 在高温段, 随着温度的降低, 电阻上升温和, 260 K 之下, 绝缘行为增强, 如图 1-12 (b); (3) 磁化率曲线在 260 K 出现一个急剧的下降, 如图 1-12 (c)。去除顺磁性杂质信号后, 260 K 磁化率的突变仍清晰可见。

另外, 对 MgTi_2O_4 进行的变温光学测量发现在 260 K 处存在光学参量的突变和新声子模式的形成^[103], 比热测量也指出了 260 K 处某种转变的发生^[104], 如图 1-12 (d)。Isobe 等人认为 MgTi_2O_4 在转变温度之上的行为与存在泡利顺磁性的 d^1 金属氧化物相同, 转变温度之下的性质接近 Tsunetsugu 预言的在尖晶石钛离子框架形成的焦绿石晶格中存在的自旋单态行为^[105]。因此将这种转变定义为金属-绝缘转变, 推断 260 K 之下为具有自旋单态的绝缘体, 且可能存在轨道序^[102]。

1.3.2 MgTi₂O₄ 中的轨道有序态形成机制

2002年, Radaelli 对尖晶石化合物 CuIr₂S₄ 在一阶相变点以下的低温结构的探索工作^[106]对于理解尖晶石结构对于非常规物性的调制效果起到了关键作用。Radaelli 等人通过结构表征和化合价判断, 定出 Ir⁴⁺之间形成自旋二聚作用; 这种自旋二聚作用可以理解为过渡金属离子以显著缩短键长、形成金属键的形式进行直接相互作用, 同时其电子自旋方向为反平行; 二聚作用一般发生于有机物中, 三维无机结构 CuIr₂S₄ 中二聚性质的发现点燃了学术界对尖晶石结构新的研究热情。

CuIr₂S₄ 在相变点以上为尖晶石相, 而后的一级相变使其对称性降低, 由金属态转入绝缘态, 同时经历磁化率的急剧下降。这些特点与 MgTi₂O₄ 高度相似。因此 Schmidt 对 MgTi₂O₄ 相变前后的晶格结构和化学键长进行了研究^[107]。在立方相, 某个钛离子与其最近邻的六个钛离子之间的距离是相同的, 约为 3.01 Å; 进入四方相后, 六个 Ti-Ti 键中的四个长度基本不变, 一根有所伸长 (3.16 Å); 最后一根明显缩短 (2.85 Å), 倾向于形成金属键 (2.90 Å), 自旋单态也出现在短键上。这是二聚态形成的典型特征, 相似的情况在过渡金属氧化物 VO₂ 中也有报道^[108]。Schmidt 等人将上述三种 Ti-Ti 键按照键长的不同分别定义为长键 (3.16 Å)、短键 (2.85 Å) 和中键 (~3.01 Å)。沿着四方结构的 c 方向观察, Ti 网络的延伸伴随着规律性的键长变化, 即沿着长键-短键-长键-短键……的规律螺旋上升, 如图 1-13 (b)。这种性质被称为“螺旋序”或“手性二聚”, 并据此将低温四方结构的空群定为 P4₁2₁2。

经过结构表征, 短键的延伸方向为立方晶格的 [011]、[101]、[0-11] 和 [-101] 方向, 每一个钛原子都会连接一根短键。对于某一个钛原子而言, 短键另外一端的另一个钛原子自旋必然与之反平行。为了保证能量最低, 这两个钛原子将使自己的电子云在它们的连接方向-即短键方向-形成最大交叠, 因此它们的轨道选择必然是 d_{xz} 或者 d_{yz} 。对于一个钛原子而言, 它连接的短键方向是确定的, 因此轨道占据态也是确定的。由于尖晶石 Ti 离子形成顶角共享的四面体结构, 如图 1-13 (a), Khomskii 认为^[109], 载流子将倾向于沿着共享顶角所形成的直链进行跃迁, 这些直链的方向是 [011]、[101]、[0-11] 和 [-101]。因此重点在这些方向上观察电子轨道占据态的选择和键长的变化: 键长的变化体现为规律性的“长-中-短-中”排列, 轨道占据态为 $d_{xz}/d_{xz}/d_{yz}/d_{yz}/d_{xz}/d_{xz}/d_{yz}/d_{yz}$ ……。这就是轨道序的产生, 如图 1-13 (c)。S. Di Matteo^[111]和 Leoni^[112]通过理论计算证明轨道序的产生将解除烧绿石结构中对长程反铁磁序的限制, 促成自旋单态的产生。前文提到的金属-绝缘转变随着 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 中 x 的增加而削弱的现象, 同样也可以由此得到解释。过量的 Mg 随机占据八面体点位, 为 Ti 亚晶格引入无序, 同时推动了 Ti³⁺向 Ti⁴⁺的转化。在这种情况下, 长程的二聚和轨道序难以形成, 至多以二聚涨落或短程

轨道序的形式存在^[100,110]。

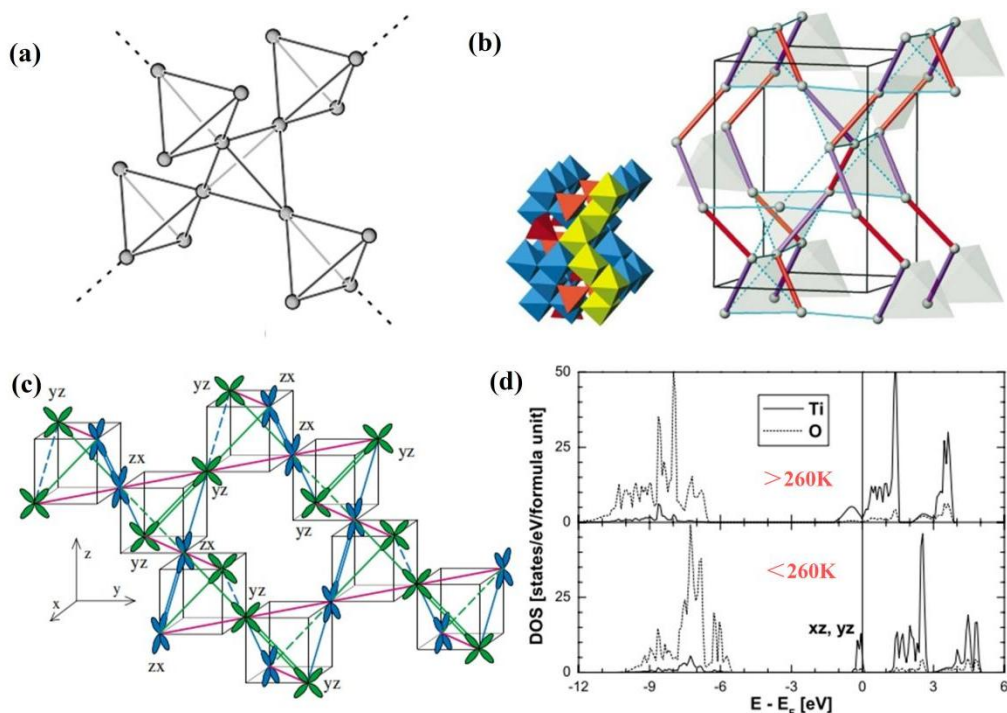


图 1-13 MgTi_2O_4 中的轨道有序态的形成^[102,107,109]。

Figure 1-13 The formation of orbital ordering in MgTi_2O_4 ^[102,107,109].

Schmidt 等人分别计算了高温立方相和低温四方相的电子态密度^[107]；在立方相，费米面位于 t_{2g} 能带之内； t_{2g} 能级所对应的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 三种电子轨道能量接近相等， Ti^{3+} 所拥有的一个 $3d$ 电子可以自由地占据上述三种轨道，这就是转变温度之上金属性的起源。进入低温四方相后， d_{xy} 轨道能量被推高， d_{yz} 和 d_{zx} 轨道能量降低，导致费米面附近敞开了一个大小为 1 eV 的带隙；且此时 $3d$ 电子的轨道占据态已被短键方向唯一确定，因此使得 MgTi_2O_4 进入绝缘相，如图 1-13 (d) 所示。对低频光电导率的测量验证了这种带隙的存在^[88]。

在一维晶格中，电子-晶格相互作用引起的晶格畸变可以促进该结构从高温金属性到低温半导体（绝缘）态的相变，这种转变行为被称为 Peierls 相变。发生 Peierls 相变的关键在于（准）一维原子链的形成，借此使费米面与布里渊区边界完全重合，这在多数二三维材料中是难以实现的^[114]，此前仅在 CuGeO_3 ^[115,116]、 CuIr_2S_4 ^[106] 等有过类 Peierls 相变的发现。 MgTi_2O_4 发生金属-绝缘转变和轨道序生成的关键是 Ti-Ti 键长的规律性变化和螺旋状准一维 Ti 原子链的生成，因此也被认为是一种类 Peierls 相变。而三维尖晶石结构中准一维过渡金属原子链的形成或将 MgTi_2O_4 促使出现更多新奇的性质。

1.3.3 MgTi_2O_4 金属-绝缘相变的其他解释

此外，还有一些工作对金属-绝缘相变的性质和轨道序的形成机制进行了讨

论补充。首先，针对高温金属性，Zhou 等人认为高温段磁化率的行为并不是泡利顺磁性导致的，而是来源于二聚涨落；低温下被 Isobe 等人认为源于杂质贡献的居里-外斯行为^[102]实际上是单电子二聚或三电子二聚态的体现^[100]。N. L. Wang 研究组在 260 K 之上同时发现了 $p-d$ 轨道杂化， $d-d$ 电子关联性及部分电子局域化的性质，因此建议将转变温度之上的性质归纳为“坏金属”^[88]。Zhu 等人认为高温段 MgTi_2O_4 的电输运半导体性来源于晶界对于导电的贡献，而在晶粒内部体现金属性，后者是 MgTi_2O_4 更为本征的导电机制^[117]。Rahaman 等人对 $\text{MgTi}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_4$ 体系施加大电流，促成了 Ti^{3+} 的 $3d$ 电子向 V^{3+} 的转移和 V^{2+} 的产生，抑制了 $\text{MgTi}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_4$ 体系向反铁磁/轨道有序 Mott 绝缘体的相变，将金属性保持到最低温度；但这种效果是易失的^[118]。

关于低温下轨道序介入、自旋单态产生等物理图象，Matteo 认为自旋单态的形成将促进 $3d$ 电子更进一步的简并解除，促进立方-四方畸变的发生^[111,113]；Leoni 认为电子-电子关联在轨道序的形成过程中扮演了重要角色^[112]。Zhu 等人认为轨道有序态是在结构转变温度之下几十开的温度区间内逐步确立的，在此过程中，自旋方向倾斜带来的自旋-轨道耦合对轨道序强度起到压制作用。他们还认为低温下磁化率的居里-外斯行为是自旋轨道耦合和杂质贡献的双重效果^[119]。Busemeyer 等人预测低温四方相中的 Ti-Ti 相互作用主要来源于二聚体 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ 内部，计算自旋单态与自旋三重态之间的能隙值约为 350 meV^[120]。Yang 等人发现 MgTi_2O_4 在大约 500 K 就出现了局域四方畸变，因此，结构相变或许与轨道序的形成并不直接相关，但局域的多重轨道简并解除对二聚态的形成有所贡献^[121]。由此看来， MgTi_2O_4 在转变前后的结构相变及轨道、自旋自由度之间的相互作用或许比预想更为复杂，值得进一步系统地澄清。

1.3.4 超导 MgTi_2O_4 薄膜的制备

综合上述工作来看，改变 Mg/Ti 比例或是调节 Ti 离子的化合价可以明显地调制 MgTi_2O_4 体系的性质。而 PLD 镀膜过程相较于固相反应法或者火花等离子体法可以更加精准地调节元素比例。于是，胡卫等人首先尝试在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 衬底上制备 MgTi_2O_4 超导薄膜^[122]。在条件摸索的过程中，发现较高的生长温度（780°C-820°C）、较强的激光能量密度和腔体高真空度对生成尖晶石纯相，压制绝缘性是有利的^[123]。当 MgTi_2O_4 相的晶格常数伸长到 8.52 Å 时，胡卫等人在 3 K 附近发现了超导转变出现的迹象。由于腔体条件的限制，很难在 Mg-Ti-O 单组分薄膜里调制出完整的超导转变。因此他们试图构建 $[\text{MgTi}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3]_2$ 超晶格（ $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ ），以进一步提升超导 T_c 。超晶格结构使得 MgTi_2O_4 （MTO）的 c 轴晶格常数进一步提升到 8.53 Å 以上， T_{c0n} 和 T_{c0} 分别达到 5 K 和 3 K，迈斯纳效应明显。而后胡卫等人又排除了这种超导性来源于 SrTiO_3 （STO）层或 $\text{MgTi}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ 界面的可能，至此，可以确定超导电性在 Mg-Ti-O 这种三元化合

物体系中被成功调制出来，如图 1-14 (a)、(b) 所示。

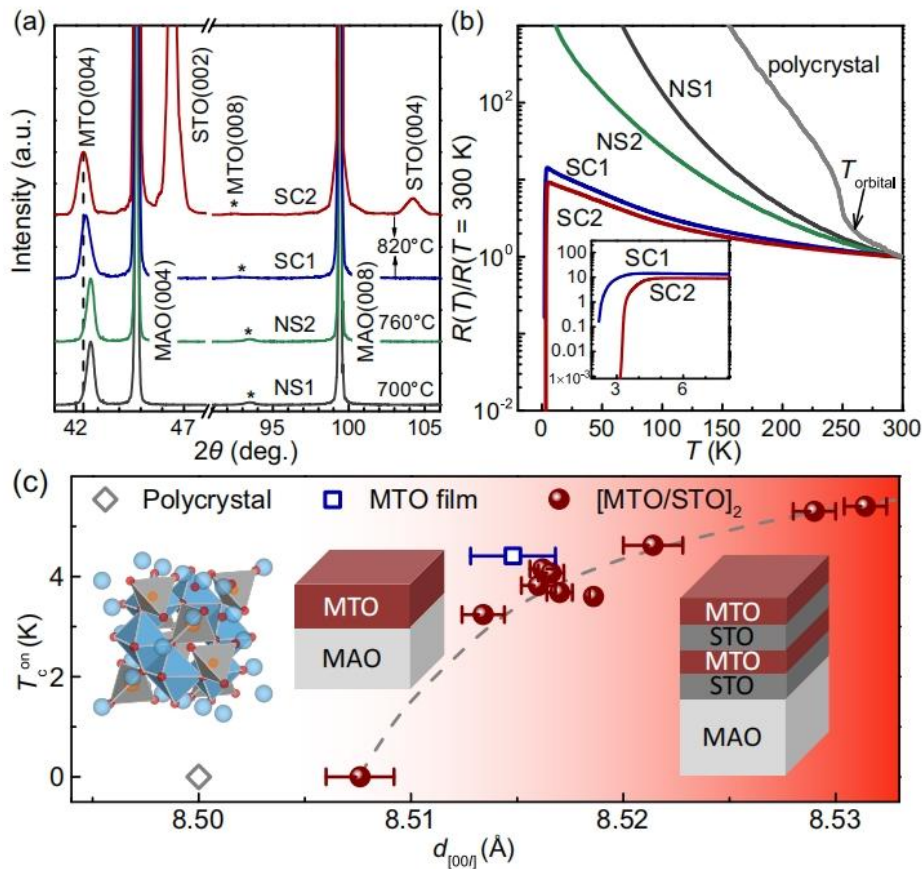


图 1-14 Mg-Ti-O 超导薄膜的制备^[122]。

绝缘和超导 Mg-Ti-O 薄膜的结构 (a) 和电输运 (b) 行为的比较；(c) 超导性和面外晶格常数的关系。

Figure 1-14 The superconductivity modulation in Mg-Ti-O films^[122]. The comparison of lattice structure (a) and electrical transport properties (b) in insulating and superconducting Mg-Ti-O films; (c) The relationship between the superconductivity and out-of-plane lattice parameters.

胡卫等人还指出了 MgTi_2O_4 的某些新奇超导性质：(1) 伴随着超导转变温度 T_c^{on} 的增强， c 轴晶格常数单调上升，如图 1-14(c) 所示；(2) $[\text{MgTi}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3]_2$ 超晶格表现出各向同性的、突破泡利极限的上临界场 B_{c2} ；(3) 通过理论计算发现，降低 Mg/Ti 比，引入电子掺杂可以起到增加费米面附近的电子态密度、闭合费米面附近的带隙^[107]并抑制轨道序的作用；胡卫等人也通过成分表征验证了 MgTi_2O_4 发生绝缘-超导转变时确实伴随了 Mg/Ti 比的降低。因此，电子掺杂压制轨道序很可能是 MgTi_2O_4 超导性出现的重要原因^[122]。

这一工作里还有一些问题值得继续研究。例如：(1) 在绝缘 Mg-Ti-O 薄膜的电输运测量里，没有看到金属-绝缘转变或轨道序介入的迹象。下一步，希望看到从轨道有序态到超导态的连续变化；(2) SrTiO_3 层的使用显著增强了

Mg-Ti-O 体系的超导电性，但它的作用可能不仅局限于稳定晶格或进一步降低 Mg/Ti 比。在 SrTiO₃ 与包括氧化物和金属在内的各种材料形成的界面中，常常有新奇物性出现^[124,125]。解决上述问题不仅能丰富当前对 MgTi₂O₄ 这一体系物理机制的认识，还可以对调制其他氧化物体系的超导性起到帮助作用。

1.4 二元钛氧化物超导体简介

结合 LiTi₂O₄ 和 MgTi₂O₄ 的性质，不难看出，钛离子在尖晶石钛氧化物的超导演化中发挥着极其重要的作用。钛的平均化合价或体系内 3d 电子数目的变化是观察上述两种尖晶石钛氧化物体系物性演化的重要维度。当钛的平均化合价接近+3 价、每个钛离子平均拥有一个 3d 电子时，LiTi₂O₄ 和 MgTi₂O₄ 都表现出较强的电子关联性或轨道序，伴随着超导性的压制。当钛化合价偏离+3 价时，电子或空穴的掺杂压制了过强的电子-电子相互作用，推动了超导的出现^[87,122]；这一过程中还包含了 Ti-Ti 键和 Ti-O 键相对强度的变化。另外，LTO 和 MTO 费米能级附近的电子态密度主要来源于 Ti 的 3d 和 O 的 2p 轨道的贡献^[41]，而 Li⁺ 或 Mg²⁺ 的轨道对其影响很小，这暗示了 Ti-O 亚晶格对尖晶石钛氧化物物性的重大影响。由上述情况，不难认识到尖晶石钛氧化物的性质应当与二元钛氧化物存在较大联系，对二元钛氧化物的性质探究也将有利于推动对尖晶石钛氧化物的理解。

另一个促使我们将二元钛氧化物与尖晶石钛氧化物的探究综合起来的原因是，根据当前对于尖晶石 LTO 和 MTO 体系的制备经验，Li⁺ 或 Mg²⁺ 的相对含量略微低于化学计量比，应当对整个体系超导性的增强最为有利^[78,87,122]。但是，制备经验和物相分析结果指出，Li⁺ 或 Mg²⁺ 含量的减少将促进二元钛氧化物杂相的生成^[78,96,99]。因此，应当注意二元钛氧化物物相的基本情况，以及尖晶石结构与二元钛氧化物的共同之处。

二元钛氧化物体系最突出的特点是组分和物相繁多，即使固定的 Ti/O 比例也可能对应多种结构，比如 TiO 至少包含三种物相^[126]：立方相，立方相衍生出的超结构，以及经过立方相空位重排产生的单斜结构^[127]。本文主要对有超导性报道的组分或物相进行概述。

1.4.1 Ti₄O₇ 的超导性研究

1.4.1.1 Ti₄O₇ 的结构特点

化学式符合 Ti_nO_{2n-1} (4 ≤ n < 10) 的组分统称为“Magneli 相”。Ti₄O₇ 是 Magneli 相的首端成员，属于三斜晶系，它的晶格结构由四方金红石相 TiO₂ 演变而来，并以 TiO₆ 八面体为基本结构单元。在 *a-b* 面内，Ti₄O₇ 表现出类金红石 TiO₂ 区块的无限延伸；沿着 *c* 轴方向，每隔 4 层 TiO₆ 八面体就会出现一层因为氧原子缺陷而形成的“剪切面”，如图 1-15 (a) 所示；“剪切面”对应于金红石相 TiO₂

的 (121)面^[128]。Ti₄O₇ 与金红石相母体的此种关系使得其在表现出较低宏观对称性的同时，又具备低维结构的某些特征。

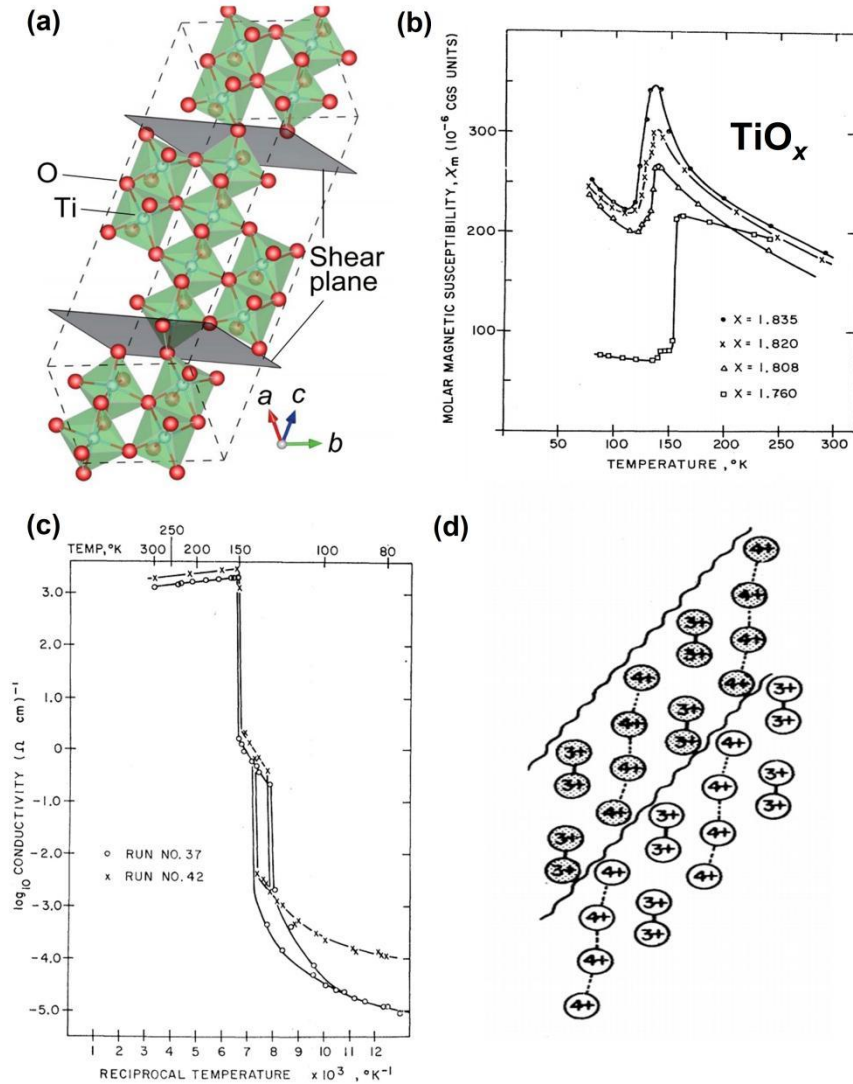


图 1-15 Ti₄O₇ 的结构和金属-绝缘转变^[129,131,133]。

(a) 晶格结构；(b) 磁化率转变；(c) 电导转变；(d) Ti³⁺-Ti³⁺二聚体的有序态
 Figure 1-15 The structure and metal-insulator transition of Ti₄O₇^[129,131,133]. (a) The lattice structure; (b), (c): The transition in the magnetic susceptibility and electrical conductivity; (d) The ordered state of Ti³⁺ dimers.

1.4.1.2 Ti₄O₇ 块材的金属-绝缘转变研究

Ti₄O₇ 最为显著的特点是存在两种不同特征温度的转变。在大约 150 K 处，Ti₄O₇ 发生磁化率转变（图 1-15 (b)）和电输运上的（高温）金属-（低温）半导体转变（图 1-15 (c)）。随着温度继续降低，在大约 125 K 处，Ti₄O₇ 又发生一种一阶相变。将 150 K 和 125 K 下发生的转变分别称为高温相变和低温相变，两个转变温度中间的物态称为中间态。低温相变的发生伴随着电阻的跳变和结构的重排，但磁化率没有显著变化。这种而次相变的特点难以用常规的电子局域化

或是导带消失的理论来理解。而部分钛离子的互相接近被证明可能引起 $3d$ 电子波函数之间的强烈交叠，从而导致了两个相邻钛离子之间成对的 $3d$ 电子的共享^[129]。通过分析不同温度下的原子排布和金属键长，Marezio 等人认为，在 150 K 处， Ti^{3+} - Ti^{3+} 相互靠近，形成短的金属键和非磁性的自旋单态；而 125 K 处的低温转变对应了 Ti^{3+} - Ti^{3+} 二聚体形成长程有序，并引起进一步电荷局域化的过程^[130]。Lakkis 等人通过磁化率和比热测量进一步明确了这一图象，即高温相变对应 Ti^{3+} - Ti^{3+} 配对的产生，但二聚体排布无序化；在低温相变时， Ti^{3+} - Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 各自沿着赝金红石 c 轴方向平行排布成链，如图 1-15 (d) 所示^[131]，这种行为也被称为双极化子相变。两次相变的发生还引入了电荷序、轨道序等非常规机制^[132]。

1.4.1.3 Ti_4O_7 超导薄膜的制备和超导相图的构建

2017 年，Yoshimatsu 等人通过生长薄膜，在 Ti_4O_7 中获得了 3 K 的超导性。超导性调制成功的关键是生长气氛的使用。当在 1×10^{-7} Torr 的氧压氛围下生长时， Ti_4O_7 薄膜表现出较强的金属-绝缘转变和热滞行为（150 K）。当在 10^{-6} Torr 氩压下生长时，超导转变出现，但仍存在热滞迹象。把氩压提升到 10^{-3} Torr 时，获得 2 K 之上的完整超导转变。结合超导和绝缘薄膜霍尔迁移率 R_H 及 Ti_4O_7 相晶格常数的区别，认为氩气氛围制造了氧空位，削弱了 Ti^{3+} 配对、双极化子的形成以及金属-绝缘转变的强度，促进了超导的出现^[133]。后来 T. Soma 等人把超导 T_c 提高到 3.5K，这是 Ti_4O_7 体系的最高纪录^[134]。

为了进一步验证双极化子转变和超导的关系，Sekiguchi 等人对超导的 Ti_4O_7 薄膜进行了加压实验。随着压强的增加，金属-绝缘转变增强，转变温度从 150 K 上升到 180 K，伴随发生的是超导性的逐渐压制。这个工作从另一个角度证明金属-绝缘转变的压制对于 Ti_4O_7 的超导性的提升是有利的，且沿着特定方向的压缩才可以有效地加强双极化子形成和载流子的局域化^[135,136]。T. Soma 在 Yoshimatsu 工作的基础上^[133]，对 Ti_4O_7 薄膜的生长过程进行了更加精细的生长氩压调节，以进一步确定超导性和双极化绝缘态的关系。发现随着体系内 $3d$ 电子逐渐变多，双极化子之间的电声耦合作用被削弱，金属-绝缘转变被压制，其特征温度从 150 K 逐渐降低到 100 K 附近，超导性出现。但是，当 $3d$ 电子浓度过高、双极化子态严重削弱时，超导性反而下降。因而在电子态相图中，超导 T_c 相对于 $3d$ 电子浓度整体体现出穹顶的形状。这证明一种温和的双极化子相互作用对于 Ti_4O_7 体系的超导性最为有利^[134]。

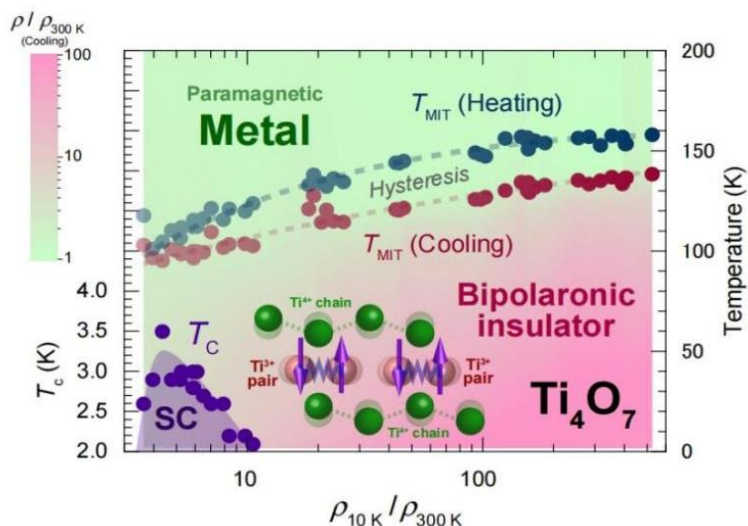


图 1-16 Ti_4O_7 超导薄膜的电子态相图^[133]。

温和的双极化子转变对于超导性最为有利。

Figure 1-16 The electronic phase diagram of Ti_4O_7 superconducting films^[133]. A moderate bipolaronic transition benefits the emergence of superconductivity.

1.4.2 TiO 的超导性研究

1.4.2.1 块材中的超导性

立方相 TiO_x 具有 $Fm\bar{3}m$ 空间群，为 NaCl 型结构。立方结构可以在 $x = 0.80\sim 1.25$ 的区间内保持稳定^[137]。上世纪 60 年代，Hulm 等人在块材制备中发现立方相 TiO_x 在 $x = 0.85\sim 1.20$ 的区间内存在超导性，超导 T_c 在氧略微过量的情况下 ($x \approx 1.07$) 达到最高，约为 1.0 K。整体上， TiO_x 体系的 T_c 与 O/Ti 比例 x 之间存在穹顶型的关系，这证明了 Ti、O 相对含量对于超导性质的影响，Hulm 等人推测氧含量的变化调制了电子能带结构，并调节了费米面电子态密度^[138]。然而，Banus 等人在对 TiO_x 样品加压时，发现超导 T_c 与 x 存在正相关关系， $x \sim 1.25$ 时， T_c 超过了 2.0 K^[139]。

上述两个结果的差异可能来源于高压下 Ti、O 两种原子重排产生的某种空位有序态，这种空位有序态进而调制了输运性质^[138]。Watanabe 等人发现，某些情况下，沿着立方相 TiO 晶胞的 [110] 方向会出现两层无缺陷的 Ti-O 晶面与一层 Ti、O 空位率都达到 50% 的缺陷晶面交替存在的现象。由于 Ti、O 空位重排，(110) 晶面族之间的晶面间距也不再相同。Watanabe 等人对这种存在空位有序态的立方相 TiO 进行了晶胞的重新选取，将其定义为另一种单斜结构 Ti_5O_5 ^[127]。Reed 的工作揭示了单斜相 Ti_5O_5 也存在 ~ 1.28 K 的超导性，这说明“空位有序态”和超导存在一定联系^[140]。

2017 年，Wang 等人以钛金属和 KClO_4 作为原料，将其在 900°C 下混合烧结，制备出了超导 T_c 达到 5.5 K 的 TiO 粉末^[141]。随后 Xu 等人制备了 TiO 纳米颗粒，并对表面进行温和氧化，获得了一种核芯为结晶态 TiO 、表面为无定形 TiO_{1+x} 的

结构。在界面的调制作作用下，表面的无定形结构呈现出 $T_c \sim 11 \text{ K}$ 的超导转变^[126]。

1.4.2.2 TiO 超导薄膜的制备和物性研究

2017年，中国科学技术大学的李晓光课题组报道了通过PLD方法制备 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 超导薄膜的工作。李晓光课题组在(0001)取向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上实现了(111)取向立方相TiO的纯相生长，其超导 T_c 达到7.4 K，大大超过了块材所获得的结果，迈斯纳抗磁性明显。还确定了许多重要超导参量的性质和取值，如各向同性的上临界场（超过13 T）。这一工作认为氧含量略微超过名义组分（O/Ti~1.11-1.25）以及衬底应力对薄膜-衬底界面电声耦合强度的调制，可能是使得薄膜超导 T_c 显著提升的重要原因^[142]。

随后，李晓光研究组对 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜，进行了各种物性的系统表征：

(1) 首先， $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜在 $T_{\text{kink}} \sim 130 \text{ K}$ 处表现出一种电阻转折行为，Zhang和Liu等人通过高压测量观察了这种电阻转折与超导性的关系^[143]。随着外加高压增加到~2 GPa，超导性被压制，上临界场降低，但超导 T_c 随着外加高压而下降的速度超过了BCS理论的预计^[11]，这显示了其他机制压制超导电性的可能；随着压强的增加， T_{kink} 上升，电阻转折行为越发明显，暗示这种电阻转折行为对超导性存在压制，如图1-17（b）所示。Liu等人认为施加高压通过促进 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 内的原子重排加剧了电荷局域化，抑制了库珀对的形成；这种机制与 Ti_4O_7 内同样可能压制超导电性的双极化子转变有所不同^[136]。

(2) 借助磁场和临界电流 J_c 测量，发现 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜中的磁通主要通过缺陷附近平均自由程减少的载流子进行散射而发生钉扎作用，同时 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜内还存在一种准二维磁通玻璃态转变^[144]。

(3) 首次在拥有非金属性正常态的超导体中观测到量子 Griffiths 相变^[145]，打破了正常态为金属性的超导体内才能出现量子 Griffiths 相变的传统认知。

(4) 通过 Mg^{2+} 的掺杂，在 $\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 中发现了一种穹顶形状的超导相图^[146]， Mg^{2+} 掺杂过程中无序度的增强和载流子浓度的下降都对 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜的超导 T_c 存在影响。另外，随着 Mg^{2+} 掺杂量的增大，铁磁性出现并增强，这为探究超导与铁磁性的关系提供了平台。

(5) 通过改变生长氧压，连续调节了 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜中氧的相对含量。当 O/Ti 增加到 1.17 时，低温下发生超导-金属相变，超导态消失；O/Ti 增加到 1.22 时，发生金属-绝缘相变；在更高的氧含量下， $\text{TiO}_{1+\delta}$ 呈现绝缘体行为。超导性的压制是通过氧含量增加引入更多无序态、减少载流子浓度和增加电子局域性实现的^[147]。李晓光课题组尝试构建了包含各种物性和相变的 TiO 的超导态相图^[147]，如图1-17（c）所示。

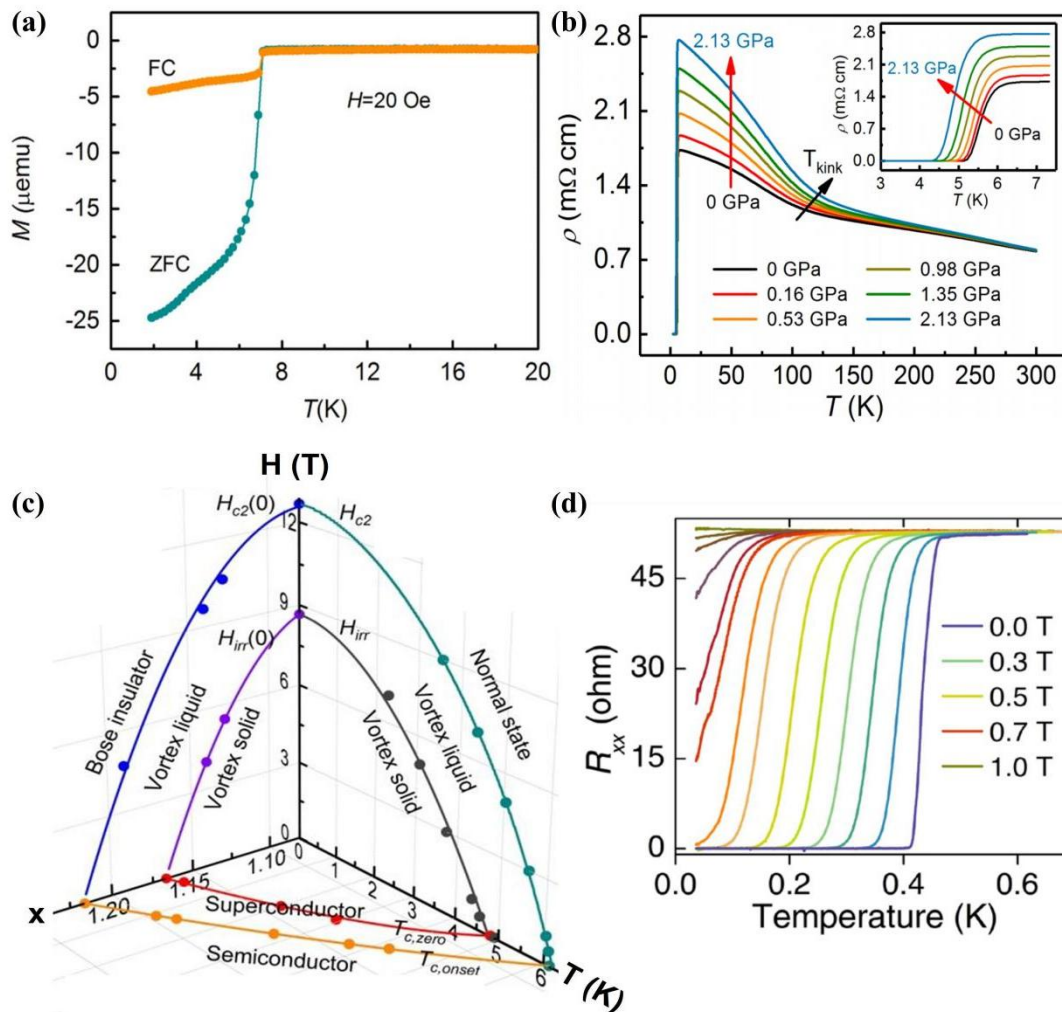


图 1-17 TiO 超导薄膜的物性研究^[142-143,147-148]。

(a) $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜内超导性的增强；(b) $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜 100 K 处的电阻转折；(c) 超导态相图；(d) 化学计量比的 TiO 薄膜的超导转变。

Figure 1-17 The study of TiO superconducting films^[142-143,147-148]. (a) The enhanced superconductivity in $\text{TiO}_{1+\delta}$ films. (b) The resistivity kink for $\text{TiO}_{1+\delta}$ films in the vicinity of 100 K. (c) The superconducting phase diagram for $\text{TiO}_{1+\delta}$. (d) The superconducting transition in stoichiometric TiO films

2021 年，Li 等人用分子束外延方法制备出了化学计量比的单晶 TiO 薄膜，发现 TiO 在正常态表现出金属行为，但超导 T_c 只有 0.49 K，与金属 Ti 相当，如图 1-17 (d) 所示^[148]。相比之下，李晓光研究组制备的 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 薄膜超导 T_c 的显著增强，有可能来源于薄膜-衬底间的某种相互作用，也有可能是氧相对过量的影响^[142]。由于 NaCl 型晶格内氧原子之间直接相互作用较弱^[148]，因此有理由怀疑某种 Ti-O 相互作用的增强起到了促进超导的作用。

1.4.3 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 超导薄膜的制备和物性探索

Ti_3O_5 组分至少对应五种不同物相 (α -、 β -、 γ -、 λ -和 δ -)^[149-152]，其中 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$

具有单斜结构。Yoshimatsu 等人利用 PLD 方法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 衬底上获得了超导的 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 单晶薄膜^[133], 其 T_c^{on} 和 T_c^{off} 分别为 7.1 K 和 5.8 K。与块材 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 在 240 K 表现出结构相变不同, $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜在 350 K 表现出金属-绝缘转变, 并在 100 K 附近体现出较弱的半导体-半导体转变。经过霍尔测量, 发现 100 K 的电阻转变并没有对应载流子类型、数目或迁移率的明显变化。 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 的超导机理还需要更深入的研究。

1.4.4 正交相 Ti_2O_3 超导相的发现和物性表征

Ti_2O_3 组分也对应着多种物相结构, 其中最常见的是刚玉结构 ($c\text{-Ti}_2\text{O}_3$); 它属于三方晶系的 $R3c$ 空间群, 在低温下没有出现超导性; 2018 年, Li 等人用 PLD 生长 $c\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 薄膜时, 发现生长温度大幅提高后, 获得了一种正交结构 Ti_2O_3 相 ($o\text{-Ti}_2\text{O}_3$), 并表现出接近 8 K 的超导性和明显的迈斯纳效应。Li 等人认为 Ti、O 原子重排作用使得与衬底晶格失配更小的 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 在高沉积温度下出现; 而正交相内明显增强的电声耦合强度是超导性出现的重要原因^[153]。 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 表现出 370 K 处的金属-绝缘转变和 ~ 100 K 的半导体-半导体转变。Li 等人认为这种电阻转变行为与 MgTi_2O_4 中的 $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 二聚及其驱动的金属-绝缘转变存在密切联系, 这也进一步暗示了尖晶石钛氧化物和二元钛氧化物在物理机制上的相似性。

1.5 本章小结

结合上文的介绍, 不难发现, 尖晶石钛氧化物超导体 LTO、MTO 表现出丰富的物性和复杂的物理机制, 如 $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 二聚^[107-109]、双极化子相变^[154]、有序态与超导性的相互作用^[87]等; 上述机制或影响同样出现在二元钛氧化物超导体中, 其中关键原因之一是, Ti-Ti 和 Ti-O 相互作用在尖晶石钛氧化物超导体的能带结构和物性中起着主导作用。同时, 理论计算证明电声耦合机制和自旋涨落也在二元钛氧化物超导体中发挥重要作用, 与 LTO 相似^[155]。因此在本文的工作中, 可以把二元钛氧化物和尖晶石钛氧化物超导体的研究结合起来, 起到互为补充的作用。

当前阻碍整个钛氧化物超导研究的瓶颈就是如何获得所需组分的单一物相, 避免多种物相的混合对研究形成干扰。目前四种已经发现的二元钛氧化物超导相中的三种 ($\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 、 Ti_4O_7 、 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$) 仅仅以薄膜的形式存在, 并且都是通过脉冲激光沉积 (PLD) 法获得; 对于尖晶石钛氧化物超导体而言, MgTi_2O_4 的超导性当下也仅在薄膜中被成功调制出来; 历史上 LiTi_2O_4 的物性研究也是在 2009 年 Chopdekar 等人用 PLD 办法实现超导薄膜制备^[47]之后取得了重大的进展。上述过程体现了以 PLD 方法为代表的薄膜生长过程在钛氧化物超导研究中的关键意义。这就需要深刻地理解以 PLD 方法为代表的薄膜制取过程和各種生长参量

的调节模式。另外，为了有效掌握薄膜内物相组分、结构的情况，也应当对各种实验表征方法具备一定了解。我们将在第二章中介绍这部分的内容。

第 2 章 薄膜生长与表征技术

2.1 脉冲激光沉积 (PLD) 镀膜原理、设备和流程简介

2.1.1 脉冲激光沉积 (PLD) 过程的基本原理

当前的薄膜制备技术主要可以分为物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 等。其中, 物理气相沉积过程主要是以固态或熔融态材料为源物质, 通过某种物理过程对其进行激发, 将固态/熔融态物质转化为气态, 然后, 这些气态离子飞到基片表面, 按一定方式沉积成膜。因此, 物理气相沉积过程可以概括为气相的产生、运输和沉积三个阶段。以物理气相沉积原理为基础的各种镀膜技术的区别主要体现在气相产生方法的差异上, 如: 真空蒸镀方法采用加热蒸发方式使镀膜材料升华 (气化); 磁控溅射方法使用通过电场电离产生的高能 Ar^+ 轰击靶材, 使靶材物质获得能量开始溅射。

脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) 方法也是物理气相沉积过程的一种。它的基本原理是: 使用具有高功率密度和强相干性的激光脉冲作用于靶材, 由于能量交换, 靶材表面温度急剧上升, 超过临界蒸发温度, 使得部分物质脱离靶材分离出来, 产生等离子体。而后等离子体沿着靶材表面的法线方向向外膨胀, 形成粒子的空间输运过程; 在各种粒子的飞行过程中, 其径迹和飞行动能也可以因为与腔室内部的背景气体粒子的碰撞等相互作用而改变变化。最后一个阶段, 等离子体飞抵基片表面, 被基片表面吸附, 经过成核、长大等过程, 结合基片表面的温度、晶格结构的状态, 按一定排布形成自身的晶体结构和物相。上述过程被展示在图 2-1 中^[156]。

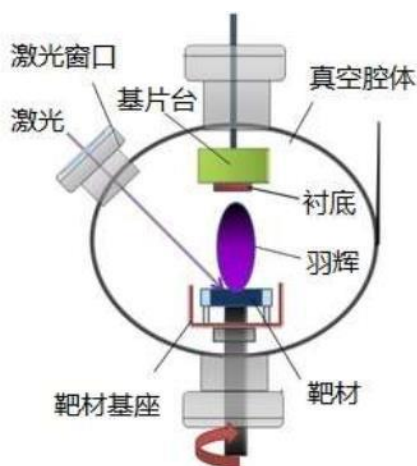


图 2-1 PLD 原理图^[156]。

Figure 2-1 The schematic diagram for PLD process^[156].

以上只是 PLD 方法生长薄膜的一般过程。实际上, 很多其他因素或反应可能影响 PLD 过程, 并进而影响薄膜的结晶质量、物相以及各种性质。例如, 高

能激光脉冲能量的转移方式和穿透深度的差异导致 PLD 方法比较适合生长半导体或绝缘性化合物，而不适合于溅射纯金属等导电性非常好的物质^[123]；在气相粒子的飞行过程中，等离子体羽辉的具体形状与靶材本身和背景气体都有关系^[157]；在粒子能量、种类、衬底温度等因素的影响下，薄膜的生长模式也会存在区别，包括三维岛状生长、二维层状生长以及层状/岛状混合生长等。

PLD 方法在维持薄膜和靶材的组分一致性上具有突出优势。另外，它的条件稳定易控，沉积速率大范围可调，样品均匀性和稳定性好，实验周期短；因此，PLD 镀膜在包括超导、铁电、热电、压电材料在内的各种物质的薄膜制备中都得以大显身手。然而，由于激光光斑的面积和等离子体羽辉的立体角有限，PLD 方法难以在制备大面积薄膜的时候保证均匀性，因此，它目前主要适用于实验室研究。

2.1.2 脉冲激光沉积 (PLD) 镀膜设备简介

我们使用的 PLD 镀膜设备可以粗略划分为真空腔体和激光系统两部分。

2.1.2.1 脉冲激光沉积腔体简介

真空腔体主要由以下几部分构成：

首先，机械泵和分子泵的综合使用可以保证腔体在密闭状态下获得高背底真空。机械泵最高可以把腔室真空度抽到 3×10^{-4} Torr 附近；分子泵使用德国 Pfeiffer(普发)公司出产的 TMU262 型涡轮式分子泵，该分子泵以满转速(1000 Hz)运行，可以使真空度优于 1×10^{-7} Torr。

第二是气路系统，一般使用高纯度氮气为主要工作气体：当需要进行开腔操作时，可在关闭机械泵和分子泵的状态下匀速通入高纯度氮气，使腔室内气压上升到与外界大气压相等，此时就可以开腔，进行取换基片、靶材等操作。还可以使用另一气路将 Ar、O₂ 等气体充入腔室内部，作为镀膜或退火时的气氛使用，流速可以用流量计或节流阀给以控制。

第三是温度控制和加热系统，即通过电阻丝加热的方式升高基片台表面温度，使用银胶贴在基片台表面上的衬底也可因此达到设定的沉积温度。电阻丝通过真空贯通电极 (feedthrough) 从外界环境进入密闭腔体内部，与基片台表面联通，本设备最高使用温度为 850°C，但无法得知设定温度对应的加热电流值。

第四是可旋转靶台。靶台上可以同时安装多块靶材，通过电机驱动，可以在密闭环境下随时切换靶位，这种方式保证了异质结、超晶格薄膜的生长；在镀膜过程中可实现每块靶材的自转，避免高能激光脉冲重复作用于靶材表面的同一位置，使得这一位置逐渐发生化学组分偏析，或因靶材表面出现较深沟槽而削弱后续等离子体的定向性。此外，本设备还包括真空测量部件、电控及信号传输系统等，在此不再一一详述。

2.1.2.2 激光器和光路简介

外源激光系统的主要作用是产生高能激光脉冲,并将其通过各种光学元件的导引、聚焦等,照射到靶材的表面。高能激光脉冲由激光器产生。常用于 PLD 镀膜的激光器包括准分子激光器、脉冲 Nd: YAG 激光器、脉冲 CO₂ 激光器以及钛宝石飞秒激光器等^[158]。本文镀膜使用的是 KrF 准分子激光器,其工作波长 248 nm,脉宽在 10⁻⁸ s 量级,单脉冲激光能量最高超过 500 mJ。脉冲激光从激光器出光口发出后,由于其激光强度在垂直传播方向的平面上存在高斯分布,可在出光口之后设置一长方形光栅,截留掉激光边缘较弱的部分,保留中心位置能量密度较高且分布均匀的部分。根据激光器和镀膜腔体的具体位置,可以设置一道或多道反射镜,调节光路的具体方向。聚焦镜是光路系统的不可或缺的元件之一,它的作用是将激光光斑面积从聚焦前的 100 mm² 以上降低到照射靶材时的~10 mm²,在这一过程中,激光能量密度随之显著上升,达到剥离靶材物质、实现等离子体的要求。激光经过聚焦镜聚焦后,一般要再经过一面透光镜进入腔体,而后打在靶材表面。

激光脉冲与靶材表面的反应是 PLD 镀膜过程最为关键的阶段之一,因此光路的状态是决定薄膜生长成败的重要因素。应当注意以下几点:(1)应当保证激光垂直打到各种光学透镜(分光镜除外)的表面,再沿与镜面垂直的方向离开,避免斜射引起光斑不同位置强度不均。(2)激光光斑最好打在光学透镜表面的中心位置处;避免元件支架等对光斑的某些部分产生遮挡,以影响光斑的形状。(3)应该保持光学透镜表面的清洁、平整,对于暴露在空气中的镜面,应时常进行吹拂或酒精清洗;如果生长材料中包含具备较强挥发性的元素,如 Se^[156]、Li^[69]等,应当在每次生长后及时对透光的窗口玻璃进行清洗。

2.1.3 脉冲激光沉积(PLD)镀膜流程

PLD 方法生长薄膜样品的流程大致如下:

(1) 将选用的衬底用丙酮、酒精、去离子水等清洗,而后使用导电银胶将其贴在基片台的表面。粘贴过程中应保证衬底下的银胶厚度均匀、无气泡,以免衬底加热后表面温度不均。用烤灯烘烤十分钟左右,使银胶被烘干,而后重装基片台,打开腔体机械泵。等机械泵将腔体气压抽到 1×10^{-3} Torr 以下时,切断机械泵所在旁路,开启分子泵,继续抽真空。

(2) 待分子泵将真空度优于到 1×10^{-6} Torr 时,开启升温程序,将基片台温度升到计划使用的沉积温度。可在~200°C下稍作等待,烘烤银胶,排除银胶层中可能存在的气泡。

(3) 待基片台温度升到目标温度后,开启靶材自转模式;使用分子泵继续抽真空到 2×10^{-6} Torr 以下。而后开启激光器,设定激光频率为 1 Hz,确认光路状态,检查等离子体羽辉的形状。以较高频率(常用 10 Hz)对所用靶材进行 5-10

分钟的预溅射。预溅射的主要目的是清除抽真空和升温过程中附着在靶材表面上的杂质、颗粒或水蒸气，防止上述物质在镀膜过程中随着等离子体的产生进入薄膜中。

(4) 预溅射结束后，开启基片台挡板，确认温度、真空度稳定后，调整激光器参数，开始正式的镀膜过程。在正式生长完毕后，如果无需退火，就停止加热，使腔体自然降温。依据我们课题组长期的经验，钛氧化物薄膜的常见沉积温度应设定在 600°C 以上。本设备在大约 400°C 以上降温较快，速率大约为 30°C/min。随着温度继续降低，降温速率也在下滑。设定温度从 800°C 降低到 100°C，大约需要两个小时。可在降温到 200°C 附近时开始降低分子泵转速，等到分子泵转速降低到零、温度低于约 60°C 时，可以关闭机械泵，通入高纯氮，进行开腔取样、更换衬底的操作。

2.2 薄膜结构表征方法

2.2.1 常用 XRD 扫描模式

2.2.1.1 面外 $\theta/2\theta$ 扫描

面外 $\theta/2\theta$ 扫描是最为基本的薄膜结构表征手段之一。它的理论基础是布拉格公式。假设有两条单色 X 射线平行入射薄膜表面，入射角为 θ ；一条 X 射线在表面处发生镜面反射，另一条 X 射线穿透表面，打到垂直外延方向的下一层晶面处，发生镜面反射。设薄膜沿外延方向晶面间距为 d ，则上述两条平行 X 射线的波程差应为 $2d\sin\theta$ 。当波程差达到 X 射线波长的整数倍后，衍射增强。因此在面外 $\theta/2\theta$ 扫描中，出现衍射峰的必要条件是薄膜物相的晶面间距 d 和入射角 θ 满足布拉格方程： $2d\sin\theta = n\lambda$ 。在测试过程中，先结合衬底情况对样品进行调高、调平。开始测量后，在入射轴 θ 转动的同时，探测器轴（ 2θ 轴）以两倍于入射轴的速度同时转动。 $\theta/2\theta$ 扫描记录了薄膜面外方向的信息，包括取向、面外方向晶格常数以及结晶性等，还可以用来判断杂相的存在。值得说明的是，针对钛氧化物薄膜内时常出现的多相共存问题，应该在进行 $\theta/2\theta$ 扫描时适当扩大扫描区间，降低扫描速度，以期增加信噪比，并防止杂相衍射峰混在背景强度中难以分辨。

另外，部分 X 射线衍射仪还配备有微区扫描部件，通过使用更为聚焦的 X 射线，可以探测薄膜上的某一小区域（尺寸约在 0.1-1 mm）的物相。通过控制样品在水平面上的移动，可以连续探测薄膜的不同位置的结构情况。在试图生长单组分均匀钛氧化物薄膜时，这种探测方式仍是非常重要的。如当在薄膜中发现个别区域的颜色、室温电导率等性质与其他位置存在较大区别时，可对这些区域进行微区结构测量，以判定是否存在杂相的影响。

2.2.1.2 摇摆曲线

面外 $\theta/2\theta$ 扫描的基本过程是薄膜表面 X 射线的镜面反射,这种衍射方式被称为对称扫描。但在很多情况下,入射角并不等于反射角;在更为一般的衍射几何中,将入射角称为 ω ,入射光与反射光的夹角定义为 2θ 。在对称扫描里,显然 ω 与 θ 是等价的。通过面外扫描得到属于薄膜的衍射峰之后,可以固定探测器 2θ 轴不动,让入射角 ω 在 θ 值附近做小范围变化,扫描得到衍射峰强度的演变,即等价于样品绕着水平位置做来回摇摆,这种模式称为摇摆曲线测量(Rocking curve)。通过提取衍射峰在一半峰强处的宽度(半峰全宽,FWHM)进行定量对比,半峰全宽越小,衍射峰越尖锐,薄膜结晶质量越高。在实际测量中,还需要了解衍射仪光源本身的扩散度,并对测试背景(噪声)进行合理扣除;在比较生长条件对结晶性的影响时,应控制测试薄膜厚度相同^[69]。

2.2.1.3 面内 ϕ 扫描

ϕ 扫描是一种常见的验证薄膜外延性的手段。它的理论基础是薄膜物相的面内对称性。以 SrTiO_3 (001)薄膜为例,质量较高的 SrTiO_3 (001)薄膜应在室温下表现为立方或四方相($a=b$),于是薄膜外延方向便是 SrTiO_3 的一种四重对称轴,每一个含有面内信息的(hkl)晶面(h 和 k 不同时为0)在绕四重轴转动 $\pi/2$ 前后等价。因此, ϕ 扫描测量方式就是根据薄膜物相在倒易空间的特点寻找一种含有面内信息的晶面,通过倾斜样品(和载物台)使这一待测晶面处于水平状态,入射轴和探测器轴分别于固定在这一晶面的衍射峰的 θ 和 2θ 位置。接下来,绕着竖直方向(ϕ 轴)将样品转动 360° 。如果薄膜外延性良好,那么在 ϕ 扫描过程中将获得数个等高且等间距的峰。峰的个数由待测晶面的对称性决定:如当该晶面具有六重对称性时,则在 ϕ 扫描中,应看到六个等高的衍射峰,其峰位间距为 60° 。

2.2.1.4 测量 X 射线反射率

当 X 射线以较小入射角照射到薄膜表面时,会在薄膜-空气界面发生一次反射和折射;折射光进入薄膜,在衬底-薄膜界面继续发生反射和折射。反射光波程的差别使得在某些特定入射角下,反射 X 射线将会发生干涉增强效应;而在另一些入射角下,出现干涉削弱效应。因此反射光的强度与入射角 θ 之间存在依赖关系,X 射线反射谱(XRR)上出现固定周期的干涉条纹^[159]。实际上的干涉条纹形状与薄膜厚度、表面粗糙度、薄膜物相密度都有关系。常用于 XRR 测量的薄膜厚度一般小于 100 nm。XRR 测量操作简单,且不需要对样品产生破坏。因此,对于薄膜生长而言,它是一种可以快速了解薄膜厚度、表面粗糙性以及沉积速率的有效手段。

2.2.2 广域倒易空间衍射

2.2.2.1 常规倒易空间衍射测量

刚才已经提到，布拉格方程主要针对对称扫描测量，即入射角等于散射角时的情况。当入射角不等于散射角的情况下，X 射线发生衍射时反映的是薄膜非外延晶面的信息，可以用倒易矩阵或爱瓦尔德（Ewald）衍射球理论予以解释。

由于公式 2-1 中， n 实际上应取 $n = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ，反映的是某一晶面的密勒指数。因此可以把 n 除到等式左侧，得出 $d_{hkl} = d/n$ ，此时的 d_{hkl} 指的就是 (hkl) 这一晶面的间距了。此时的布拉格公式可以改写作 $2 \times (\frac{1}{\lambda} \sin\theta) = \frac{1}{d_{hkl}}$ 。在晶体理论里， $1/d_{hkl}$ 恰好是 (hkl) 晶面的倒格矢的长度；如果把 $1/\lambda$ 也理解成某种波矢的模，那么布拉格公式就可以这样从几何上理解： (hkl) 晶面对应的倒格矢正好是模均为 $1/\lambda$ 、但存在夹角 2θ 的两支波矢的差。基于这种矢量关系，可以在倒易空间中重新理解布拉格方程：

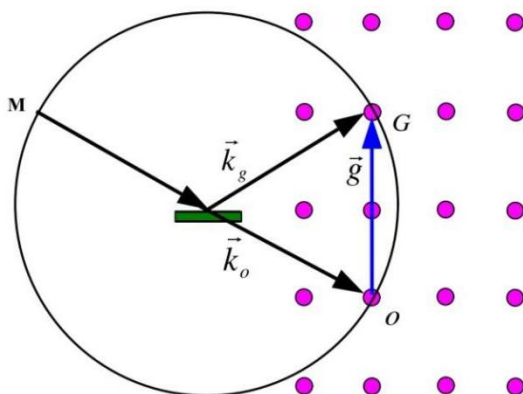


图 2-2 Ewald 球^[159]。
晶格结构用紫红色点阵显示。

Figure 2-2 Ewald's sphere^[159]. The crystal structure is shown by the purple spots.

设 O 为待测晶体倒易空间原点；由于正空间内的一个 (hkl) 晶面在倒易空间内反映为一个点，因此可以用图中紫红色点阵代表这种晶体的倒易空间格点分布。以 X 射线波长 λ 的倒数 $1/\lambda$ 为半径做一个圆，使 O 点在圆上。矢量 k_o 和 k_g 分别代表 X 射线入射矢量和出射矢量，其长度都是 $1/\lambda$ ，其夹角，按照 2.2.1.2 中衍射几何的定义，仍为 2θ ；矢量 k_o 从圆心指向 O 点。因此此时入射矢量与出射矢量的差，即图中向量 g 的模应为 $2 \times (1/\lambda \times \sin\theta)$ 。如果向量 g 的模此时又等于某个 (hkl) 晶面对应的倒格矢的模，则这种 (hkl) 晶面就可以在此时的衍射几何下满足布拉格衍射条件了。换言之，在三维情况下，只要某个 (hkl) 晶面对应的倒格点 G 和倒易空间原点可以同时出现在这个以 $1/\lambda$ 为半径的球面上，那么理论上就可以通过调整 X 射线入射和出射方向将其测到，这就是 Ewald 球的由来。

Ewald 球和待测晶体倒易点阵的相对位置是可变的。为了测到更多晶面的信

息,可以通过保持 Ewald 球不动、旋转倒易点阵(即保持入射光不变,旋转待测晶体),或是固定倒易点阵、旋转 Ewald 球(即保持待测晶体方位不变,调节入射光方向)两种办法来改变相对位置,使得更多晶面满足衍射条件。这两种办法本质上是等价的。

若保持待测晶体不动,将 Ewald 球绕 O 点旋转,那么 Ewald 球扫过的空间便形成了一个以 O 点为球心,半径为 $2/\lambda$ 的新球。这个球被称为“极限球”,理论上,所有对应倒易矢量的模小于 $2/\lambda$ 的样品晶面都可以被探测到。

不过,薄膜样品常见的测量方式是四圆衍射,必须保证入射 X 射线和出射 X 射线都高于样品;根据这种要求,若设样品倒易点阵原点仍处于极限球球心,则只有上半个极限球可供测量。且上半球内有两个半径为 $1/2\lambda$ 的球形区域无法测到,它们恰好位于球心的左右两侧,与极限球相切。剩余区域内的倒易点都能在调整 X 射线或样品角度之后测到,如图 2-3 所示。目前常见的 X 射线衍射仪在使用过程中也是通过图 2-3 所示倒易点阵寻找待测晶面,而后移动各种旋转轴,满足待测晶面的测试条件^[159]。

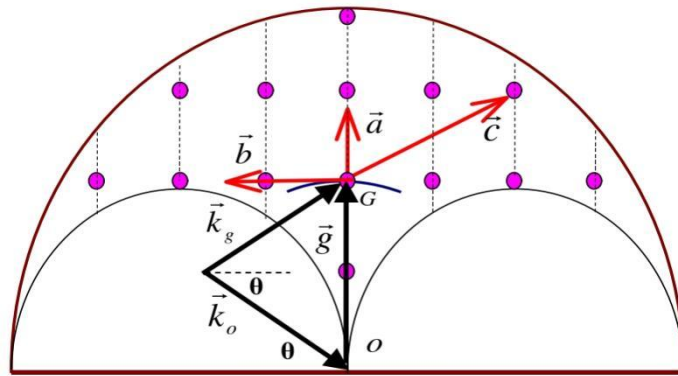


图 2-3 二维衍射极限球^[159]。

Figure 2-3 The limit sphere of two-dimensional X-ray diffraction^[159].

在实际测量过程中,一般进行样品不动、改变入射 X 射线和出射 X 射线相对方向的非对称扫描。在测试过程中,还要调整样品的 φ 轴和 χ 轴,使衍射峰峰强最大。主要的测量方式是将 ω 步进扫描和 $\omega/2\theta$ 扫描组合起来。即在选定的 ω 扫描范围内,在每一个 ω 角度进行一次 $\omega/2\theta$ 测试,直到测遍整个 ω 扫描范围。这是一种比较典型的一维扫描。

通过把正空间的测量结果转化为倒易空间中的强度分布,可以确定该薄膜的面外和面内晶格常数。另外,还可以通过分析衍射斑的形状对薄膜的外延性、应力状态以及可能出现的成分梯度等性能进行表征^[69]。因此,倒易空间衍射是一种作用极其广泛、并可以综合体现薄膜性质的表征手段。

2.2.2.2 广域倒易空间衍射测量

尽管常规倒易空间衍射(常规 RSM)在薄膜的结构表征中发挥了很大作用,

但是，它仍有一些难以克服的缺点。常规 RSM 本质上属于一系列 $\omega/2\theta$ 扫描的叠加。为了保证常规 RSM 扫描结果的质量， ω 的步进间距不能太大，一般仅为 $0.01-0.05^\circ$ 。这种测量模式使得常规 RSM 在扫描倒易空间内的较大区域情况下耗时较长。按照测试经验，在正空间测量一个 ω 变动范围为 5° ， $\omega/2\theta$ 变动范围为 10° 的区域就需要超过两个小时的时间。另外，衍射禁区的存在也使得许多晶面峰无法被探测到，如图 2-3 所示。综上所述，常规 RSM 更适合对已知结构的薄膜物相进行表征和测量。测试者可以根据这种已知物相的特点，在倒易空间内找到一种合适且可测的晶面，调节各种衍射轴的角度，在待测晶面周围进行测量。

而对于薄膜内存在多种结构甚至未知结构的情况，常规 RSM 这种局域倒易空间测量模式就不适用了，因为需要了解 Ewald 球或倒易空间中更大区域内的信息，以期更多地发现属于薄膜结构的衍射晶面。如果以常规 RSM 模式进行测量，那么完成整个测试所需的时间一定更为漫长。另外，衍射禁区的存在将导致常规 RSM 测量错过很多倒易点的信息。因此，需要其他的 X 射线测量方法来开展更为全面准确的结构表征。

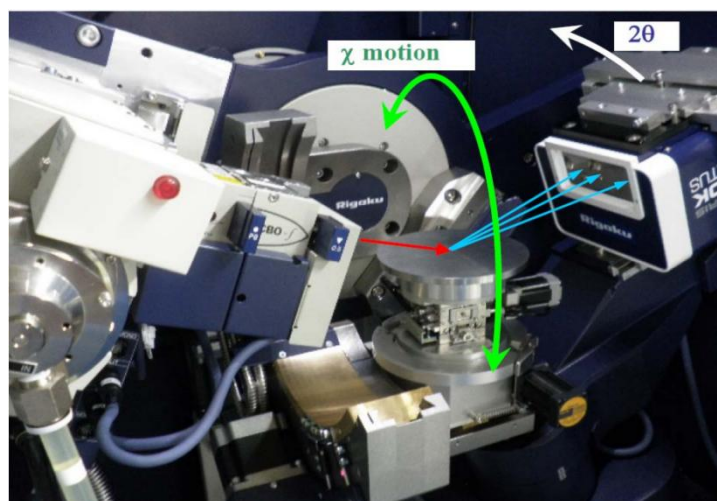


图 2-4 广域 RSM 测量的衍射系统的实物图^[160]。
红色射线和蓝色射线分别代表入射和接收 X 射线。

Figure 2-4 A photograph of SmartLab system equipped with the 2D detector for the wide-range reciprocal space mapping measurement^[160]. Red and blue lines represent incident and diffracted X-beams, respectively.

日本理学公司（Rigaku）生产的高分辨 X 射线衍射仪（HRXRD）具有“广域倒易空间衍射（wide-range reciprocal space mapping）”功能。这种测试的核心过程是，使样品绕着 χ 轴旋转，逐渐倾斜；与此同时，进行常规 $\theta/2\theta$ 扫描。在接收一端，广域 RSM 使用 PILATUS 100K/R 型二维固态半导体探测器，这种二维探测器使得衍射仪在进行一次 $\theta/2\theta$ 扫描的同时可以接收到一个 χ 值区间内的强度分布信息，从而大大提高了测试效率，也解除了衍射禁区的存在对测量范围的限制。图 2-4 显示了广域 RSM 测量模式的衍射系统的实物图片^[160]。

在测试过程中，要先使薄膜外延方向竖直向上；再通过调节 ϕ 轴，使得薄膜物相的面内某一晶轴直指衍射仪外，与衍射平面垂直，而 χ 轴在衍射平面内。在接下来的正式扫描过程中，满足 $2\theta < 180^\circ$ 的所有与 χ 轴方向平行的薄膜晶面都可能被探测到，探测范围如图 2-5 中红色区域所示^[160]。比如，要探测(001)取向的立方结构 LiTi_2O_4 薄膜时，若设置直指衍射仪外的是面内的[100]方向，那么 χ 轴应平行于薄膜的 [010]方向，广域 RSM 将可以测到所有衍射角 $2\theta < 180^\circ$ 的($h0l$)晶面。

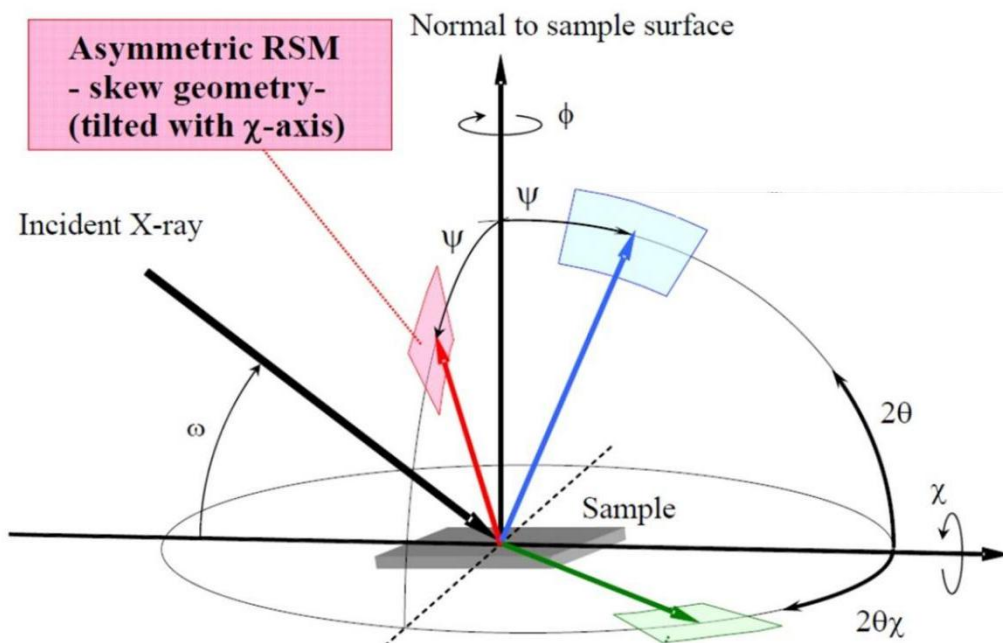


图 2-5 广域倒易空间测量的衍射几何^[160]。

粉红色区域代表了广域 RSM 测试区域。

Figure 2-5 The geometry of wide-range reciprocal space mapping measurement^[160]. The region of wide-range RSM measurement is painted in red.

仪器可以在两种坐标系内给出测试结果，一种是测角仪坐标系，自变量 x 、 y 是两种衍射轴对应的角度 (χ 和 2θ)，因变量是探测器收集的衍射强度。另一种是倒易坐标系，自变量是两种倒易坐标。图 2-6 (a)、(b) 分别以角度坐标和倒易坐标显示出了本文作者生长的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (001)/ MgO (001) 单晶薄膜 (BST/MgO) 的广域 RSM 表征结果， χ 轴平行于 MgO [010]。

对于测到的某一(hkl)晶面而言， χ 代表这一晶面与薄膜外延方向的夹角，这一夹角可以用薄膜物相的晶格常数 a 、 b 、 c 以及密勒指数 h 、 k 、 l 写出；根据 2θ 的值，可以利用布拉格公式计算出(hkl)晶面族的间距 d_{hkl} ， d_{hkl} 同样是 a 、 b 、 c 、 h 、 k 、 l 的函数。因此上述两种坐标系理论上可以互相转化。

所用 χ 值区间存在一定交集,因此可以假定平均每次 $\theta/2\theta$ 测量有效的 χ 值范围为 9° 。可以做一种简单的计算,假如需要使 χ 变动 90° ,而一次可测 9° ,那么总共要进行 10 次 $\theta/2\theta$ 扫描。再假定 2θ 扫描跨度为 120° ,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,则单次 $\theta/2\theta$ 扫描应该在 12min 左右,总共测量的时间为 2 个小时,加上置样、调节其他衍射轴等的时间,总耗时应当不超过 3 个小时;这比常规 RSM 测试要快捷得多,因此也方便及时了解薄膜的成相和结构情况。

在获得角度坐标或倒易坐标系下的广域 RSM 结果后,就可以与已知结构比照,并获取晶格常数等关键结构信息。当前常用的 X 射线衍射仪都具备利用物相结构信息计算得到倒易点阵的功能,其显示方法与图 2-3 类似;可以将理想情况下的倒易点阵与倒易模式测量结果直接对比,并依据衍射峰的相应变化调整重要晶格参数的取值。广域倒易空间衍射技术目前应用范围较小,尤其是还没有应用在薄膜物相的表征和确定方面。

2.3 薄膜成分表征

本课题中使用到的薄膜成分表征方法主要有 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线能量色散谱(EDX)两种。XPS 过程以光电效应为基础,以 X 射线照射样品表面,在此过程中,光子的高能量被分子或原子内层电子吸收,内层电子脱离束缚;内层电子的特征能量反映了内层结合能的信息。XPS 的主要优势是:它不仅给出元素含量估计,还可以反映元素的化学状态,如化合价等;但是,XPS 是一种表面分析方法,测试深度小于 10 nm,因此只能反映薄膜表层元素的信息。EDX 的测试过程是:用高能电子束照射样品,激发内层电子,促使外层电子填补内层电子离开原子产生的空位,并释放部分能量。EDX 置样相对简单,对薄膜样品几乎没有损伤。它的测试深度超过 1 微米,很多情况下可以测到衬底内部分原子层的信息,因此,在用 EDX 进行元素成分表征时,应尽量使衬底和薄膜包含的元素种类没有重叠。EDX 不能反映测试元素的化学价态。

本文主要使用 EDX 方法进行元素含量分析。

2.4 薄膜的电输运和磁性质测量

薄膜的电阻-温度(R-T)变化性质由 Quantum Design 公司的综合物性测量(PPMS)系统得出。在一般的电阻测量中,经常使用“四引线法”,焊钢制备电极,测试的温度区间为 2-300 K。文中常用的 $R/R(T=300\text{ K})$ 代表了室温下的归一化电阻值。磁场模式下的 R-T 测量遵循这样的方法:在需要得到磁场电阻的温度区间之上的某一温度处施加测试磁场,而后进行降温测试。如果要连续施加多个磁场,就在上一次的磁场 R-T 测完之后升温到测试温区之上,施加新的磁场,按照相同的方式,继续降温测量。这种测量方式简称为“定场扫温”。

薄膜的磁化率信息由 Quantum Design 公司的磁学测量 (MPMS) 系统得出。具体有两种测量模式：一种是零场冷 (ZFC) 模式，即在零磁场下降温到超导温区，而后施加一个磁场，再升温测量到 T_c 以上，进行磁化率-温度关系提取；另一种是场冷 (FC) 模式，即在超导转变温度 T_c 以上施加测量磁场，而后进行降温。在有磁场的状态下进行超导温区的磁化率-温度测试。理论上说，应当利用 FC 测量信号判定超导抗磁性的强弱和超导体积分分数的高低。实际上，超导薄膜内杂质、缺陷等引起的额外磁通俘获往往使得基于场冷模式计算出的超导体积分分数偏低^[161]。因此，许多工作以 ZFC 测量判断抗磁性的出现和强弱。同时，考虑到退磁因子的存在^[153]，因此本文在进行磁化率测试时，统一使外加磁场的方向平行于薄膜表面。

第3章 Mg-Ti-O 薄膜内超导-绝缘转变的调制和相分离的发现

3.1 实验背景

研究轨道有序态和超导性的关系,是继续推进尖晶石 MgTi_2O_4 研究工作的重点。我们希望通过选取合适的生长条件,在一系列薄膜样品的制备中实现从轨道有序态到超导态的连续的变化。现在,已经获得了 Mg-Ti-O 超导薄膜,因此下一步工作的重点是把轨道序转变(即金属-绝缘相变)在薄膜内调制出来。下面将简要介绍 MgTi_2O_4 制备过程中可能影响轨道序转变强度或转变温度的因素或方式。

在第 1.3 节中,已经介绍到 MgTi_2O_4 的轨道序转变在 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 里 x 接近 0 的过程中逐渐出现。对于 $x \geq 0.2$ 的 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 组分,电输运和磁化率-温度测量中已经看不到突变的迹象^[97,99,100]。在 x 小于 0.2 时,Zhou 等人发现 MgTi_2O_4 、 $\text{Mg}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$ 和 $\text{Mg}_{1.15}\text{Ti}_{1.85}\text{O}_4$ 组分的轨道序转变温度分别是 260 K、252 K 和 241 K,随着 x 值的增加,该转变逐渐变得模糊^[100],如图 3-1 (a) 所示;杨槐馨等人也发现相较于 MgTi_2O_4 , $\text{Mg}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$ 的相变温度被压制,转变强度削弱,这是由于过量的 Mg^{2+} 引入了更复杂的纳米畴,对长程轨道序进行了扰动^[110]。

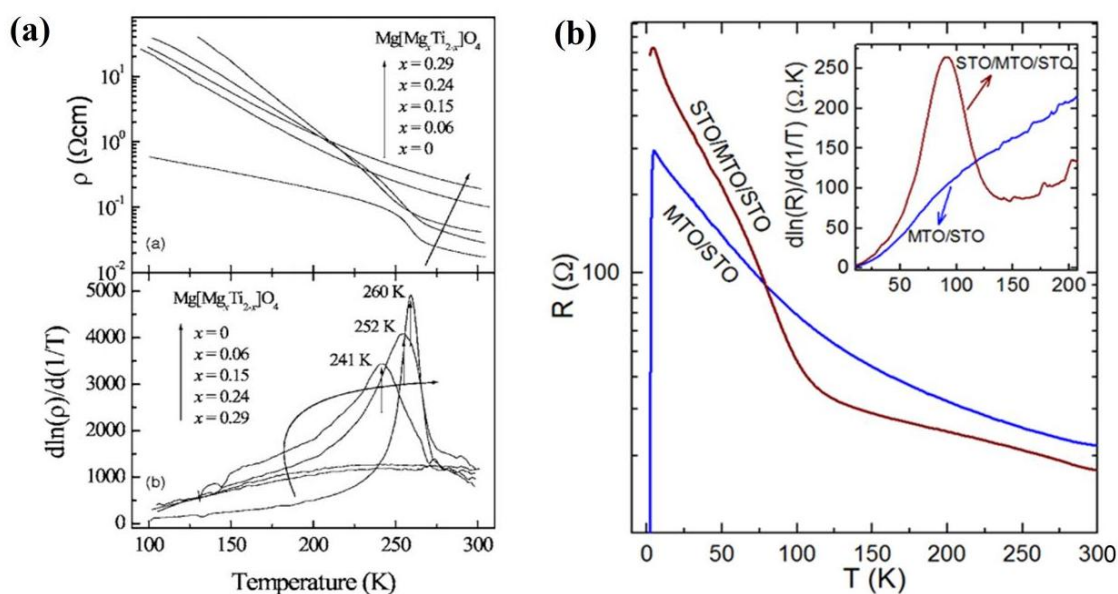


图 3-1 MgTi_2O_4 金属-绝缘相变的调控方法^[100,123]。

(a) 调节 Mg/Ti^[100]; (b) 构建 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜^[123]。

Figure 3-1 The modulation of the metal-insulator transition in MgTi_2O_4 ^[100,123]. (a) The adjustment of the Mg/Ti^[100]; (b) STO/Mg-Ti-O/STO multilayers^[123].

另一方面,超导薄膜制备工作指出,相对于化学计量比的 MgTi_2O_4 ,超导性是通过降低 Mg/Ti 比,施行电子掺杂实现的。而在超导的 Mg-Ti-O 薄膜中,还没有看到过金属-绝缘转变出现的迹象,如图 1-14 (b) 所示^[123]。综合上述工作,

似乎可以从钛离子的化合价或 Mg/Ti 比例的角度整体地审视轨道有序态出现和强化的过程：强的金属-绝缘转变和轨道有序态仅仅出现在钛化合价为+3，或 Mg/Ti 比例恰好等于 1/2 的时候。当 Mg/Ti 比例超过 1/2，钛的平均化合价向+4 方向变动时，3d 电子数目减少，Ti-Ti 键长的规律性变化被过量 Mg^{2+} 进入八面体点位的行为所破坏，因此轨道有序态被显著压制。当 Mg/Ti 比小于 1/2，Ti 的化合价低于+3 时，超导行为出现，强轨道序消失；只是还不清楚在 Mg/Ti 处于某个特定区间时，短程的轨道序（或某种“轨道相关态”）是否与超导相可以共存，并相互影响。

还有其他因素可能对金属-绝缘转变的发生和轨道序的建立产生影响。Zhu 等人对 $MgTi_2O_4$ 进行了 La^{3+} 掺杂，通过晶格常数分析，认为钛的化合价在掺杂前后并没有变化，仍为+3。但半径更大的 La^{3+} 和为保持电中性而引入的氧空位促进了钛亚晶格的扭曲。这种扭曲使得仅仅 1.5% 的 La^{3+} 掺杂量就把转变温度压低近 40 K^[117]。另外，氧含量也可能是影响转变强度的一个重要因素。在薄膜制备中也曾观察到 $MgTi_2O_5$ 杂相与尖晶石 MTO 共存的情况，混入膜内的杂相完全有可能增加尖晶石相的无序度以及载流子散射，不利于长程有序态的形成。

另外，胡卫等人发现，当在 MAO (001) 衬底上生长一种 STO/Mg-Ti-O/STO 多层薄膜时，相对于没有上层 STO 的 MTO/STO 异质结，STO/MTO/STO 结构可以大幅压制 MTO 超导性，并在 100 K 附近引入一种较强的电阻转变，其表现类似于块材里轨道序介入所驱动的金属-绝缘相变^[123]。这一工作为 MTO 薄膜中调制金属-绝缘相变的工作提供了新思路。可以设想，连续调节上层 STO 的相对厚度，或许可以得到超导性和转变强度的连续变化。因此，接下来，先进行 STO/MTO/STO 多层膜的生长，以初步了解转变出现的规律和与超导性的关系。

3.2 利用 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜研究电阻转变和超导的关系

3.2.1 多层膜 STO/Mg-Ti-O/STO 的生长方法

本实验仍然使用(001)取向 $MgAl_2O_4$ (MAO) 衬底，先在生长温度为 820°C、激光能量为 250 mJ 的条件下，以 4 Hz 的溅射频率沉积一层 $SrTiO_3$ (STO)，其厚度约 60 nm。再在同样的激光能量和生长温度条件下，将靶材换为 $MgTi_2O_5$ ，以 4 Hz 的频率沉积一层尖晶石相 MTO，厚度约为 180 nm。最后，仍保持相同的生长温度、激光能量和溅射频率，再生长一层不同厚度的 $SrTiO_3$ 。本工作选定了五种厚度条件，其上层 $SrTiO_3$ 层厚度分别约为 30 nm、60 nm、90 nm、120 nm 和 210 nm。厚度之比为 1:2:3:4:7。将上述条件得到的多层膜样品分别记为 S₁、S₂、S₃、S₄ 和 S₅。经过面外 XRD 测量，上述生长条件都实现了 STO 层的单一取向生长，且 MAO (004) 峰左侧（低角度一侧）属于薄膜的衍射峰仍然可以用尖晶石 MTO 的(004)峰进行指标化，如图 3-2 (b) 所示。

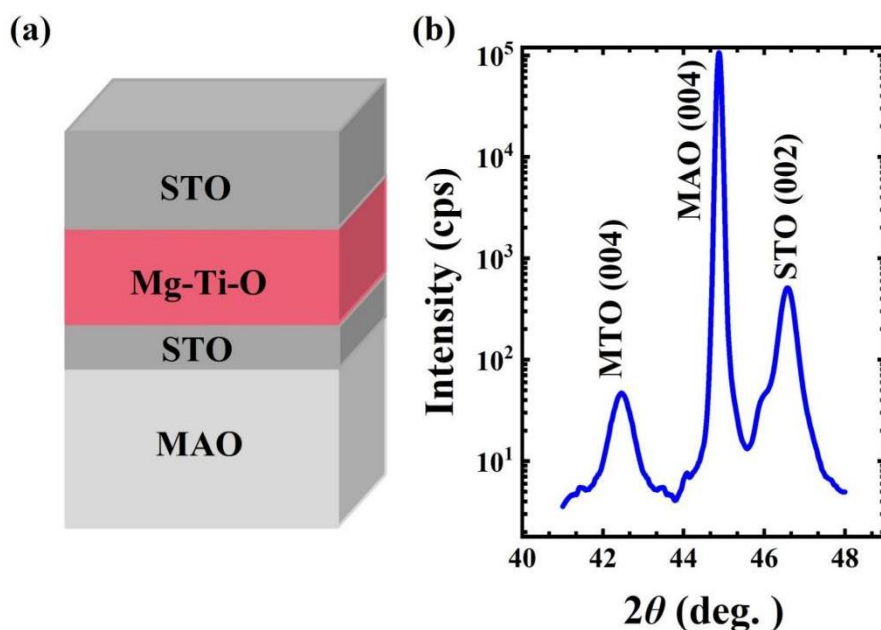


图 3-2 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的图示 (a) 和 XRD 表征 (b)。

Figure 3-2 The (a) schematic structure and (b) XRD characterization of the STO/Mg-Ti-O/STO multilayers.

在生长条件的选取方面，还有两点值得说明：（1）本实验保持 820°C 下整个溅射过程中的腔体真空度优于 5×10^{-6} Torr，以避免腔体内氧含量过多时 Mg-Ti-O 层失超^[123]，尽管这可能同时在 SrTiO_3 层中引入较多氧空位；（2）在溅射 Mg-Ti-O 层时，将激光聚焦性调到接近最强，以保证尽量高的激光能量密度；而在溅射 SrTiO_3 层时，考虑到较强的激光密度可能引起 Sr/Ti 比例的明显降低^[162,163]，因此适当降低聚焦度，但仍保持溅射光斑形状均匀、饱满。

3.2.2 电阻转变温度提取

图 3-3 (a) 显示了 S_1 - S_5 样品的电阻-温度测量结果。它们都表现出了超导性，但仅有上层 STO 层厚度为 90 nm 的 S_3 样品表现了 2 K 之上完整的超导转变：其 $T_c^{\text{on}} = 5.4$ K， $T_{c0} = 2.6$ K。为了更为量化地比较不同样品半导体性的强弱，以低温电阻值 $R_{T=10\text{K}}$ 与室温电阻 $R_{T=300\text{K}}$ 相除，由此得出了超导性 (T_c^{on}) 和正常态半导体性与上层 STO 层厚度之间的依赖关系，如图 3-3 (b) 所示。可以看出，随着上层 STO 层厚度的增加，超导性先增强，后削弱；而正常态半导体性与之趋势相反。注意到 S_1 - S_5 的归一化电阻-温度曲线在 100 K 以上大致重合；但在温度接近 100 K 时， S_1 - S_5 的半导体性突然出现了不同程度的增强，显示了导电机制上的可能的转变。可以采用 $d(\ln R)/d(1/T)$ 的数学处理^[100]来使这种电阻转变更为明显。在块材中，已经发现 MgTi_2O_4 在 260 K 处的电阻跳变经 $d(\ln R)/d(1/T)$ 反映为一个尖峰；而此处生长的薄膜样品的 R-T 曲线经 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理后，也有某种凸起在 90 K 处出现。对比不同样品不难发现，这个凸起的位置相对固定；但是随着

上层 STO 层厚度的增加, 这种凸起变得越来越明显。上述现象说明随着上层 STO 层相对厚度的增加, STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜将在 100 K 处发生某种电阻转变。

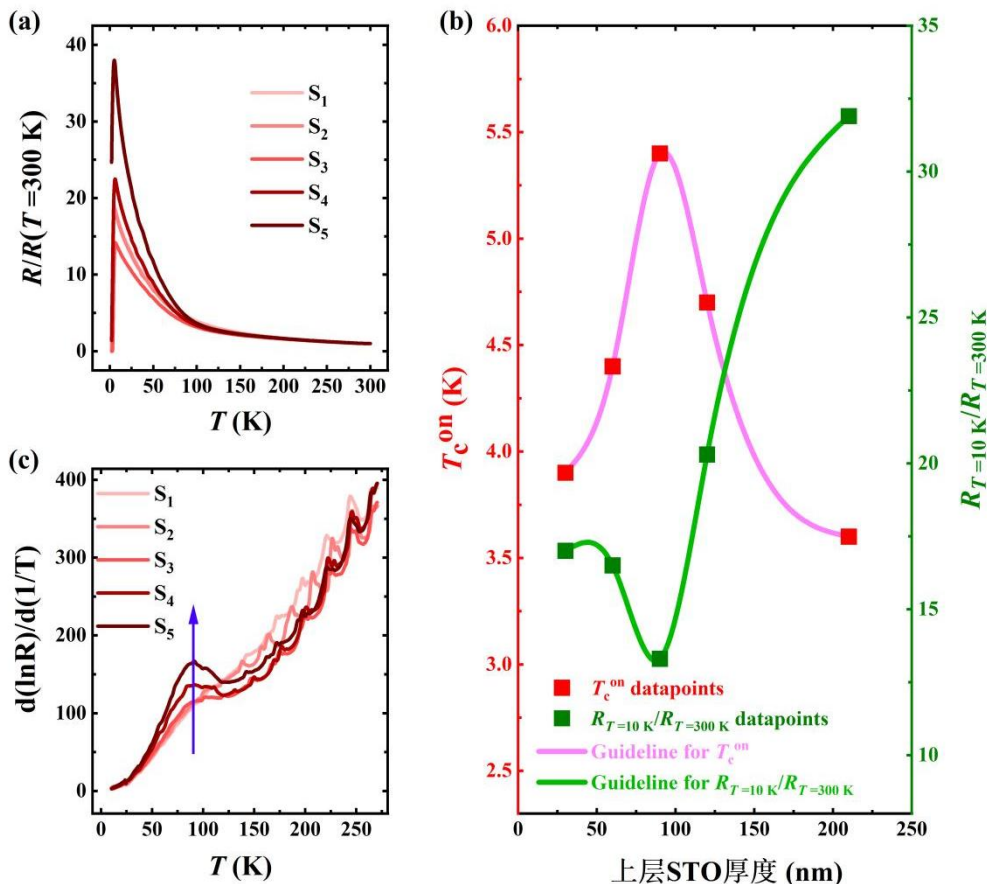


图 3-3 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的电输运性质。

(a) R-T 曲线; (b) 超导 T_c 的提取和 (c) $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理。

Figure 3-3 The electrical transport properties of STO/Mg-Ti-O/STO multilayers. (a) R-T curves; (b) The evolution of superconducting T_c ; (c) $d(\ln R)/d(1/T)$ plot.

3.2.3 电阻转变机制研究

3.2.3.1 热滞现象的发现

在 3.2.2 节中, 已经通过电输运表征获知, STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜在 100 K 附近存在某种导电机制的转变, 本节将尝试探究这种转变的来源。热滞是一级相变发生的典型特征, 且往往能通过升温测量和降温测量过程中电阻-温度曲线的不重合给以直观的判定。因此, 首先对上述样品进行升降温的 RT 曲线测量。

根据图 3-3, S_1 - S_5 依据 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理得出的转变强度总体上显著不及块材 MgTi_2O_4 , 依据其他体系的经验, 这种电阻转变削弱或宽化的行为可能来源于薄膜内晶界或缺陷的存在, 或与微结构性质有关^[164,165], 上述问题也可能会使热滞行为变得模糊。因此, 本实验又通过调节激光聚焦性和上层 STO 厚度, 得到了一个在 100 K 具有更强转变迹象的 STO/Mg-Ti-O/STO 样品 S_6 , 其 R-T 曲线如

图 3-4 (a) 所示。与 S_1 - S_5 不同的是, S_6 低温下没有出现超导转变, 体现为绝缘态。对于 S_5 和 S_6 样品进行了升降温 R-T 曲线测量。

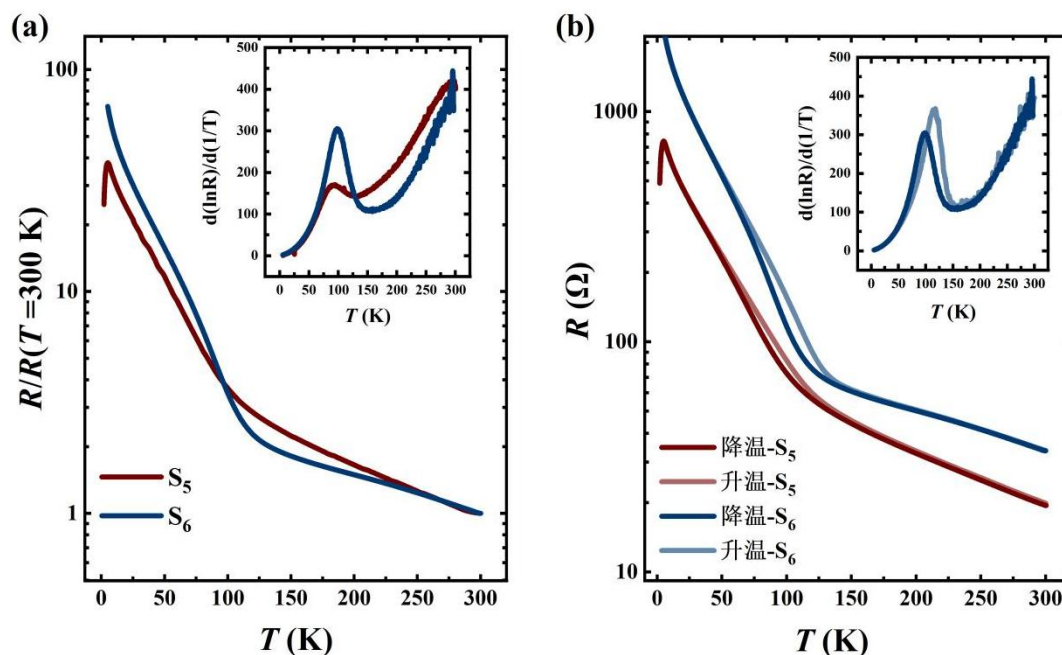


图 3-4 S_5 和 S_6 的 (a) R-T 曲线和 (b) 热滞行为。

Figure 3-4 The (a) R-T curves and (b) thermal hysteresis behaviors of S_5 and S_6 ;

在 S_5 和 S_6 样品中都发现了比较明显的热滞行为。其中 S_5 升温曲线和降温曲线的最大温度偏离约为 6-7 K, S_6 达到 10 K 以上。通过 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理发现, 升降温 R-T 曲线提取出的转变温度并不一致, 这也是一级相变的特征。 S_6 样品的 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理的情况显示在图 3-4 (b) 插图中。尽管 SrTiO_3 被报道在 105 K 附近发生从立方相到四方相的结构转变, 但这是一种二阶相变^[166,167], 不会引起相变潜热的出现。因此可以排除 STO 层单独引起热滞行为的可能; 也就是说, 上述转变的出现, 一定与 Mg-Ti-O 层存在关联。

3.2.3.2 MTO 的低温结构相变

在块材 MgTi_2O_4 中, 从高温立方相到低温四方相的结构转变的发生伴随着 c 轴晶格常数的突然下降和 a 轴晶格常数的上升^[102], 这种结构相变可能也会出现在薄膜样品中。因此本节将利用变温 X 射线衍射观察 STO/MTO/STO 样品内 Mg-Ti-O 层晶格常数随温度的变化。

由于测量系统的限制, 只能利用变温 X 射线衍射进行面外 $\theta/2\theta$ 测试, 获得面外晶格常数的信息。对于薄膜而言, 当前还不知道在降低测试温度、跨过可能的结构相变后, 薄膜面外方向对应的是四方结构的 a 轴还是 c 轴。如果 Mg-Ti-O 薄膜的面外方向对应于 MgTi_2O_4 的 c 轴, 那么结合块材 MgTi_2O_4 的经验, 相变前后 c 轴晶格常数可能都有随温度降低而下降的趋势^[102]; 考虑到薄膜内的转变强度整

体上弱于块材,因此有理由担心 Mg-Ti-O 薄膜在转变处产生的 c 轴缩短的现象被淹没在整个 MgTi_2O_4 晶胞随温度降低而发生收缩的背景中。

在氧化物的一阶转变发生过程中,热滞行为并不仅仅发生在导电性质上。热容^[168]、Seeback 系数和热电导^[169]等物理量都可以发生热滞现象。因此推测,面外晶格常数在升降温测试的过程中也可能体现出热滞行为。因此,本实验采取的测试方式是:先将测量系统温度逐步下降,在 40 K-200 K 温区内选择若干温度点,待测试温度稳定后,对 S_6 进行降温过程中的面外 $\theta/2\theta$ 测试;等到降温测量完成后,再以 40 K 为起点,逐步升高测试温度,在与降温测量中选取的相同的温度点对 S_6 进行升温过程中的面外 $\theta/2\theta$ 测试。

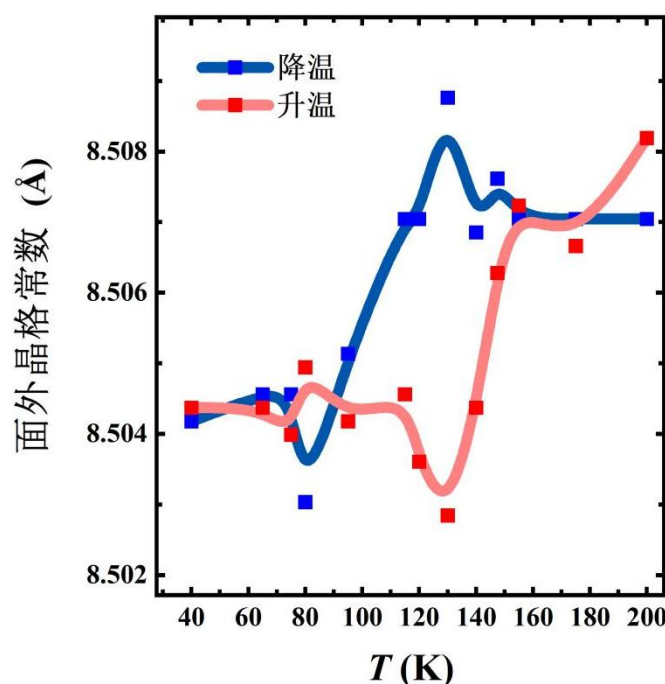


图 3-5 多层膜中 Mg-Ti-O 层面外晶格常数与温度的关系。
某种结构相变发生在 100 K 附近。

Figure 3-5 The relationship between the out-of-plane lattice parameter of the Mg-Ti-O layer in STO/Mg-Ti-O/STO multilayers and the testing temperature. A structural characterization is discovered in the vicinity of 100 K.

图 3-5 显示了变温 XRD 的测量结果。在降温过程中,当测量温度抵近 160 K 时, Mg-Ti-O 面外晶格常数随着温度的降低略微增加,并在 110 K 附近达到最大值;随后,在 85 K-110 K 这一温度区间内,面外晶格常数明显缩短;测试温度低于 85 K 后,面外晶格常数稍稍回升,最终在更低测试温度下 (< 75 K) 趋于不变。在升温过程中,发现高温端 (> 160 K) 和低温端 (< 75 K) 测出的晶格常数与降温过程的对应值吻合很好;但在 80 K-150 K 这一温度区间内,随着测试温度的提高,面外晶格常数缓慢上升。这就使得在 100 K-140 K 区间,升降温曲线之间出现一个较为明显的偏离。这代表了结构上的热滞的出现,联系到降温测

试中面外晶格常数在 85 K-110 K 区间内的明显下降，可以认为一种结构相变发生在 100 K 附近的 Mg-Ti-O 层中。

3.2.3.3 上层 STO 及其界面的作用

以上的表征在 STO/MTO/STO 多层膜内导电机制转变和 Mg-Ti-O 层的结构相变之间建立了联系。我们还发现，当以相同的激光、温度等制备条件，单独生长 Mg-Ti-O 层时，没有发现导电机制转变的迹象。图 3-6 (a) 及其插图分别显示了超导和绝缘态 Mg-Ti-O 单组分薄膜的 R-T 曲线和进行 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理后的情况。

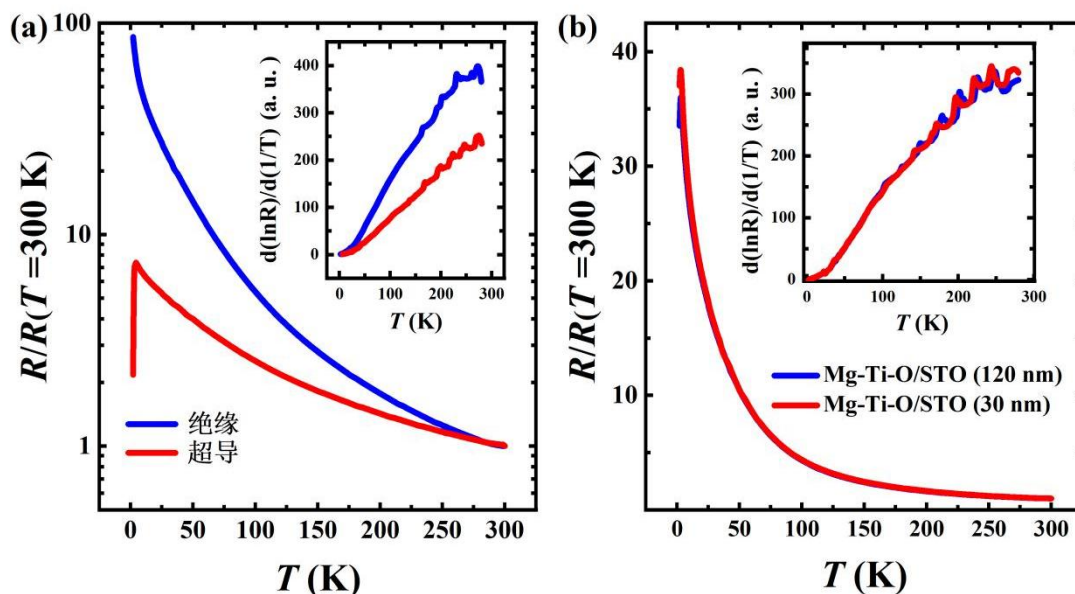


图 3-6 Mg-Ti-O (a) 和 Mg-Ti-O/STO (b) 薄膜的 R-T 曲线。

在上述生长条件下，没有发现明显的电阻转变行为。

Figure 3-6 The RT curves for (a) Mg-Ti-O films and (b) Mg-Ti-O/STO heterostructures. The resistivity transition has not been found.

接下来，又制备了 Mg-Ti-O/STO 异质结，判断处于 MAO 衬底和 Mg-Ti-O 层之间的 STO 层（可称为“下层 STO”）与转变机制之间的关系。保持 Mg-Ti-O 层生长情况不变，调整了下层 STO 的相对厚度。图 3-6 (b) 及其插图分别给出了下层 STO 层厚度分别为约 120 nm 和 30 nm 时 Mg-Ti-O/STO 多层膜的 R-T 曲线和进行 $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理后的情况。可以发现，Mg-Ti-O 单组分薄膜和 Mg-Ti-O/STO 异质结在 100 K 处的电阻转变都极其微弱。由此来看，上层 STO 层及其与 Mg-Ti-O 层的界面在调控 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的性能方面起到了关键的作用。换言之，Mg-Ti-O 层发生某种结构相变，引起电子态结构、能带结构等发生改变，是多层膜在 100 K 处导电机制发生明显转变的直接原因，但 MTO 的结构相变是由上层 STO 层及 STO/Mg-Ti-O 界面诱导产生的。

3.2.3.4 电阻转变与超导的联系

关于上层 STO 诱导和促进 MTO 发生相变的原因, 此前胡卫等人给出了界面效应调制超导性和产生新的有序态的解释, 这种机制在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 等界面中都有体现^[123]。不过, SrTiO_3 性质相当复杂, 量子顺电性^[170]、超导性^[171,172]、铁电性^[173,174]等机制交织在一起, 使得目前还难以确认究竟 STO 里的哪种或者哪几种物性在诱导 Mg-Ti-O 产生结构相变的过程中扮演了关键作用。不过, 由于 STO 层是在高温、低氧压环境下生长的, 因此容易猜测到此时 STO 层里应该存在大量氧空位^[175,176]。而本实验试图用 MgTi_2O_5 靶材去生长 MgTi_2O_4 相, 这就导致 Mg-Ti-O 层可能处于富氧状态, 部分多余的氧离子存在于尖晶石结构的间隙或空位中。因此一种可能的解释是: Mg-Ti-O 层中多余的氧离子在某种机制的驱动下跨过了 STO/Mg-Ti-O 界面, 进入 STO 层, 填补 STO 中的氧空位; 同时, 氧含量的降低改变了 Mg-Ti-O 层 Ti 的化合价, 进而促进了 100 K 附近的 MTO 结构相变和导电机制的改变。

由图 3-3 (b) 可知, 随着上层 STO 厚度的增加, 超导性先增强后减弱。在图 3-3 (c) 中, 又发现上层 STO 厚度与 Mg-Ti-O 层一阶相变的强度保持着良好的正相关关系。因此, 可以认为随着 Mg-Ti-O 的 100 K 的一级相变的增强, 超导性先增强而后削弱。如果假设这种一级相变确实伴随着轨道序的产生, 那么这意味着长程轨道序的出现压制超导, 而短程序或轨道涨落将对超导存在帮助作用。而调控工作^[87]也发现在对 LiTi_2O_4 进行电子掺杂时, 一种类似的热滞行为出现在稍高于 100 K 的温区, R-T 曲线与 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的电输运行为高度类似, 上述行为来源于 LTO 中的 3d 电子关联性的增强和轨道有序态的出现^[62]。这一结果似乎对本节的发现提供了一定支持和佐证。不过, 当前还不能确定 100 K 的这种电阻转变与块材 MgTi_2O_4 中发生在 260 K 处的因轨道序介入而导致的金属-绝缘相变为同一机制。下一步, 我们将推动更多有关 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜的实验表征—并结合单组分 Mg-Ti-O 薄膜生长过程中获得的规律, 以求更清晰地展示 STO 的调控原理以及 Mg-Ti-O 薄膜发生一阶相变的物理背景。

3.3 单组分 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜超导-绝缘转变的调制

3.3.1 单组分薄膜超导性的优化

在胡卫等人的工作中, $\text{Mg-Ti-O}/\text{MAO}$ (001)单组分薄膜的 T_c^{on} 仅为 3 K, 且无法在 2 K 之上得到完整的超导转变^[122]。因此, 在进行超导-绝缘相变调制工作之前, 提升超导一端 Mg-Ti-O 薄膜的性能, 并优化各种生长参量, 似乎是必要的。胡卫等人的工作指出, 继续升高 Mg-Ti-O 沉积温度、提升激光能量密度对增强超导性有利^[123], 基于这样的生长经验, 采取了以下优化措施:

(1) 为了获得更高的沉积温度, 在基片台表面固定了一个环形隔热片, 如

图 3-7 (a) 所示。2.1 节中提到, 本镀膜设备使用电阻加热方式, 基片台表面温度最高, 它会与没有进行直接加热的腔壁, 乃至腔内气体环境发生热交换, 使得基片台表面难以维持在较高温度下。因此, 我们将衬底贴在基片台表面的中央位置, 用隔热片阻挡四周环形区域与外界环境的热量交换; 这种方法使得我们能在更大的温度区间内进行薄膜沉积: 粗略估计, 设定温度为 800°C 时, 通过使用隔热片, 可将基片台表面实际温度提升到 850°C 以上。

(2) 将溅射激光能量从胡卫等人工作中的 250 mJ 上升到 400 mJ , 光路聚焦性不变。

(3) 胡卫等人的工作中使用了 MgTi_2O_5 组分作为靶材, 如图 3-7 (b) 所示。过高的氧含量对于超导性的优化不利, 甚至有可能引入富氧杂相; 因此, 本文改用商用 MgTi_2O_4 靶材 (如图 3-7 (c)) 进行镀膜。靶材中除 MgTi_2O_4 尖晶石相外, 还有部分刚玉相 Ti_2O_3 的混杂。

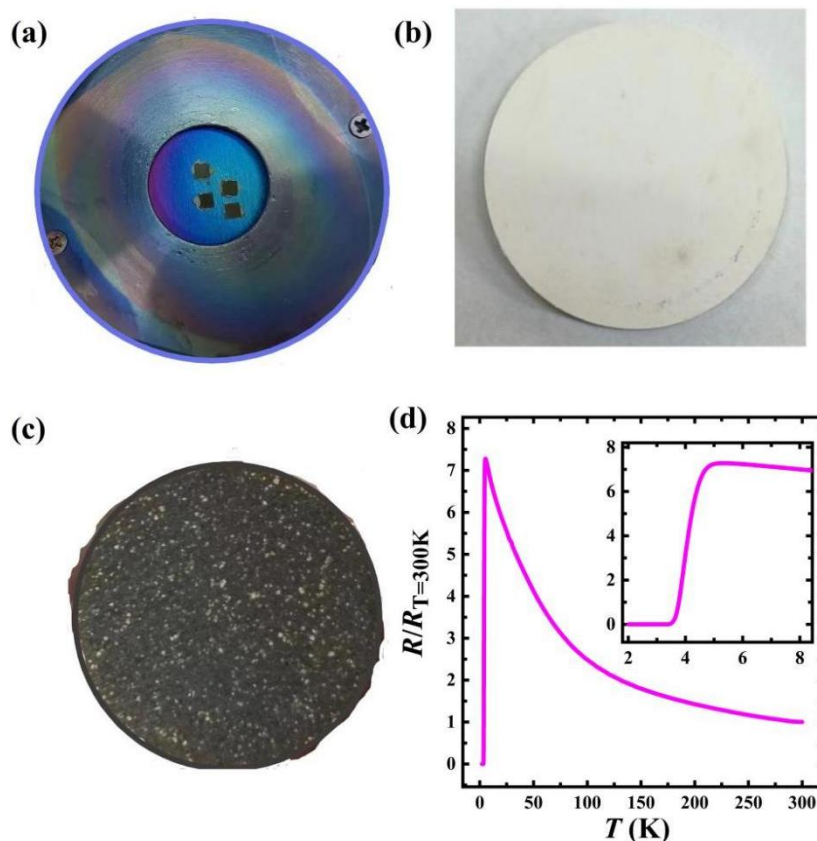


图 3-7 Mg-Ti-O/MAO (001) 薄膜超导 T_c 的优化。

(a) 基片台表面上隔热片的应用; (b) MgTi_2O_5 靶材; (c) 商用 MgTi_2O_4 靶材, 其中混有少量 Ti_2O_3 杂相; (d) 优化后, 超导 Mg-Ti-O/MAO (001) 薄膜的 R-T 曲线。

Figure 3-7 The optimization of the superconductivity in Mg-Ti-O/MAO (001) films. (a) The application of a thermal baffle on the surface of the substrate holder; (b) MgTi_2O_5 target; (c) A commercial MgTi_2O_4 target. It's found that a small amount of Ti_2O_3 impurity also exists in the target; (d) The R-T curves of superconducting Mg-Ti-O/MAO (001) films after optimization.

经过上述条件优化，Mg-Ti-O/MAO (001)单组分薄膜的超导电性得到了稳定提升：实现了~5.0 K 的 T_c^{on} 和 3.3 K 的 T_{c0} ，最佳沉积温度被确定在 800°C 附近，如图 3-7 (d) 所示。最近，我们课题组进一步优化了 Mg-Ti-O 薄膜的制备条件，将 T_{c0} 进一步提高到 4 K 以上^[177]。通过对超导和绝缘薄膜进行谱学（非弹性共振 X 射线散射）和理论计算，发现超导 Mg-Ti-O 薄膜内更为强劲的轨道激发和趋向软化的 t_{2g} 带内激发促进了轨道有序态带隙的关闭，为超导性的产生和轨道序的消灭提供了实验证据。不过，这一工作中的绝缘相薄膜在整个温区内并没有体现出与强轨道序介入伴随出现的电阻转变迹象，阻碍了进一步的研究。因此，仍需要对绝缘一端 Mg-Ti-O 薄膜的性质开展更多的探索。

3.3.2 改变生长温度调制电阻转变

基于在 3.3.1 节中确定的生长 Mg-Ti-O 超导薄膜的最佳条件（800°C，400 mJ 脉冲能量），首先在其他条件不变的情况下，提高沉积温度生长 Mg-Ti-O 薄膜。从面外 $\theta/2\theta$ 结构测量的结果来看，在更高生长温度（810°C 和 820°C）下得到的 Mg-Ti-O 样品中，尖晶石相峰强削弱，并有杂相产生（用“*”表示），如图 3-8 (a) 所示。

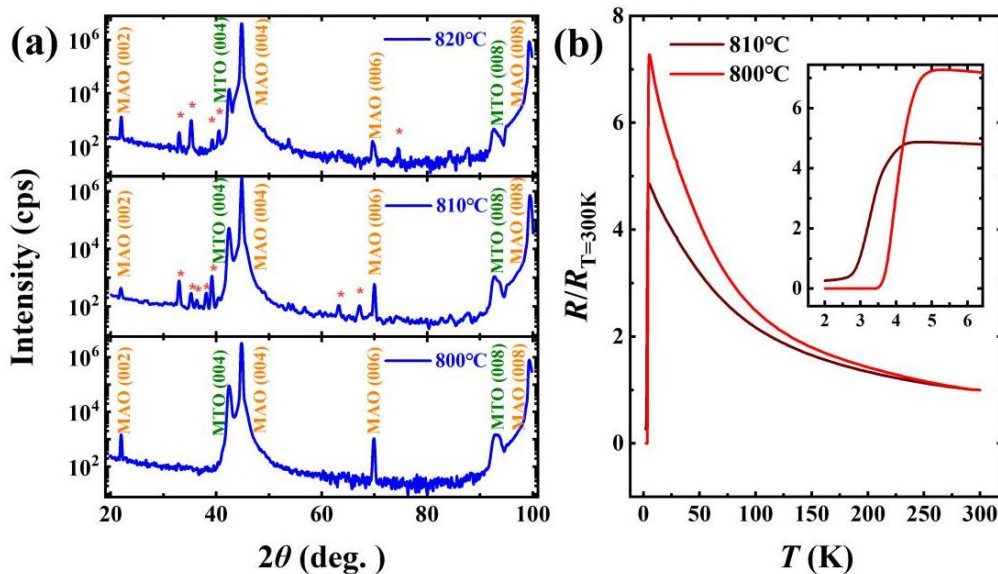


图 3-8 更高生长温度下 Mg-Ti-O 薄膜的物相 (a) 和超导性 (b)。

Figure 3-8 The phase formation (a) and superconductivity (b) of Mg-Ti-O films at higher deposition temperatures.

R-T 曲线测试的结果也显示出超导相比例的明显下滑，尽管正常态电阻体现出更弱的温度依赖性（如图 3-8 (b)）。此前胡卫等人针对 Mg-Ti-O 薄膜的工作指出，进一步增加沉积温度、降低 Mg/Ti，对于进一步提高超导性是有利的。此处的生长过程对其进行了补充，证明过高的沉积温度也对生长 Mg-Ti-O/MAO (001) 超导薄膜不利。

接下来,降低沉积温度,沿着增大 Mg/Ti 比的方向观察电输运行行为的变化。在 680°C-800°C 区间内,面外 XRD 表征结果显示所有的薄膜峰都能被尖晶石相 MTO 的 (00*l*) 系列峰所指标化,如图 3-9(a) 所示。提取了 XRD 中得到的 Mg-Ti-O 薄膜的面外晶格常数,发现其与生长温度存在正相关关系,与胡卫等人的结论一致^[122],如图 3-9(b)。注意到沉积温度为 800°C 时,面外晶格常数为 8.511 Å;而在 680°C 时,面外晶格常数下降到 8.477 Å。根据尖晶石相 MTO 中 Ti/Mg 比值与晶格常数之间的正相关关系,可以认为在改变沉积温度的过程中,成功实现了 Mg/Ti 比例的大范围调制,并跨越了 Mg/Ti = 1/2 的临界位置。还利用 EDX 测得沉积温度为 800°C 时 Ti/Mg 比值约为 2.1, 680°C 时约为 1.4, 同样对由面外晶格常数得出的组分推断结果形成了一定支撑^[99]。

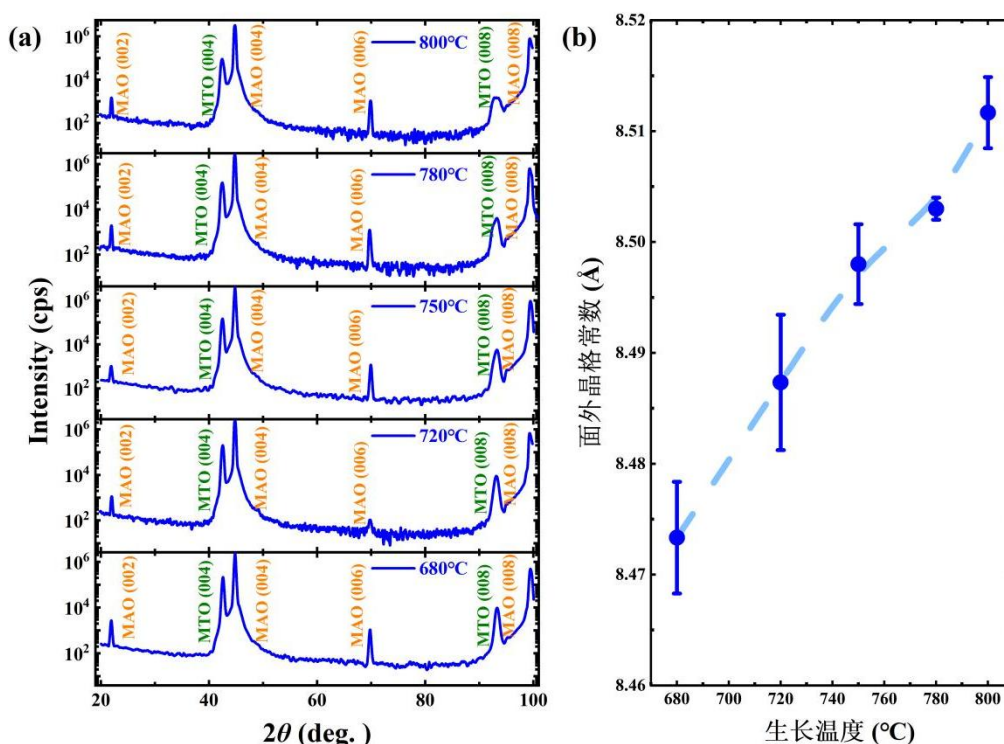


图 3-9 生长温度为 680°C-800°C 时, Mg-Ti-O 薄膜的结构表征。

(a) $\theta/2\theta$ 扫描; (b) 面外晶格常数与沉积温度的关系。

Figure 3-9 The structural characterization of Mg-Ti-O films with deposition temperature from 680°C to 800°C. (a) XRD spectra of $\theta/2\theta$ scanning, (b) The relationship between the out-of-plane lattice constant of Mg-Ti-O thin films and the deposition temperature.

从 R-T 曲线上看,随着沉积温度降低, Mg-Ti-O 薄膜的超导性逐渐消失:沉积温度为 800°C 或 780°C 时, Mg-Ti-O 薄膜拥有 ~5.0 K 的 T_c^{on} 和 3.3 K 的 T_c^{off} ;沉积温度为 720°C 时,在 2 K 之上已经看不到完整的超导转变;而在 680°C 的沉积温度下, Mg-Ti-O 薄膜表现出强的绝缘性,如图 3-10(a) 所示。在 100 K 附近看到了 R-T 曲线斜率变化的迹象,这与胡卫等人生长的单组分 Mg-Ti-O 薄膜不

同^[122]，而更加接近 STO/Mg-Ti-O/STO 多层膜中获得的迹象。为了确认这一点，利用 3.2 节中提到的数学处理 $d(\ln R)/d(1/T)$ 来使这种变化更为明显，如图 3-10(b) 所示。可以看到，在沉积温度从 800°C 降低到 680°C 的过程中，100 K 附近的电阻行为转变逐渐明显。而超导性随着这种转变的增强逐渐减弱。据此，我们似乎得到了一种合理的物理图象：以超导态为起点，随着 Mg/Ti 比的增加，轨道序转变逐渐增强，超导性被抑制；最终，长程轨道有序态的确立使得超导性完全被压制。但在某个特定的 Mg/Ti 比值区间，超导性也有可能因为短程轨道序或轨道/自旋涨落的形成而短暂增强，正如 3.2 节中在 STO/Mg-Ti-O/STO 中发现的那样。

这种物理图象仍然存在问题，比如：在 Mg-Ti-O 单组分薄膜中获得的电阻转变、一阶相变的特征温度都在 100 K 左右；这一特征温度几乎不随 Mg/Ti 比例变化而变化。而在块材 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 中得到的规律是，轨道序转变的增强（削弱）总是伴随着转变温度的上升（下降）^[100]；Mg/Ti 比例显著影响着转变温度的高低；当轨道序转变最强时，转变温度达到 260 K，与薄膜中发现的 100 K 差距很大。因此，不能简单地认为 Mg-Ti-O 薄膜中这种 100 K 电阻转变就等价于块材 $MgTi_2O_4$ 中的金属-绝缘转变。接下来，计划继续降低沉积温度、增加 Mg/Ti，向绝缘一端靠近，观察是否存在其它机制影响 Mg-Ti-O 薄膜的电输运行为。

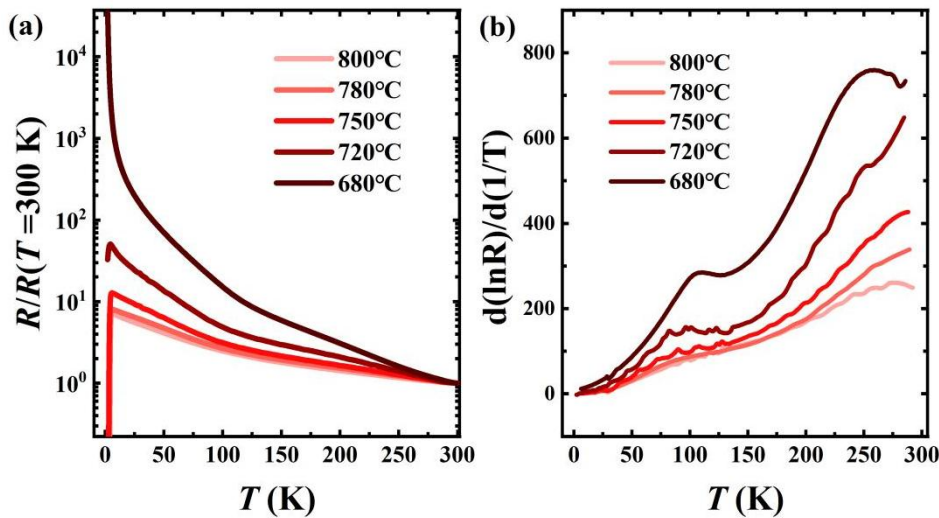


图 3-10 沉积温度为 680-800°C 时 Mg-Ti-O 薄膜的电输运性质。

(a) R-T 曲线； (b) $d(\ln R)/d(1/T)$ 处理。

Figure 3-10 The electrical transport properties. The (a) R-T curves and (b) $d(\ln R)/d(1/T)$ plot for MTO thin films grown with various deposition temperatures from 680°C to 800°C.

3.3.3 电输运行为的差异性

本节继续降低沉积温度：分别在 650°C 和 630°C 下生长 Mg-Ti-O/MAO (001) 薄膜。从面外 XRD 结果上看，薄膜峰仍然被尖晶石相 MTO 的 (00 l) 峰所指标化。面外晶格常数继续降低到 8.45 Å 到 8.46 Å 之间，暗示了 Mg/Ti 比值的进一步提高。

上述样品的电输运性质与 3.3.2 节中更高沉积温度 (680°C-800°C) 下生长的薄膜存在一些不同, 其对比显示在图 3-11 (a) 中。3.3.2 节中较高沉积温度 (680°C-800°C) 下生长的薄膜的一种重要特征是在 100 K 附近表现出电阻转变, 且电阻转变的特征温度随 Mg/Ti 变动不大。而在 650°C 和 630°C 生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 R-T 曲线上, 100 K 电阻转折的痕迹并不明显, 反之, 在 150 K 以上附近存在另一种电阻转变。当对这种薄膜的 R-T 关系进行 $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 的数学处理后, 可以看到在 150 K 附近出现一个峰, 如图 3-11 (b) 所示。Zhu 等人在利用电输运结果提取掺 La^{3+} 的 MgTi_2O_4 块材的轨道序转变位置和强度时, 也使用了 $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 这种数学处理^[117]。此处薄膜中的结果与块材 MgTi_2O_4 的表现^[117] (显示在图 3-11 (b) 插图里) 类似, 但转变强度明显变弱, 转变温度 (150 K) 也显著低于块材 MgTi_2O_4 (260 K)。这种现象应当反映了 Mg^{2+} 的过量对长程轨道有序态的压制作用。

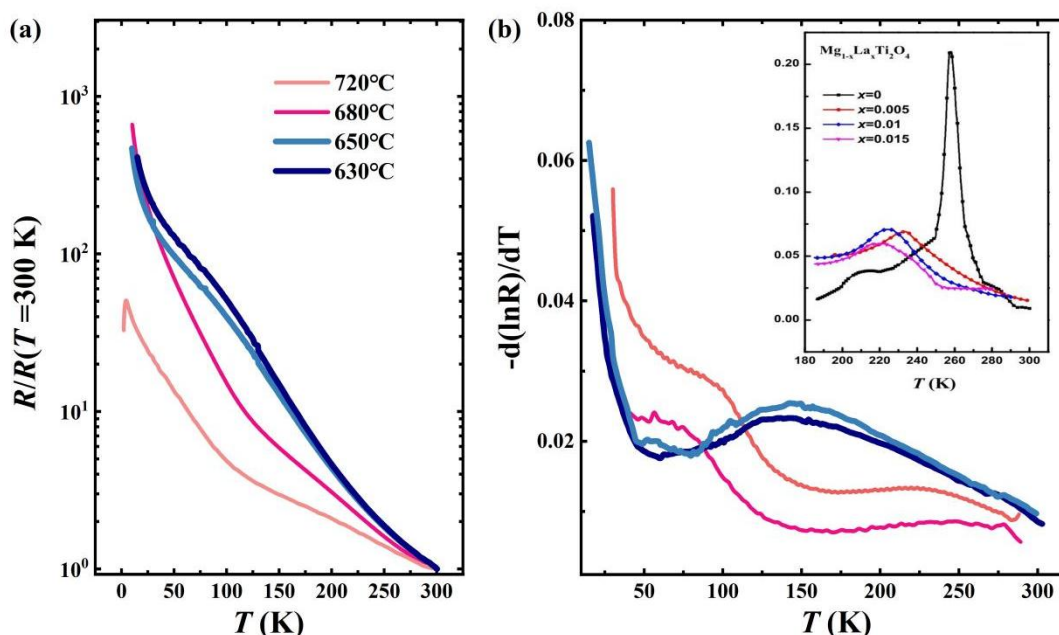


图 3-11 (a) 电阻转变行为的对比; (b) $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 处理。

Figure 3-11 (a) The comparison between different resistance transitions; (b) The $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ plot.

这里对 $\text{d}(\ln R)/\text{d}(1/T)$ 和 $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 两种处理方式的数学和物理意义做一些说明: 对块材 MgTi_2O_4 进行 $\text{d}(\ln R)/\text{d}(1/T)$ 处理^[100], 是基于在 260 K 的电阻跳变前后, MgTi_2O_4 的导电性质都符合热激活模型。即在转变温度点的两侧, 对 R-T 关系进行 $\text{d}(\ln R)/\text{d}(1/T)$ 处理后的值应该等于热激活能与玻尔兹曼常数的比值, 这是一个定值。而在转变点位置, 由于电阻发生的是一种跳变, 实质上偏离了热激活模型, 那么就会带来 $\text{d}(\ln R)/\text{d}(1/T)$ 结果在转变温度处的一种不连续变化。 $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 处理则直观反映了对数电阻相对于温度的变化率。当沿着降温方向经过对应电阻跳

变的转变温度的时候，对数电阻-温度变化率绝对值先从一个有限正数增加到一个很大正数，代表了电阻迅速上升的过程；再从这个极大值下降回到某个有限正数，代表电阻转变结束。这就是 Zhu 等人的工作里，电阻转变经 $-d(\ln R)/dT$ 处理后表现为尖峰的原因^[117]。如果转变强度因为元素掺杂、无序等原因变弱，那么也能随之在 $-d(\ln R)/dT$ 处理后看到峰的降低或宽化。 $d(\ln R)/d(1/T)$ 和 $-d(\ln R)/dT$ 这两种数学处理只是对同一种物理行为进行的不同方式的数学处理，其反映的物理机制本质上是相同的。

基于上述分析，在对不同沉积温度下生长的 Mg-Ti-O 薄膜一起进行 $-d(\ln R)/dT$ 处理后，便更加清楚地看到了改变沉积温度过程中，薄膜导电机制发生的变化。较高沉积温度（680°C-800°C）下生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 $-d(\ln R)/dT$ 曲线在 100 K 处表示出某种转变。而对于 630°C 和 650°C 下获得的 Mg-Ti-O 薄膜的 $-d(\ln R)/dT$ 曲线，无论是转变的具体位置（150 K）还是整个走势，都与较高沉积温度（680°C-800°C）下生长的样品存在明显区别。

如果假定 100 K 和 150 K 发生的电阻转变来源于同一机制，且这一机制就是块材里的轨道序转变，那么结合晶格常数减小到 8.45-8.46 Å 时，转变温度反而上升的现象，似乎可以预测晶格常数最小（8.44 Å）、Mg/Ti 比例最高的 Mg₂TiO₄ 组分将体现出强电阻转变和更高的转变温度。事实上，Mg₂TiO₄ 组分不具有 3d 电子，其导电机制符合热激活模型，不会存在电阻转变。因此，在薄膜 Mg/Ti 增加到一定区间时，100 K 转变对应的物理机制削弱，而主导 150 K 转变的另外一种机制增强并获得主导地位，似乎是一种更加合理的解释。

根据我们的了解，当前还没有报道指出尖晶石相 MgTi₂O₄ 在 100 K 附近存在电阻转变，相反，100 K 电阻转变是许多二元钛氧化物相的典型特征^{[133][143]}。因此，似乎应该先对不同沉积温度下 Mg-Ti-O 薄膜的结构和物相情况给予更多的探究。将在 3.4 节中介绍这部分内容。

3.4 Mg-Ti-O 薄膜的相分离现象

3.4.1 低沉积温度（630°C和 650°C）获得的 MTO 薄膜的结构表征

本节选取 MgAl₂O₄ 衬底的(044)峰，在其附近进行了倒空间扫描（RSM）。MgAl₂O₄ 衬底与 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 薄膜同属于尖晶石结构，其晶格常数仅有 5%左右的差距，Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 稍大。因此在倒易空间里，对应于 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ (044)峰的衍射斑应该出现在 MgAl₂O₄ (044)峰附近，且面内和面外的倒易分量都较 MgAl₂O₄ (044)稍小。

低沉积温度（630°C和 650°C）下生长的 Mg-Ti-O 薄膜的倒空间扫描结果显示在图 3-12 (a)、(b) 中。经过必要的零峰修正，算出 650°C 下生长的 Mg-Ti-O 薄膜的面外晶格常数约为 8.452 Å，而 630°C 下生长的薄膜的面外晶格常数约为

8.450 Å，与 3.3 节中面外 XRD 的测量结果相近，并证明此时 Mg-Ti-O 薄膜呈现尖晶石结构，无杂相存在。上述实验结果得到了多次重复生长和测量的确认。在图 3-12 中，用“MTO (044)”标记尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的(044)峰。

由此，可以认为这种在 $-\text{d}(\ln R)/\text{d}T$ 曲线上表现出 150 K 转变的 Mg-Ti-O 薄膜反映了尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 在 Mg/Ti 比较高时的性质：少量的 Ti^{3+} 形成了二聚，并表现出微弱的轨道有序态。但是，大量 Ti^{4+} 的存在，以及 Mg^{2+} 对八面体中心点位的侵占，使得长程有序态难以形成。

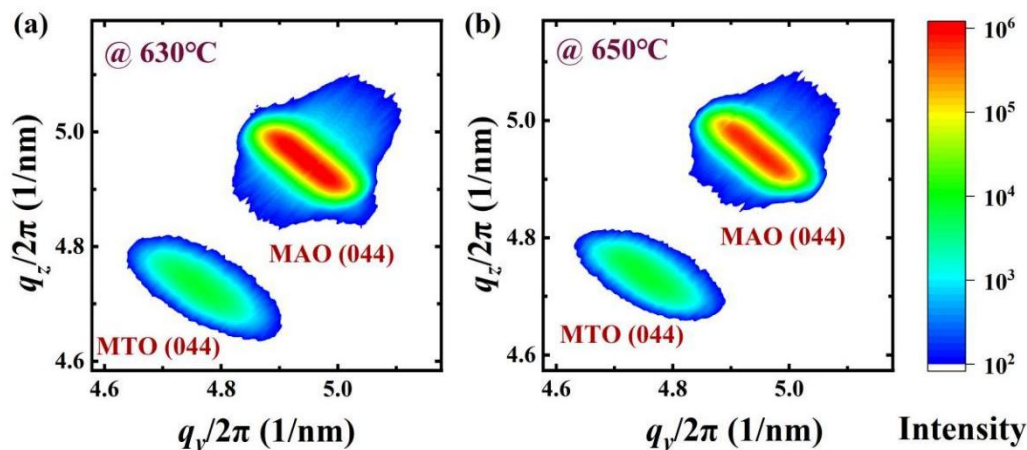


图 3-12 (a) 630°C和 (b) 650°C生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 RSM 测量。

Figure 3-12 The RSM results of Mg-Ti-O thin films grown at (a) 630°C and (b) 650°C.

3.4.2 较高沉积温度（680°C-800°C）下获得的 Mg-Ti-O 薄膜的结构表征

在沉积温度为 680°C 的薄膜的 RSM 测量中，情况出现了变化。在测量过程中，仍然可以看到尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰，其面外和面内晶格常数均为 8.482 Å 左右。不过，除了 MAO (044) 和尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰之外，还有一个衍射峰也出现在这一区域。它与尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰 q_z 值相近，但 q_y 更高。通过重复测量，排除了 MAO 基片质量欠佳引起衬底峰劈裂的可能性。因此，可以认为在沉积温度为 680°C 的 Mg-Ti-O 薄膜中，可能已经出现非尖晶石杂相，如图 3-13 (a) 所示。将这个峰标记为“I”。沉积温度的升高似乎对峰 I 的产生有利；在沉积温度从 720°C (图 3-13 (b)) 升高到 800°C 的过程中，峰 I 的强度持续增加。

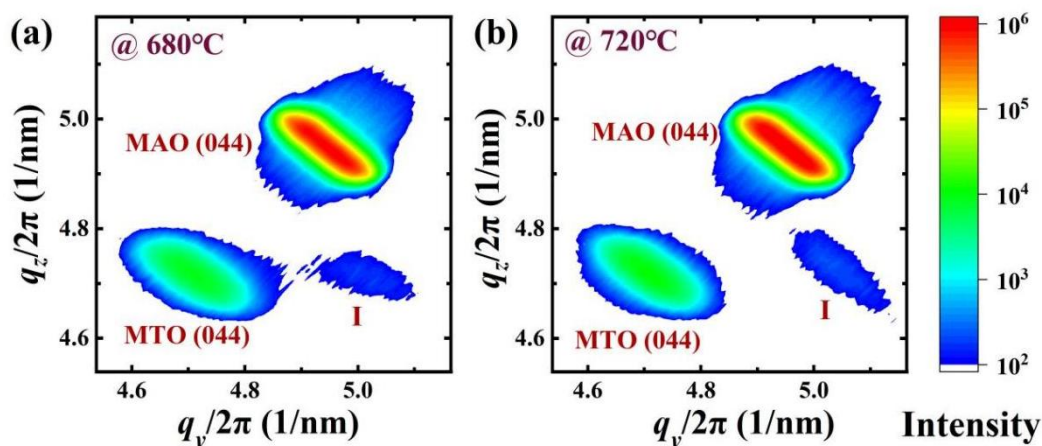


图 3-13 (a) 680°C和 (b) 720°C生长的 Mg-Ti-O 薄膜的 RSM 测量。

Figure 3-13 The RSM results of MTO thin films deposited at (a) 680°C and (b) 720°C.

当沉积温度为 750°C 时，另一种变化发生了。在倒易空间中尖晶石 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 衍射斑的更低 q_y 和 q_z 方向，似乎出现了一个小的衍射斑，如图 3-14 (a) 所示。在沉积温度为 780°C 的 Mg-Ti-O 样品的 RSM 图中，这个新衍射斑的存在愈发明显，如图 3-14 (b) 所示。当沉积温度达到 800°C 时，这个新衍射斑终于与尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰清晰地分开，如图 3-14 (c) 所示，暗示随着沉积温度增高，第二种新结构出现在 Mg-Ti-O 薄膜里，记其为峰 II。伴随着峰 II 的出现，尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰的强度下降。我们对许多表现出超导性的 Mg-Ti-O 薄膜进行了倒空间扫描，都发现了 MAO (044) 峰附近多种衍射斑并存的情况，与图 3-14 (c) 类似，在此不再详细展示。

本文还参考胡卫等人的工作^[123]，制备出超导的 $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 超晶格薄膜 ($T_{c0} \sim 2 \text{ K}$)，进行相似的倒空间扫描。也看到了至少两种衍射峰同时出现在 MAO (044) 峰和 STO (022) 峰附近的现象，如图 3-14 (d) 所示。这一结果说明，前文中优化 Mg-Ti-O 单组分薄膜超导电性的措施，如改变激光能量密度、改换靶材等，不是在 Mg-Ti-O 薄膜内引发结构相分离的主要原因。相反，这种相分离行为似乎与尖晶石结构本身的不稳定性相关： Mg^{2+} 含量的相对降低、四面体点位中较多空位的出现使得尖晶石结构稳定性下降，并可能促进其它钛氧化物物相的产生。

另外，我们根据尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044) 峰在倒易空间内的位置，计算出了不同沉积温度下尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的面外晶格常数：当沉积温度分别为 720、750、780 和 800°C 时，面外晶格常数 d_{004} 分别等于 8.476 Å、8.484 Å、8.467 Å 和 8.470 Å。可以发现，尖晶石相面外晶格常数 d_{004} 基本不随沉积温度的改变而变化，且明显小于 MgTi_2O_4 组分对应的晶格常数（约为 8.505 Å）^[99]，这暗示不同沉积温度下尖晶石相的 Ti/Mg 比值都明显小于 2。

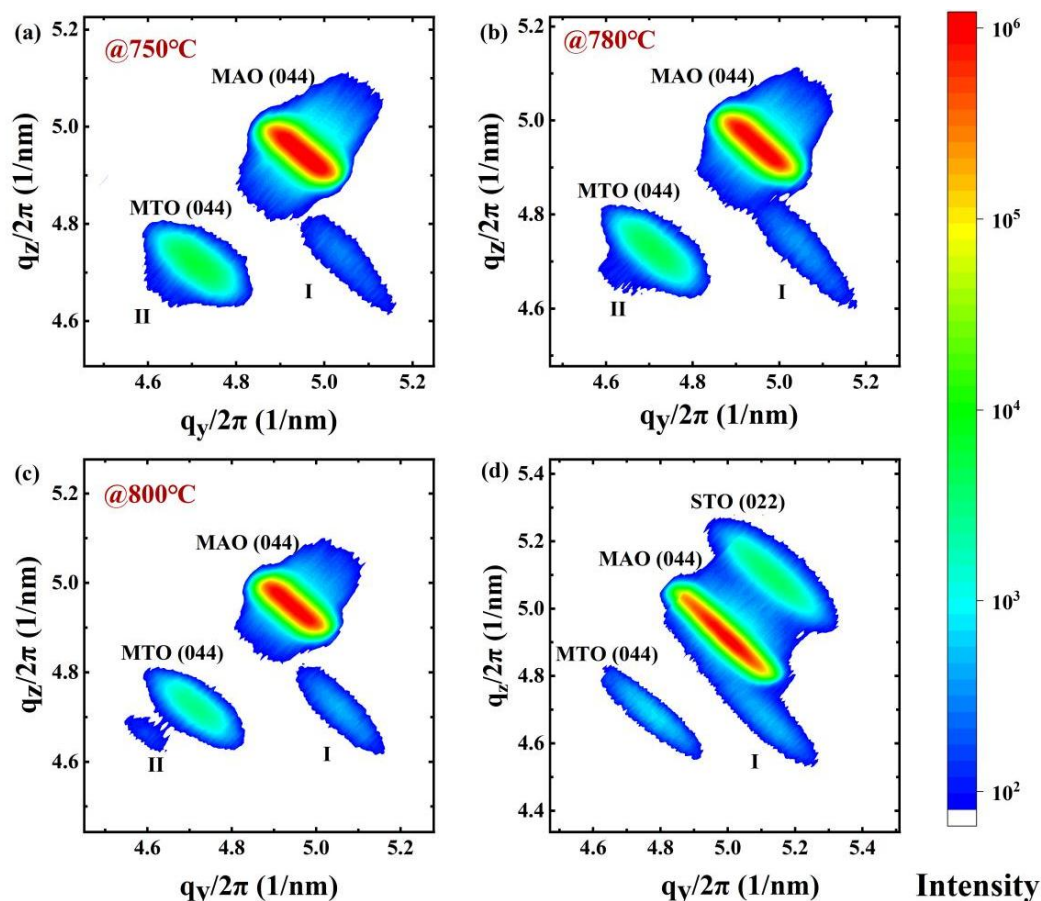


图 3-14 超导 Mg-Ti-O 薄膜的相分离现象。

(a) - (c) :单组分 Mg-Ti-O 薄膜的倒空间扫描结果。它们的生长温度分别为 (a) 750°C、(b) 780°C和 (c) 800°C； (d) [MTO/STO]₂ 超晶格的倒空间扫描结果。

Figure 3-14 The phase separation of superconducting Mg-Ti-O films. (a)-(c): The RSM results of single-layer Mg-Ti-O films. The deposition temperatures are (a) 750°C, (b) 780°C and (c) 800°C, respectively. (d) The RSM results of [MTO/STO]₂ superlattices.

由倒空间扫描得到的面外晶格常数长度和沉积温度的关系，与前文中通过 $\theta/2\theta$ 测试得出的面外晶格常数随沉积温度的演化规律大为不同：胡卫等人的报道^[122]和 3.3 节中面外 $\theta/2\theta$ 测量的结果都指出，随着沉积温度提高，面外晶格常数增加，Mg/Ti 比降低，薄膜超导性逐渐出现；而倒空间扫描的结果显示，尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的面外晶格常数和 Ti/Mg 比例基本不随沉积温度的改变而改变；且数值相对于化学计量比的 MgTi_2O_4 组分均明显偏低。根据以往报道中揭示的尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的电输运行为与 Mg/Ti 比例的关系，不难推断，当沉积温度处于 680-800°C 之间时， $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石相的电输运行为应当都为热激活机制主导，至多表现出微弱的金属-绝缘转变；且基本不随沉积温度的变化而发生改变。

综合上述情况，不难得出一个结论：Mg-Ti-O 薄膜 100 K 附近电阻转变的出现和增强、更高沉积温度下超导电性的出现，可能都与 Mg-Ti-O 的相分离行为有关。于是接下来，本文试图针对高沉积温度（680-800°C）下出现的两种新衍射

斑（峰 I 和峰 II）进行初步的结构分析，以进一步研究绝缘-超导转变的发生、导电机制的改变与相分离现象的联系。

3.4.3 较高沉积温度（680-800°C）下两种新衍射斑的结构分析

先对沉积温度为 680°C 时出现的峰 I 进行研究。首先考虑把这个衍射斑也定为尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的某个峰的可能性。如果仍然用 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的 044 峰将其指标化，那么可以得出这个峰的晶格常数为 $d_{004} = 8.478 \text{ \AA}$ ， $d_{040} = 7.980 \text{ \AA}$ 。可以发现面内晶格常数的值与尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 晶格常数的取值（8.440 \AA -8.505 \AA ）差异明显，因此，这个衍射斑不会对应尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的 044 峰。

又注意到该衍射峰在正空间中的布拉格角 $2\theta \sim 64.33^\circ$ ；对比了尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 在 $2\theta = 60^\circ$ - 70° 区间内的其他衍射峰，发现除了(044)外只有(531)一种。考虑取向的不同，(531)峰与尖晶石(00 l)方向的夹角应为 32.31° 、 59.53° 或 80.29° 。这三个可能值都不符合峰 I 与 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的(004)峰夹角为 45° 的现象，因此，峰 I 不可能对应于尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的某一晶面。峰 I 的出现，暗示了在 680°C 以上生长得到的 Mg-Ti-O 薄膜里已经存在尖晶石结构与非尖晶石相的混杂。

再对沉积温度为 750°C 时出现的峰 II 进行结构推断。仍然先做一种最简单的假设：在较高沉积温度下，薄膜总体 Mg/Ti 降低；但样品不同位置处镁减少的程度或许有所不同，部分地方 Mg/Ti 较高，高于 1/2，对应晶格常数比较小；而另一部分区域 Mg/Ti 比例更为明显地降低，对应晶格常数较大，但仍然保持尖晶石相。随着沉积温度逐渐提高，拥有较低 Mg/Ti 比例的区域越来越多；反映在倒空间扫描中，则表现为某种新衍射斑的出现。而且，相对于尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (044)峰，这一新衍射斑应当具有更低的 q_y 和 q_z 。这种假设似乎可以解释峰 II 的出现和位置的特点。我们根据图 3-14 (c) 中峰 II 的具体位置，先将其假定为尖晶石相的(044)峰，计算其面内和面外晶格常数。得到 $d_{004} = 8.578 \text{ \AA}$ ， $d_{040} = 8.686 \text{ \AA}$ 。这两个值都显著高于 MgTi_2O_4 的晶格常数（约为 8.505 \AA ），据此推断，峰 II 可能来源于某一显著缺镁的尖晶石相（如 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ）。3.4.2 小节已经提到，在图 3-14 (c) 中，根据倒空间扫描解出的富镁尖晶石相的面外晶格常数为 8.470 \AA 。上述两种 Mg/Ti 比例存在较大区别的尖晶石相彼此混合，将平均面外晶格常数调制到 8.513 \AA [如图 3-9 (b) 所示]，似乎是可以令人接受的。

不过，750°C 沉积温度下析出的新物相未必保持尖晶石结构，以下几点迹象暗示了非尖晶石结构出现的可能：（1）根据尖晶石结构假设计算出的峰 II 的面内晶格常数达到 8.686 \AA ，相较于 MgTi_2O_4 相，晶格常数的相对变化达到了 2.1%。在从 Mg_2TiO_4 到 MgTi_2O_4 的组分变化过程中，尖晶石相晶格常数的相对改变仅有 0.7%^[99]。从绝缘 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 到超导 LiTi_2O_4 ，晶格参数也只伸长了 0.96%^[57]。（2）多种针对 LiTi_2O_4 的元素比例调控实验都指出 Li^+ 含量的相对降低将促使尖晶石结构分解，如 Moshopoulou 和 Rygula 等人发现在 Li^+ 含量减少 30% 左右时，钛、

氧两种原子就可能通过重排产生新结构，而此时面外晶格常数仅仅下滑了 1.3%^[79,82]。类似情况是否也会发生在镁含量较低的 Mg-Ti-O 薄膜中？（3）680°C-800°C 下生长的薄膜普遍在 100 K 附近表现出电阻转折行为，这种 100 K 电阻转变在尖晶石 MgTi₂O₄ 中几乎没有报道，但在二元钛氧化物中相当常见，例如立方相的 TiO₂ [如图 1-17 (b) 所示]。因此，不能排除峰 II 也来源于某种非尖晶石相的可能。尤其不能忽略的是，因为缺镁明显，这种非尖晶石相可能已经表现出某种二元钛氧化物结构。

随着沉积温度的提高和镁含量的下降，尽管相分离的趋势逐渐明显，但是在外延方向 [MAO (00 l)] 上，非尖晶石相的出现并没有引入新的衍射峰。在沉积温度从 630°C 提高到 800°C 的过程中，薄膜峰都可以用尖晶石相的 (004) 峰和 (008) 峰进行指标化，仅仅峰位发生了一些移动。而常规的倒易空间衍射方法仅能探测倒易空间内的一个很小的区域；考虑到钛基氧化物物相和结构的复杂性，很难只通过 MAO (044) 峰附近个别衍射峰的位置来确定与尖晶石 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 相共存的非尖晶石结构。

因此，决定采取另一种对策：既然 Mg-Ti-O 薄膜的相分离行为在 MAO 衬底的 (011) 等其它晶向上表现更为明显；那么，不妨固定其他制备条件不变，改用其它取向的 MAO 衬底生长 Mg-Ti-O 薄膜。这种方法可能帮助我们更多地获取关于非尖晶石结构的信息。因此，在后面的工作里，我们主要采用 MAO (011) 衬底开展 Mg-Ti-O 薄膜制备工作。同时，为了明确 MAO 衬底取向对薄膜的影响，仍然使用 MAO (001) 和 (111) 衬底作为对比。

3.5 衬底取向对 Mg-Ti-O 薄膜物相和性质的影响

3.5.1 各向异性的成相和电输运行为

以 3.3 节中在 MAO (001) 衬底上制备出具有最高超导 T_c 的 Mg-Ti-O 薄膜的条件为基础，将基本生长条件确定如下：仍然使用高沉积温度（800°C）和强激光能量（400 mJ）；保证升温前和正式生长前，腔内拥有较高的背底真空度（分别优于 5×10^{-7} 和 1.5×10^{-6} Torr），以防止富氧杂相的生成；在 (001)、(111)、(011) 三种取向的 MAO 衬底上同批生长 Mg-Ti-O 薄膜，以控制其它生长条件不变。薄膜厚度控制在 150 nm 左右。

首先对上述三种薄膜进行了面外 XRD 和 R-T 曲线测量，结果显示在图 3-15 (a)、(b) 中。在图 3-15 (a) 上部面板中，可以发现，属于薄膜的两个峰仍然可以分别用尖晶石相 MTO 的 (004) 和 (008) 衍射峰指标化，其 T_{c0}^{on} 和 T_{c0} 分别是 5.0 K 和 3.0 K，基本符合预期。MAO (111) 上薄膜的结构表征结果显示在图 3-15 (a) 的中部面板中：与 MAO (001) 上的情况不同，只有少数峰可以被尖晶石相 MTO 的 (111) 取向系列峰指标化，而另一些峰似乎不属于尖晶石结构。如在 MAO

(222)峰的左侧出现了一个属于薄膜的峰，整体强度较弱，且左右明显不对称，似乎在低角度一侧还存在更多的小峰。由此推测，MAO (111)上的 Mg-Ti-O 薄膜存在多相共存的情况。

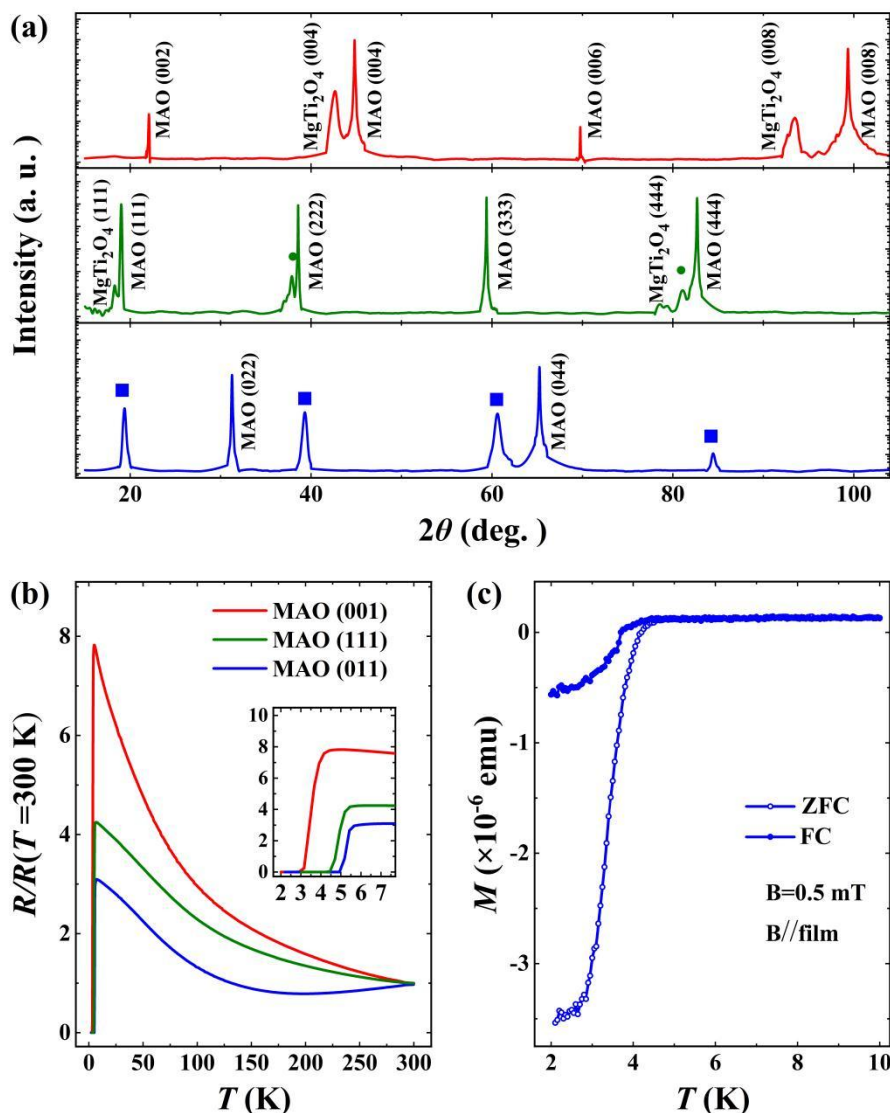


图 3-15 (001)-、(111)-和(011)-取向 MAO 衬底上薄膜性质对比。

(a) 结构表征；(b) 电输运测量；(c) MAO (011)衬底上 Mg-Ti-O 薄膜的迈斯纳效应。

Figure 3-15 Physical properties of Mg-Ti-O films on (001)-, (111)-, and (011)-oriented MAO substrates. (a) Structural characterization; (b) Electrical transport measurements; (c) The Meissner effect of Mg-Ti-O films on (011)-oriented MAO substrates.

而在 MAO (011)上，情况又有不同。发现了四个属于薄膜的较强的峰，它们的 2θ 值分别是 19.36° 、 39.32° 、 60.60° 和 84.46° ， $\sin\theta$ 的比值接近 1:2:3:4，如图 3-15 (a) 下部面板所示。由此推断，MAO (011)衬底上很可能存在某种单一取向的纯相。从 R-T 曲线上来看，MAO (111)和(011)上的薄膜表现出更强的超导性，其 T_c^{on} 分别达到 5.5 K 和 6.6 K， T_{c0} 为 4.2 K 和 5.0 K，明显优于 MAO (001)上的

薄膜,如图 3-15 (b) 所示。还进行了 MAO (011)上薄膜的抗磁性表征,抗磁信号比较明显;磁测量得出的超导 T_{c0} 约为 4.5 K,与电输运表征结果接近,如图 3-15 (c) 所示。

显然,MAO (011)上属于薄膜的四个峰显然不能被尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 所指标化:例如与第一个峰 (19.36°) 位置最为接近的尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 的(111)衍射峰位置应在 18.04° — 18.20° 之间,仍与 $2\theta \sim 19.36^\circ$ 有非常大的差距。因此可以认为一种非尖晶石结构的超导相形成于 MAO (011)上。同时还注意到,薄膜的第三个峰 ($\sim 60.60^\circ$) 处于 MAO (044)左侧;如果将其假定为尖晶石相的(044)峰,来计算面外晶格常数,则其对应的 d_{004} 应当为 8.63 Å,与 3.4 节中 750°C 沉积温度下产生的峰 II 的情况极其类似。由此反推,MAO (011)衬底上产生的这种单一取向新物相有可能与 MAO (001)衬底上的非尖晶石结构存在联系。这增加了对其进行物相和成分确定的意义。

3.5.2 不同取向 MAO 衬底上薄膜 Ti/Mg 比例的显著差异

在胡卫等人的工作里^[122],尖晶石相 MTO 的超导性被认为是通过削弱 Mg/Ti 比例,实现电子掺杂而实现的。而三种不同取向的 MAO 衬底上制备出的 Mg-Ti-O 薄膜也表现出明显的超导性差异,这种超导性差异是否也来源于 Mg/Ti 比例的区别呢?为了解决这个问题,本文利用 EDX 方法进行了元素相对含量表征。不过,EDX 过程也能测到衬底中的元素,并把衬底里的元素相对含量也计入到最后的测定结果中。MAO 衬底中含有镁元素;因此需要寻找一种同时不含有镁、钛两种元素的衬底,以排除衬底元素的干扰;另外,还要保证在这种衬底的三种不同取向上,成相和电输运性质分别与 MAO (001)、(111)和(011)三种取向上的 Mg-Ti-O 薄膜的表现相同。

注意到胡卫等人的工作中使用了(La,Sr)(Al,Ta)O₃ (LSAT)衬底生长用来标定 Mg/Ti 比的 Mg-Ti-O 薄膜^[122],因此,本文也保持其他条件不变,在(001)、(111)和(011)三种取向的 LSAT 衬底上制备 Mg-Ti-O 超导薄膜。从面外 XRD 结果来看,不同取向 LSAT 衬底上的成相行为与对应取向 MAO 衬底上的表现几乎完全相同,超导 T_c 也非常接近,如图 3-16 (a)、(b)所示。因此,可以使用三种不同取向 LSAT 基片上 Mg-Ti-O 薄膜内的 Mg/Ti 比值反映相应取向 MAO 衬底上薄膜的 Mg、Ti 含量。

为了减小元素比例测试过程中的误差,并确认薄膜的均匀性,本实验在三种薄膜上各选择了四个不同位置进行 Mg/Ti 比例测量,并对结果求平均。LSAT (001)上薄膜的 Ti/Mg 约为 1.8,而 LSAT (111)上薄膜的 Ti/Mg 比例为 3.8 ± 0.15 ;在 LSAT (011)上,这一比例达到 7.5 ± 0.8 ,超过 LSAT (001)上 Ti/Mg 比值的 4 倍。上述测量结果显示在图 3-16 (c) 中。

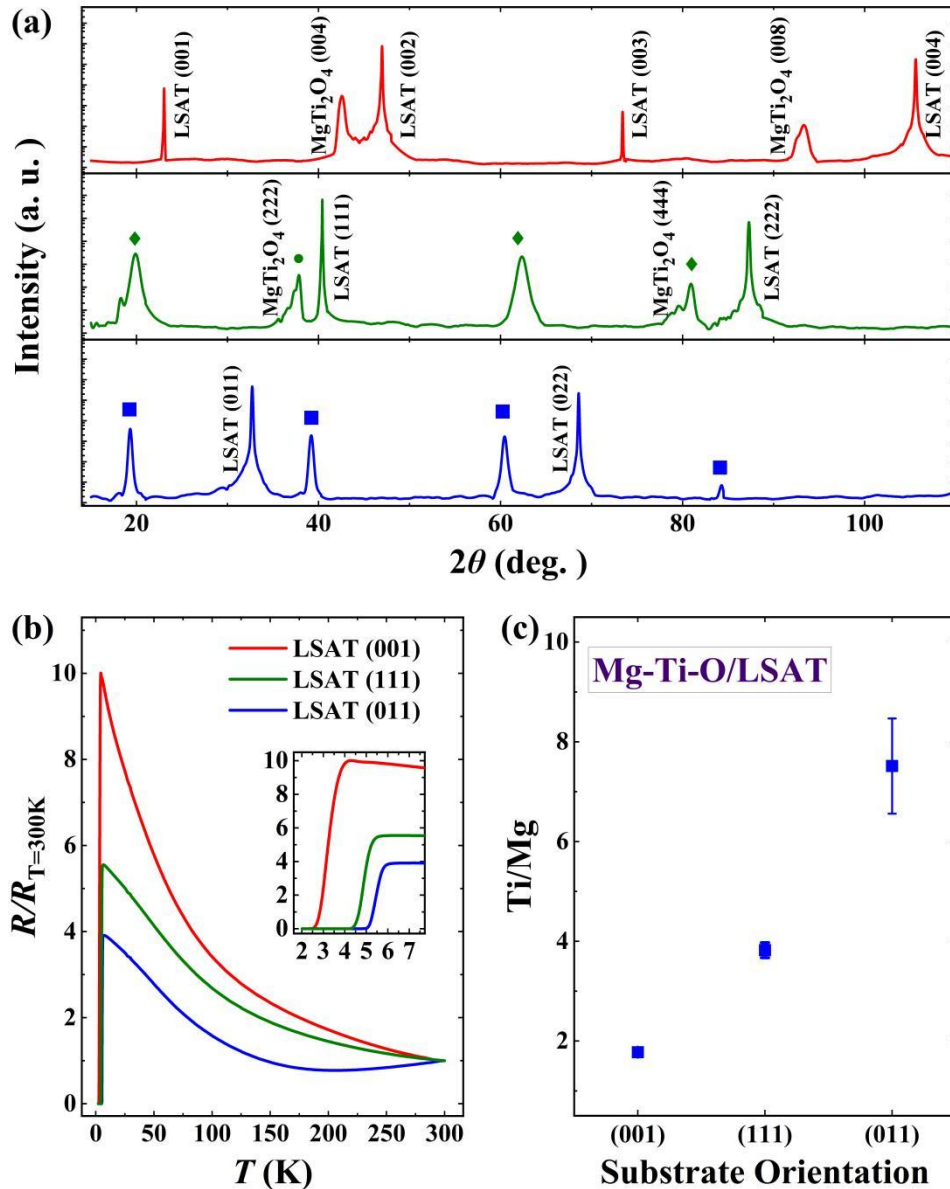


图 3-16 (001)-、(111)-和(011)-取向 LSAT 衬底上薄膜性质对比。

(a) 结构表征；(b) 电输运测量；(c) 组分表征。

Figure 3-16 Physical properties of Mg-Ti-O films on (001)-, (111), and (011)-oriented LSAT substrates. (a) Structural characterization; (b) Electrical transport measurements; (c) Compositional characterization.

衬底取向对薄膜元素比例的明显的调节作用似乎与脉冲激光沉积 (PLD) 过程的基本特点不符: 相对于其它薄膜制备方法, PLD 制备的薄膜成分复制性好, 即薄膜与靶材在成分上具有很高的一致性。根据我们的了解, PLD 过程中的某些环节或过程确实可以在一定程度上改变薄膜内的元素配比, 如: (1) 由于不同元素的内聚能和相对原子质量存在差异, 可以通过改变激光能量密度调节元素比例; 当前已经在 $SrTiO_3$ ^[178]、 $LaAlO_3$ ^[179]和 $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ^[180]的薄膜制备中发现了这种现象; (2) 背景气体的影响: 背景气体倾向于优先散射轻离子, 由此使

得薄膜内重离子含量偏高；另外，背景气体还可能与羽辉中的某些物质发生化学反应^[180]；（3）衬底内某些元素向薄膜层的迁移或散射，如 SrTiO₃ 衬底中的氧离子容易脱离晶格，跨越衬底-薄膜界面，进入薄膜层中^[181]；（4）薄膜沉积过程中的再溅射或者背散射机制^[180]。不过，本实验中不同取向衬底上的 Mg-Ti-O 薄膜都是同批次制备的，且没有使用背景气氛；因此上述机制应当不是造成三种不同取向 MAO/LSAT 衬底上 Mg/Ti 比例存在明显差异的关键因素；衬底取向调节薄膜成分的具体机制还需要进行进一步的探索。

在发现 Ti/Mg 比值的较为明显的各向异性后，三种取向 MAO (LSAT) 衬底上的 Mg-Ti-O 薄膜呈现不同成相行为的问题也就变得容易理解了。MAO (001) 上的超导 Mg-Ti-O 薄膜在 Mg/Ti 比值稍低于 1/2 的情况下就出现了某些非尖晶石相与尖晶石 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 共存的迹象。而 MAO (111)和(011)上薄膜缺镁更为明显，MTO 尖晶石结构愈加难以稳定存在；加上二元钛氧化物物相众多，结构多变，因此部分 Ti、O 离子容易重排生成一些能量更低的二元钛氧化物相；特别是在 MAO (011)衬底上，Ti、O 两种离子完全可能撇开少量的 Mg²⁺，单独形成一种稳定的二元钛氧化物相，以适应外界的温度、气氛和应力等条件，少量 Mg²⁺仅仅存在于这种二元钛氧化物结构的空位、间隙，或在某些点位对钛离子进行取代。这可能是在 MAO (011)上看到某种单一取向纯相生成的重要原因。结合 3.5.1 节中的分析，MAO (011)上物相的确定也将为研究 MAO (001)上薄膜相分离行为的出现提供帮助。关于 MAO (011)取向衬底上这种 Mg²⁺掺杂的二元钛氧化物相的物相确定工作，将在本文第四章中予以详细介绍。

3.6 本章小结

在本章的工作中，我们优化了 Mg-Ti-O/MAO (001)超导薄膜的制备条件，将其超导 T_{c0} 提高到~3.5 K；经过调节 Mg/Ti 比例，在 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜中实现了超导-绝缘转变；在镁含量较高的尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 薄膜中发现了轨道有序态出现的迹象。但在以尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 为起点，降低 Mg/Ti、向化学计量比 MgTi₂O₄ 接近的过程中，镁含量的降低促进了某些非尖晶石结构的出现，使得我们无法获得尖晶石相的化学计量比 MgTi₂O₄，因此也无法在薄膜中调制出长程轨道有序态。相分离现象的发生应当来源于 MgTi₂O₄ 尖晶石相本身的不稳定性，而与具体的生长方法关系不大。

为了解决上述问题，并对非尖晶石结构获得更多的认知，我们在其它取向的 MAO 衬底上开展了 Mg-Ti-O 薄膜的生长尝试，发现了衬底取向对于薄膜物相和元素比例的调制作用。特别是在 MAO (011)上发现了一种具有少量 Mg²⁺掺杂的超导二元钛氧化物相，或许与 MAO (001)上薄膜中的非尖晶石结构存在联系。下一章中，将其进行其物相的确认。

第 4 章 Mg: Ti₉O₁₀ 新超导相的发现

4.1 二元钛氧化物薄膜的物相确定方法

4.1.1 二元钛氧化物薄膜的多相共存问题

二元钛氧化物体系最主要的特点是组分和晶格结构的复杂性。在无机材料数据库中检索发现, Ti、O 两种元素可以组合超过 100 种组分或物相。许多物相之间的 Ti、O 比例非常接近, 在物理性质和微观结构上也存在一些相似性, 因此使用常规的元素分析、物性测量和结构表征方法很难将它们区分开。即使在化学计量比确定的情况下, Ti、O 原子也有可能对应多种排布方式, 产生不同的晶胞结构。如 1.4 节中提到的 Ti₃O₅^[149-152]和 Ti₂O₃^[153]等。

这些问题使得多相共存的情况时常出现在二元钛氧化物的制备过程中。以薄膜为例, 2017 年 Kurokawa 的工作发现立方相 TiO、刚玉相 Ti₂O₃ 以及 γ -Ti₃O₅ 三种结构同时出现在 α -Al₂O₃ 衬底上, 通过对背景气氛、沉积温度和退火条件的仔细调节, 才获得了较纯的 TiO 和 γ -Ti₃O₅ 相^[182]。Fan 等人通过连续调节薄膜沉积过程中的生长氧压, 发现了金属性 Ti₂O、超导性 TiO 和半导体性 γ -Ti₃O₅ 相在薄膜中的共存^[183]; 值得关注的是, Fan 等人获得的 γ -Ti₃O₅ 相薄膜在低温下显示绝缘性, 与 Yoshimatsu 等人的报道并不一致^[133]。这说明钛氧化物的物相复杂性已经对这一体系的性质研究产生了阻碍。Feng 等人发现在增加薄膜厚度的过程里, 出现了从立方相 TiO 到正交相 Ti₂O₃ 的物相变化^[184]。而后 Gantepogu 等人也发现了薄膜厚度对正交相 Ti₂O₃ 和尖晶石相 Ti₂O₃ 相对比例的调制作用, 这种调制作用很可能来源于衬底应力^[185]。

从这些情况来看, 为了实现钛氧化物纯相的制取, 对薄膜生长条件进行精准控制和细致优化自然是必要的; 但同时, 也应对薄膜的组分、结构、原子排布等情况开展更为综合而全面的表征。因此, 在下一小节中, 本文将先对目前主要的二元钛氧化物薄膜物相的确定方法予以简介。

4.1.2 常见表征方法总结

本节主要简介以下四种二元钛氧化物薄膜物相表征手段:

(1) 拉曼 (Raman) 光谱测量。在确认新超导相 α -Ti₂O₃ 的工作里, Li 等人发现高沉积温度下制备出的 Ti₂O₃ 薄膜的拉曼光谱与常见的刚玉相 Ti₂O₃ 相比, 存在显著差异, 由此推测出某种非刚玉结构的新相的产生^[153]; Gantepogu 等人利用拉曼光谱成功分辨了尖晶石 Ti₂O₃ 相和正交 Ti₂O₃ 相, 并发现了 Ti₂O₃ 中某些与超导性出现或增强相关的拉曼振动模式^[185]。

(2) XRD 相关测试方法。具体包括: a. 对非外延方向的晶面进行 $360^\circ\phi$ 扫描, 依据获得峰的个数判定薄膜物相的对称性。在立方相 TiO 和 Ti₄O₇ 的结构表

征工作里都使用了这种方法^[133,142]。b. 倾斜模式下的 X 射线 $\theta/2\theta$ 扫描：控制 χ 角以步进方式连续地增加， χ 角每增加一个小量，就进行一次 $\theta/2\theta$ 扫描，最终获得 χ 、 θ 依赖的衍射强度分布。Yoshimatsu 等人利用这种测试方式判定了 γ -Ti₃O₅ 和 Ti₄O₇ 的物相结构^[133]，如图 4-1 (a) 所示。

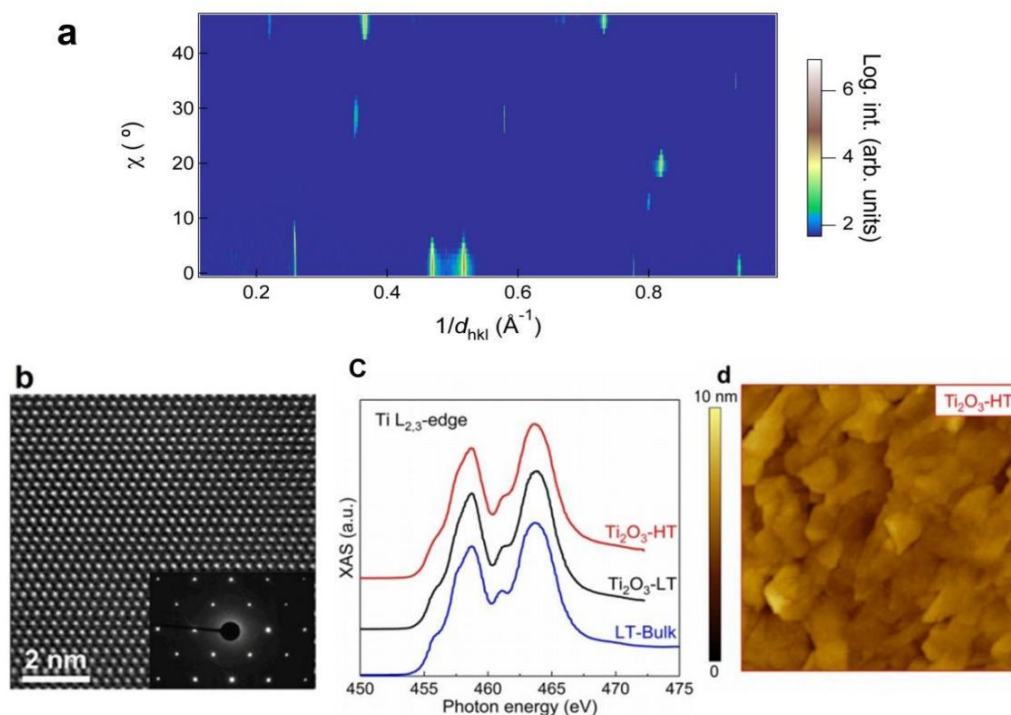


图 4-1 二元钛氧化物薄膜的结构或组分确定方法^[133,142,153]。

(a) 倒易空间衍射；(b) 微观结构表征；(c) 化合价确定；(d) 表面形貌测量。

Figure 4-1 Methods of the structural/compositional characterization of binary titanium oxide films^[133,142,153]. (a) Reciprocal space mapping; (b) The microstructural characterization; (c) The determination of the valence state; (d) The surface morphology measurement.

(3) 微观结构表征。主要包括扫描透射电子显微镜 (STEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等。这两种方式可以用于观察原子排布和确定薄膜/衬底外延关系。如在 TiO^[142]和 α -Ti₂O₃^[153]的物相确定过程中，都使用了 STEM 测量。TiO 薄膜的 STEM 图象显示在图 4-1 (b) 中。

(4) 测定钛的化合价或 O/Ti 相对比例。Zhang 等人结合电子能量损失谱 (EELS) 的峰位和峰型定量计算出了 TiO_{1+ δ} 薄膜上多个位置的 O/Ti 配比^[142]。在正交相 Ti₂O₃ 的发现过程里，Li 等人通过 X 射线吸收谱 (XAS)、X 射线光电子谱 (XPS) 和电子能量损失谱 (EELS) 的测量，判断出在未知的二元钛氧化物相中，钛离子表现为+3 价，因此组分也为 Ti₂O₃^[153]，XAS 的测量结果显示在图 4-1 (c) 中。另外，还可以进行薄膜表面形貌测量，如通过原子力显微镜 (AFM) 测量薄膜表面钛原子的排布方式，获得与晶格结构有关的信息。图 4-1 (d) 给出

了正交相 Ti₂O₃ 的 AFM 测试结果。

4.1.3 不同表征方法对比

以往的钛氧化物薄膜物相表征工作提供了多种确定二元钛氧化物组分或结构的方法，本文将依据待测的 MAO (011) 上薄膜物相（暂时记为 Mg: Ti_xO_y）的实际情况予以选择使用。

首先，以钛的化合价（或 O/Ti 元素比例）为主要测试目标的表征手段，如 XPS、EELS 等，或许不适合作为确认 Mg: Ti_xO_y 物相的主要实验手段。Mg: Ti_xO_y 物相应当是一种存在少量镁混杂的二元钛氧化物相，当前，我们并不知道镁的精确含量；即使可以定出钛的化合价，也不能精确地得出 O/Ti 元素比例。另外，4.1 节中以过渡金属元素化合价为测试目标的实验手段都具有一定的局限性，如 XPS 是一种表面分析技术，其探测范围只有 10 nm 左右；也就是说，它只能反映出薄膜表面 10 nm 范围内的钛化合价或元素成分信息。如果试图用表面 10 nm 附近的状态代表薄膜整体性质，则应保证薄膜表面不易退化，表面层的性质与薄膜的整体性质一致。实际上，拥有较高超导 T_c 的 Mg: Ti_xO_y 相在空气中具有一定的不稳定性：将其在空气中暴露 12 小时之后，薄膜超导转变宽度似乎有所扩大，正常态高温段金属性丧失，且不能恢复，如图 4-2 所示。这暗示 Mg: Ti_xO_y 相可能对氧或水汽敏感，而表面状态的变化可能更为明显。EELS 方法在探测同一样品或同一测试环境中过渡金属元素化合价的相对差别上更为准确，在非常精确地确定钛化合价具体值方面也存在一些困难。

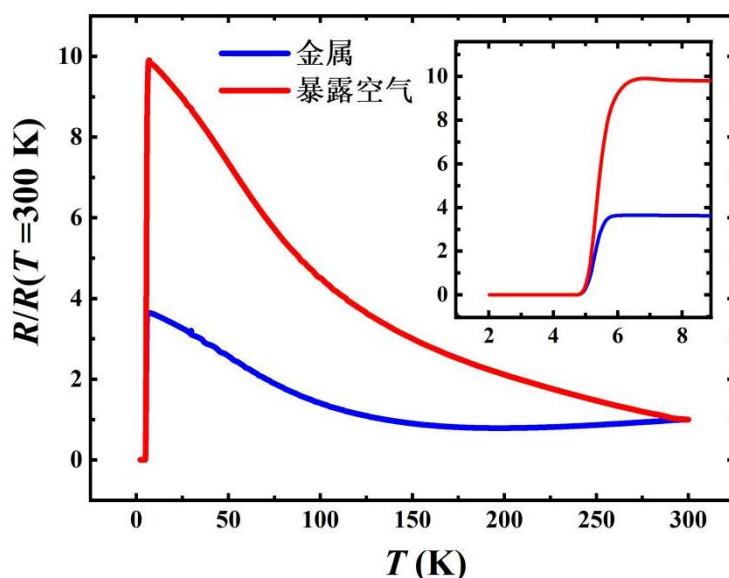


图 4-2 暴露空气后，Mg: Ti_xO_y/MAO (011) 薄膜电输运性质的变化。正常态金属-半导体转变消失。

Figure 4-2 The electric property deterioration of Mg: Ti_xO_y/MAO (011) films after being exposed to air. The metal-semiconductor transition in the normal state disappears.

其次, STEM 是一种有效地探测薄膜结构和原子排布模式的方法;但是,在大多数情况下它只能针对薄膜某一截面上的一个小区域进行测量,这个小区域的尺度只能达到微米级别,而常见的薄膜样品的尺度一般在 1 mm 以上,这也就使得 STEM 图像在多数情况下只能给出薄膜局部的微结构信息^[142]。而 Mg: Ti_xO_y 很可能是亚稳相。要用局域微结构的原子排布代表一种未知亚稳相的整体情况,似乎是不够严谨的。另外,选取合适的截面或拍摄方向也很重要。二元钛氧化物结构多变,不同物相之间存在着一些结构联系;如 1.4.2 节中提到的 TiO 的立方相与单斜相就都是以面心立方晶胞为结构基础。因此,仅使用某一截面的电镜结果进行物相推断,也许会混淆某些相近结构,也有可能遗漏结构中关键的间隙原子或原子空位的存在。因此,在 Mg: Ti_xO_y 的物相确定工作中,STEM 测量更适合作为一种佐证方法,而非主要实验手段。

XRD 表征方法的优势在于:首先,它的测量范围较大,可以遍及整个薄膜,观察到物相的整体特征。其次,它对样品没有损伤,也无需特别制样。另外,注意到 Yoshimatsu 等人利用对倒空间的大范围扫描确定了薄膜物相的结构^[133],而我们在 2.2.2 小节中提到的广域倒易空间衍射方法也可以高效地实现对倒易空间的大范围的探测,且在常规 XRD 设备上就可以完成。因此,这一方法适合作为物相确定的主要手段。目前存在的困难是,二元钛氧化物组分和结构很多,如果对所有可能的物相计算其倒易空间内衍射斑分布,再与测量结果比较,则工作量过于庞大。因此,应当选取某种测试手段,以便提前对 Mg: Ti_xO_y 相在晶系、宏观对称性方面的性质产生一定的了解,以便缩小筛选范围,更快地找到符合条件的物相。

拉曼光谱似乎比较适合解决这一问题。拉曼信号是材料内原子、分子特定振动模式的体现,与晶格结构具有较大联系。在 α -Ti₂O₃ 相的发现过程中,作者通过发现高温生长的 Ti₂O₃ 组分相较于刚玉相 Ti₂O₃ 振动模式数目减少,推测一种对称性较刚玉结构更高的物相已经出现^[153]。另一方面,目前已经被证明存在超导性的四种二元钛氧化物相分别属于立方、正交、单斜和三斜晶系,它们的拉曼光谱结果也体现出了较大的区别,如图 4-4 所示。这也从侧面说明了拉曼光谱在反映薄膜物相宏观对称性方面所具有的优势。

综上所述,在确定 Mg: Ti_xO_y 相具体结构的过程中,相对于组分或化合价确定,本工作将更多地使用各种结构分析方法。在进行结构分析时,本章先进行拉曼光谱测量,以求整体把握薄膜宏观结构;根据筛选后可能相近的结构,进行包括广域 RSM 对比在内的 X 射线测试结果对比,作为主要根据;在找到基本符合 Mg: Ti_xO_y 相特点的物相之后,根据这种物相的原子排布模式,选择合适的截面进行原子排布对比。整体上体现了一种由“宏观表征”到“微结构表征”的流程。

4.2 拉曼光谱和面内晶格常数测量

4.2.1 拉曼测试

测试中使用的拉曼光波长为 532 nm，物镜放大倍数为×100，数值孔径为 0.9NA。在薄膜表面的探测范围小于 1 μm×1 μm。经过多次测试，我们在 100-800 cm⁻¹ 的范围之内发现了四种属于薄膜物相的振动模式，分别位于 241.2、299.2、436.0 和 611.9 cm⁻¹ 位置处，如图 4-3 所示。接下来，尝试将 Mg: Ti_xO_y 相的结果与其他二元钛氧化物相，特别是已经报道存在超导性的二元钛氧化物物相的拉曼光谱结果进行比较。

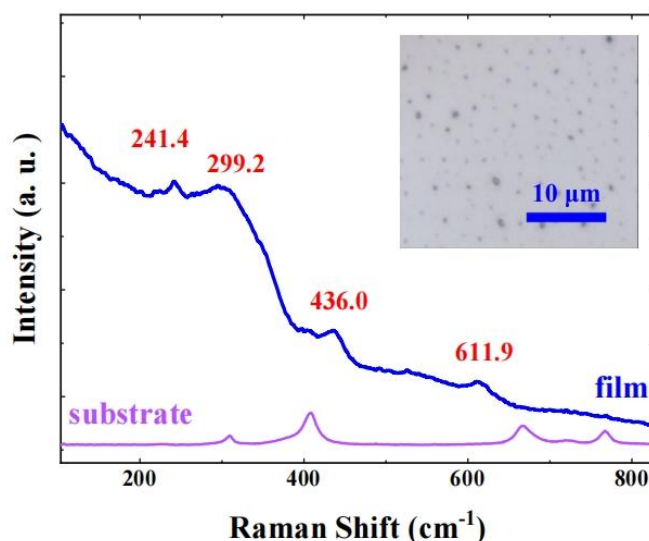


图 4-3 Mg: Ti_xO_y 相的拉曼光谱（蓝线）。

发现四种拉曼振动模式，分别为 241.4, 299.2, 436.0 和 611.9 cm⁻¹ 处。同样给出了 MAO (011) 的拉曼光谱作为比较（紫线）。插图：拉曼光谱测量过程中获得的薄膜表面形貌信息。

Figure 4-3 The Raman spectrum of the Mg: Ti_xO_y phase (blue line). Four distinct Raman modes are extracted at 241.4, 299.2, 436.0 and 611.9 cm⁻¹. The Raman spectrum of the MAO (011) substrate is also displayed for comparison (purple line). Inset: The surface morphology captured during Raman measurements.

对于三斜相 Ti₄O₇ 而言，Watanabe 等人通过对单晶 Ti₄O₇ 的拉曼表征，发现在低温态和中间态，低波数区（小于 200 cm⁻¹）都出现大量的拉曼峰，作者认为这是由于 Ti₄O₇ 结构对称性较低，因而出现了较多的拉曼活性模式^[186]。Wanatabe 和 Li 等人^[187-188]都对高温转变温度之上（> 150K）的 Ti₄O₇ 进行了拉曼表征，发现其拉曼峰只剩下一个，在 140 cm⁻¹ 附近。本节的实验在低于 200 cm⁻¹ 的区域从未发现过拉曼峰出现的迹象，因此 Ti₄O₇ 相的晶格结构应当与 Mg: Ti_xO_y 相区别较大。

不同文献对于立方相 TiO 的拉曼光谱结果有所差别。Ding 等人的测量发现^[189]：立方相 TiO 的拉曼振动模式有五个，分别在 190、219、341、409 和 447 cm⁻¹

位置；Feng 等人对于薄膜的拉曼测量，也确认 360 cm^{-1} 和 417 cm^{-1} 处的振动模式属于立方 TiO ^[184]。而 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相在 $300\text{-}436\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现拉曼模式，因此它的结构应当也与立方相 TiO 不同^[184]。另外，Hasegawa 等人测得 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 的拉曼峰出现在 147 、 204 、 321 、 477 和 545 cm^{-1} 位置，其拉曼振动模式的数目以及在低波数区域（小于 200 cm^{-1} ）内的表现都与 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相存在很大差异^[190]。

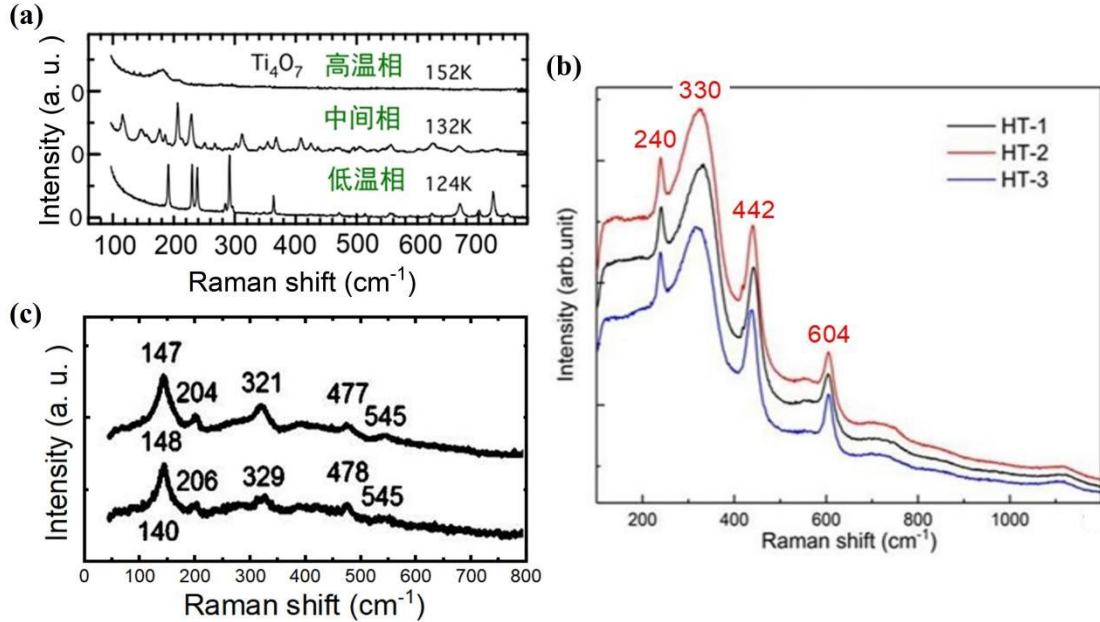


图 4-4 (a) Ti_4O_7 ^[187]、(b) Ti_2O_3 ^[153]和 (c) $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ^[190]的拉曼光谱。

Figure 4-4 The Raman spectra of (a) Ti_4O_7 ^[187]、(b) Ti_2O_3 ^[153] and (c) $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ^[190] phase.

最后，可以发现正交 Ti_2O_3 ($o\text{-Ti}_2\text{O}_3$) 相与 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相在拉曼光谱上的相似性。Li 等人在 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 相中一共发现了四个拉曼峰，峰位分别是 240 、 330 、 442 和 604 cm^{-1} ^[153]，如图 4-4 (b) 所示。 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 相拉曼峰的数目与 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相相同；而针对钛氧化物的研究也指出^[184]，拉曼峰的数目与物相的结构和晶格对称性有关。更重要的是， $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 的拉曼峰位也与 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相比较接近。看起来， $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 与 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 似乎具有结构上的较大相似性。接下来，将结合结构测量的结果，进一步对 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相和 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 相进行对比。

4.2.2 面内晶格常数测量

$o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 相属于正交晶系 Immm 空间群，其晶格常数是 $a = 2.801\text{ \AA}$ ， $b = 9.385\text{ \AA}$ 和 $c = 4.423\text{ \AA}$ ^[153]。 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相面外取向的第一个峰应在 19.4° ；经过计算，在 19.4° 附近 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 只有一个峰，是 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (020)，其峰位 $2\theta = 18.90^\circ$ 。尽管 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 的峰与 $o\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (020) 的相对偏差只有 0.5° 左右，但是这种相对偏差是发生在衍射角绝对值很低的情况下。如果把 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相的外延方向的四个峰分别按照 Immm 空间群的 (020)、(040)、(060) 和 (080) 进行指标化，那么将解出这种正交结构的

面外晶格常数约为 9.160 Å, 与 o-Ti₂O₃ 相的 *b* 轴晶格常数的相对差距超过了 2%。

而面内晶格常数的差距或许更为明显。对 Mg: Ti_xO_y/MAO (011) 薄膜进行了面内两个方向的晶格常数测定。选择的两个测试方向是 MAO [01-1] 和 MAO [100], 都与 MAO [011] 垂直。经过测量, 在 MAO (400) 峰 ($2\theta = 44.83^\circ$) 右侧发现了一个属于薄膜的衍射峰, 其 $2\theta = 46.35^\circ$; 同样在 MAO (04-4) 峰 ($2\theta = 65.24^\circ$) 左侧也发现了一个 $2\theta = 62.00^\circ$ 的薄膜峰。参照 o-Ti₂O₃ 结构, $2\theta = 46.35^\circ$ 的薄膜面内峰应该被指标化为正交结构的 (002) 峰, 同理 $2\theta = 62.00^\circ$ 的薄膜面内峰应该对应为 (200) 峰, 据此解得 $a = 2.991$ Å, $c = 3.915$ Å, 而 $b = 9.160$ Å。进而可以算出, 如果将 Mg: Ti_xO_y 相假定为与 o-Ti₂O₃ 相同的结构, 则其 *a*、*b*、*c* 三个方向与 o-Ti₂O₃ 的相对差距分别达到了 11.4%、2.4% 和 6.4%。少量 Mg²⁺ 的存在以及衬底的应力应当不会对晶格结构本身产生如此大的影响, 因此 Mg: Ti_xO_y 相应当不等同于 o-Ti₂O₃ 相。

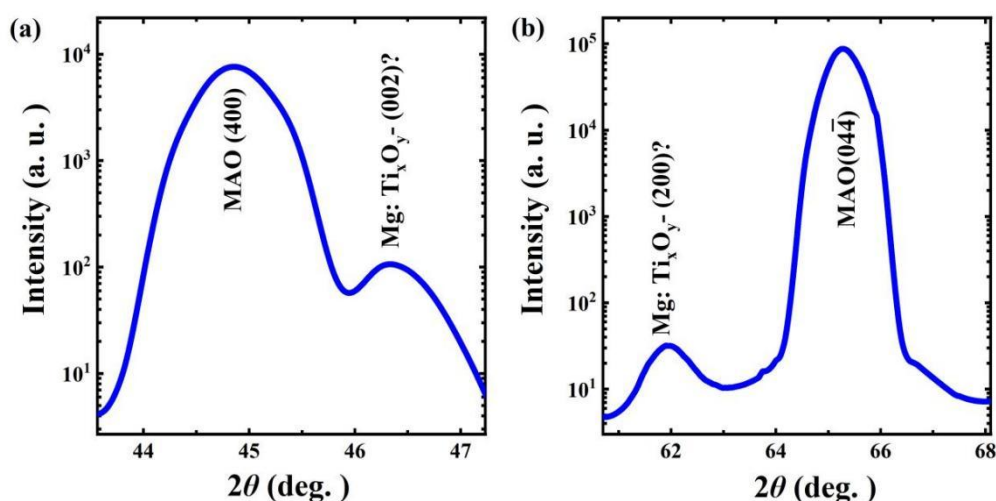


图 4-5 Mg: Ti_xO_y/MAO (011) 薄膜的面内晶格常数测量。

在 MAO (400) 和 (04-4) 峰附近各发现一个属于薄膜的衍射峰。

Figure 4-5 The in-plane XRD measurements of Mg: Ti_xO_y/MAO (011) films. Two peaks belonging to the film appear in the vicinity of MAO (400) and (04-4) peaks, respectively.

综合拉曼光谱和多个方向晶格常数测量结果, 可以做出如下推测: (1) Mg: Ti_xO_y 相与 o-Ti₂O₃ 很可能具有相似的晶格对称性或空间群, 体现在它们拉曼振动模式数目相同、峰位大致接近^[153]的表现上。(2) Mg: Ti_xO_y 相具体的 Ti/O 比例应该与 o-Ti₂O₃ 有较大差异, 这导致了拉曼峰位的区别^[191], 同时也是晶格常数整体差异较大的重要原因。拉曼光谱和面内晶格常数的测量结果意味着下面的工作可以优先从众多二元钛氧化物材料中筛选出与 o-Ti₂O₃ 属于同一晶系 (正交), 甚至同一空间群 (Immm) 的组分, 进行更为仔细的对比和确认。

4.3 二元钛氧化物 Ti_9O_{10} 的研究情况和结构特点

结合拉曼光谱和面内表征实验中得到的结论,在晶体结构数据库中进行了更为仔细的寻找和比对。终于,无机晶体结构数据库(ICSD)中记载的一种 Ti_9O_{10} 相引起了我们的关注。它具有正交结构,其空间群为 Immm ,其晶格常数为 $a = 2.980\text{\AA}$, $b = 9.086\text{\AA}$ 和 $c = 3.986\text{\AA}$ 。

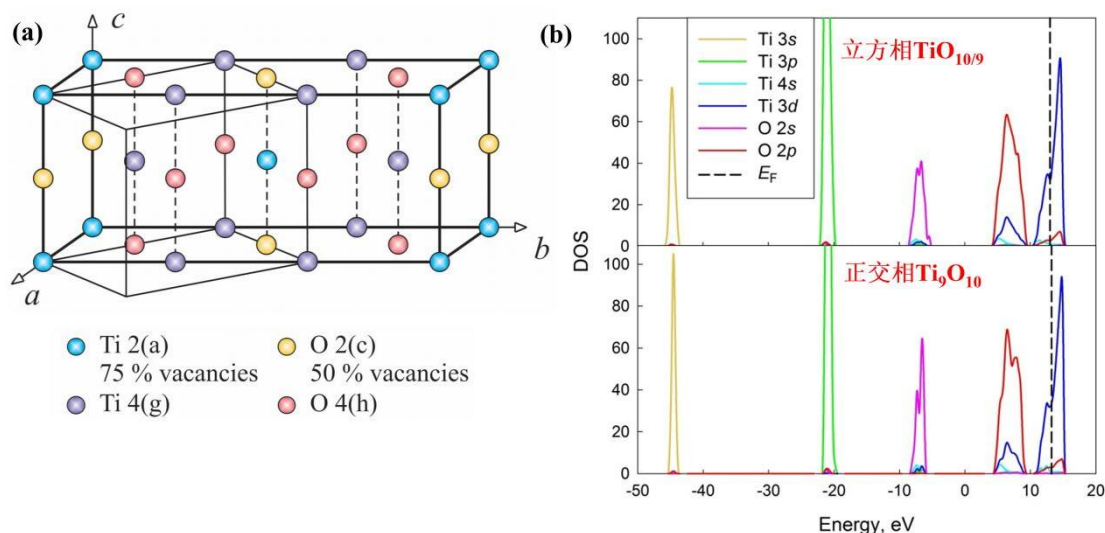


图 4-6 Ti_9O_{10} 相的 (a) 晶胞和 (b) 电子态密度^[193]。

Ti 的 2a 和 O 的 2c 点位分别存在 75% 和 50% 的空位。而 Ti 的 4g 和 4h 点位被 100% 占据。
Figure 4-6 The unit cell (a) and density of electronic states (b) of Ti_9O_{10} phase^[193]. The Ti 2a and O 2c positions are filled by vacancies of 75% and 50%, respectively. No vacancies exists in Ti 4g and O 4h positions.

Ti_9O_{10} 相的提出,最早可以追溯到 1968 年 Hilti 的工作^[192], Hilti 发现一种 $\text{TiO}_{1.20}$ (Ti_5O_6) 组分可以以正交结构存在于大约 1093K 以上的高温环境中,表现为 Immm 空间群,其晶格常数是 $a = 2.980\text{\AA}$, $b = 9.086\text{\AA}$, $c = 3.986\text{\AA}$ 。Hilti 还指出,正交相 $\text{TiO}_{1.20}$ 中可能存在某些位置的空位或部分占据。具体来说,若 Immm 空间群的 2a 点位的 1/4 和 4g 点位的全部为钛原子占据,2c 点位的 1/2 和 4h 点位的全部为氧原子占据。则由此可以计算得到,每个晶胞内钛原子的实际数目是 $2 \times 1/4 + 4 = 4.5$,氧原子的实际数量是 $2 \times 1/2 + 4 = 5$,因此此时对应的实际组分是 $\text{Ti}_{4.5}\text{O}_5$,即 Ti_9O_{10} 。然而,Hilti 在文章里仅仅指出了上述占位方式,却没有给出 Ti_9O_{10} 的具体组分^[192]。这或许是 Ti_9O_{10} 这种物相在随后的几十年时间里,被大多数研究或材料数据库忽略和遗漏的原因之一。

2017 年以来, Valeeva 等人对 Ti_9O_{10} 的结构和性质进行了研究,使人们对 Ti_9O_{10} 的了解逐渐深入^[193,194]。Valeeva 等人在对立方相 TiO 和单斜相 Ti_5O_5 的混合物尝试不同条件退火的过程中发现了 Ti_9O_{10} 的存在,进行了 XRD 和 HRTEM 的验证。经过结构表征,明确了 Ti_9O_{10} 的 2a 和 2c 点位分别存在 Ti 和 O 空位:

沿着 *b* 轴方向看, 存在一层原子缺陷平面和两层无缺陷平面交替存在的现象, 如图 4-6 (a) 所示。这种结构特点与空位排布有序化而形成的单斜相 Ti₅O₅ 存在很大相似性, 因此也可以称 Ti₉O₁₀ 存在“空位有序性”, 这是 Ti₉O₁₀ 结构与 Ti、O 空位随机排布得到的 NaCl 型 TiO_{10/9} 之间存在的差异之一。

另外, Ti₉O₁₀ 结构可以认为是由 NaCl 型立方相 TiO_{10/9} 经过正交畸变得来^[192]。在理想情况下, Ti₉O₁₀ 结构的 *a*、*b*、*c* 的长度应当分别等价于立方相 TiO_{10/9} 晶胞的 1 倍晶格常数、3 倍晶格常数和面对角线长度, 即 $a:b:c = 1:3:\sqrt{2}$ 。实际上这一比值等于 1:3.05:1.337^[192], 证明了某种正交畸变的发生。

Valeeva 等人还对 Ti₉O₁₀ 的电子态密度进行了计算, 并与立方相 TiO_{10/9} 进行了对比, 如图 4-6 (b) 所示。二者能带结构总体比较相似。不过, Ti₉O₁₀ 相的总能量并不低于立方相 TiO_{10/9}, 这也暗示 Ti₉O₁₀ 相难以稳定地存在。在 Valeeva 等人制备的纳米颗粒样品中, Ti₉O₁₀ 相的比例最高达到 70%, 其余为 Ti₂O₃、TiO₂ 等杂相。Valeeva 等人没有对是否存在 Ti₉O₁₀ 超导性进行表征^[193,194]。

Ti₉O₁₀ 与 o-Ti₂O₃ 具有相同的空间群, 这意味着可以利用 4.2.2 节中根据 o-Ti₂O₃ 结构对 Mg: Ti_xO_y 相进行计算得出的晶格常数结果 ($a = 2.991 \text{ \AA}$, $c = 3.915 \text{ \AA}$, $b = 9.160 \text{ \AA}$), 与 Ti₉O₁₀ 直接进行对比: 若与 Hilti 报道的结果比较^[192], 则二者在 *a*、*b*、*c* 方向晶格常数上的相对误差仅为 0.5%、0.8%和 2.4%; 若使用 Valeeva 等人的结果^[193]进行对比, 则相对误差更小 (分别是 0.3%, 0.04%和 0.4%)。因此, Mg: Ti_xO_y 相应当与 Ti₉O₁₀ 结构非常类似。

4.4 广域倒易空间衍射测量

考虑到 Ti₉O₁₀ 结构本身的不稳定性, 以及二元钛氧化物物相的复杂性, 应当对薄膜物相开展进一步的表征, 并排除可能的杂相的存在。此时, 我们应用广域倒易空间衍射方法, 继续进行结构判定。这也是广域倒易空间扫描技术首次被应用于薄膜形式的未知物相的判定工作中。本文选取了具有最佳超导 *T_c* 的 Mg: Ti_xO_y 薄膜, 进行两种面内方向的广域倒易空间衍射测量, 即 χ 轴分别平行于 MAO [100]和 MAO [01-1], 测量结束后, 与 Ti₉O₁₀ 理想结构进行对比。使用 Valeeva 的结果作为 Ti₉O₁₀ 相理想结构的晶格常数: $a = 2.986 \text{ \AA}$, $b = 9.154 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.926 \text{ \AA}$ ^[193]。

探测范围内获得的所有衍射斑点都能与 Ti₉O₁₀ 结构对应, 没有其余的杂相被探测到, 指标化结果显示在图 4-7 中。还注意到, Ti₉O₁₀ 属体心正交结构, $h+k+l$ 等于奇数的晶面应当消光; 而 $\chi // \text{MAO [100]}$ 和 MAO [01-1] 情况分别对应 $l=0$ 和 $h=0$, 这决定了在 $\chi // \text{MAO [100]}$ ($[01-1]$) 的情况下, 理论上只有 *h*、*k* 奇偶性相同 (*k*、*l* 奇偶性相同) 的晶面才能被观测到, 这一点得到了实验结果的验证。

根据广域 RSM 结果优化算得晶格常数: $a = (2.980 \pm 0.010) \text{ \AA}$, $b = 9.160 \text{ \AA}$,

$c = (3.904 \pm 0.013) \text{ \AA}$, 与 Valeeva 的结果非常接近, 并表现出 b 轴的略微伸长和 c 轴的缩短。衍射斑分布和晶格常数计算结构都很好印证了 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相与 Ti_9O_{10} 同构的结论, 因此可以将 MAO (011) 上的物相表述为 $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 。还可以由此推断出 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 相与 MAO (011) 衬底的外延关系, 即: $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10} [100] // \text{MAO} [01-1]$, $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10} [001] // \text{MAO} [100]$ 。

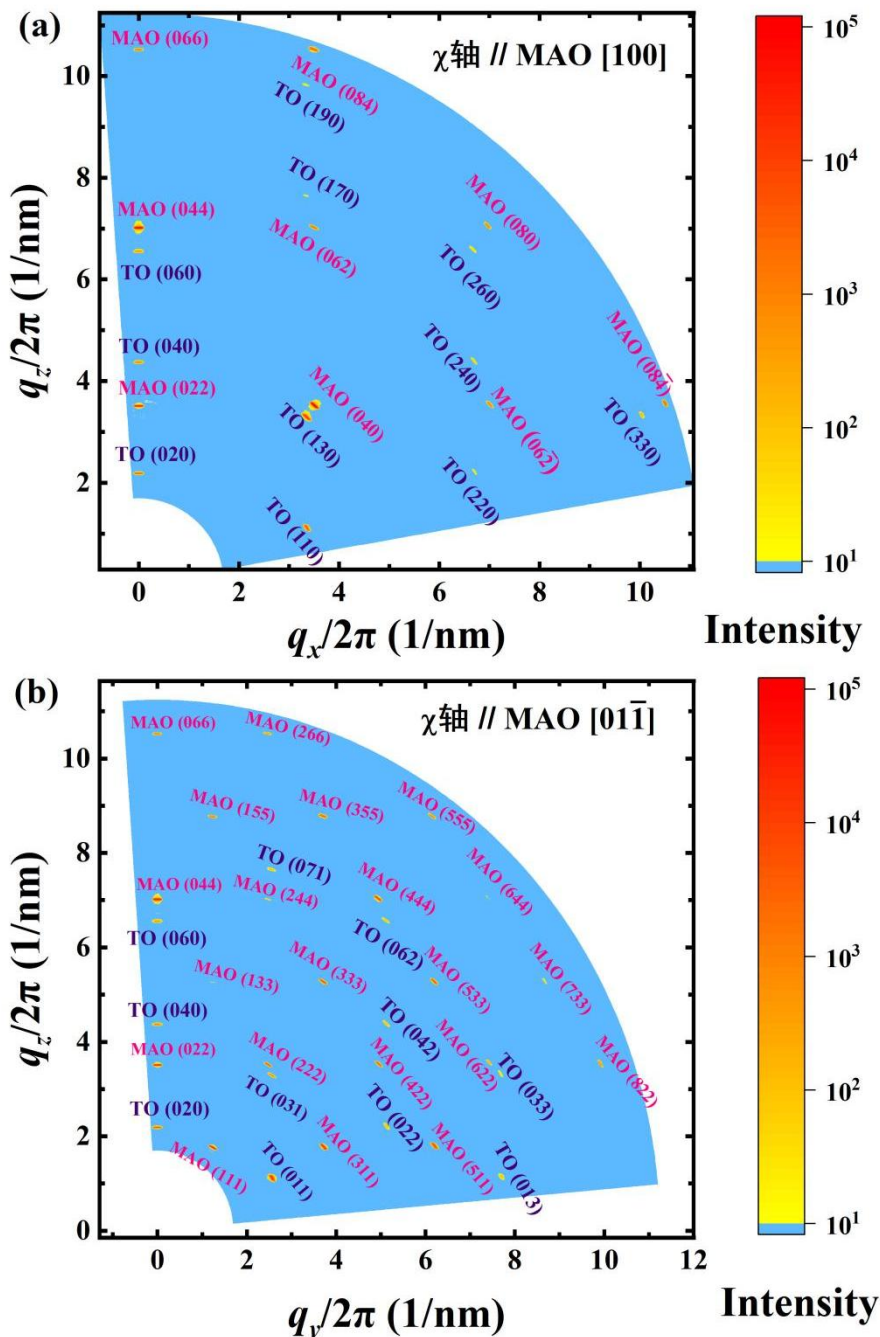


图 4-7 根据 Ti_9O_{10} 结构对 $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ 进行指标化。
 没有发现杂相存在的迹象。

Figure 4-7 The indexation of $\text{Mg: Ti}_x\text{O}_y$ phase based on the ideal Ti_9O_{10} structure without any signal of impurity phase.

4.5 钛原子排布方式表征

4.3 小节中提到, Ti₉O₁₀ 结构最重要的特点之一就是“空位有序态”; Ti、O 原子的空位在某些特定位置 (2a、2c) 出现, 且比比较大, 这种特点应当能在电镜测量中有所反映。

于是本节对 Mg: Ti_xO_y/MAO (011) 薄膜进行了横截面的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (cross-sectional HAADF-STEM) 测量, 选取的截面平行于 MAO (100) 晶面。首先对衬底-薄膜界面附近进行了观察, 如图 4-8 (a) 所示。注意到在衬底-薄膜界面附近存在一个厚度约为 4 nm 的过渡层, 过渡层的原子排布模式表现出衬底和薄膜层特征的混合。这种现象可能是生长过程中衬底/薄膜界面之间的原子散射引起的, 在正交相 Ti₂O₃ 薄膜的制备工作中也发现了类似的情况^[153]。在本实验中, 薄膜的总体厚度达到 150 nm; 相比之下, 过渡层厚度很小, 因此应当不会对薄膜的整体物性产生较大的影响。

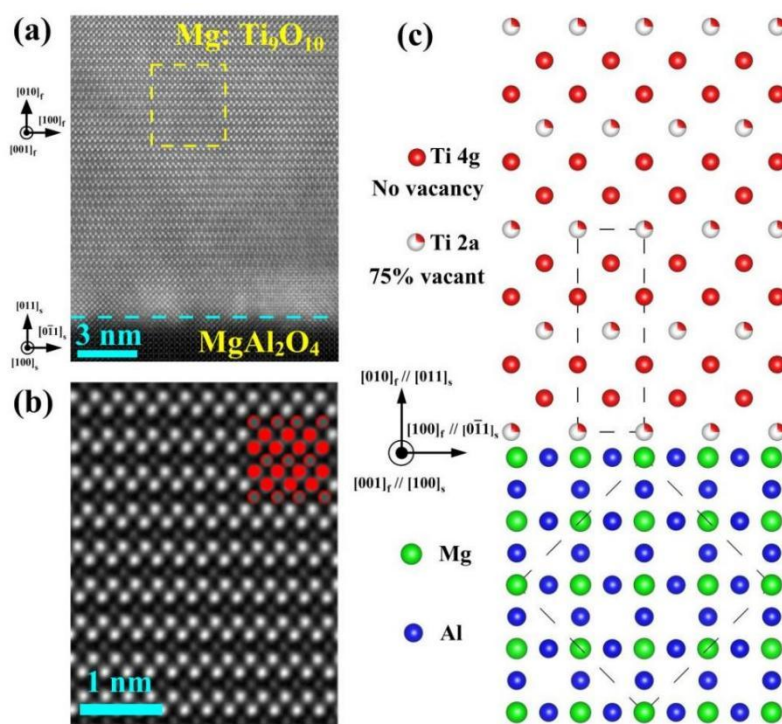


图 4-8 Mg: Ti₉O₁₀/MAO (011) 薄膜的微结构表征。

(a) 在薄膜/基片界面 (用蓝色虚线表示) 周围拍摄的 HAADF-STEM 图像。(b) 经过放大的薄膜区域的 HAADF-STEM 图像。图像里的亮点和暗点分别用红色和灰色圆形标记。

(c) Ti₉O₁₀/MAO (011) 中的原子排布图示。

Figure 4-8 The microstructural characterization of Mg: Ti₉O₁₀/MAO (011) films . (a) HAADF-STEM image captured around the interface (denoted by a blue dashed line) between the film and substrate; (b) Zoom-in HAADF-STEM image of the film region. The bright spots and dark spots are labeled by red and gray spheres, respectively; (c) A schematic illustration of the atomic arrangements of the Ti₉O₁₀/MAO (011) film.

而在薄膜层, 可以清晰地看到, 原子形成某种周期性的三角形点阵。沿着外

延方向观察，薄膜层表现出两排亮度较强的原子与一排亮度较暗的原子交替出现的规律，而在同一横排内，原子亮度变化不大，如图 4-8 (b) 所示。

在 HAADF-STEM 模式下，有两种因素对原子相对亮度存在较大的影响。一是该元素的原子序数：原子序数越大，相对亮度越高；二是垂直横截面方向上原子的数目：原子重叠越多，原子列亮度越强。具体到我们的薄膜来看，Mg: Ti_xO_y 物相中最多含有 Mg、Ti、O 三种元素。其中，氧的原子序数很小，仅为钛的 1/3 左右，因此在常见的 HAADF-STEM 测量中，氧原子的相对亮度非常低；而在图 4-8 (a) 中的 MgAl₂O₄ 衬底层里，也难以辨别出氧原子的存在。镁的原子序数虽然稍大，但也仅为钛的 1/2 左右；更重要的是，通过成分表征已经发现，在 Mg: Ti_xO_y 相中镁的含量应当很低，因此，镁也很难对某一原子列的相对亮度产生较大影响。综上所述，可以认为图 4-8 (b) 中原子相对亮度的不同主要来源于钛原子的影响。具体来说，垂直于拍摄截面方向的钛原子数目的差别，造成了不同位置处相对亮度的差异。

图 4-8 (c) 显示了 MgAl₂O₄ 衬底和 Ti₉O₁₀ 相中金属元素 (Mg、Al、Ti) 的排布规律。按照外延关系，MgAl₂O₄ [011] 方向和 Ti₉O₁₀ 相的 [010] 方向平行纸面向上；而 MgAl₂O₄ [100] 方向和 Ti₉O₁₀ 相的 [001] 垂直纸面向内。4.3 节中提到，在 Ti₉O₁₀ 相中，2a 点位存在 75% 的钛空位，而 4g 点位则为完全占据。在一个 Ti₉O₁₀ 晶胞里，存在六层钛原子面与 *b* 轴方向垂直，且 2a 和 4g 点位不可能同时出现于某一层垂直于 *b* 轴的钛原子面中。由一层仅有 2a 点位的晶面算起，接着会看到两层仅有 4g 点位的晶面，再接下来，又是一层仅有 2a 点位的晶面和两层仅有 4g 点位的晶面，以此类推。根据钛原子数目与相对亮度的联系，这种晶面排布特点可以较好地解释电镜图中看到的两层亮度较强的原子与一层亮度较弱的原子交替出现的规律：两层没有钛空位的晶面和一层存在大量钛空位的晶面交替存在，形成周期性结构和某种空位有序态。因此，微结构表征也对 Mg: Ti₉O₁₀ 相的存在形成了有力的支持。

综合拉曼光谱、广域倒易空间衍射和电镜图表征结果，最终判定，一种钛氧化物纯相 Mg: Ti₉O₁₀ 产生在 MAO (011) 衬底表面，并具备 *T_{c0}* 最高达到 5 K 的超导电性。Mg: Ti₉O₁₀ 相与二元钛氧化物 Ti₉O₁₀ 同构，而后者在块材中难以稳定存在，这暗示了薄膜生长在 Mg: Ti₉O₁₀ 相形成和稳定过程发挥的重要意义。

自然，我们应当考虑到 MAO (011) 衬底的影响。根据广域倒易空间扫描中得出的晶格常数和外延关系，计算了 Mg: Ti₉O₁₀ 相与 MAO (011) 衬底之间的晶格失配度。在 Mg: Ti₉O₁₀ [100]//MAO [01-1] 方向，晶格失配度为 -3.4%，Mg: Ti₉O₁₀ [001]//MAO [100] 方向对应值为 +4.3%。较低的晶格失配度保证了 Mg: Ti₉O₁₀ 这一亚稳相在 MAO (011) 衬底上的稳定存在。综上所述，我们的工作不仅为钛氧化物超导家族增加了一个新的成员，而且证明了外延稳定对于获得亚稳态薄膜材料的重要作用。

4.6 上临界场性质

本节对 Mg: Ti₉O₁₀/MAO (011) 超导薄膜进行了上临界磁场 B_{c2} 的测量。测量模式为 2.4 节提出的“定场扫温”。磁场方向与薄膜表面垂直，简称为“垂直场”；测试磁场大小范围为 0-9 T，每次增加 1 T，共进行 10 次测量。还选取了 MAO (001) 和 (111) 取向的超导 Mg-Ti-O 薄膜进行相同的测试作为对比；三种取向超导薄膜的超导态磁场 R-T 行为显示在图 4-9 (a) - (c) 中。

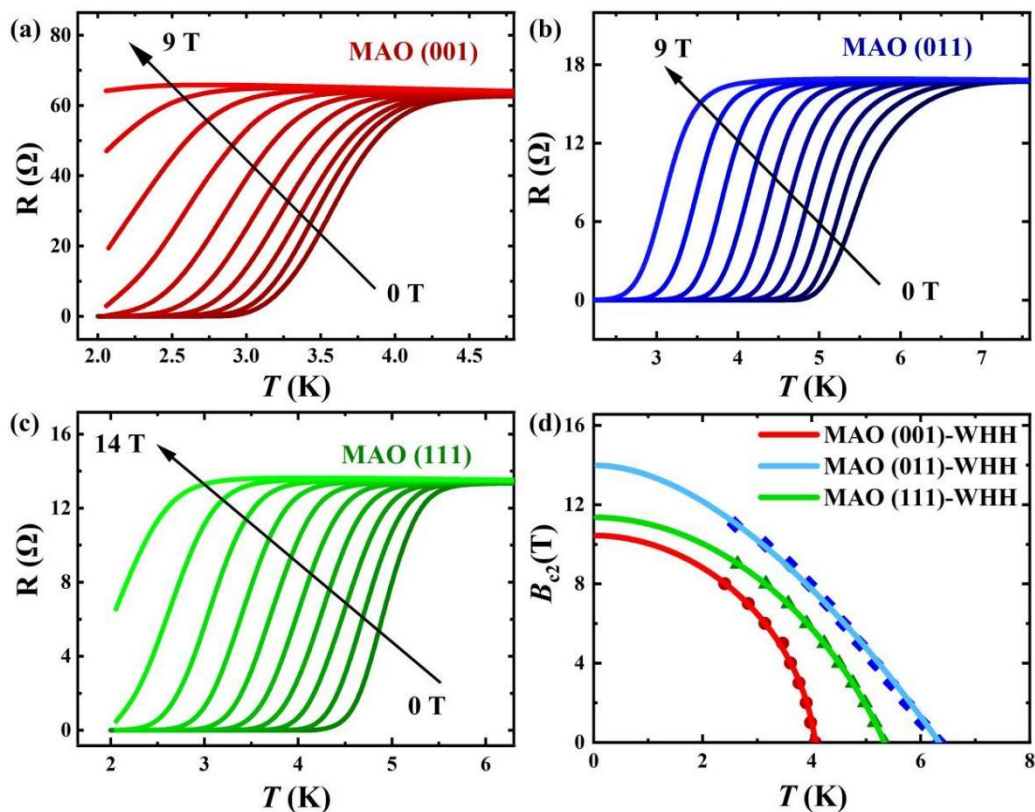


图 4-9 不同取向 MAO 衬底上 Mg-Ti-O 薄膜的上临界场。

(a) — (c) : 磁场下 MAO (001)、(011) 和 (111) 上 Mg-Ti-O 薄膜的磁场下 RT 曲线。
(d) 利用 WHH 理论^[65]进行零温上临界场提取。

Figure 4-9 The upper critical field for Mg-Ti-O films on MAO substrate with different orientations. (a), (b), (c): The RT curves under various magnetic fields for superconducting Mg-Ti-O films on (001)-, (011)- and (111)-oriented MAO substrates. (d): The upper critical fields, $B_{c2}(0)$ are extracted by the WHH theory^[65].

可以看到，超导态在外加磁场作用下逐渐被压制。利用 WHH 理论^[65]提取了三种取向 MAO 基片上超导薄膜的零温上临界场 $B_{c2}(0)$ 。 $B_{c2}(0)$ 由高到低的排序与三种不同取向 MAO 衬底上薄膜 T_c 由高到低的排序是相同的。MAO (011) 衬底上薄膜表现出最高的 $B_{c2}(0)$ ，约 13.8 T；MAO (001) 衬底上薄膜 $B_{c2}(0)$ 最低，为 10-11 T。按照胡卫等人计算弱耦合 BCS 机制下泡利顺磁性极限的办法 ($B_p \sim 1.84 T_c$)^[122]，MAO (001) 上 MTO 薄膜的 $B_{c2}(0)$ 仍然明显超过了泡利极限 B_p (~ 7.8 T)。相比之下，Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的上临界场超出其对应 B_p (11.7 T) 的幅度更小。考

考虑到测量和拟合过程中可能存在的误差，于是把测量磁场加到更大的 14 T。为了判定 MAO (011) 上 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的上临界场是否具有各向同性，除了上文使用的“垂直场”测试外，还将磁场方向与样品表面平行，而后“定场扫温”；以下简称“平行场”测试。

“垂直场”和“平行场”测试的结果分别显示在图 4-10 (a)、(b) 中：两种方向磁场的施加都逐渐压制了 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的超导转变。同时 B_{c2} 与温度的依赖关系大致相同，暗示了各向同性的上临界磁场；利用 WHH 理论对磁场平行和垂直薄膜情况下上临界场的拟合也证明了这一点。“垂直场”和“平行场”模式下得到的 $B_{c2}(0)$ 分别是 13.3 T 和 13.7 T，并据此得出 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的 G-L 相干长度约为 4.01 nm。根据上文计算方法得出此时的泡利极限 $B_p \sim 12$ T。由此来看，Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的上临界场 $B_{c2}(0)$ 并没有明显超出泡利极限 B_p (仅仅高出 10%-15%)。考虑到 $B_{c2}(0)$ 和 B_p 的确定过程中都存在一定误差，因此，可以认为 Mg: Ti₉O₁₀ 新超导相应当具有一种抵近弱耦合 BCS 机制预言的泡利极限的、接近各向同性的上临界场。

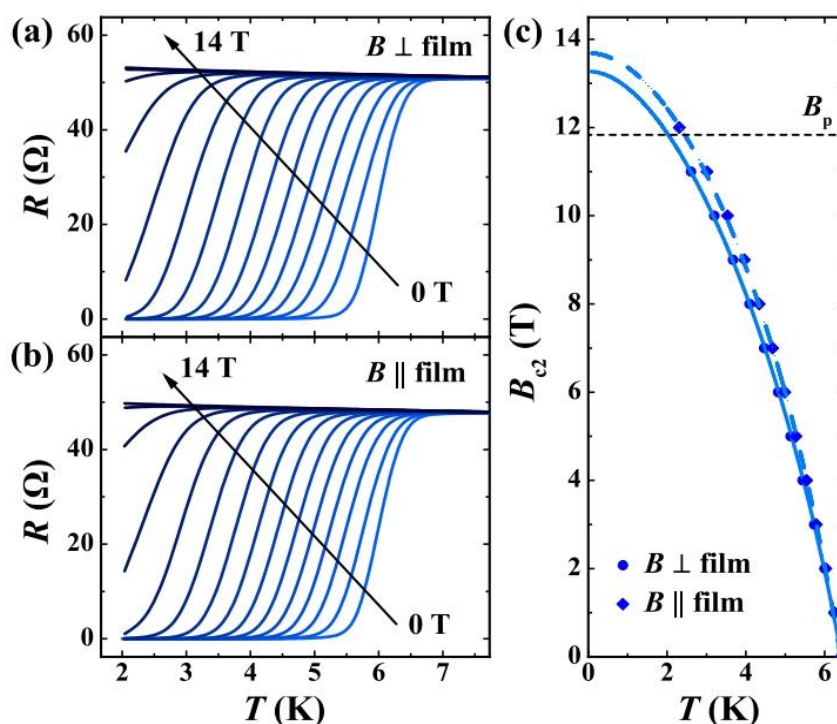


图 4-10 Mg: Ti₉O₁₀ 相的上临界场。

磁场垂直 (a) 和平行薄膜 (b) 情况下的 R-T 曲线；(c) 利用 WHH 理论进行零温上临界场提取^[65]。

Figure 4-10 The upper critical field of Mg: Ti₉O₁₀. R-T curves under various magnetic fields vertical (a) and parallel to the film (b), respectively. (c) The upper critical fields, $B_{c2}(0)$ are extracted by the WHH theory^[65].

在以往关于钛氧化物超导体上临界场的报道中，魏忠旭等人发现 LiTi₂O₄ 薄

膜也存在各向同性的抵达泡利极限的上临界场^[63]；在 TiO 超导薄膜中也发现上临界场具有显著的各向同性，其 $B_{c2}(0) = 13.7$ T，拟合过程得到的 T_c 约为 7 K，计算出的泡利极限亦与 $B_{c2}(0)$ 非常接近^[142]；Mg-Ti-O/MAO (001) 超导薄膜的上临界场保持了各向同性，但其数值突破了泡利极限^[122]。这种各向同性的抵近（或超过）泡利极限的上临界场行为似乎是存在于各种钛氧化物超导体中的一种共同性质，并不依赖于钛氧化物的具体结构特点。魏忠旭等人的工作指出了氧含量变化引起的费米面形状重构对提升上临界场的影响^[63]，这说明在上述二元、三元钛氧化物超导体中同时存在的 Ti-O 相互作用，或许是主导上临界场行为的一种关键因素。我们可以在实现对 Mg:Ti₉O₁₀ 的纯相的精准氧含量控制之后，通过改变氧空位的相对数目，仔细探究是否存在进一步提升上临界场的可能性。

4.7 正常态的热滞行为

在 Mg: Ti₉O₁₀ 相的制备过程中，发现一种金属-半导体性电阻转变行为时常发生在拥有较高的超导转变温度 T_c 的薄膜里，如下图 4-11 中蓝线所示。在 200 K 以上，薄膜呈现金属性行为；在 200 K 以下的低温，表现出 $dp/dT < 0$ 的半导体性，但电阻与温度的依赖关系较弱。

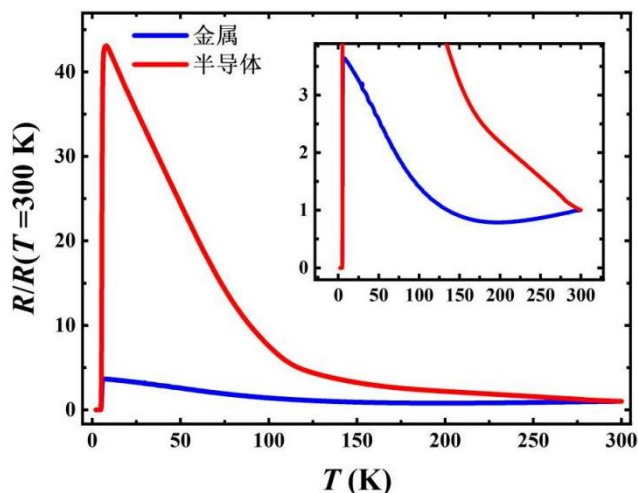


图 4-11 不同正常态电输运行行为的 Mg: Ti₉O₁₀/MAO (011) 超导薄膜。

分别具有金属-半导体转变（蓝线）和半导体-半导体转变（红线）。

Figure 4-11 The Mg: Ti₉O₁₀/MAO (011) superconducting films with similar T_c and different electrical transport behaviour in the normal state. The metal-semiconductor transition (red line) and semiconductor-semiconductor (blue line) are discovered, respectively.

但是，在生长过程中，也看到了一些 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜在表现出较高的超导 T_c 的同时，在室温之下的整个温区表现出半导体性行为。图 4-11 中红线显示的 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜超导 T_{c0} 达到 4.6 K，但在正常态，没有看到金属性电输运行行为出现的迹象。另有一种电阻转折行为出现在 100 K 附近，暗示了某种半导体-半导体转变的发生。本节对表现出金属-半导体转变和半导体-半导体转变的 Mg:

Ti₉O₁₀ 薄膜都进行了升降温测量，结果显示在图 4-12 中。

体现出金属-半导体转变和半导体-半导体转变的 Mg: Ti₉O₁₀ 超导薄膜都在 100 K 以上温区表现出热滞行为，证明了一级相变的存在。具备金属-半导体转变的薄膜似乎热滞行为更为明显：例如，F3 的金属-半导体转变温度 ($dp/dT = 0$) 在升降温测量中的差距达到了 30 K，而热滞区间宽度接近 150 K。这种电阻转变机制的来源是值得探究的，且很有可能对 Mg: Ti₉O₁₀ 相的超导性存在影响。

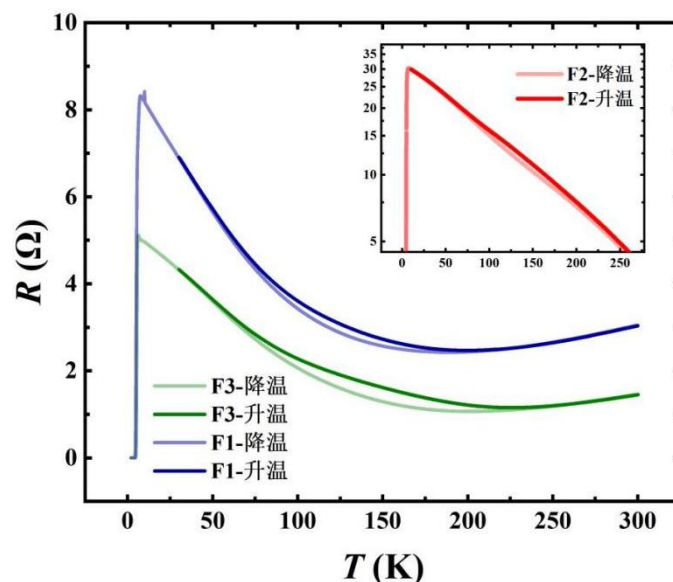


图 4-12 Mg: Ti₉O₁₀ 薄膜的热滞行为。

出现金属-半导体转变行为的薄膜显示了更为明显的热滞行为。

Figure 4-12 The thermal hysteresis of Mg:Ti₉O₁₀ films with different electrical transport behaviour in the normal state. Films with a metal-semiconductor transition show a more clearer hysteresis.

4.8 本章小结

根据本章的实验和表征，我们取得了以下成果：

(1) 利用拉曼光谱测试、广域倒易空间扫描、微结构表征等多种的结构确定手段，确认了 MAO (011) 衬底上形成的薄膜物相是 Mg²⁺ 掺杂的二元钛氧化物 Ti₉O₁₀ (Mg: Ti₉O₁₀)，为钛氧化物超导家族增添了一名新的成员。在此过程中，本文首次将广域倒易空间衍射技术应用于钛氧化物亚稳相的薄膜结构表征里，对薄膜物相的确认起到了关键的作用。

(2) 发现 Mg: Ti₉O₁₀ 相具有各向同性、抵近弱耦合泡利极限的上临界场，正常态具有伴随着一阶相变的金属-半导体转变或半导体-半导体转变行为，这与目前已知的其它钛氧化物超导体存在相似性。暗示了钛氧化物超导体中的某些共同要素可能在调制钛氧化物超导体超导性质方面起到了关键作用。

第 5 章 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相到 $Mg: Ti_9O_{10}$ 正交相的物相调控

5.1 背景介绍

第三章中改变 MAO 衬底取向调节 Mg-Ti-O 物相和超导性的工作显示, 在 (001) 取向 MAO 衬底上, Ti/Mg 比例较低, 薄膜主要形成 MTO 尖晶石相。但在 (011) 取向 MAO 衬底上, 随着 Ti/Mg 比例的显著升高, 薄膜呈现与二元钛氧化物 Ti_9O_{10} 同构的 $Mg: Ti_9O_{10}$ 相。这似乎暗示了, 通过某些方式调节 Ti/Mg 比例有可能实现从 MTO 尖晶石相到正交 $Mg: Ti_9O_{10}$ 相的物相转化。

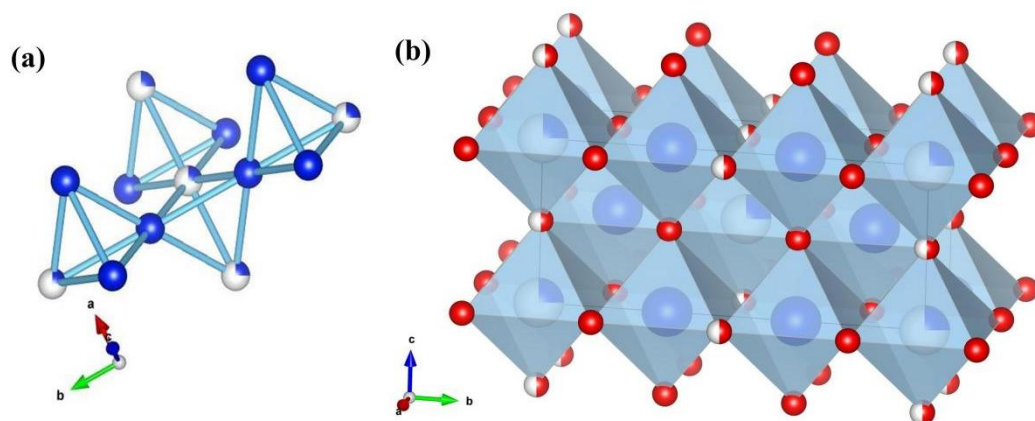


图 5-1 Ti_9O_{10} 中 (a) 顶角共享的钛四面体网络和 (b) TiO_6 八面体。

蓝色和蓝白色圆分别代表处于 4g 和 2a 点位的钛原子, 同时红色和红白色圆分别代表处于 4h 和 2c 点位的氧原子。

Figure 5-1 (a) The three-dimensional network of corner-sharing tetrahedra formed by Ti ions and (b) the TiO_6 octahedra in Ti_9O_{10} . The blue and blue-white spheres represent the Ti atoms located at 4g and 2a positions, while the red and red-white spheres denote the oxygen atoms at 4h and 2c positions, respectively.

另外, 我们还关注到 MTO 尖晶石相和 $Mg: Ti_9O_{10}$ 相在钛亚晶格结构上可能存在的共性。在图 1-13 (a) 中, 已经指出在 MTO 尖晶石相内存在顶角共享的钛正四面体亚晶格。这种钛正四面体网络的存在将影响 MTO 尖晶石相的多种性质, 例如 $MgTi_2O_4$ 中促成轨道有序态产生的钛-钛键长的变化实际上可以理解成钛正四面体亚晶格的某种各向异性伸缩^[102]。这种钛正四面体亚晶格在 $Mg: Ti_9O_{10}$ 相也有发现, 且钛-钛键的长度与 $MgTi_2O_4$ 中相近, 如图 5-1 (a) 所示。另一方面, 钛氧八面体网络构成了 MTO 尖晶石相主要的导电通路, 而在 Ti_9O_{10} 结构中, 钛氧八面体充满了整个晶胞体积, 如图 5-1 (b) 所示, 且存在棱边或棱角共享。上述行为暗示了 $Mg: Ti_9O_{10}$ 相与尖晶石相 MTO 之间的结构联系。而钛氧化物超导体的超导性质与结构紧密相关, 实现将会从尖晶石相 MTO 到正交相 $Mg: Ti_9O_{10}$ 的物相调控将有利于理解某些主导钛氧化物超导体性质的关键机制。

5.2 改变沉积温度实现尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ —正交相 $Mg: Ti_9O_{10}$ 物相调控

1.3 节里已经提到，尖晶石相 MTO 的超导性是通过提高 Ti/Mg 比，引入电子掺杂实现的^[123]。而实现 Ti/Mg 变动的方法，是改变薄膜的沉积温度。这一规律可能同样可以适用于其他含镁体系的生长过程中。因此，本节尝试改变 Mg: Ti_9O_{10} /MAO (011)体系的生长过程中的沉积温度，借以观察改变 Ti/Mg 比例对 MAO (011)上 Mg-Ti-O 薄膜成相和超导行为的影响。

本系列生长在较高真空下进行。为了进一步排除腔体内氧氛围的影响，先把腔体温度升到接近最高（840°C），经过烘烤、预溅射，将腔体真空度优化到 2×10^{-6} Torr 以上，而后再降温到生长温度进行镀膜。沉积温度的变动范围是 600-820°C。激光能量为 480 mJ，聚焦性较强。薄膜厚度一致，均为 150 nm 左右。

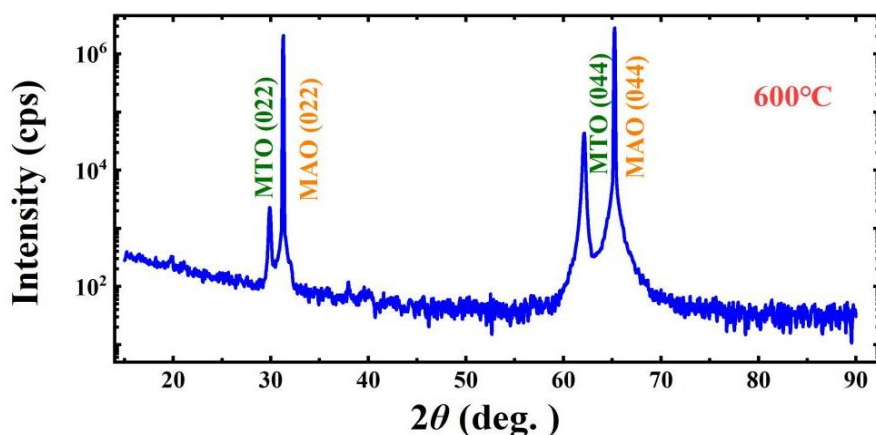


图 5-2 600°C下生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。

获得了(011)取向的尖晶石相 MTO 薄膜。

Figure 5-2 The $\theta/2\theta$ scanning of Mg-Ti-O/MAO (011) films grown at 600°C. It's found that (011)-oriented spinel MTO films has been obtained.

在生长温度为 600°C时，仅有两个属于薄膜的峰被探测到，如图 5-2 所示。它们可以被尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 的 (022)峰和 (044)峰所指标化，此尖晶石相的晶格常数较小（小于 8.450 Å），看起来符合低沉积温度下 Mg/Ti 比例较高、晶格常数偏小的规律。

为了进一步确认此时薄膜内尖晶石结构的存在，对 600°C下生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜进行了 $\chi // MAO [0-11]$ 轴情况下的广域 RSM 测量。发现所有属于薄膜的峰都出现在一个属于 MAO 衬底的衍射峰附近，倒易空间里衬底峰中心与坐标原点的连线近似通过薄膜峰中心。这与尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 与 MAO 衬底同构、但晶格常数稍长的事实高度吻合，因此可以认为当沉积温度为 600°C时，薄膜内生成了尖晶石结构 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 纯相，如图 5-3 所示。

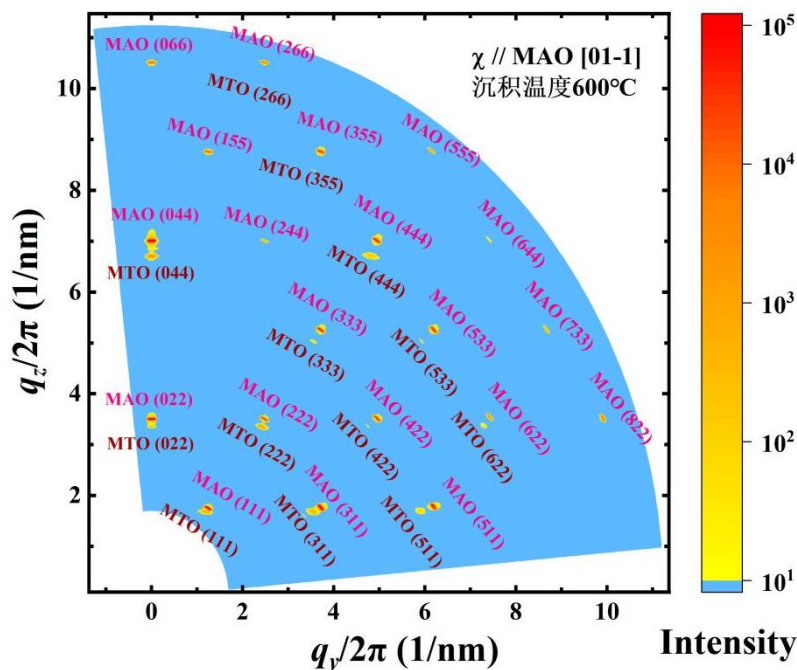


图 5-3 600°C下生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的广域 RSM 测量。

所有衍射斑点都可以被 MAO 衬底或尖晶石结构 MTO 所指标化。

Figure 5-3 The wide-range RSM results for Mg-Ti-O/MAO (011) films grown at 600°C. All the spots can be indexed by either the MAO substrate or the spinel MTO film.

当将生长温度提升到 620°C和 660°C时，在 $2\theta \approx 20^\circ$ 和 40° 附近各出现了以个新的薄膜峰，与 Mg: Ti₉O₁₀ 的 (020)和 (040)峰接近，但峰位更偏向更高角度一侧，据此解得这两个沉积温度下 Mg: Ti₉O₁₀ 相的 *b* 轴晶格常数都为 8.965 Å左右。

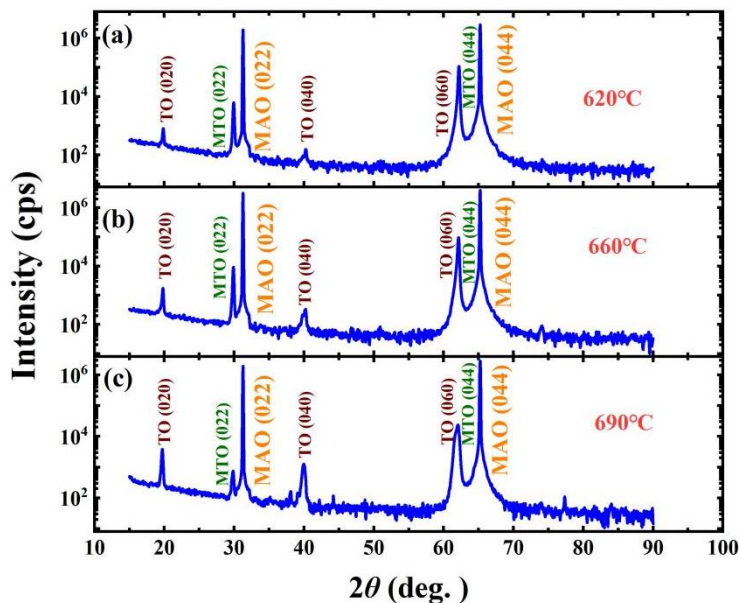


图 5-4 620-690°C生长的 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。

随着沉积温度的升高，Mg:Ti₉O₁₀ 相逐渐出现。

Figure 5-4 The XRD patterns for Mg-Ti-O films with grown temperatures from 620 to 690°C. As the deposition temperature increases, the Mg:Ti₉O₁₀ phase gradually appears.

当沉积温度上升到 690°C 时, Mg: Ti₉O₁₀ 相的峰更为明显, 尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ (044) 峰左侧似乎出现了一个小峰, 与 Mg: Ti₉O₁₀ 相的 (060) 峰相似, 上述三种沉积温度下的成相情况如图 5-4 (a) - (c) 所示。继续升温生长时, 尖晶石 MTO 相逐渐消失。在沉积温度等于 740°C 的情况下, Mg: Ti₉O₁₀ 相的强度已经压倒了尖晶石 MTO 相, 如图 5-5 (a) 所示。

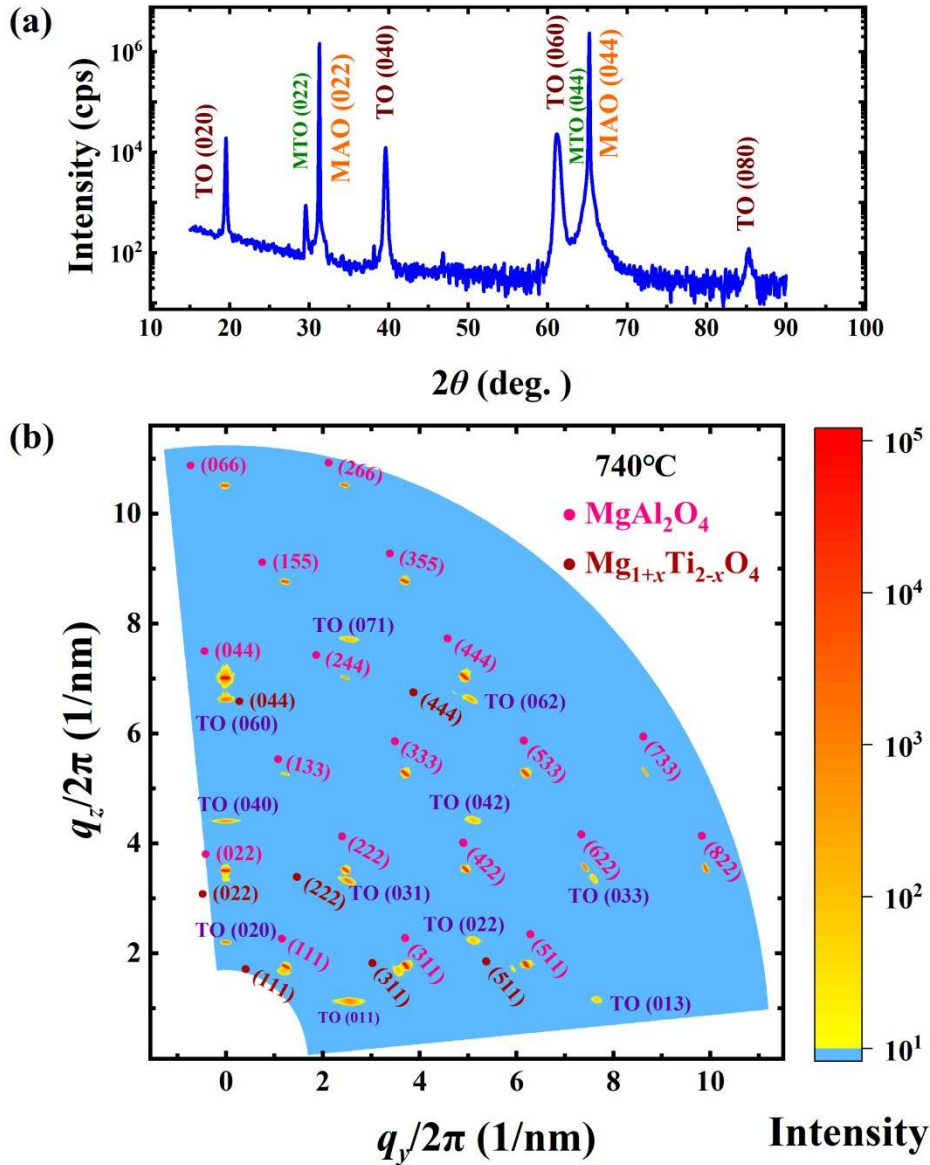


图 5-5 740°C 生长的 Mg-Ti-O 薄膜的结构表征。

(a) $\theta/2\theta$ 扫描; (b) 广域 RSM 测试。此时的薄膜体现为 Mg:Ti₉O₁₀ 相和尖晶石相 MTO 的共存。

Figure 5-5 The $\theta/2\theta$ scanning (a) and wide-range RSM result (b) of Mg-Ti-O/MAO (011) films grown at 740°C. The Mg: Ti₉O₁₀ phase coexists with the spinel MTO.

为了进一步确认此时的 Mg-Ti-O 薄膜确实表现为尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 和 Mg: Ti₉O₁₀ 相的混杂, 依然在 $\chi //$ MAO [0-11] 轴情况下, 对其进行了广域 RSM 测量。测量结果体现在图 5-5 (b) 里。所有的衍射峰都符合尖晶石 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 结

构或 Mg: Ti₉O₁₀ 相, 因此, 可以认为这一物相调制过程没有引入其余杂相的干扰。仅仅表现出尖晶石 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 和 Mg: Ti₉O₁₀ 相的强度的相对改变。解得沉积温度为 740°C 时 Mg: Ti₉O₁₀ 的 *b* 轴晶格常数为 9.091 Å。

随着进一步提高沉积温度, 尖晶石相 MTO 继续削弱。在 820°C 下, 薄膜内接近表现为纯的 Mg: Ti₉O₁₀ 相, 不再有尖晶石相 MTO 的衍射峰被探测到。760°C、780°C 和 820°C 下生长的 Mg: Ti₉O₁₀ 相的 *b* 轴晶格常数分别是 9.127 Å、9.142 Å 和 9.173 Å。上述结果显示在图 5-6 中。

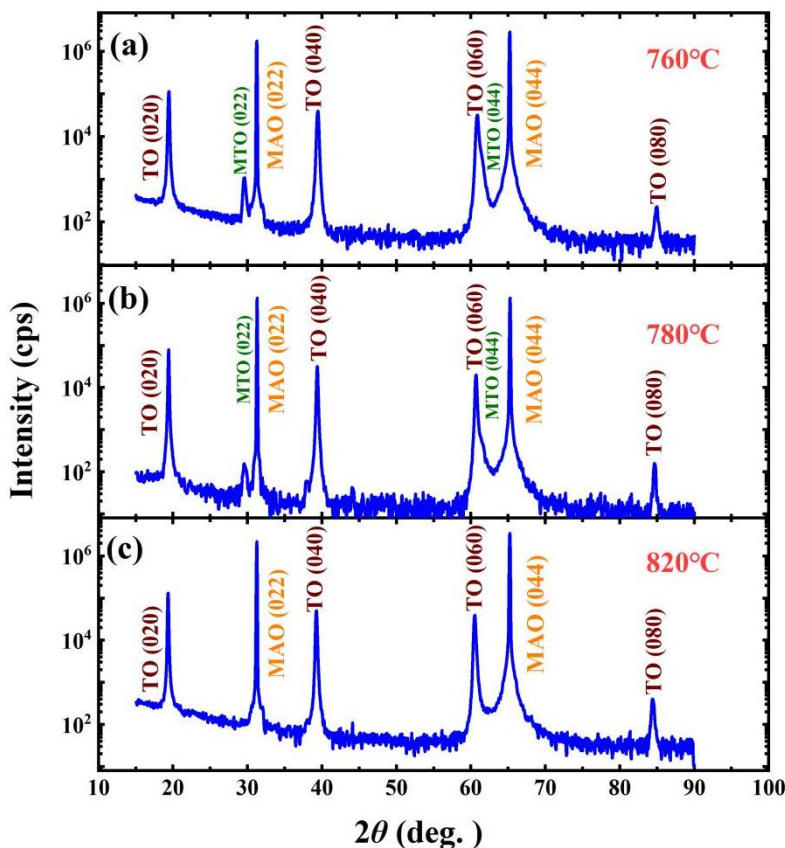


图 5-6 760-820°C 生长的 Mg-Ti-O/MAO (011) 薄膜的 $\theta/2\theta$ 测量。

随着沉积温度的增加, 尖晶石相逐渐消失; 在 820°C 生长的薄膜中获得 Mg: Ti₉O₁₀ 纯相。

Figure 5-6 The $\theta/2\theta$ scanning for Mg-Ti-O/MAO (011) films grown at 760-820°C. As the deposition temperature increases, the spinel MTO gradually disappears, and a pure Mg: Ti₉O₁₀ phase is achieved in the film grown at 820°C.

在生长温度升高的过程, 薄膜绝缘性逐渐削弱。在 740°C 和 760°C 获得的薄膜中, 可以看到 R-T 曲线在 100 K 处存在转折行为。超导性最早出现于 780°C 生长的样品中; 在 820°C 条件下, 超导性继续优化, 超导 T_{c0} 达到 4.5 K。这一过程同样伴随了 Mg: Ti₉O₁₀ 相 *b* 轴晶格常数的伸长。在沉积温度从 620°C 增加到 820°C 的过程中, Mg: Ti₉O₁₀ 相的 *b* 轴晶格常数从 8.965 Å 增加到了 9.173 Å, 相对伸长量达到 2%。我们还提取了 Mg: Ti₉O₁₀ 相的面内晶格常数进行对比 (以 740°C 和 820°C 条件为例), 发现面内晶格常数变化不大。因此, 绝缘性的降低、超导

性的实现, 伴随着 b 轴晶格常数的伸长。上述变化体现在图 5-7 (a)、(b) 中。

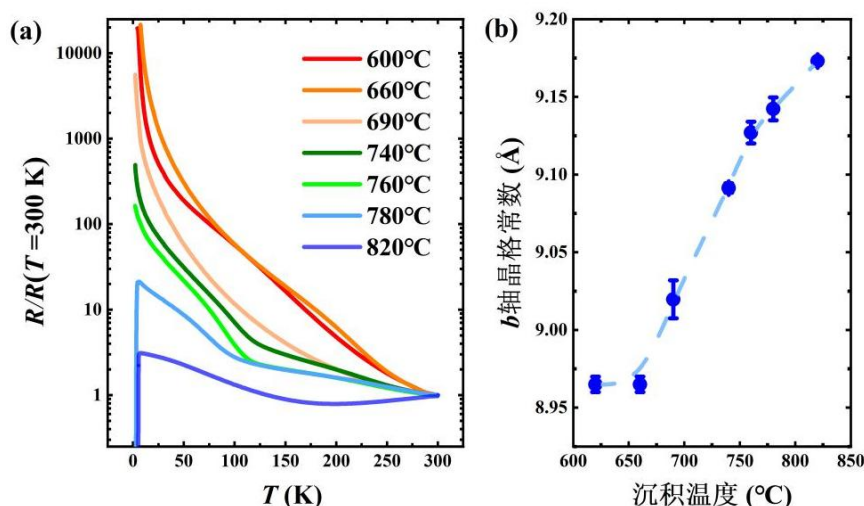


图 5-7 (a) 电输运行行为和 (b) $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 相 b 轴晶格常数的演化。

随着沉积温度增加, $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 相 b 轴晶格常数增加, Mg-Ti-O 薄膜内发生绝缘-超导转变。

Figure 5-7 The evolution of (a) the electrical transport properties of Mg-Ti-O/MAO (011) films and (b) the lattice constant b of $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ phase as the function of the growth temperature. As the growth temperature increases, an insulator-superconductor transition occurs and the b -axis of $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ phase elongates.

为了判定生长温度改变情况下 Mg-Ti-O 物相和超导性质变化的原因, 接下来用相同条件在 LSAT (011) 衬底上开展了改变生长温度的实验, 获得了与 MAO (011) 上相似的烟花规律: 当在较低温度 (600°C) 下生长时, 薄膜为 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石相, 呈现绝缘行为; 此时用 EDX 标定的 Ti/Mg 比约为 1.04:1。生长温度上升到 740°C 时, 尖晶石相削弱, $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 的峰变强, 绝缘性削弱, 100 K 附近表现出电阻转折行为, 此时 Ti/Mg 比约为 3.58:1。而当温度达到 820°C 时, 薄膜接近实现 $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 纯相, 超导性出现, 对应 Ti/Mg 比值高于 8:1, 上述结果显示在图 5-8 中。尽管 EDX 仅是一种半定量表征, 但至少可以认为在生长温度从 600°C 增加到 820°C 的过程中, Ti/Mg 比例发生了比较明显的提高。可以推测, 在生长温度增加的过程中, 由于薄膜 Ti/Mg 比例增加, 原本的 MTO 尖晶石结构因为 Mg 缺陷的产生而变得不稳定, 逐渐转化为二元钛氧化物相 $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 。并伴随着超导性的出现和增强。

本文尝试从以下两个角度分析沉积温度改变过程中 Mg-Ti-O 体系出现超导性的原因。(1) 在低沉积温度下获得的是 Ti/Mg 比值明显小于 2 的尖晶石 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 相, 对于尖晶石 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 而言, 在镁含量较高的情况下, 过量的 Mg^{2+} 会进入 TiO_6 八面体中心, 阻断 Ti-O 八面体导电通路, 因此此时薄膜应当表现出强绝缘性。随着镁含量的降低, 可以推测, 大量 Mg^{2+} 将会离开 Ti_9O_{10} 中的 TiO_6 八面体中心, 可能调整此时 Mg-Ti-O 体系的能带结构。另外, 钛离子在 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 中的平均化合价高于 +3 价。而在 $\text{Mg}:\text{Ti}_9\text{O}_{10}$ 中, 平均化合价应当在

+2→+3 之间，因此这一物相调控过程有可能对应了 $3d$ 电子数目的增多（或费米面电子态密度的增加）。还有可能出现载流子种类或行为的转变。（2）在尖晶石 $MgTi_2O_4$ 中， $3d$ 电子倾向于沿着钛四面体网络中共享顶角相连的方向、即 $[011]$ 取向进行移动^[109]；而在 5-1 (b) 中，已经发现 Ti_9O_{10} 结构也具有共享顶角的钛正四面体网络，且共享顶角相连的方向恰好对应于 b 轴方向。 b 轴晶格常数的伸长过程将对应钛-钛键长的变化，以及金属离子间相互作用势的改变，可能对能带结构形成调节。另外，钛正四面体网络中部分位置的缺位（ $Immm$ 空间群中的 $2a$ 点位）也可能改变 $3d$ 电子移动方向，改变输运性质。为了确认上述机制可能的作用，应该开展更为全面的研究，如霍尔测试、化合价表征以及电子态密度计算等等。

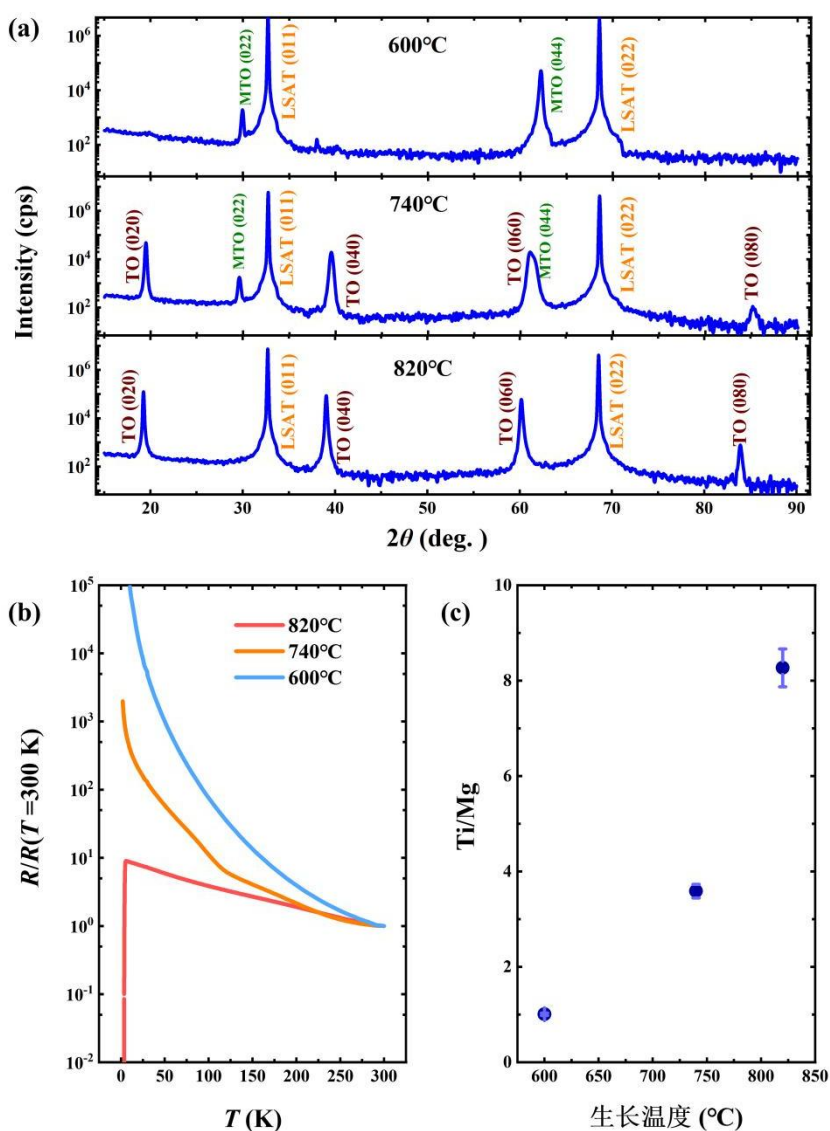


图 5-8 不同沉积温度下生长的 $Mg-Ti-O/LSAT(011)$ 薄膜的性质。

(a) 结构、(b) 电输运、(c) 成分表征。

Figure 5-8 The structural (a)、electrical transport (b) and compositional (c) characterization for $Mg-Ti-O/LSAT(011)$ films.

5.3 改变生长氧压实现 Mg: Ti₉O₁₀ 与 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 的物相调控

在钛氧化物超导薄膜的制备中, 薄膜中的氧含量在物相形成和超导性调制中起着极其关键的作用。而薄膜氧含量可以通过调节 PLD 过程中的氧气氛围或设置氧压来实现控制。因此本小节试图探究生长氧压对调制正交相 Mg: Ti₉O₁₀-尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 的影响。

在 LiTi₂O₄ 薄膜的生长中, Kumatani 和 Jia 等人发现 10⁻⁶ Torr 量级的生长氧压已经可以调制 LiTi₂O₄ 薄膜的超导 T_c ^{[69][93]}; Yoshimatsu 在 Ti₄O₇ 薄膜的生长中使用 1×10⁻⁶ Torr 的氩气氛围调制出超导转变; 但在使用 1×10⁻⁷ Torr 的生长氧压时, Ti₄O₇ 薄膜在低温下就转入绝缘相^[133]。Fan 等人用 PLD 方法, 在氧气氛围内溅射金属钛靶, 在生长氧压为 3×10⁻⁶ Torr、5×10⁻⁶ Torr 和 7.5×10⁻⁶ Torr 的情况下分别得到了 Ti₂O、TiO 和 γ-Ti₃O₅ 相^[169]。

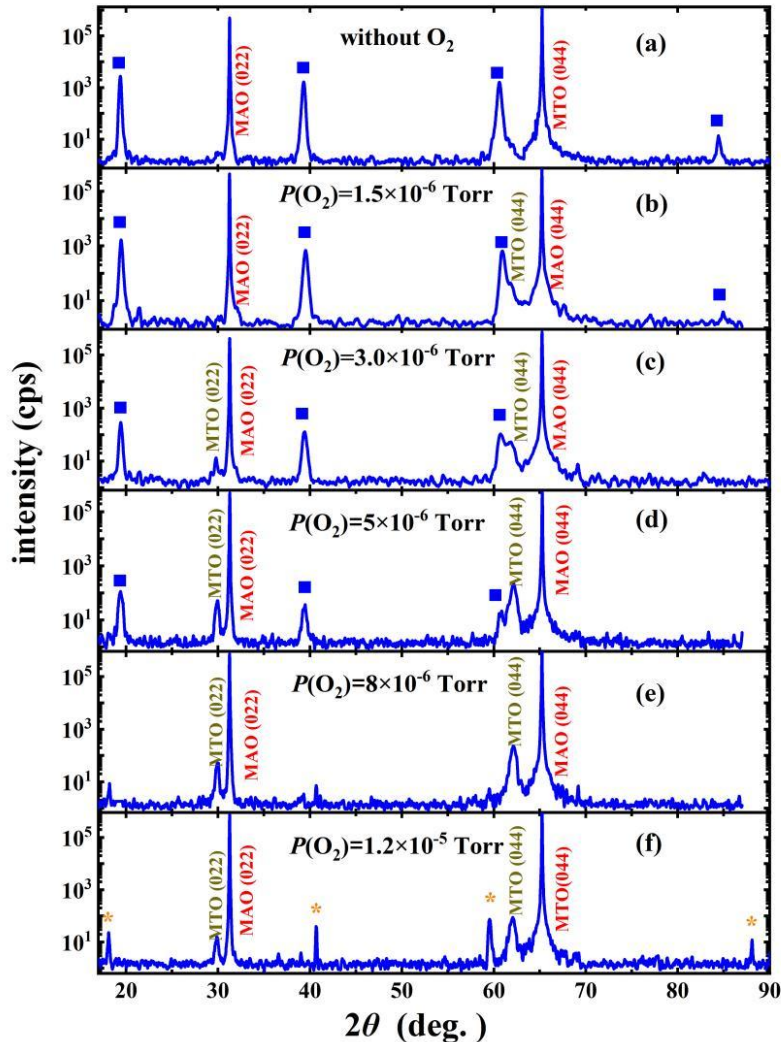


图 5-9 不同氧压下 Mg-Ti-O 物相的演化。

在氧压增加的过程中, Mg: Ti₉O₁₀ 相逐渐分解。

Figure 5-9 The phase evolution of Mg-Ti-O compounds under various oxygen pressures.

The Mg: Ti₉O₁₀ phase tends to disappear when the oxygen partial pressure increases.

从上述工作中可以看到,在用 PLD 方法生长超导钛氧化物时,一个较小的生长氧压(约在 10^{-6} Torr 量级)可能就足以使得钛氧化物薄膜的成相和物性发生很大变化。于是本实验主要在 10^{-6} Torr- 10^{-5} Torr 这一量级调节生长氧压。将通入氧气的量分别设置为 1.5×10^{-6} Torr、 3×10^{-6} Torr、 5×10^{-6} Torr、 8×10^{-6} Torr 和 1.2×10^{-5} Torr。仍保持较高的生长温度(800°C)、激光能量密度和背景真空度(优于 2.5×10^{-6} Torr),与 3.5 节中类似。

在充氧 1.5×10^{-6} Torr 后,成相情况就发生了变化,如图 5-9 (b) 所示; Mg: Ti₉O₁₀ 相的 (060)峰变得不再对称,右侧(高衍射角度)一侧似乎隐藏着一个峰。联系到 3.4 节中尖晶石相与非尖晶石结构共存的情况,应当怀疑到有其它物相产生。当继续增大生长氧压后(3.0×10^{-6} Torr),这个新峰变得明显,与 Mg: Ti₉O₁₀ 相的 (060)峰清晰地分开,其峰位约是 61.76° ,如图 5-9 (c) 所示;还注意到在 MAO (022)基片峰的低角度一侧也出现了一个新的属于样品的峰,峰位约为 29.78° ;经过计算,它们为系列峰,且与尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 的 (022)和 (044)峰吻合很好。据它们的峰位计算出的尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 的晶格常数 $d_{004} = 8.480 \text{ \AA}$ 。与尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 增强同时发生的是,随着充氧量的加大, Mg: Ti₉O₁₀ 相的强度逐渐降低。

在氧压达到 5×10^{-6} Torr 时, Mg: Ti₉O₁₀ 相强度继续降低,尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 强度升高,超过了 Mg: Ti₉O₁₀ 相。尖晶石相晶格常数有所缩小,为 8.455 \AA 。生长氧压达到 8×10^{-6} Torr 时, Mg: Ti₉O₁₀ 相完全消失,尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 的晶格常数 d_{004} 与 5×10^{-6} Torr 时大致相同。不过,此时也可以看到它相出现的痕迹。当把生长氧压继续增加到 1.2×10^{-5} Torr 时, Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 相强度下降,其它相强度增强。出现衍射峰的位置包括 18.06° 、 40.70° 、 59.54° 和 88.06° 附近。这可能对应了一种比 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 氧含量更高的物相,如正交相 MgTi₂O₅。氧压为 5×10^{-6} Torr、 8×10^{-6} Torr 和 1.2×10^{-5} Torr 时的情况显示在图 5-9 (d)、(e) 和 (f) 中。

从电输运性质来看,超导性随着生长氧压的增加而受到压制。在充氧 1.5×10^{-6} Torr 的时候,超导 T_{c0} 降低到 3.82 K ;充氧 3×10^{-6} Torr 时,薄膜绝缘性明显增强,以电阻最高点定义的 T_c^m 仅有 3.3 K , 2 K 以上不存在完整超导转变;氧压从 5×10^{-6} Torr 以上增加后,超导性完全消失,绝缘性逐渐变强。氧压达到 10^{-2} Torr 时,无结晶物相存在,薄膜呈灰白色,室温下即存在绝缘性。上述结果显示在图 5-10 中。

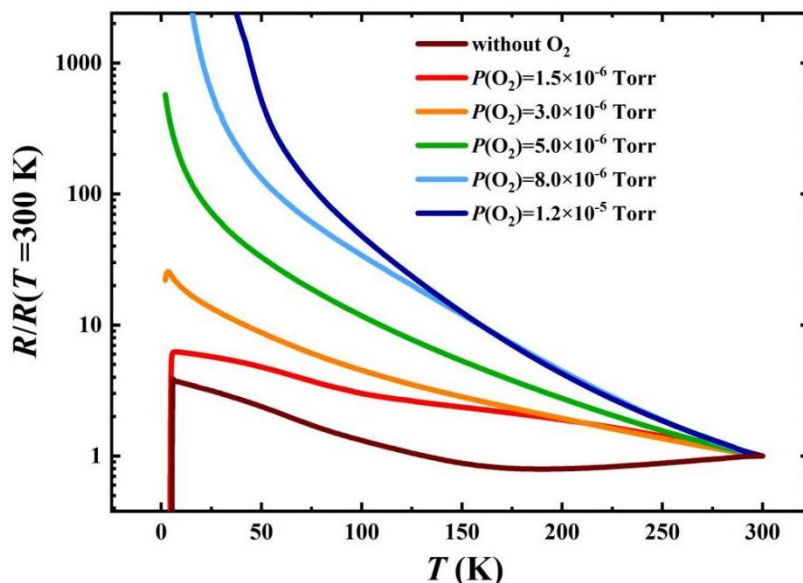


图 5-10 Mg-Ti-O 薄膜的电输运性质与生长氧压的关系。
随着生长氧压的增加，发生某种超导-绝缘转变。

Figure 5-10 The relationship between the electrical transport properties of Mg-Ti-O films and the oxygen partial pressures. A superconductor-insulator transition occurs as $P(O_2)$ increases.

从面外 XRD 峰位上判断，在逐渐增加生长氧压的过程中，对 Mg: Ti₉O₁₀ 相形成取代的应当是某一组分的尖晶石相 Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄。这种薄膜氧含量增多，并伴随了 Mg/Ti 增加的变化过程与 Jia 等人通过增加生长氧压将超导态 LiTi₂O_{4-δ} 调至绝缘体 Li₄Ti₅O₁₂ 的工作类似，如图 5-11 (a) [93]、(b) [57] 所示。

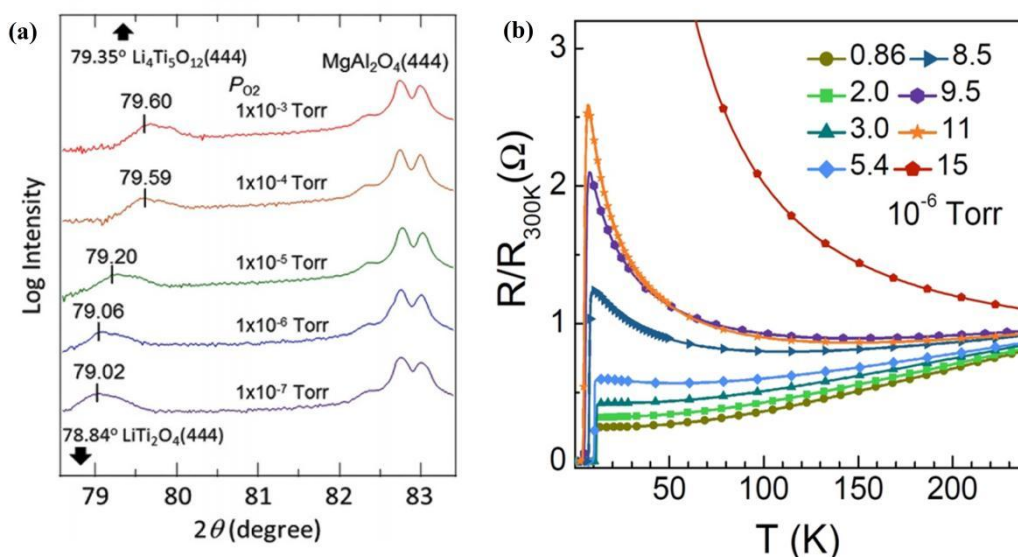


图 5-11 生长氧压增加过程中 Li-Ti-O 薄膜的物相和性质演化^[57,93]。
超导相 LiTi₂O₄ 逐渐被绝缘相 Li₄Ti₅O₁₂ 取代。

Figure 5-11 The phase and property evolution in Li-Ti-O films as the oxygen pressure increases^[57,93]. The superconducting LiTi₂O₄ phase is gradually tuned into insulating Li₄Ti₅O₁₂ phase.

存在区别的是, 在从 $LiTi_2O_{4-\delta}$ 到 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的演化过程中, 薄膜的尖晶石结构本身没有发生改变; 而在本节对于 Mg-Ti-O 体系氧含量的调制工作里, 随着改变生长氧压, 薄膜的物相和结构发生了更大的变化。其次, Jia 等人认为钛离子完全表现为+4 价的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 相可以在更高的氧压下稳定存在^[57]。而在 Mg-Ti-O 薄膜的调制结果显示 Mg/Ti 接近 2/1 的 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相在氧氛围中可能也是不稳定的, 随着生长氧压进一步提高, 它很可能被镁和氧含量更高的其他 Mg-Ti-O 物相所取代。这些应当与 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相本身的不稳定性相关。

5.4 MAO (001)上 Mg: Ti_9O_{10} 结构与尖晶石相的共存

5.2 节和 5.3 节的工作指出, Mg: Ti_9O_{10} 相可以在改变沉积温度、生长氧压等制备条件时由尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 转化而来。考虑到钛氧化物成分和结构上的复杂性, 这似乎暗示了 Mg: Ti_9O_{10} 相和尖晶石相 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 在结构上的更多关联。据此, 可以做出一个假设: 第三章里在 MAO (001)上与 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相混杂的非尖晶石结构可能也与 Mg: Ti_9O_{10} 有关。

因此对可能存在尖晶石和非尖晶石结构共存的 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜进行了广域 RSM 测试, 其测试结果如图 5-12 (a) 所示。显然, 除了衬底峰和尖晶石结构 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 之外, 还有一套晶格存在。先将衬底峰和尖晶石 MTO 结构贡献的衍射斑除去, 再以 Mg: Ti_9O_{10} 的衍射峰与剩余的衍射点进行对比。发现测试结果与 Ti_9O_{10} 结构吻合较好, 并解得 $a = 2.980 \text{ \AA}$, $b = 9.103 \text{ \AA}$, $c = 3.945 \text{ \AA}$ 。指标化结果显示在图 5-12 (b) 中。

注意到 Mg: Ti_9O_{10} 结构的 (130)峰和 (260)峰与 MTO 尖晶石相的(004)峰和 (008)峰位置几乎相同。这是由于 Mg: Ti_9O_{10} 结构可以认为是由立方相 TiO 经过小的正交畸变得来, 因此 a 轴晶格常数和 b 轴晶格常数还保持着较为定量的关系, 即 $a/b \sim 1/3$ 。因此 Mg: Ti_9O_{10} 结构的 (130)晶面与 (0 k 0)晶面族所成夹角恰好接近 45° (实际值: 45.51°), 而 Mg: Ti_9O_{10} 结构 (0 k 0)晶面族与 MAO (011)面平行, 所以 Mg: Ti_9O_{10} 结构的 (130)晶面与 MAO (044)面的夹角也接近 45° , 与 MAO (004)晶面大致平行。同时, 可以算出 Mg: Ti_9O_{10} 结构的 (130)晶面间距大约为 2.133 \AA , 接近 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相晶格常数的 $1/4$ 。

同时, 根据 5.2 节中的发现, 在镁含量降低的过程中, Mg: Ti_9O_{10} 结构逐渐取代 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相, 且 Mg: Ti_9O_{10} 结构 b 轴晶格常数增加, 使得(130)晶面间距增加, 也就引起:MAO (004)峰附近的尖晶石 MTO (044)峰逐渐被 Mg: Ti_9O_{10} (130)峰所替代, 同时, 该峰布拉格角 2θ 逐渐减小, 面外晶格常数逐渐增加。因此, 仅仅进行 MAO (00 l)方向的面外 XRD 测量几乎不能区分 Mg: Ti_9O_{10} 结构和 MTO 尖晶石相。这同时可以解释本文在第三章中发现的非尖晶石结构没有在 MAO (00 l)方向上引入新衍射峰的现象。

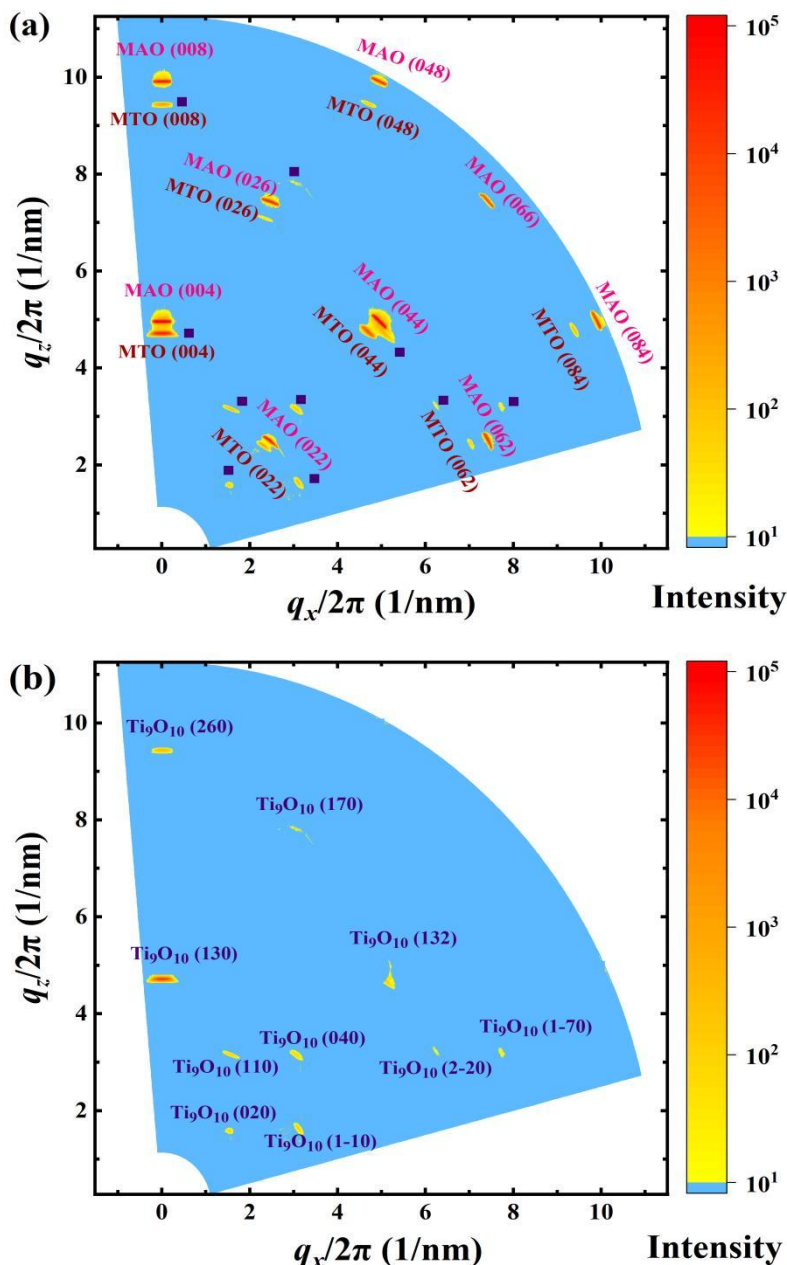


图 5-12 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜的广域 RSM 测量。

(a)尖晶石结构 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 与其他物相(衍射斑用正方形表示)的共存; (b)以 Mg: Ti_9O_{10} 结构进行指标化。

Figure 5-12 The wide-range RSMs of Mg-Ti-O/MAO (001) films. (a) The coexistence of the spinel $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ and other phases. The spots belonging to the non-spinel phases are denoted by squares. (b) The indexation of Mg: Ti_9O_{10} structure..

当前我们以 MAO (001)为衬底生长的超导 Mg-Ti-O 薄膜几乎全部表现出 Mg: Ti_9O_{10} 结构和 MTO 尖晶石相的混杂现象。因此, 要判断超导性的来源, 必须进一步实现这两种物相分别的纯相生长。同时, Mg: Ti_9O_{10} 结构和 MTO 尖晶石相在宏观晶格结构、钛亚晶格等方面都表现出高度的相似性, 它们之间是否存在更为深刻的联系? 这也值得进行进一步的探索。

5.5 本章小结

本章通过调节沉积温度和生长氧压,在 MAO (011) 衬底上实现了从 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石相到 $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 正交结构的物相调控,并发现了这一过程中的绝缘-超导转变。根据 Ti/Mg 比例在绝缘-超导转变发生过程中的变化,对 $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 相超导出现的原因进行了初步的讨论。本章还对第三章中 Mg-Ti-O/MAO (001) 薄膜里尖晶石相与非尖晶石混杂的问题给出了初步的解释,即随着 Ti/Mg 比例的升高, $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 结构出现,与尖晶石相共存。这一结果也暗示了 $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 与尖晶石相 $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 之间可能存在其它结构上的联系。这一点还需要进一步的研究。

第 6 章 总结与展望

钛氧化物是一类新奇的超导体。它既有符合传统 BCS 理论的一面，又显示出某些与高温超导体类似的奇异物性。然而，钛氧化物组分众多，结构复杂，且许多物相的稳定性较差，仅以薄膜的形式存在，这限制了钛氧化物超导体系的更深入的研究。

为了解决上述问题，本文致力于利用 PLD 方法生长高质量钛氧化物超导薄膜，并利用多种结构表征手段进行物相确定。我们发现了一种钛氧化物新超导相，并对其基本物性开展了系统的研究，具体工作包括：

(1) 通过改变薄膜内的 Mg/Ti 比例，研究了 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜中的超导-绝缘转变：在 Mg/Ti 高于 1/2 时，Mg-Ti-O 薄膜形成绝缘性较强的 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相。但是，当 Mg/Ti 降低并向 1/2 接近时，某些非尖晶石结构物相开始出现，阻碍了尖晶石相 $MgTi_2O_4$ 的获取和长程轨道有序态的确立。当 Mg/Ti 低于 1/2、薄膜进入超导态时，非尖晶石结构与尖晶石 MTO 相的共存现象更为明显。为了更好地探究这一问题，本文尝试在其他取向的 MAO 衬底上进行 Mg-Ti-O 薄膜生长。

(2) 发现了衬底取向对于 Mg-Ti-O 薄膜元素比例和物相的重要调节作用：在 MAO (011)衬底上，薄膜的 Ti/Mg 比例最高可以达到靶材的 4 倍，此时，尖晶石相 MTO 消失。出现了一种单一取向、超导 T_{c0} 超过 5 K 的未知物相。本文综合运用拉曼光谱、广域倒易空间衍射和扫描透射电子显微镜等多种结构表征手段，发现该物相拥有与正交相二元钛氧化物 Ti_9O_{10} 相同的结构。这种超导 Mg: Ti_9O_{10} 相在块材中并不稳定，却能在衬底提供的外延稳定作用下以薄膜的形式存在。因此，我们的工作为钛氧化物超导家族增加了一名新成员。Mg: Ti_9O_{10} 新超导相表现出接近各向同性的、抵近泡利极限的上临界场，与目前已知的钛氧化物超导体相似，这很可能暗示了 Ti-O 相互作用对钛氧化物超导性质的重要影响。

(3) 本文还研究了 Mg: Ti_9O_{10} 相与尖晶石 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 之间的结构和性质联系。通过改变沉积温度等生长条件，在 MAO (011)衬底上实现了从 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相到 Mg: Ti_9O_{10} 结构的物相调控，并发现了这一过程中存在的绝缘-超导转变。(1) 中 Mg-Ti-O/MAO (001)薄膜里随着 Ti/Mg 比例升高而出现的非尖晶石结构物相可能也与 Mg: Ti_9O_{10} 结构有关。

上述工作共同揭示出了 Mg-Ti-O 体系在 Ti/Mg 比值变化过程中物相和物性的演化。本文将 MAO (011)上薄膜 Ti/Mg 比例增加过程中物相和超导性的演化规律总结在图 6-1 中：在 Ti/Mg 比值较低时，薄膜呈现纯 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相。随着钛含量的上升，薄膜内出现 Mg: Ti_9O_{10} 结构和 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相的共存。当 Ti/Mg 比值较高时，薄膜呈现出较纯的 Mg: Ti_9O_{10} 相。在 Mg: Ti_9O_{10} 相与 $Mg_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 尖晶石相共存时，超导性就已出现。超导 T_{c0} 随着 Ti/Mg 比值的增加

和尖晶石相比比例的下而继续升高，最高达到 5.0 K。

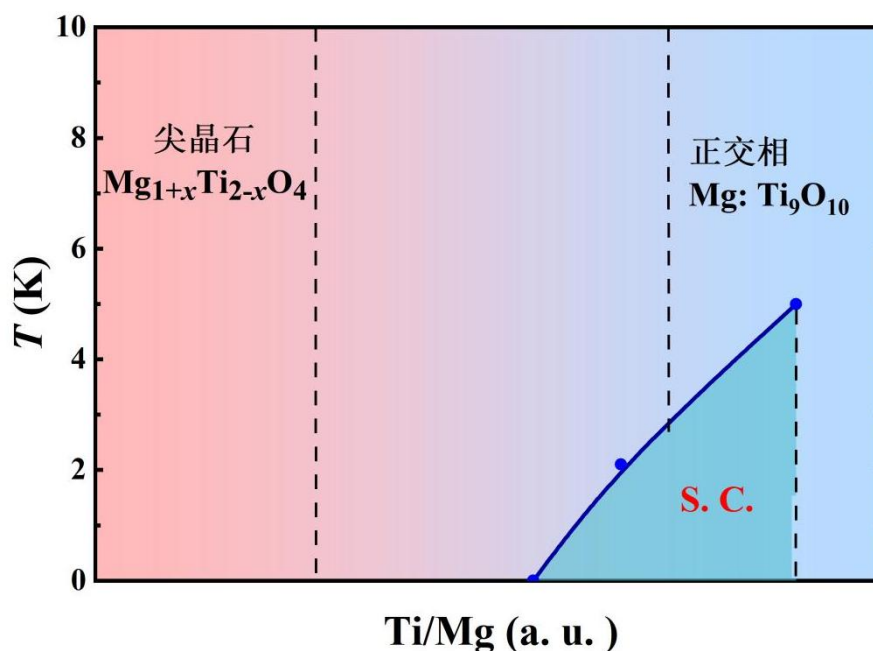


图 6-1 Mg-Ti-O/MAO (011)薄膜的物相和超导性与 Ti/Mg 的关系。

蓝绿色区域代表超导相，红蓝色区域代表 Mg: Ti₉O₁₀ 与尖晶石 MTO 的混杂。

Figure 6-1 The evolution of the crystal structure and superconductivity in Mg-Ti-O/MAO (011) films as the function of Ti/Mg ratio. The aquamarine region denotes the superconducting phase, and the red-blue region indicates the coexistence of Mg: Ti₉O₁₀ and the spinel MTO.

本文还发展并应用了新的结构表征技术，即广域倒易空间衍射测量 (wide-range RSM)。与传统方法相比，广域倒易空间衍射技术可以实现更大的测量范围和更高的测试效率，并基本解除了衍射禁区对测量的限制，从而方便研究者及时、全面地了解薄膜中的物相情况。在本文确定 Mg: Ti₉O₁₀ 新超导相并实现其物相调控的过程中，广域倒易空间衍射方法发挥了十分关键的作用。因此，有理由相信这一技术将有助于发现和确定其他未知物相。

基于本文在钛氧化物薄膜制备、新超导相发现和结构表征技术方面已经取得的成果，未来还可以推进以下方面的研究：

(1) 优化制备条件，获得纯的尖晶石相 MgTi₂O₄，明确这一体系中轨道有序绝缘态和超导性的关系，构建超导相图。

(2) 继续降低镁含量，即将图 6-1 继续向右延伸，了解 Mg²⁺在超导性出现的过程中起到的作用。

(3) 利用在钛氧化物结构表征上已经获得的经验，发现更多钛氧化物新超导体，丰富钛氧化物超导家族，获得钛氧化物乃至整个过渡金属氧化物超导体系中的关键超导机制。

当前，各种钛氧化物超导体尽管组分不同，宏观结构各异，但是仍然存在一

些共同的结构或物性因素，值得进一步研究。首先， TiO_6 八面体既存在于像 LiTi_2O_4 这样的尖晶石氧化物超导体中（如图 1-4），也存在于立方相 TiO 、正交相 Ti_2O_3 等各种二元钛氧化物超导相中。在本文发现的 $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 里，也有 TiO_6 八面体的存在，如图 5-1 (b) 所示。看起来， TiO_6 八面体似乎是各种钛氧化物超导体里的一种共同结构要素；在铜基和铁基超导体中， CuO_2 面和 FeSe/As 层在超导性的出现过程中起到了关键作用，而 TiO_6 八面体在钛氧化物超导家族中的作用，或许正与前二者类似。另外， $\text{Mg: Ti}_9\text{O}_{10}$ 、立方相 TiO 和尖晶石相 LiTi_2O_4 都表现出各向同性的、接近泡利极限的上临界场。此前的工作已经发现， LiTi_2O_4 中上临界场增强的重要原因是氧含量的增加以及其对费米面结构的重构。由此来看，上述两点因素看似分立，但实际上都暗示了某种形式或强度的 Ti-O 相互作用对于钛氧化物超导物性的关键影响。这一点还需要进一步的探究和揭示。

最近，张昌玲等人通过对钛金属施加 GPa 级别高压，发现金属钛在高压下存在 26 K 的超导电性，从而刷新了元素超导体中超导 T_c 的最高纪录，理论计算证明 $3d$ 电子行为在超导性增强的过程中起到了关键作用^[195]。这一发现进一步表明了钛及其化合物在超导研究和应用方面的巨大潜力；或许，钛及其氧化物在未来将构成一个新的高温超导家族，为高温超导机理的明确乃至整个超导领域的突破提供新的机遇，这是值得期待的。

参考文献

- [1] van Delft D, Kes P. The discovery of superconductivity[J]. *Physics Today*, 2010, 63(9): 38-43.
- [2] Meissner W, Ochsenfeld R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit[J]. *Die Naturwissenschaften*, 1933, 21: 787-788.
- [3] 马衍伟. 超导材料科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2022.
- [4] Testardi L R, Wernick J H, Royer W A. Superconductivity with Onset above 23 Degrees K in Nb-Ge Sputtered Films[J]. *Solid State Communications*, 1974, 15(1): 1-4.
- [5] Gorter C J, Casimir H. On Supraconductivity I[J]. *Physica*, 1934, 1: 306-320.
- [6] 张裕恒. 超导物理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [7] Abrikosov A A. The Magnetic Properties of Superconducting Alloys[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, 2(3): 199-208.
- [8] Maxwell E. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury[J]. *Physical Review*, 1950, 78(4): 477-477.
- [9] Fröhlich H. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature[J]. *Physical Review*, 1950, 79(5): 845-856.
- [10] Cooper L N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas[J]. *Physical Review*, 1956, 104(4): 1189-1190.
- [11] McMillan W L. Tunneling Model of Superconducting Proximity Effect[J]. *Physical Review*, 1968, 175(2): 537-542.
- [12] Bednorz J G, Müller K A. Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System[J]. *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, 1986, 64(2): 189-193.
- [13] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈赓华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. *科学通报*, 1987, (06): 412-414.
- [14] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(9): 908-910.
- [15] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System[J]. *Nature*, 1993, 363(6424): 56-58.
- [16] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H. 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.
- [17] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F. Superconductivity at 43

- K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Nature*, 2008, 453(7196): 761-762.
- [18] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L. Superconductivity at 41 K and Its Competition with Spin-Density-Wave Instability in Layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(24): 247002.
- [19] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(6): 2215-2216.
- [20] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y-C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K. Superconductivity in the PbO-Type Structure α -FeSe[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(38): 14262-14264.
- [21] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO_3 [J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(3): 037402.
- [22] Tan S Y, Zhang Y, Xia M, Ye Z R, Chen F, Xie X, Peng R, Xu D F, Fan Q, Xu H C, Jiang J, Zhang T, Lai X C, Xiang T, Hu J P, Xie B P, Feng D L. Interface-Induced Superconductivity and Strain-Dependent Spin Density Waves in FeSe/ SrTiO_3 Thin Films[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 634-640.
- [23] He S L, He J F, Zhang W H, Zhao L, Liu D F, Liu X, Mou D, Ou Y-B, Wang Q-Y, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J. Phase Diagram and Electronic Indication of High-Temperature Superconductivity at 65 K in Single-Layer FeSe Films[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 605-610.
- [24] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J. From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides[J]. *Nature*, 2015, 518(7538): 179-186.
- [25] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L. Link between Spin Fluctuations and Electron Pairing in Copper Oxide Superconductors[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 73-75.
- [26] Dai P C. Antiferromagnetic Order and Spin Dynamics in Iron-Based Superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(3): 855-896.
- [27] Wakimoto S, Zhang H, Yamada K, Swainson I, Kim H, Birgeneau R J. Direct Relation between the Low-Energy Spin Excitations and Superconductivity of Overdoped High- T_C Superconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(21): 217004.
- [28] Anderson P W. The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and

- Superconductivity[J]. *Science*, 1987, 235(4793): 1196-1198.
- [29] Morosan E, Zandbergen H W, Dennis B S, Bos J W G, Onose Y, Klimczuk T, Ramirez A P, Ong N P, Cava R J. Superconductivity in Cu_xTiSe_2 [J]. *Nature Physics*, 2006, 2(8): 544-550.
- [30] Johnston D C, Prakash H, Zachariasen W H, Viswanathan R. High-Temperature Superconductivity in Li-Ti-O Ternary-System[J]. *Materials Research Bulletin*, 1973, 8(7): 777-784.
- [31] Vanmaaren N H, Schaeffer G M, Lotgering F K. Superconductivity in Sulpho- and Selenospinel[J]. *Physics Letters A*, 1967, A 25(3): 238-240.
- [32] Johnston D C. Superconducting and Normal State Properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel Compounds .1. Preparation, Crystallography, Superconducting Properties, Electrical-Resistivity, Dielectric Behavior, and Magnetic-Susceptibility[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 1976, 25(1-2): 145-175.
- [33] Akimoto J, Gotoh Y, Kawaguchi K, Oosawa Y. Preparation of LiTi_2O_4 Single-Crystals with the Spinel Structure[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 96(2): 446-450.
- [34] Cava R J, Murphy D W, Zahurak S, Santoro A, Roth R S. The Crystal-Structures of the Lithium-Inserted Metal-Oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ Anatase, LiTi_2O_4 Spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 53(1): 64-75.
- [35] McCallum R W, Johnston D C, Luengo C A, Maple M B. Superconducting and Normal State Properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel Compounds .2. Low-Temperature Heat-Capacity[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 1976, 25(1-2): 177-193.
- [36] Sun C P, Lin J Y, Mollah S, Ho P L, Yang H D, Hsu F C, Liao Y C, Wu M K. Magnetic Field Dependence of Low-Temperature Specific Heat of the Spinel Oxide Superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(5): 054519.
- [37] Tang L, Zou P Y, Shan L, Dong A F, Che G C, Wen H H. Electrical Resistivity and Andreev Reflection Spectroscopy of the Superconducting Oxide Spinel LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(18): 184521.
- [38] Ekino T, Akimitsu J. Superconducting Energy-Gap in Spinel Compound $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ from Electron-Tunneling [J]. *Physica B*, 1990, 165: 1599-1600.
- [39] Jin K, He G, Zhang X, Maruyama S, Yasui S, Suchoski R, Shin J, Jiang Y, Yu H S, Yuan J, Shan L, Kusmartsev F V, Greene R L, Takeuchi I. Anomalous Magnetoresistance in the Spinel Superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7183.
- [40] He G, Jia Y L, Hou X Y, Wei Z X, Xie H D, Yang Z Z, Shi J N, Yuan J, Shan L, Zhu B Y, Li H, Gu L, Liu K, Xiang T, Jin K. Anisotropic Electron-Phonon Coupling in the Spinel Oxide Superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*,

- 2017, 95(5): 054510.
- [41] Satpathy S, Martin R M. Electronic Structure of the Superconducting Oxide Spinel LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 1987, 36(13): 7269-7272.
- [42] Massidda S, Yu J, Freeman A J. Electronic Structure and Properties of Superconducting LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 1988, 38(16): 11352-11357.
- [43] Tunstall D P, Todd J R M, Arumugam S, Dai G, Dalton M, Edwards P P. Titanium Nuclear-Magnetic-Resonance in Metallic Superconducting Lithium Titanate and Its Lithium-Substituted Derivatives $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.10$)[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(22): 16541-16549.
- [44] Harrison M R, Edwards P P, Goodenough J B. A Study of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel System by Diffuse-Reflectance Spectroscopy[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 54(3): 426-437.
- [45] Roy U, Gupta A D, Koch C C. Preparation and Superconducting Properties of Lithium Titanate[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1977, 13(1): 836-839.
- [46] Durmeyer O, Kappler J P, Derory A, Drillon M, Capponi J J. Magnetic Superconducting Properties of LiTi_2O_4 Single-Crystal[J]. *Solid State Communications*, 1990, 74(7): 621-624.
- [47] Chopdekar R V, Wong F J, Takamura Y, Arenholz E, Suzuki Y. Growth and Characterization of Superconducting Spinel Oxide LiTi_2O_4 Thin Films[J]. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2009, 469(21): 1885-1891.
- [48] Ueda Y, Tanaka T, Kosuge K, Ishikawa M, Yasuoka H. Superconducting Properties in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ System with the Spinel Structure[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 77(2): 401-406.
- [49] Chen C L, Dong C L, Asokan K, Chen J L, Liu Y S, Guo J H, Yang W L, Chen Y Y, Hsu F C, Chang C L, Wu M K. Role of 3d Electrons in the Rapid Suppression of Superconductivity in the Dilute V Doped Spinel Superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Superconductor Science and Technology*, 2011, 24: 115007.
- [50] Ra W, Nakayama M, Ikuta H, Uchimoto Y, Wakihara M. X-Ray Absorption Study of the Electronic Structure of Li-Excess Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(22): 4364-4366.
- [51] Oda T, Shirai M, Suzuki N, Motizuki K. Electron-Phonon Interaction, Lattice-Dynamics and Superconductivity of an Oxide Spinel LiTi_2O_4 [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1994, 6(35): 6997-7012.
- [52] Edwards P P, Egdell R G, Fragala I, Goodenough J B, Harrison M R, Orchard A F, Scott E G. 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(2): 127-135.
- [53] Fazileh F, Gooding R J, Johnston D C. Examining the Metal-to-Insulator Transitions in $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiAl}_y\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ with a Quantum Site Percolation

- Model[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(10): 104503.
- [54] Itoh Y, Moritsu N, Yoshimura K. Emergence of Antiferromagnetic Correlation in $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ Via ^7Li NMR[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2008, 77(12): 123713.
- [55] Harrison M R, Edwards P P, Goodenough J B. The Superconductor-Semiconductor Transition in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel System[J]. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 1985, 52(3): 679-699.
- [56] Jin K, Zhang X H, Bach P, Greene R L. 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): 012501.
- [57] Jia Y L, He G, Hu W, Yang H, Yang Z Z, Yu H S, Zhang Q H, Shi J N, Lin Z F, Yuan J, Zhu B Y, Gu L, Li H, Jin K. The Effects of Oxygen in Spinel Oxide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ Thin Films[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3995.
- [58] Chen D, Jia Y L, Zhang T T, Fang Z, Jin K, Richard P, Ding H. Raman Study of Electron-Phonon Coupling in Thin Films of the Spinel Oxide Superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(9): 094501.
- [59] Okada Y, Ando Y, Shimizu R, Minamitani E, Shiraki S, Watanabe S, Hitosugi T. Scanning Tunnelling Spectroscopy of Superconductivity on Surfaces of $\text{LiTi}_2\text{O}_4(111)$ Thin Films[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15975.
- [60] He T L, Zhang X M, Liu Y, Dai X F, Wang L Y, Liu G D. Potential Antiferromagnetic Weyl Nodal Line State in LiTi_2O_4 Material[J]. *Physical Review B*, 2021, 104(4): 045143.
- [61] Foner S, McNiff E J. Paramagnetic Limiting in Superconducting Li-Ti-O Ternary-System[J]. *Solid State Communications*, 1976, 20(10): 995-998.
- [62] Heintz J M, Drillon M, Kuentzler R, Dossmann Y, Kappler J P, Durmeyer O, Gautier F. Superconductivity of LiTi_2O_4 and Related Systems[J]. *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, 1989, 76(3): 303-309.
- [63] Wei Z X, He G, Hu W, Feng Z P, Wei X J, Ho C Y, Li Q, Yuan J, Xi C Y, Wang Z S, Chen Q H, Zhu B Y, Zhou F, Dong X L, Pi L, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Zhao Z X, Jin K. Anomalies of Upper Critical Field in the Spinel Superconductor $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(18): 184509.
- [64] 贾艳丽. 过渡金属氧化物超导薄膜的制备及物性研究[D]; 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2018.
- [65] Werthame N R, Helfand E, Hohenber.Pc. Temperature and Purity Dependence of Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects [J]. *Physical Review*, 1966, 147(1): 295-302.
- [66] Lambert P M, Harrison M R, Edwards P P. Magnetism and Superconductivity in the Spinel System $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. *Journal of Solid State*

- Chemistry, 1988, 75(2): 332-346.
- [67] Dalton M, Kurmoo M. Structural, Electronic and Magnetic-Properties as a Function of Bandfilling in the Superconducting System $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. Synthetic Metals, 1995, 71(1-3): 1623-1624.
- [68] Green M A, Dalton M, Prassides K, Day P, Neumann D A. Lattice Vibrations of the Superconducting Oxide Spinel $(\text{Li},\text{Mg})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9(49): 10855-10865.
- [69] Lambert P M, Edwards P P, Harrison M R. Magnetism, Superconductivity, and the Metal Nonmetal Transition in the Spinel $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; $\text{M}=\text{Al}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1990, 89(2): 345-360.
- [70] Faran O, Volterra V. Metal-Insulator Transition and Superconductivity in the $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{B},\text{Ni}$) Spinel System[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 1996, 258(3-4): 373-378.
- [71] Faran O, Volterra V. Conductivity and Superconductivity in the $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ Spinel System[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 1995, 255(3-4): 329-334.
- [72] Kijima N, Kichambare P D, Honma H, Ebisu S, Nagata S. Superconductivity in $\text{Li}(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_4$ [J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 1996, 263(1-4): 523-525.
- [73] Sun C P, Huang Y F, Tsai S T, Huang C L, Yang H D. The V and Mn Doping Effects on Spinel Superconductor LiTi_2O_4 [J]. Physica B:Condensed Matter, 2006, 378(80): 395-397.
- [74] Lapinski M, Piekara-Sady L, Koziol R, Sadowski W, Koscielska B. Two Kinds of Oxygen Vacancies in Lithium Titanate Doped with Copper as Detected by EPR[J]. Solid State Sciences, 2020, 106: 106337.
- [75] Faran O. Metal-Insulator Transition in the $\text{LiV}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{3.8}$ ($\text{M}=\text{Cu},\text{Ti}$) Spinel System[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998, 59(9): 1417-1421.
- [76] Capponi J J, Billat S, Bordet P, Lambertandron B, Souletie B. Structure, Superconducting Properties and Stoichiometry of $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ Spinel Single-Crystals[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 1991, 185: 2721-2722.
- [77] Moshopoulou E, Bordet P, Capponi J J, Chaillout C, Souletie B, Sulpice A. Evolution of Structure and Superconductivity with Lithium Content in $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 195(1-2): 81-84.
- [78] Moshopoulou E, Bordet P, Sulpice A, Capponi J J. Evolution of Structure and Superconductivity of $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ Single-Crystals without Ti Cation Disorder[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 1994, 235: 747-748.
- [79] Moshopoulou E G. Superconductivity in the Spinel Compound LiTi_2O_4 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(12): 3317-3320.

- [80] Inukai T, Murakami T, Inamura T. Li-Ti-O Superconducting Compounds Prepared by Hot-Pressing[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1981, 20(4): L264-L266.
- [81] Inukai T, Murakami T, Inamura T. Preparation of Superconducting LiTi_2O_4 Thin-Films[J]. Thin Solid Films, 1982, 94(1): 47-50.
- [82] Rygula M, Kemmlersack S, Nissel T, Hubener R P. Influence of the Electron-Concentration on the Superconducting Properties of the Spinel System $\text{Li}_{1-y}\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. Annalen Der Physik, 1993, 2(8): 685-694.
- [83] Hamada S, Kato M, Noji T, Koike Y. Superconductivity and Electrochemistry of the Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ [J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 2010, 470: S766-S767.
- [84] Oshima T, Yokoyama K, Niwa M, Ohtomo A. Pulsed-Laser Deposition of Superconducting LiTi_2O_4 Ultrathin Films[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 419: 153-157.
- [85] Yoshimatsu K, Niwa M, Mashiko H, Oshima T, Ohtomo A. Reversible Superconductor-Insulator Transition in LiTi_2O_4 Induced by Li-Ion Electrochemical Reaction[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16325.
- [86] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Qiao R M, He Q, Li H B, Wang Y J, Guo J W, Zhang D, Duan Z, Li Z L, Wang M, Yang S Z, Yan M Z, Arenholz E, Zhou S Y, Yang W L, Gu L, Nan C-W, Wu J, Tokura Y, Yu P. Electric-Field Control of Tri-State Phase Transformation with a Selective Dual-Ion Switch[J]. Nature, 2017, 546(7656): 124-141.
- [87] Wei Z X, Li Q, Gong B C, Wei X J, Hu W, Ni Z, He G, Qin M Y, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, Chen J H, Liu K, Jin K. Two Superconductor-Insulator Phase Transitions in the Spinel Oxide $\text{Li}_{1\pm x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ Induced by Ionic Liquid Gating[J]. Physical Review B, 2021, 103(14): L140501.
- [88] Zhou J, Li G, Luo J L, Ma Y C, Wu D, Zhu B P, Tang Z, Shi J, Wang N L. Optical Study of MgTi_2O_4 : Evidence for an Orbital-Peierls State[J]. Physical Review B, 2006, 74(24): 245102.
- [89] Geng H X, Dong A F, Che G C, Huang W W, Jia S L, Zhao Z X. Investigations on Preparation, Upper Critical Field and Low Temperature Thermal Expansion of LiTi_2O_4 Superconductor[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 2005, 432(1-2): 53-58.
- [90] Petrov K, Tsolovski I. On the High-Temperature Spinel-Ramsdellite Transformation of Lithium Titanate ($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$)[J]. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 1980, 58(1): K85-K88.
- [91] Xu F C, Liao Y C, Wang M J, Wu C T, Chiu K F, Wu M K. The Preparation Effect of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ and its Aging Effect[J]. Journal of Low Temperature Physics, 2003, 131(3-4): 569-574.

- [92] Inukai T, Murakami T. Influence of Film Thickness and Annealing Temperature on Superconducting $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Thin-Films[J]. *Thin Solid Films*, 1985, 128(3-4): 275-282.
- [93] Kumatani A, Ohsawa T, Shimizu R, Takagi Y, Shiraki S, Hitosugi T. Growth Processes of Lithium Titanate Thin Films Deposited by Using Pulsed Laser Deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(12): 123103.
- [94] Shannon R D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(SEP1): 751-767.
- [95] Cogle T J, Mateus C A S, Binks J H, Irvine J T S. Solid-Solution Formation, Electrical-Properties and Zero-Resistance Behavior in the Spinel System Mg_2TiO_4 - MgTi_2O_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1991, 1(2): 289-291.
- [96] Isawa K, Sugiyama J, Yamauchi H. Synthesis and Electrical-Conductivity of Spinel Compounds in the $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ - $\text{Mg}[\text{MgTi}]\text{O}_4$ System[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(2): 1462-1465.
- [97] Sugimoto W, Kaneko N, Sugahara Y, Kuroda K. Preparation of Stoichiometric and Nonstoichiometric Magnesium Titanate Spinel[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1997, 105(2): 101-105.
- [98] Hohl H, Kloc C, Bucher E. 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.
- [99] Isobe M, Ueda Y. 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.
- [100] Zhou H D, Goodenough J B. Semiconductor-Semiconductor Transition in MgTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(4): 045118.
- [101] Zhu B-P, Tang Z, Zhao L-H, Wang L-L, Li C-Z, Yin D, Yu Z-X, Tang W-F, Xiong R, Shi J, Ruan X-F. Synthesis of $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ by Spark Plasma Sintering[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2): 578-581.
- [102] Isobe M, Ueda Y. 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.
- [103] Popovic Z V, De Marzi G, Konstantinovic M J, Cantarero A, Dohcevic-Mitrovic Z, Isobe M, Ueda Y. Phonon Properties of the Spinel Oxide MgTi_2O_4 with the $S=1/2$ Pyrochlore Lattice[J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 224302.
- [104] Vasiliev A N, Markina M M, Isobe M, Ueda Y. Specific Heat and Magnetic Susceptibility of Spinel Compounds CdV_2O_4 , ZnV_2O_4 and MgTi_2O_4 [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 300(1): E375-E377.
- [105] Tsunetsugu H. Antiferromagnetic Quantum Spins on the Pyrochlore Lattice[J].

- Journal of the Physical Society of Japan, 2001, 70(3): 640-643.
- [106] Radaelli P G, Horibe Y, Gutmann M J, Ishibashi H, Chen C H, Ibberson R M, Koyama Y, Hor Y S, Kiryukhin V, Cheong S W. Formation of Isomorphic Ir³⁺ and Ir⁴⁺ Octamers and Spin Dimerization in the Spinel CuIr₂S₄[J]. Nature, 2002, 416(6877): 155-158.
- [107] Schmidt M, Ratcliff W, Radaelli P G, Refson K, Harrison N M, Cheong S W. Spin Singlet Formation in MgTi₂O₄: Evidence of a Helical Dimerization Pattern[J]. Physical Review Letters, 2004, 92: 056402.
- [108] Andersson G. Studies on Vanadium Oxides .2. The Crystal Structure of Vanadium Dioxide[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1956, 10(4): 623-628.
- [109] Khomskii D I, Mizokawa T. Orbitally Induced Peierls State in Spinel[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(15): 156402.
- [110] Yang H X, Zhu B P, Zeng L J, Tian H F, Ma C, Shi J, Li J Q. Structural Modulation in the Orbitally Induced Peierls State of MgTi₂O₄ [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008, 20(27): 275230.
- [111] Di Matteo S, Jackeli G, Lacroix C, Perkins N B. Valence-Bond Crystal in a Pyrochlore Antiferromagnet with Orbital Degeneracy[J]. Physical Review Letters, 2004, 93: 077208.
- [112] Leoni S, Yaresko A N, Perkins N, Rosner H, Craco L. Orbital-Spin Order and the Origin of Structural Distortion in MgTi₂O₄[J]. Physical Review B, 2008, 78: 125105.
- [113] Di Matteo S, Jackeli G, Perkins N B. Valence-Bond Crystal and Lattice Distortions in a Pyrochlore Antiferromagnet with Orbital Degeneracy[J]. Physical Review B, 2005, 72: 024431.
- [114] 张蕾. 尖晶石硫化物 CuIr₂S₄ 中类 peierls 相变研究[D]; 中国科学技术大学, 2009.
- [115] Hase M, Terasaki I, Uchinokura K. Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear Cu²⁺ (Spin-1/2) Chains in an Inorganic Compound CuGeO₃[J]. Physical Review Letters, 1993, 70(23): 3651-3654.
- [116] Hori H, Furusawa M, Takeuchi T, Sugai S, Kindo K, Yamagishi A. Magnetic Measurements of CuGeO₃ by Means of High Magnetic-Field[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1994, 63(1): 18-21.
- [117] Zhu Y Y, Wang R J, Wang L, Liu Y, Xiong R, Shi J, Tian M L. Transition and Transport Behavior in Spinel Oxide MgTi₂O₄ and its La-Doped Counterparts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666: 248-253.
- [118] Rahaman A, Paramanik T, Maurya R K, Yadav K, Bindu R, Mukherjee K, Choudhury D. Mott Breakdown Effect in Spinel MgTi_{1.2}V_{0.8}O₄[J]. Physical Review B, 2021, 103: 245145.
- [119] Zhu Y, Wang R J, Wang L, Liu Y, Xiong R, Shi J. Investigations of the Coupling of Spin-Orbital in MgTi₂O₄ by the Magnetic Entropy Measurements

- [J]. *Modern Physics Letters B*, 2014, 28(29): 1450232.
- [120] Busemeyer B, MacDougall G J, Wagner L K. Prediction for the Singlet-Triplet Excitation Energy for the Spinel MgTi_2O_4 Using First-Principles Diffusion Monte Carlo [J]. *Physical Review B*, 2019, 99: 081118(R).
- [121] Yang L, Koch R J, Zheng H, Mitchell J F, Yin W, Tucker M G, Billinge S J L, Bozin E S. Two-Orbital Degeneracy Lifted Local Precursor to a Metal-Insulator Transition in MgTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2020, 102: 235128.
- [122] Hu W, Feng Z P, Gong B-C, He G, Li D, Qin M Y, Shi Y J, Li Q, Zhang Q H, Yuan J, Zhu B Y, Liu K, Xiang T, Gu L, Zhou F, Dong X L, Zhao Z X, Jin K. Emergent Superconductivity in Single-Crystalline MgTi_2O_4 Films Via Structural Engineering[J]. *Physical Review B*, 2020, 101: 220150(R).
- [123] 胡卫. 电子型铜氧化物及尖晶石钛氧化物超导物性的研究[D]; 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019.
- [124] Li C, Xu Q F, Wen Z, Zhang S T, Li A D, Wu D. The Metallic Interface between Insulating NdGaO_3 and SrTiO_3 Perovskites[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(20): 201602.
- [125] Sengupta S, Tisserond E, Linez F, Monteverde M, Murani A, Rodel T, Lecoeur P, Maroutian T, Marrache-Kikuchi C, Santander-Syro A F, Fortuna F. Gate-Tunable Superconductivity at SrTiO_3 Surface Realized by Al Layer Evaporation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(21): 213902.
- [126] Xu J J, Wang D, Yao H L, Bu K J, Pan J, He J Q, Xu F F, Hong Z L, Chen X B, Huang F Q. Nano Titanium Monoxide Crystals and Unusual Superconductivity at 11 K[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1706240.
- [127] Watanabe D, Castles J R, Jostons A, Malin A S. Ordered Structure of Titanium Oxide[J]. *Nature*, 1966, 210(5039): 934-936.
- [128] Marezio M, Dernier P D. Crystal Structure of Ti_4O_7 - Member of Homologous Series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, 3(3): 340-348.
- [129] Bartholomew R F, Frankl D R. Electrical Properties of Some Titanium Oxides[J]. *Physical Review*, 1969, 187(3): 828-833.
- [130] Marezio M, McWhan D B, Remeika J P, Dernier P D. Charge Localization at Metal-Insulator Transitions in Ti_4O_7 and V_4O_7 [J]. *Physical Review Letters*, 1972, 28(21): 1390-1393.
- [131] Lakkis S, Schlenker C, Chakraverty B K, Buder R, Marezio M. Metal-Insulator Transitions in Ti_4O_7 -single Crystals: Crystal Characterization, Specific Heat, and Electron Paramagnetic Resonance[J]. *Physical Review B*, 1976, 14(4): 1429-1440.
- [132] Leonov I, Yaresko A N, Antonov V N, Schwingenschloegl U, Eyert V, Anisimov V I. Charge Order and Spin-Singlet Pair Formation in Ti_4O_7 [J].

- Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(48): 10955-10964.
- [133] Yoshimatsu K, Sakata O, Ohtomo A. Superconductivity in Ti_4O_7 and $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ Films[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 12544.
- [134] Soma T, Kobayashi T, Yoshimatsu K, Ohtomo A. Superconducting Dome Underlying Bipolaronic Insulating State in Charge-Doped Ti_4O_7 Epitaxial Films[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2021, 90(2): 023705.
- [135] Sekiguchi S, Shiraishi T, Miura K, Kawashima C, Yoshimatsu K, Ohtomo A, Kamioka H, Takahashi H. High-Pressure Study of Superconductivity in Ti_4O_7 Film[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2019, 88(3): 035001.
- [136] Acha C, Monteverde M, Nez-Regueiro M, Kuhn A, Alario Franco M A. Electrical Resistivity of the Ti_4O_7 Magneli Phase under High Pressure[J]. The European Physical Journal B: Condensed Matter, 2003, 34(4): 421-428.
- [137] Andersson S, Collen B, Kruuse G, Kuylenstierna U, Magneli A, Pestmalis H, Asbrink S. Identification of Titanium Oxides by X-Ray Powder Patterns[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1957, 11(10): 1653-1657.
- [138] Hulm J K, Jones C K, Hein R A, Gibson J W. Superconductivity in the TiO and NbO Systems[J]. Journal of Low Temperature Physics, 1972, 7(3-4): 291-307.
- [139] Banus M D. Quenchable Effects of High Pressures and Temperatures on Cubic Monoxide of Titanium[J]. Materials Research Bulletin, 1968, 3(9): 723-736.
- [140] Reed T B, Banus M D, Sjostran M, Keesom P H. Superconductivity in Cubic and Monoclinic “TiO”[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(5): 2478-2479.
- [141] Wang D, Huang C, He J Q, Che X L, Zhang H, Huang F Q. Enhanced Superconductivity in Rock-Salt TiO[J]. ACS Omega, 2017, 2(3): 1036-1039.
- [142] Zhang C, Hao F X, Gao G Y, Liu X, Ma C, Lin Y, Yin Y W, Li X G. Enhanced Superconductivity in TiO Epitaxial Thin Films[J]. npj Quantum Materials, 2017, 2: 1-5.
- [143] Liu X, Zhang C, Hao F X, Wang T Y, Fan Y J, Yin Y W, Li X G. Hydrostatic Pressure Effect on the Transport Properties in TiO Superconducting Thin Films [J]. Physical Review B, 2017, 96: 104505.
- [144] Zhang C, Hao F X, Liu X, Fan Y J, Wang T Y, Yin Y W, Li X. G. Quasi-Two-Dimensional Vortex–Glass Transition and the Critical Current Density in TiO Epitaxial Thin Films[J]. Superconductor Science and Technology, 2018, 31(1): 015016.
- [145] Zhang C, Fan Y J, Chen Q L, Wang T Y, Liu X, Li Q, Yin Y W, Li X. G. Quantum Griffiths Singularities in TiO Superconducting Thin Films with Insulating Normal States [J]. NPG Asia Materials, 2019, 11(1): 76 .
- [146] Fan Y J, Gan H, Wang D, Sun H Y, Ma C, Huang F Q, Zhou J, Yin Y W, Li X

- G. Mg-Doping Enhanced Superconductivity and Ferromagnetism in $Ti_{1-x}Mg_xO$ Films[J]. *Acta Materialia*, 2020, 200: 66-73.
- [147] Fan Y J, Ma C, Wang T Y, Zhang C, Chen Q L, Liu X, Wang Z Q, Li Q, Yin Y W, Li X G. Quantum Superconductor-Insulator Transition in Titanium Monoxide Thin Films with a Wide Range of Oxygen Contents[J]. *Physical Review B*, 2018, 98: 064501.
- [148] Li F M, Zou Y T, Han M-G, Foyevtsova K, Shin H, Lee S, Liu C, Shin K, Albright S D, Sutarto R, He F, Davidson B A, Walker F J, Ahn C H, Zhu Y, Cheng Z G, Elfimov I, Sawatzky G A, Zou K. Single-Crystalline Epitaxial TiO Film: A Metal and Superconductor, Similar to Ti Metal[J]. *Science Advances*, 2021, 7(2): ebad4248.
- [149] Hong S H, Asbrink S. The Structure of $\gamma-Ti_3O_5$ at 297-K[J]. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1982, 38(OCT): 2570-2576.
- [150] Tanaka K, Nasu T, Miyamoto Y, Ozaki N, Tanaka S, Nagata T, Hakoe F, Yoshikiyo M, Nakagawa K, Umeta Y, Imoto K, Tokoro H, Namai A, Ohkoshi S-i. Structural Phase Transition between $\gamma-Ti_3O_5$ and $\delta-Ti_3O_5$ by Breaking of a One-Dimensionally Conducting Pathway[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 15(2): 653-657.
- [151] Fu X-K, Yang B, Chen W-Q, Jiang Z-S, Li Z-B, Yan H-L, Zhao X, Zuo L. Evidence for Bandwidth-Control Metal-Insulator Transition in Ti_3O_5 [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 173: 109435 .
- [152] Zheng L Y. The Preparation and Oxygen-Sensing Properties of $\alpha-Ti_3O_5$ Thin Film[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2003, 88(2): 115-119.
- [153] Li Y Y, Weng Y K, Zhang J J, Ding J F, Zhu Y H, Wang Q X, Yang Y, Cheng Y C, Zhang Q, Li P, Lin J D, Chen W, Han Y, Zhang X X, Chen L, Chen X, Chen J S, Dong S, Chen X H, Wu T. Observation of Superconductivity in Structure-Selected Ti_2O_3 Thin Films[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(6): 522-532.
- [154] Watanabe M, Kaneda K, Takeda H, Tsuda N. Semiconducting Properties of $Li_{1.1}Ti_{1.9}O_4$ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1984, 53(8): 2437-2440.
- [155] Hosseini S V, Abbasnejad M, Mohammadizadeh M R. Electron-Phonon Interaction in Ti_nO_{2n-1} Using First-Principles Calculations[J]. *Physical Review B*, 2021, 104(22): 224101.
- [156] 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]; 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019.
- [157] 杨义发. 脉冲激光沉积 ZnO 薄膜及其性质研究 [D]; 华中科技大学, 2008.
- [158] 周幼华. 脉冲激光沉积法制备 $\beta-FeSi_2$ 半导体薄膜的研究[D]; 华中科技大学, 2007.

- [159] 王金星. 分子束外延 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 高介电纳米薄膜的结构研究[D]; 重庆大学, 2009.
- [160] Inaba K, Kobayashi S, Uehara K, Okada A, Reddy S L, Endo T. High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{ZnO}/\text{Sapphire}(0001)$ Double Heteroepitaxial Films[J]. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2013, 03(01): 72-89.
- [161] Kang W N, Kim H J, Choi E M, Jung C U, Lee S L. MgB_2 Superconducting Thin Films with a Transition Temperature of 39 Kelvin[J]. *Science*, 2001, 292(5521): 1521-1523.
- [162] Ohnishi T, Lippmaa M, Yamamoto T, Meguro S, Koinuma H. Improved Stoichiometry and Misfit Control in Perovskite Thin Film Formation at a Critical Fluence by Pulsed Laser Deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(24): 241919.
- [163] Shirane G, Yamada Y. Lattice-Dynamical Study of 110°K Phase Transition in SrTiO_3 [J]. *Physical Review*, 1969, 177(2): 858-863.
- [164] Aliev R A, Andreev V N, Kapralova V M, Klimov V A, Sobolev A I, Shadrin E B. Effect of Grain Sizes on the Metal-Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Polycrystalline Thin Films[J]. *Physics of the Solid State*, 2006, 48(5): 929-934.
- [165] Suh J Y, Lopez R, Feldman L C, Haglund R F. Semiconductor to Metal Phase Transition in the Nucleation and Growth of VO_2 Nanoparticles and Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(2): 1209-1213.
- [166] Shirane G, Yamada Y. Lattice-Dynamical Study of 110°K Phase Transition in SrTiO_3 [J]. *Physical Review*, 1969, 177(2): 858-863.
- [167] Yalishev V S, Ganeev R A, Alnaser A S, Yuldashev S U. Critical Points in Photoluminescence Spectra and Their Relation with Phase Transition in Nb-Doped SrTiO_3 [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2020, 126(7): 483.
- [168] Blasco J, Castro M, Garcia J. Structural, Electronic, Magnetic and Calorimetric Study of the Metal-Insulator-Transition in $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1994, 6(30): 5875-5889.
- [169] Hooda M K, Yadav C S. Electronic Properties and the Nature of Metal-Insulator Transition in NdNiO_3 Prepared at Ambient Oxygen Pressure[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, 491: 31-36.
- [170] Muller K A, Burkard H. SrTiO_3 -Intrinsic Quantum Para-Electric Below 4-K [J]. *Physical Review B*, 1979, 19(7): 3593-3602.
- [171] Edge J M, Kedem Y, Aschauer U, Spaldin N A, Balatsky A V. Quantum Critical Origin of the Superconducting Dome in SrTiO_3 [J]. *Physical Review Letter*, 2015, 115(24): 247002.
- [172] Swartz A G, Inoue H, Merz T A, Hikita Y, Raghu S, Devereaux T P, Johnston

- S, Hwang H Y. Polaronic Behavior in a Weak-Coupling Superconductor[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2018, 115(7): 1475-1480.
- [173] Jang H W, Kumar A, Denev S, Biegalski M D, Maksymovych P, Bark C W, Nelson C T, Folkman C M, Baek S H, Balke N, Brooks C M, Tenne D A, Schlom D G, Chen L Q, Pan X Q, Kalinin S V, Gopalan V, Eom C B. Ferroelectricity in Strain-Free SrTiO₃ Thin Films[J]. Physical Review Letter, 2010, 104(19): 197601.
- [174] Li T Y, Deng S Q, Liu H, Sun S D, Li H, Hu S X, Liu S, Xing X R, Chen J. Strong Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO₃ Homoepitaxial Film[J]. Advanced Materials, 2021, 33(21): 2008316.
- [175] Siemons W, Koster G, Yamamoto H, Harrison W A, Lucovsky G, Geballe T H, Blank D H, Beasley M R. Origin of Charge Density at LaAlO₃ on SrTiO₃ Heterointerfaces: Possibility of Intrinsic Doping[J]. Physical Review Letter, 2007, 98(19): 196802.
- [176] Liu Z Q, Lu W, Zeng S W, Deng J W, Huang Z, Li C J, Motapothula M, Lü W M, Sun L, Han K, Zhong J Q, Yang P, Bao N N, Chen W, Chen J S, Feng Y P, Coey J M D, Venkatesan T, Ariando. Bandgap Control of the Oxygen - Vacancy- Induced Two-Dimensional Electron Gas in SrTiO₃[J]. Advanced Materials Interfaces, 2014, 1(6): 1400155.
- [177] Li Q Z, Nag A, Zheng X Q, Chen F C, Yuan J, Jin K, Lu Y, Zhou K-J, Peng Y Y. Evolution of Orbital Excitations from Insulating to Superconducting MgTi₂O₄ Films[J]. Physical Review B, 2023, 107(12): L121108.
- [178] Wicklein S, Sambri A, Amoruso S, Wang X, Bruzzese R, Koehl A, Dittmann R. Pulsed Laser Ablation of Complex Oxides: The Role of Congruent Ablation and Preferential Scattering for the Film Stoichiometry[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(13): 131601.
- [179] Breckenfeld E, Bronn N, Karthik J, Damodaran A R, Lee S, Mason N, Martin L W. Effect of Growth Induced (Non)Stoichiometry on Interfacial Conductance in LaAlO₃/SrTiO₃[J]. Physical Review Letter, 2013, 110(19): 196804.
- [180] Ojeda-G-P A, Döbeli M, Lippert T. Influence of plume properties on thin film composition in pulsed laser deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(18): 1701062.
- [181] Schneider C W, Esposito M, Marozau I, Conder K, Doebeli M, Hu Y, Mallepell M, Wokaun A, Lippert T. The origin of oxygen in oxide thin films: Role of the substrate[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97: 192107.
- [182] Kurokawa H, Yoshimatsu K, Sakata O, Ohtomo A. Effects of Phase Fraction on Superconductivity of Low-Valence Eutectic Titanate Films[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122: 055302.
- [183] Fan Y J, Zhang C, Liu X, Lin Y, Gao G Y, Ma C, Yin Y W, Li X G. Structure

- and Transport Properties of Titanium Oxide (Ti_2O , $\text{TiO}_{1+\delta}$, and Ti_3O_5) Thin Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 607-613.
- [184] Feng J X, Wang L L, Song Y K, Yu A B, Li W, Zhang H, Wang T, Chu J N, Xu X G, Peng W, Li Z J, Mu G. Phase Evolution with the Film Thickness in PLD-Grown Titanium Oxides Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154727.
- [185] Gantepogu C S, Ganesan P, Paul T, Huang C-H, Chi P-W, Wu M-K. Superconductivity in Ti_2O_3 Films on MgO Substrate[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2022, 35(6): 064006.
- [186] Watanabe M, Ueno W. Raman Study of Order-Disorder Transition of Bipolarons in Ti_4O_7 [J]. *physica status solidi c*, 2006, 3(10): 3456-3459.
- [187] Watanabe M. Raman Spectroscopy of Charge-Ordered States in Magnéli Titanium Oxides[J]. *physica status solidi c*, 2008, 6(1): 260-263.
- [188] Li X X, Zhu A L, Qu W, Wang H J, Hui R, Zhang L, Zhang J J. Magneli Phase Ti_4O_7 Electrode for Oxygen Reduction Reaction and Its Implication for Zinc-Air Rechargeable Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5891-5898.
- [189] Ding J F, Ye T T, Zhang H C, Yang X, Zeng H, Zhang C G, Wang X L. Pressure-Induced Structural Phase Transition and Vacancy Filling in Titanium Monoxide TiO up to 50 GPa[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 101902.
- [190] Hasegawa G, Sato T, Kanamori K, Nakano K, Yajima T, Kobayashi Y, Kageyama H, Abe T, Nakanishi K. Hierarchically Porous Monoliths Based on N-Doped Reduced Titanium Oxides and their Electric and Electrochemical Properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(17): 3504-3512.
- [191] Liu L Z, Wu X L, Li T H, Shen J C. Correlation of the $755\text{--}778\text{cm}^{-1}$ Raman Mode with Oxygen Vacancies in Tin Oxide Nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 265-268.
- [192] Hiltl E. New Phases in System Titanium-Oxygen[J]. *Naturwissenschaften*, 1968, 55(3): 130-131.
- [193] Valeeva A A, Kostenko M G. Stable Ti_9O_{10} Nanophase Grown from Nonstoichiometric Titanium Monoxide TiO_y Nanopowder[J]. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2017, 8(6): 816-822.
- [194] Valeeva A A, Kostenko M G, Nazarova S Z, Gerasimov E Y, Rempel A A. A New Ti_9O_{10} Nanophase Prepared by Heat-Treating Nonstoichiometric Milled TiO_y Nanopowder[J]. *Inorganic Materials*, 2018, 54(6): 568-574.
- [195] Zhang C L, He X, Liu C, Li Z W, Lu K, Zhang S J, Feng S M, Wang X C, Peng Y, Long Y W, Yu R C, Wang L H, Prakapenka V, Chariton S, Li Q, Liu H Z, Chen C F, Jin C Q. Record High T_c Element Superconductivity Achieved in Titanium[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5411.

致 谢

逝者如斯，不舍昼夜。转眼间，五年的求学生涯即将结束。行文至此，不禁唤起旧时思绪，正有“往事依稀浑似梦，都随风雨到心头”之感。我本是难雕朽木，苟能有所进益，皆应感谢各位老师、同学和朋友的帮助和支持。

首先要感谢我的导师金魁老师。金老师目光远大，视野开阔，时常教导我们要关注行业最新进展，关注热点问题，将我们具体的科研工作同新技术、新方法、新问题结合起来。金老师历来主张我们多同组外甚至所外的老师、同学开展沟通与合作。在与他的相处中，我认识到一个人的成功不仅要依靠自身的智慧和努力或天赋，还要勇于开展团队协作，善于开展团队协作。金老师虽然事务繁忙，但是仍然时常关心学生的工作状态和心理健康，帮助我们把握宏观方向，解决关键问题，推进整个课题的进展。在以后的工作和学习中，我应该继续向金老师学习。

感谢袁洁老师的帮助和指导。袁老师对我来说既是老师，又像兄长。他总是能够耐心地倾听我们那些不成熟的、甚至有时离经叛道的想法，然后结合自己的知识储备给与我们实用的帮助和建议。在我的工作最为困难、无助的时候，袁老师耐心开导我、鼓励我的场景，至今难以忘怀。

感谢朱北沂老师在论文写作和课题推进方面的鼎力帮助。感谢陈其宏老师、李洋沐老师在研究课题、实验测量、数据分析和文章写作方面的指导。感谢王旭老师、王爱记老师和苗君老师在介电物理和测试方面给予的帮助。感谢技术部竺晓山老师在实现腔体维护、修复方面的热心帮助。感谢单青老师、许波老师在实验用品购买和报销上给予的指导。感谢超导四组董晓莉老师、张华老师在实验测量上给予的支持。感谢研究生部老师们长期以来的帮助。

感谢超导实验室杨立红老师在 XRD 结构表征上的指导和帮助。本文在钛氧化物 XRD 表征技术上的主要突破是在杨老师的指导下完成的，对本文工作的完成起到了至关重要的作用。感谢张庆华老师在电镜测量和化合价分析上的帮助。感谢超导实验室张鹰子老师、黄伟文老师和贾顺莲老师在电磁测量方面的指导。

其次，我想感谢师兄师姐和我的同学们对我的支持和引导。感谢胡卫师兄在实验上给予的长期的帮助。从我刚刚入组的时候起，他就不厌其烦地指导我开展实验、调研文献、整理数据、分析规律。感谢李潜师兄在包括物理背景调研、实验设备维护和文章写作在内的各方面的重要指导。感谢张衍敏师姐从本科毕设阶段开始的关心和帮助。感谢林泽丰师兄、陈赋聪同学、徐娟同学、熊沛雨同学在实验和测量上的帮助。感谢超导二组冯中沛师兄、赵国强师兄、魏忠旭师兄、贾艳丽师姐、秦明阳师兄、张丽萍师姐、江星宇师姐、张旭师兄、许立同学、于晓东同学、涂思佳同学、张若舟同学、柏欣博同学、赵展艺同学、张劲松同学、陈

欣甜同学、刘天想同学、程文欣同学、王雪玮同学、王丹同学、孙伟轩同学、李世恩同学、黄宗耀同学、袁长红同学、史秋艳同学和张翔宇同学在工作和生活上的关心和帮助。感谢超导三组龙思锦同学，超导四组倪顺利师兄、李栋师兄、马晟同学、张宇航同学、鲁邹有为同学，L03组杨明卫师兄、姚洪宝师兄、杨慎同学在实验和生活上的关心。

最后，我要感谢我的父母和家人长期以来的无私帮助和默默支持，感谢我的女朋友王丹旭五年来一直的陪伴和不离不弃。你们的关爱是我前进的不竭动力。

时光从未老去，青春永不散场。谨以此文献给深爱的你们。

2023年6月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果

作者简历:

2014年9月——2018年6月,在山东大学泰山学堂获得学士学位。

2018年9月——2023年6月,在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] Hu X L, Wu Z R, Li Z L, Xu Q N, Chen K, Hu W, Ni Z, Jin K, Weng H M, Lu L. High-Throughput Search for Lossless Metals[J]. *Physical Review Materials*, 2022, 6(6): 065203.
- [2] Ni Z, Hu W, Zhang Q H, Zhang Y M, Xiong P Y, Li Q, Yuan J, Chen Q, Zhu B Y, Zhang H, Dong X L, Gu L, Jin K. Epitaxial Stabilization of an Orthorhombic Mg-Ti-O Superconductor[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(21): 214511.
- [3] Zhang Y M, Yan L, Wu W, He G, Zhang J S, Ni Z, Jiang X Y, Qin M Y, Jin F, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, Zhou L J, Li Y M, Luo J L, Jin K. Single-Crystalline Transition Metal Phosphide Superconductor WP Studied by Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(17): 174511
- [4] Wei Z X, Li Q, Gong B-C, Wei X J, Hu W, Ni Z, He G, Qin M Y, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, Chen J-H, Liu K, Jin K. Two Superconductor-Insulator Phase Transitions in the Spinel Oxide $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ Induced by Ionic Liquid Gating[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(14): L140501.
- [5] 熊沛雨,倪壮,林泽丰,柏欣博,刘天想,张翔宇,袁洁,王旭,石兢,金魁。面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜[J]. *物理学报*, 2023, 72(9): 097701。

参加的研究项目及获奖情况:

2022年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖及三好学生荣誉称号