

尖晶石结构 LiTi_2O_4 薄膜光学性质研究

赵明琳^{1†}, 刘宇翔^{1†}, 连洁^{1*}, 石玉君¹, 宋浩男¹, 贾艳丽², 金魁², 杨修伦¹

(1. 山东大学信息科学与工程学院, 山东 济南 250100;

2. 中国科学院物理研究所 北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

摘要: 用激光脉冲沉积 (PLD) 方法, 以 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 为衬底制备了过渡金属氧化物 LiTi_2O_4 薄膜. 采用 X 射线衍射 (XRD) 对所制备材料进行结构测试, 结果表明, 材料具有立方尖晶石单相结构, 结晶性能良好. 应用拉曼光谱和光谱椭偏仪 (SE) 分别研究了材料在常温下的拉曼活性声子特性和可见-近红外波段的折射率和消光系数. 应用第一性原理计算了 LiTi_2O_4 材料的能带结构和态密度, 结果表明理论计算结果和实验测试结果具有很好的一致性, 能带计算结果能够很好的解释薄膜的光学常数.

关键词: 第一性原理; 椭偏光谱; 消光系数; 过渡金属氧化物; 高温超导

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A

The optical properties of the spinel LiTi_2O_4 thin film

ZHAO Ming-Lin^{1†}, LIU Yu-Xiang^{1†}, LIAN Jie^{1*}, SHI Yu-Jun¹,
SONG Hao-Nan¹, JIA Yan-Li², JIN Kui², YANG Xiu-Lun¹

(1. School of Information Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. National Lab for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Transition-metal oxides LiTi_2O_4 thin film was epitaxially grown on $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ substrate by pulsed-laser deposition. The X-ray diffraction indicates that the film was successfully grown with high quality and single cubic spinel phase. The Raman-active phonons were studied by Raman spectroscopy. Using spectroscopic ellipsometry, we also determined the refractive index and extinction coefficient of the film in visible-near-infrared region. Band structure and density of states (DOS) of LiTi_2O_4 were carried out by first-principles calculations. The theoretical calculations are consistent with the experimental results, and the optical constants is well identified by the theoretical band structure.

Key words: first-principles, ellipsometry, extinction coefficient, transition-metal oxides, high temperature superconductor

PACS: 74.25.Gz

引言

LiTi_2O_4 是首个被发现的超导临界温度 $T_c > 10$ K 的超导材料^[1], 且在目前发现的仅有的四种尖晶石结构超导材料 (CuV_2S_4 , CuRh_2O_4 , CuRh_2Se_4 和 LiTi_2O_4) 中, LiTi_2O_4 是唯一的氧化物^[2]. 研究表明 LiTi_2O_4 是一个典型的 Type II 类超导体, 符合超导微

观理论 (BCS 理论). 但扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) Ti K-edge 测量^[3-4] 和核磁共振 (NMR) 实验^[5] 都表明体系中的电子之间的互相作用也不可忽略, 预示 LiTi_2O_4 可能是一个 d 电子金属. 虽然 LiTi_2O_4 是如此特殊的一个氧化物超导体, 近三十年来对它的研究也不断深入, 但由于缺乏纯相单晶性 LiTi_2O_4 样品 (如单晶, 薄膜)^[6-8], LiTi_2O_4 材料的理论

收稿日期: 2016-12-26, 修回日期: 2017-04-05

Received date: 2016-12-26, revised date: 2017-04-05

基金项目: 国家重点基础研究项目 973 (2015CB921003), 山东大学基本科研业务费专项资金 (2016JC027)

Foundation items: Supported by National Key Basic Research Program of China (2015CB921003), and the Fundamental Research Funds of Shandong University (2016JC027)

作者简介 (Biography): 赵明琳 (1990-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为光电薄膜, 高温超导体薄膜的光学性质. E-mail: zhaominglin90@163.com; 刘宇翔 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为基于密度泛函的第一性原理计算. E-mail: 18764417255@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: lianjie@sdu.edu.cn

计算分析一直缺乏实验数据的支持,该材料的物理化学等各方面的性质研究始终进展缓慢.

本文首先利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了 LiTi_2O_4 的电子结构和态密度. 其次制备了高质量的单晶 LiTi_2O_4 薄膜,应用拉曼散射光谱,椭圆偏振光谱,X 射线衍射光谱和原子力显微镜等手段研究了 LiTi_2O_4 薄膜的声子模式,光学常数,晶格结构和表面形貌等性质,并用第一性原理理论计算结果很好的解释了椭圆光谱测试得到的光学常数.

1 实验与理论

1.1 样品制备

在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基片上采用脉冲激光沉积方法(PLD)制备了 LiTi_2O_4 单晶薄膜. 由于具有尖晶石结构的 MgAl_2O_4 基底的晶格常数与 LiTi_2O_4 材料的晶格常数的失配度仅为 4%,所以采用该基片能够保证外延薄膜具有良好的结晶性和外延性. 靶材为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 陶瓷,采用标准固态反应法制备,在低氧分压状态下,靶材处 Li: Ti 比例为 4: 5 而在基片上得到的薄膜材料的 Li: Ti 比例为 1: 2^[9]. 生长室本底真空为 10^{-6} Torr, KrF 准分子激光的重复频率为 5 Hz, 激光能流密度为 0.7 J/cm^2 , 整个沉积过程中衬底温度保持在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 第一性原理计算

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算是研究材料物性的重要方法之一. 本文采用 Material Studio 软件中的 Castep (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成^[10-12]. Castep 是以基于密度泛函理论的第一性原理和分子动力学为基础的软件,适用于具有周期性结构的材料体系的计算. 在 DFT 框架下,采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) 替代离子势,利用广义梯度近似(GGA)进行校正,并采用 GGA 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 来处理电子交换关联能^[13]. 如图 1 所示,计算模型选用的是 LiTi_2O_4 的 $3 \times 1 \times 1$ 超晶胞,包含 6 个 Li 离子,12 个 Ti 离子和 24 个 O 离子. 经过收敛性测试,平面波截断能取 400 eV ,布里渊区的积分采用 $6 \times 6 \times 6$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 k 点进行计算求和. 自洽收敛能的精度设置为每个原子平均为 $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$,而作用在每个原子上的力不超过 0.01 eV/\AA ,内应力不大于 0.02 GPa .

1.3 实验测量

样品的表面形貌特征用原子力显微镜 NaioAFM

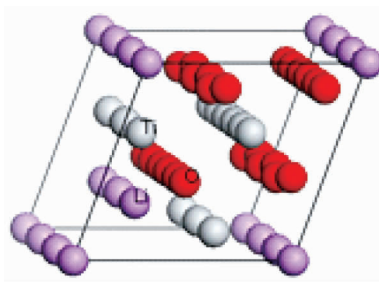


图 1 LiTi_2O_4 的 $3 \times 1 \times 1$ 超晶胞
Fig. 1 The $3 \times 1 \times 1$ supercell of LiTi_2O_4 .

(Nanosurf, Switzerland) 来进行表征. 采用 X 射线衍射方法(D8 Advance, Bruker)对薄膜进行了物相分析并计算了晶粒尺寸和相应的晶格常数. 用共聚焦显微拉曼测试系统(RENISHAW)测量了基片 MgAl_2O_4 和薄膜 LiTi_2O_4 的拉曼散射光谱. 用四线法在综合性测量系统(PPMS-14)上测量了薄膜的电阻率的温度依赖特性(R vs T).

薄膜的光学性质采用紫外-近红外光谱椭圆仪(V-VASE by J. A. Woollam, Inc)进行测试,测量在室温下进行,入射角度为 70° 和 75° ,测量的光谱范围为 $300 \sim 2500 \text{ nm}$. 通过测量与薄膜的结构和光学性质密切相关的椭圆偏振参量 Δ 和 Ψ ,并建模拟合求解超越椭圆方程 $\rho = \tan(\psi) \exp(i\Delta) = f(n_1, n_2, n, \lambda, d)$,即可得到所关心的薄膜的膜厚和光学常数等信息. 光学模型的准确性由拟合曲线和实验曲线在整个光谱内的一致性来判断,通常使用评价函数 MSE 来表示二者之间的误差,误差应尽可能小^[14]:

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

其中 n 为实验数据量, m 为参与拟合的参数, cal 和 exp 分别代表拟合数据和实验数据.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 AFM 测量结果

LiTi_2O_4 薄膜材料典型的 R - T 曲线如图 2(a) 所示,可以看到样品的零电阻 T_c 为 11.6 K ,且转变宽度小于 0.5 K (采用 90% ~ 10% 判据),而该材料目前所报道的最高超导临界温度 T_c 为 12 K ^[9]. 剩余电阻比 $\text{RRR} = R(300 \text{ K})/R(12 \text{ K})$ 达到 5.78,表明材料具有良好的超导特性. 低 RRR 和高超导临界温度 T_c 的出现说明已成功制备出了高质量的纯质 LiTi_2O_4 薄膜. 图 2(b) 给出了 LiTi_2O_4 薄膜的 AFM 二维表面形貌图,从图中可以看出薄膜表面十分平整,

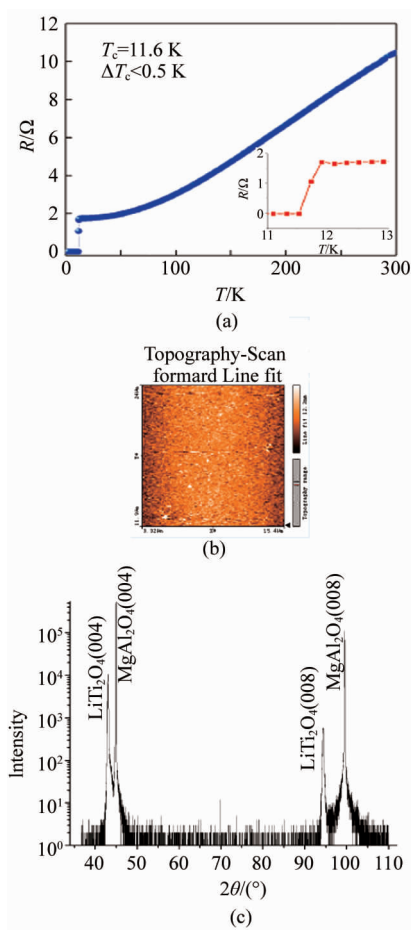


图2 (a) LiTi_2O_4 薄膜的电阻—温度关系, (b) LiTi_2O_4 薄膜的 AFM 图, (c) LiTi_2O_4 薄膜的 XRD 测试结果

Fig. 2 (a) Temperature dependence of resistivity for LiTi_2O_4 film, (b) AFM image of LiTi_2O_4 film, (c) XRD pattern of LiTi_2O_4 film

计算得到的表面粗糙度仅为 $R_a = 1.3$, 相对平滑的表面证明了薄膜具有很好的外延特性. 图 2 (c) 为 LiTi_2O_4 薄膜的 X 射线衍射光谱(基底为 MgAl_2O_4). 从图 2 (c) 的 $\theta - 2\theta$ 扫描图谱中可以看到, LiTi_2O_4 (004) 峰的衍射强度非常显著, 除 (00*i*) ($i = 4, 8$) 峰外没有其他衍射峰出现, 说明薄膜中不存在其他杂相, 且薄膜具有出色的 c 轴外延取向生长, 表明样品的结晶性能良好, 为高质量单晶薄膜.

对于 LiTi_2O_4 所属的立方晶系来说, 晶格常数可以通过晶体的晶面间距 d 和密勒指数 $\{hkl\}$ 的关系计算得到^[15]:

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (2)$$

因此, 可以得到薄膜的晶格常数为 8.4012 \AA , 该结果与早前的实验报道结果相一致^[16-18]. 后续通过第

一性原理理论计算得到的晶格常数为 8.4067 \AA , 可以看到理论值与 XRD 实验值具有很好的一致性. 但因为无论采用何种生长手段, 晶格畸变在所难免, 所以薄膜材料的晶格常数和体材料的晶格常数 ($a = b = c = 8.405 \text{ \AA}$) 总是有所不同. (004) 衍射方向上半高宽 (FWHM) 为 0.146° , 应用谢乐方程可以进一步算出 (004) 衍射方向上的平均晶粒尺寸:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

其中, D 为晶粒尺寸, K 为常数, $K = 0.9$, λ 为 X 射线的波长, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, β 为半高宽, $\beta = 0.146^\circ = 0.002548 \text{ rad}$, θ 为衍射角度, $\theta = 43.03^\circ/2 = 21.515^\circ$, 带入上式, 可计算出此方向上的平均晶粒为 58.5 nm .

2.2 Raman 测试结果

LiTi_2O_4 材料具有典型的立方尖晶石结构, 属于点群 $Fd\bar{3}m$ (O_h^7 , No. 227), 包含两种不等价阳离子, 分别位于氧四面体间隙和氧八面体间隙, 即 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 占据 16d 位, Li^+ 占据 8a 位, 而 O^{2-} 居于 32e 位, 因此 LiTi_2O_4 的结构式表示为 $[\text{Li}]_{8a}[\text{Ti}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$. 而每个 LiTi_2O_4 原胞包含两个化合式量 AB_2X_4 , 因此包含 $N = 14$ 个原子, 根据群论分析可以得出尖晶石结构在布里渊中心区域具有 $3N-3 = 39$ 个声子模式^[19]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u} \quad (4)$$

其中有五个拉曼声子模式 A_{1g} , E_g , $3F_{2g}$ 和四个红外活跃声子模式 $4F_{1u}$, 其余模式为静默模式. 图 3 中给出了 MgAl_2O_4 基底和 LiTi_2O_4 薄膜在 532 nm 激光激励下的共聚焦显微拉曼光谱. 通过拉曼光谱可以看出, MgAl_2O_4 基底和 LiTi_2O_4 薄膜都具有典型的尖晶石结构. 拉曼光谱中位于 409 cm^{-1} 处的拉曼散射频

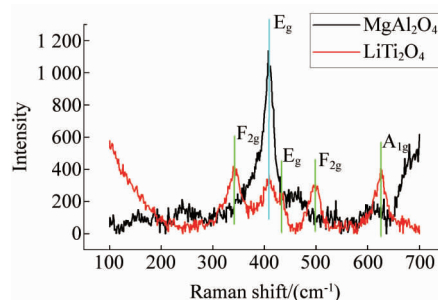


图3 MgAl_2O_4 基底和 LiTi_2O_4 薄膜在 532 nm 下的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of the spinel MgAl_2O_4 substrate and spinel LiTi_2O_4 thin film under 532 nm excitation

移来源于 MgAl_2O_4 基底的 E_g 模,且薄膜的拉曼光谱中来自于基底的拉曼散射频移和基底的拉曼散射光谱中的拉曼散射频移几乎没有错位,表明了外延薄膜具有高质量的 c 轴外延. LiTi_2O_4 薄膜常温下的拉曼散射峰可以得到 4 个拉曼频移,分别为 342 cm^{-1} , 429 cm^{-1} , 498 cm^{-1} , 626 cm^{-1} , 其中位于 342 cm^{-1} 和 498 cm^{-1} 的散射峰为 F_{2g} 模式,位于 429 cm^{-1} 和 626 cm^{-1} 处的拉曼散射峰分别指认为 E_g 模式和 A_{1g} 模式. 我们的单晶 LiTi_2O_4 薄膜样品的拉曼光谱和早前报道的多晶 LiTi_2O_4 样品的拉曼光谱拉曼散射频移峰位基本一致^[20-21]. 对于立方尖晶石结构来说,位于 600 cm^{-1} 频移以上的 A_{1g} 为四面体中心模与四面体的晶格结构相关,而 600 cm^{-1} 频移以下的模的性质则与由八面体的晶格结构相关. 根据第一性原理的计算可以得到在优化后的 Li-Ti-O 体系中 Li-O 的键长和 Ti-O 的键长分别为 2.012 \AA 和 2.02 \AA ,二者之间的差别很小,所以反应到拉曼散射光谱上可以看到所有的拉曼散射频移模式均具有较好的对称性而仅存在轻微的拉曼峰畸变.

2.3 能带结构的第一性原理分析

图 4 为 LiTi_2O_4 的能带结构和态密度. 根据能带结构和态密度可知, Ti 3d 轨道部分被电子填满导致尖晶石结构的 LiTi_2O_4 表现出金属特性. 在 LiTi_2O_4 中, 电子分布为 $\text{Li}^+(\text{Ti}^{3.5})_2(\text{O}^{2-})_4$, 其中 Ti 原子为 +3.5 价, 即在该材料中 Ti 原子以 Ti^{+4} (50%) 和 Ti^{+3} (50%) 的形式存在. 根据能带理论, 在 LiTi_2O_4 中, 原子的外层轨道 (O: $2s^2 2p^4$; Ti: $3d^2 4s^2$; Li: $2s^1$)

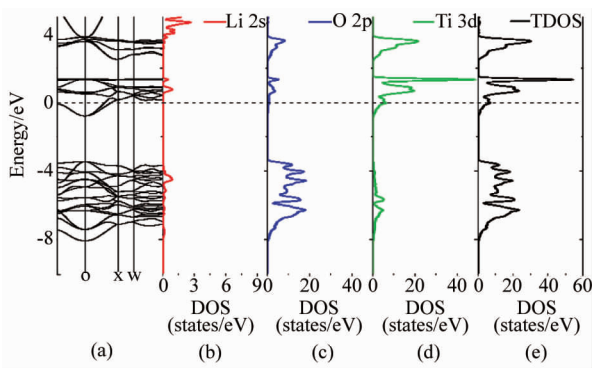


图 4 (a) LiTi_2O_4 的能带结构, (b) LiTi_2O_4 中 Li 2s 态的 PDOS, (c) LiTi_2O_4 中 O 2p 态的 PDOS, (d) LiTi_2O_4 中 Ti 3d 态的 PDOS, (e) LiTi_2O_4 的 TDOS

Fig. 4 (a) The band structure of LiTi_2O_4 , (b) the PDOS of Li 2s states in LiTi_2O_4 , (c) the PDOS of O 2p states in LiTi_2O_4 , (d) the PDOS of Ti 3d states in LiTi_2O_4 , (e) the TDOS of LiTi_2O_4

发生相互作用, O 2p 轨道俘获 Li 原子或 Ti 原子的外层电子形成能量较低的导带或能量极高的空带, Ti 原子 3d 轨道形成低能量的价带, 所以总体态密度 (TDOS) 主要由 O 2p 轨道和 Ti 3d 轨道构成, 并且根据分波态密度 (PDOS), O 2p 轨道和 Ti 3d 轨道在 TiO_6 正八面体氧配位场中具有很强的相互作用, 而 Li 2s 轨道几乎不与 O 2p 轨道发生杂化耦合. 此外, 在这个氧配位场的作用下, Ti 3d 轨道分裂为 2 个高能级 e_g 轨道和 3 个次高能级 t_{2g} 轨道, 且 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间没有重叠. 图 4 给出了 LiTi_2O_4 的态密度, 由 O 2p 态所构成的价带宽 5.03 eV , 且与 Ti 的 t_{2g} 轨道间的带隙为 2.26 eV , 而 Ti 的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的带隙为 0.8 eV . 此计算结果与 Massidda 的计算结果^[22]: 价带的展宽为 4.70 eV , 价带与 Ti 的 t_{2g} 轨道间的带隙为 2.64 eV , Ti 的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间理想情况的能隙为 1.36 eV , 相一致. 为了进一步讨论第一性原理的计算结果, 我们应用椭圆偏振光谱方法研究了 LiTi_2O_4 单晶薄膜的光学常数.

2.4 椭圆偏振光谱测试结果

图 5(a) 是 LiTi_2O_4 薄膜在 70° 和 75° 下的椭圆偏振参数测量曲线和相应的拟合曲线. 结构模型选取四相模型 (air/roughness/薄膜材料/基底), 其中粗糙层选用 Bruggeman 有效介质理论来描述, 空气占比为 50%, 粗糙层厚度为定值 1.3 nm (源于 AFM 测试), 以此来排除粗糙层对样品光学常数的影响; 基底为 (001) MgAl_2O_4 单晶衬底, 衬底的光学常数为已知量 (见引文 [23]). 选取描述金属自由电子运动的 Drude 模型和描述束缚电子间及电子与晶格作用的 Lorentz 模型联用来建立薄膜的色散模型. Drude 和 Lorentz 色散模型相应的表述式见式 (5-8). 本文采用德鲁德-洛伦兹四振子色散模型在两个角度下同时对椭圆偏振参数进行拟合, 可以看到最终得到了很好的拟合结果 (见图 5(a)). 表 1 给出了德鲁德-洛伦兹四振子色散模型的最佳拟合参数, LiTi_2O_4 薄膜的最佳拟合厚度为 194.8 nm .

$$\text{Drude: } \varepsilon_r(\lambda) = P - D^2 * \lambda^2 / [1 + (\lambda * E)^2], \quad (5)$$

$$\varepsilon_i(\lambda) = E * D^2 * \lambda^3 / [1 + (\lambda * E)^2], \quad (6)$$

其中, P 代表了极化强度, D 是等离子波长的倒数, E 为平均自由程.

$$\text{Lorentz: } \varepsilon_r(\lambda) = A * \lambda^2 * (\lambda^2 - L_0^2) / [(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 * \lambda^2], \quad (7)$$

$$\varepsilon_i(\lambda) = A * \lambda^3 * \gamma / [(\lambda^2 - L_0^2)^2 + \gamma^2 * \lambda^2], \quad (8)$$

其中 A 代表强度, L_0 为中心波长, γ 为峰宽.

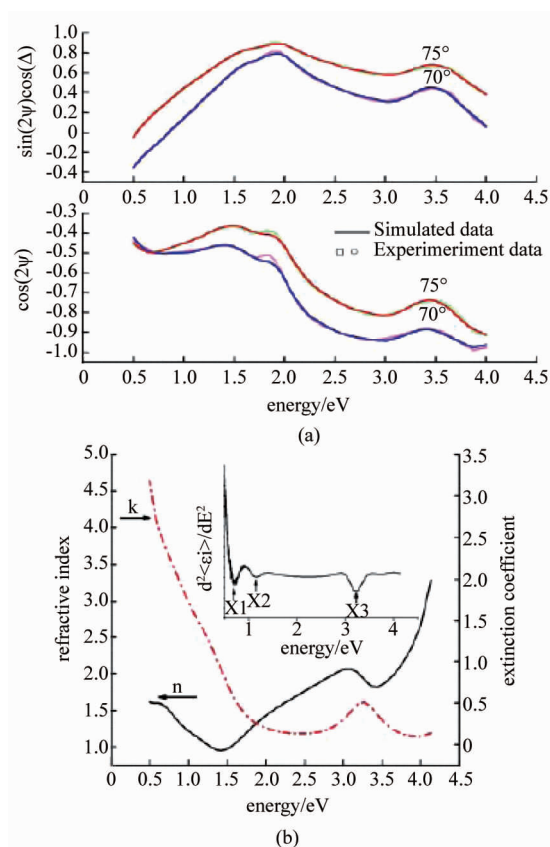


图5 (a) 75° 和 70° 入射角下的 LiTi_2O_4 薄膜椭偏光谱, 其中绿点粉点为实验数据, 红线蓝线为拟合数据, (b) LiTi_2O_4 薄膜的光学常数数据, 其中插图为对应的介电函数虚部的二阶导数

Fig. 5 (a) Experimental (green/pink dots) and Simulated (red/blue lines) ellipsometric spectra $\cos(2\psi)$ and $\sin(2\psi)\cos(\Delta)$ of LiTi_2O_4 thin film at the incident angles of 75° and 70°, (b) Refractive index and extinction coefficient for LiTi_2O_4 thin film at room temperature, the inset shows the second derivative of the imaginary part of the corresponding dielectric function

表1 LiTi_2O_4 薄膜 Drude-Lorentz 色散模型最佳拟合参数
Table 1 The best fitting parameters in the Lorentz oscillators and Drude model for the LiTi_2O_4 film

Lorentz	A	$L_0/\mu\text{m}$	$\gamma/\mu\text{m}$
Peak 1	4.018705	1.655550	1.573365
Peak 2	0.674966	1.057313	0.633824
Peak 3	0.331477	0.379688	0.064937
Peak 4	0.856379	0.286395	2.6694E-3
Drude	P	$E \leftrightarrow 1/\tau$ (μm^{-1})	D (μm^{-1})
	2.332912	0.176578	1.696921

图5(b)中给出了 LiTi_2O_4 薄膜的光学常数曲线, 转换为介电函数并对介电函数的虚部求二阶导数, 可以看到3个可观察的峰, 依次位于 0.74 eV, 1.17 eV 和 3.26 eV. 具有混合价态的尖晶石结构的过渡金属氧化物中存在众多繁复的光吸收过程, Li-

Ti_2O_4 材料也不例外, 这些繁复的跃迁过程大致可以分为三大类: 金属离子与金属离子直接的电荷转移, 氧配位体与金属离子间的电荷转移以及由于晶体场导致的过渡金属离子 d 轨道分裂而产生的电荷跃迁. 椭偏测试的分析结果表明 LiTi_2O_4 材料具有明显的金属特性, 进一步结合第一性原理计算得出的材料的能带结构和态密度分布图以及先前的相关报道, 指出 Li^+ 的晶体场跃迁 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 可以解释位于 0.74 eV 的吸收峰^[24]. 从第一性原理计算中可以看到在氧配位场作用下, $\text{Ti}^{3.5+}$ 3d 轨道分裂为 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道, 而 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间往往不能直接跃迁, 二者的金属离子之间的电荷转移往往以 O^{2-} 离子为媒介. 椭偏光谱探测到的位于 1.17 eV 和 3.26 eV 的跃迁分别源自于 $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{3.5+}(0_{2g}$ 轨道) 和 $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{3.5+}(e_g$ 轨道) 之间的电荷转移, 通过二者之间的差值, 可以算出 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的能带间隔大致为 2.09 eV. 先前的第一性原理计算得到 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的带隙为 0.8 eV, 该值代表的是二个能带之间态密度完全为零的部分, 并不能真实代表跃迁能量值. 从态密度分布图中可以看到, 由于能级的分裂 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道展宽为能带, 二个能带的中心能级之间的能量差值大致为 2.48 eV, 该值与我们椭偏光谱实验测得的数值较为一致. 而理论值与实验值之间的差异则可能源自于实际生长过程中材料晶体结构中的氧八面体的三角畸变.

3 结论

采用激光脉冲沉积方法成功的制备出了高质量的单晶 LiTi_2O_4 外延薄膜, 薄膜具有良好的结晶性以及较高的超导临界温度. 通过第一性原理计算了 LiTi_2O_4 的能带结构图以及态密度, 结合拉曼散射光谱和椭偏光谱分别研究了 LiTi_2O_4 薄膜的声子模式和正常态下的电子跃迁情况, 通过理论计算和实验分析表明了 LiTi_2O_4 具有明显的金属特性, 并且分析了 LiTi_2O_4 材料的吸收过程, 结果表明 LiTi_2O_4 作为一个典型的尖晶石结构过渡金属氧化物其 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的能量差为 2.09 eV.

References

- [1] Johnston D C, Prakash H, Zachariassen W H, et al. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system [J]. *Materials Research Bulletin*, 1973, 8(7): 777-784.
- [2] Moshopoulou E G. Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(12): 3317-3320.

- [3] Durmeyer O, Kappler J P, Beaurepaire E, *et al.* TiK XANES in superconducting LiTi_2O_4 and related compounds [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, **2**(28): 6127.
- [4] Durmeyer O. Relations between superconductivity and electronic structure of the systems LiTi_2O_4 at (Ba-K) BiO_3 [D]. PhD Dissertation. University Louis Pasteur, Strasbourg-France June 1991.
- [5] 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: Condensed Matter*, 1990, **165**:1599 – 1600.
- [6] Maruyama S, Shin J, Zhang X, *et al.* Reversible electrochemical modulation of the superconducting transition temperature of LiTi_2O_4 ultrathin films by ionic liquid gating [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(14): 142602.
- [7] Jin K, He G, Zhang X, *et al.* Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 [J]. *Nature Communications*, 2015, **6**:7183.
- [8] Jia Y, He G, Yu H, *et al.* Crystallographic dependent transport properties and oxygen issue in superconducting LiTi_2O_4 thin films [J]. *arXiv preprint arXiv:1608.06683*, 2016.
- [9] Kumatani A, Ohsawa T, Shimizu R, *et al.* Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(12):123103.
- [10] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**(11): 2717.
- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 1964, **136**(3B):B864.
- [12] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, **41**(11):7892.
- [13] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system[J]. *Physical Review B*, 1996, **54**(23): 16533.
- [14] Messaoudi O, Makhlof H, Souissi A, *et al.* Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **611**:142 – 148.
- [15] Guinier A. *X-Ray Crystallography* (X 射线晶体学) [M]. Translated by Shi Shiyuan (施士元译). Beijing: Science Press, 1959:148 – 152.
- [16] Moshopoulou E G. Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(12): 3317 – 3320.
- [17] Tang L, Zou P Y, Shan L, *et al.* Electrical resistivity and Andreev reflection spectroscopy of the superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(18): 184521.
- [18] Yoshimatsu K, Niwa M, Mashiko H, *et al.* Reversible superconductor-insulator transition in LiTi_2O_4 induced by Li-ion electrochemical reaction[J]. *Scientific reports*, 2015, **5**.
- [19] Gupta H C, Rani N. Effect of electrostatic interaction and its relation to lithium intercalation in LiTi_2O_4 spinel oxides [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1998, **311**(1): 89 – 94.
- [20] Liu D Z, Hayes W, Kurmoo M, *et al.* Raman scattering of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ superconducting system [J]. *Physica C: Superconductivity*, 1994, **235**: 1203 – 1204.
- [21] Kushwaha A K. Zone-centre phonon frequencies for superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, **403**(19): 3535 – 3537.
- [22] Massidda S, Yu J, Freeman A J. Electronic structure and properties of superconducting LiTi_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 1988, **38**(16): 11352.
- [23] Zollner C J, Willett-Gies T I, Zollner S, *et al.* Infrared to vacuum-ultraviolet ellipsometry studies of spinel (MgAl_2O_4) [J]. *Thin Solid Films*, 2014, **571**: 689 – 694.
- [24] Fontijn W F J, Van der Zaag P J, Feiner L F, *et al.* A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites(invited) [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(8): 5100.

(上接第 452 页)

- [15] Maestrini A, Ward J S, Chattopadhyay G, *et al.* THz sources based on frequency multiplication and their applications [J]. *Journal of RF-Engineering and Telecommunications*, 2008, **5**(6):118 – 122.
- [16] Thomas B, Maestrini A, Gill J, *et al.* A broadband 835 ~ 900 GHz fundamental balanced mixer based on monolithic GaAs membrane Schottky diodes [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2010, **58**(7):1917 – 1924.
- [17] Siles J V, Maestrini A, Alderman B, *et al.* A single-waveguide in-phase power-combined frequency doubler at 190 GHz [J]. *IEEE Transactions on Microwave and Wireless Components Letters*, 2011, **21**(6):332 – 334.
- [18] Maestrini A, Mehdi I, Siles J V, *et al.* Design and characterization of a room temperature all-solid-state electronic source tunable from 2.48 to 2.75 THz [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2012, **2**(2):177 – 185.
- [19] China's Integrated Circuit Editorial Committee. *Microwave integrated circuit* [M]. Beijing, National Defence Industry Press (中国集成电路编委会. 微波集成电路), 北京:国防工业出版社, 1995.
- [20] Yun S K, Lee H Y. Parasitic impedance analysis of double bonding wires for high frequency integrated circuit packaging [J]. *IEEE Transactions on Microwave and Guided Wave Letters*, 1995, **5**(9):296 – 298.