

# TiO 薄膜的制备及电输运性质\*

蔡文博 杨洋 李志青†

(天津大学理学院, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300350)

(2023 年 7 月 2 日收到; 2023 年 8 月 6 日收到修改稿)

利用磁控溅射技术, 通过改变氧分压在 MgO (001) 单晶基片上外延生长了一系列 TiO 薄膜, 并对薄膜的结构、价态和电输运性质进行了系统研究. X 射线衍射结果表明, 所制备的薄膜具有岩盐结构, 沿 [001] 晶向外延生长. X 射线光电子能谱结果表明, 薄膜中 Ti 元素主要以二价形式存在. 所有样品均具有负的电阻温度系数, 高氧分压下制备的薄膜表现出绝缘体的导电性质, 低温下电阻与温度的关系遵从变程跳跃导电规律. 低氧分压下制备的薄膜具有金属导电性质, 并具有超导电性, 超导转变温度最高可达 3.05 K. 所有样品均具有较高的载流子浓度, 随着氧分压的降低, 薄膜的载流子类型由电子主导转变为空穴主导. 氧含量的降低可能加强了 TiO 中 Ti—Ti 键的作用, 从而使低氧分压下制备的样品显现出与金属 Ti 相似的电输运性质, 薄膜超导转变温度的提升可能与晶体结构或电子结构突变相关联.

**关键词:** 钛氧化物薄膜, 磁控溅射, 电输运性质, 超导电性**PACS:** 73.50.-h, 74.25.-q, 72.20.Ee**DOI:** 10.7498/aps.72.20231083

## 1 引言

具有立方岩盐结构的 TiO 是结构最简单的 Ti 基氧化物超导体, 近年来受到研究者的广泛关注. 在  $\text{TiO}_x$  中, 氧含量  $x$  在 0.7—1.3 内均可以保持立方结构, 并且在 Ti 和 O 子晶格中均可存在高达 15% 的结构空位<sup>[1,2]</sup>. 化学计量比的偏离和大量的空位势必会影响材料的物理特性, 这使得用不同方法生长的 TiO 材料的超导电性具有较大差别<sup>[3-12]</sup>. 早期的研究中, 多种方法制备的 TiO 材料的超导转变温度 ( $T_c$ ) 均低于 2.3 K<sup>[3-5]</sup>. 近年来随着材料制备技术的发展, 在外延 TiO 薄膜<sup>[6-9]</sup>、化学计量比多晶 TiO 粉末<sup>[10]</sup> 和核壳型  $\text{TiO}@\text{TiO}_{1+x}$  纳米颗粒样品<sup>[11]</sup> 中均观察到了超导转变温度提高的现象. 根据报道, 目前 TiO 材料的超导转变温度最高可达 11 K<sup>[11]</sup>. 然而, 使用分子束外延 (MBE) 技术

生长的化学计量比的 TiO 外延薄膜的  $T_c$  却仅为 0.45 K<sup>[12]</sup>. 除了在一些 TiO 样品中观察到超导转变温度提升的现象之外, 在 TiO 薄膜中也观测到了厚度调节的量子格里菲斯奇异性<sup>[13]</sup>, 以及准二维的超导特性<sup>[8,14]</sup> 等新奇物理现象, 因此 TiO 的超导特性需要深入研究. 另外, TiO 电阻率低, 对硅的扩散具有良好的阻隔性能<sup>[15-17]</sup>, 在忆阻器<sup>[18,19]</sup>、光电探测器<sup>[20,21]</sup> 以及热电转换器<sup>[22-24]</sup> 等器件上具有潜在应用价值, 是一类颇具应用前景的导电氧化物, 但是 TiO 薄膜较高的合成温度限制了其在微电子学领域的应用<sup>[17]</sup>. 因此, 需要进一步探索经济且“温和”的 TiO 薄膜的制备工艺条件 (例如非高温).

本文利用射频磁控溅射技术, 通过改变氧分压在室温下外延生长了一系列高质量 TiO 薄膜, 并对薄膜的电输运性质进行了系统研究. 研究发现, 高氧分压下制备的薄膜具有变程跳跃 (VRH) 导电

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12174282) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhiqinqli@tju.edu.cn

性质<sup>[25,26]</sup>, 而低氧分压下制备的薄膜低温下具有超导电性, 超导转变温度最高可达~3 K, 随着氧分压的降低, 薄膜由电子导电转变为空穴导电.

## 2 实验方法

采用射频磁控溅射法在 [001] 取向的 MgO 单晶衬底上沉积了系列 TiO 薄膜. 靶材选用纯度为 99.995% 的 Ti 靶, 背底真空为  $2.5 \times 10^{-4}$  Pa. 为精确控制氧分压, 采用高纯氩气和氩氧混合气 (氧气占比 10%) 两路气体为真空室提供工作气体. 溅射时腔室真空控制大约在 0.08 Pa, 标准状况下, 两路气体总流量为 25 mL/min; 溅射功率设定为 300 W, 基片温度为室温. 通过改变氩氧混合气和氩气的流量来调节溅射气体中氧气的含量, 这样就在不同氧分压下得到了 6 个样品, 各样品生长时的氧分压列于表 1 中, 为方便表述, 按生长时氧分压由高到低的顺序, 将样品分别标记为样品 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 和 6#. 使用 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab, Rigaku) 表征了薄膜的晶体结构. 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, Escalab 250 Xi, Thermo Scientific) 测量了样品中各元素的价态. 考虑到 TiO 薄膜放置在空气中表面会被氧化, 在 XPS 真空室中对样品进行氩离子刻蚀处理, 刻蚀时氩离子能量为 3000 eV, 刻蚀时间 300 s. 分别对氩离子刻蚀前后的样品进行了 XPS 测量. 薄膜的厚度采用台阶仪 (Dektak 6 M) 测量, 所得各薄膜的厚度也列于表 1 中. 薄膜的霍尔系数和电阻率采用标准四引线法进行测量, 温度和磁场环境由物理性质

测量系统 (PPMS, PPMS-6000, Quantum Design) 提供.

## 3 结果与讨论

图 1(a) 给出了不同氧分压下制备的 TiO 薄膜的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  图谱. 从图 1(a) 可以看出, 除 MgO 基片的 (002) 衍射峰外, 所有样品均只有一个衍射峰, 对应立方岩盐结构  $\gamma$ -TiO (002) 晶面的衍射, 且该峰的位置随着氧分压的升高逐渐向右偏移. 较低氧分压下制备的样品 (即样品 3#—6#) 的 (002) 衍射峰位于 MgO (002) 峰的左侧, 样品 2# 的 (002) 衍射峰位于衬底衍射峰右侧并与衬底衍射峰几乎重合, 而样品 1# 的 (002) 衍射峰则完全偏移到 MgO (002) 峰的右侧. 根据 XRD 的结果, 可以获得各样品的晶格常数. 图 1(b) 给出了样品的晶格常数  $a$  与氧分压的关系. 整体上看, 样品的晶格常数随氧分压增大而减小, 低氧分压下制备的样品 (即样品 3#—6#) 晶格常数较大, 晶格常数在样品 2# 与 3# 之间发生突变. TiO 材料的晶格常数与诸多因素有关, 包括材料的制备方法、样品的化学计量比、样品中的空位浓度以及外延界面引起的应变等. 块体 TiO 的晶格常数约为 4.180 Å, 降低样品的氧含量会使晶格膨胀, 当氧含量  $x$  从 1.3 变为 0.7 时, 块体样品的晶格常数可以由 4.165 Å 增大到 4.200 Å<sup>[5]</sup>. 相比之下, 使用磁控溅射法制备的 TiO 薄膜在此氧含量变化范围内, 样品晶格常数可以由 4.150 Å 增大到 4.255 Å<sup>[16]</sup>. 对于薄膜样品, 从表 1 可以看出, 随着溅射氧分压的降低, 晶格常数由 4.179 Å (样品 1#) 增大到 4.283 Å (样品 5#)

表 1 TiO 薄膜的基本参数, 其中  $t$  为薄膜平均厚度,  $P_{O_2}$  为样品生长时的氧分压,  $a$  为晶格常数,  $\rho(300\text{ K})$  和  $\rho(5\text{ K})$  分别为 300 K 和 5 K 温度下样品的电阻率,  $T_c$  为超导样品的超导转变温度,  $R_H$  和  $n$  分别为 250 K 下测得的霍尔系数和载流子浓度

Table 1. Basic parameters of TiO thin films, where  $t$  is the average thickness of the thin film,  $P_{O_2}$  is the oxygen partial pressure during sample growth,  $a$  is the lattice constant,  $\rho(300\text{ K})$  and  $\rho(5\text{ K})$  are the resistivities of the sample at 300 K and 5 K,  $T_c$  is the superconducting critical temperature of the superconducting sample,  $R_H$  and  $n$  are the Hall coefficient and carrier concentration measured at 250 K, respectively.

样品	$t/\text{nm}$	$P_{O_2}/(10^{-3}\text{ Pa})$	$a/\text{Å}$	$\rho(300\text{ K})/(\text{m}\Omega\text{-cm})$	$\rho(5\text{ K})/(\text{m}\Omega\text{-cm})$	$T_c/\text{K}$	$R_H/(10^{-10}\text{ m}^3\text{-C}^{-1})$	$n/(10^{22}\text{ cm}^{-3})$
1#	453.85	2.56	4.179	3.557	—	—	-2.610	2.380
2#	400.05	1.92	4.192	0.322	0.603	—	-0.654	9.494
3#	350.45	1.76	4.274	0.194	0.210	2.61	0.309	20.074
4#	302.70	1.60	4.272	0.180	0.191	3.05	0.564	11.004
5#	286.25	1.44	4.283	0.216	0.229	—	1.865	3.330
6#	292.10	1.28	4.283	0.186	0.192	2.13	1.311	4.738

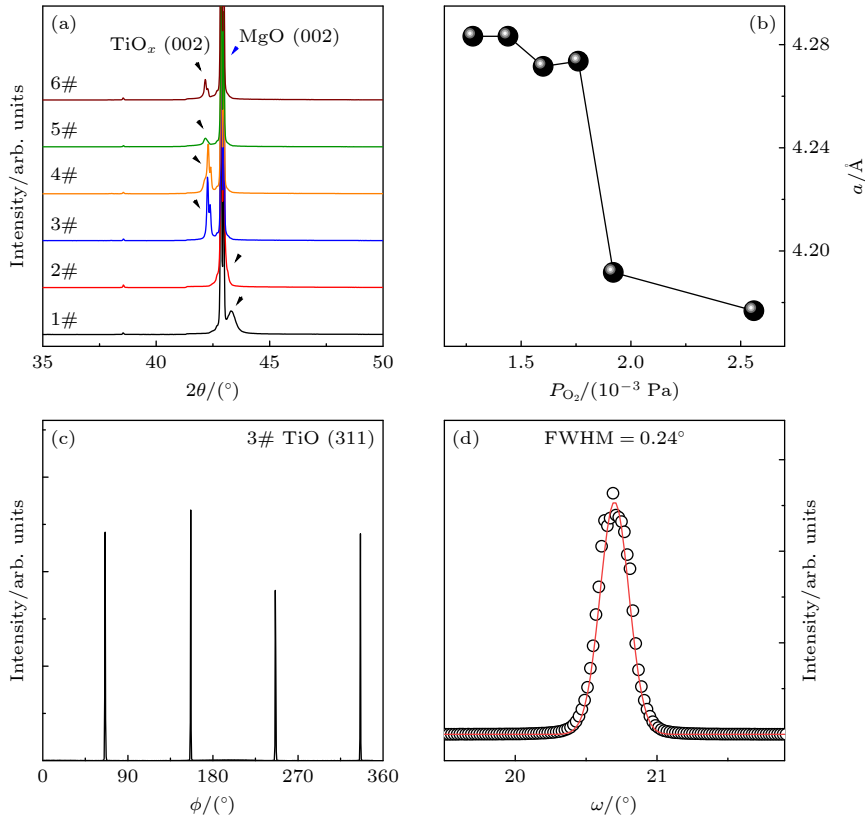


图 1 不同氧分压下制备的 TiO 薄膜样品的 XRD 测量结果 (a)  $\theta$ - $2\theta$  图谱; (b) 晶格常数与氧分压的关系; (c) 代表性样品 3# (311) 晶面的  $\phi$  扫描图谱; (d) 代表性样品 3# (002) 晶面的  $\omega$  扫描图谱, 实线为高斯拟合结果

Fig. 1. XRD results for TiO thin films prepared under different oxygen partial pressures: (a)  $\theta$ - $2\theta$  pattern; (b) relationship between lattice constant and oxygen partial pressure; (c)  $\phi$  scan pattern of the representative sample 3# along (311) crystal face; (d)  $\omega$  scan pattern of the representative sample 3# along (002) crystal face, the solid curve is the Gaussian fitting result.

和 6#). 由此可知, 我们制备的样品氧含量  $x$  存在大幅变化. 化学计量比的偏离可能影响外延样品与衬底的晶格匹配程度, 为了确定样品的生长方式, 对样品进行了 XRD  $\phi$  扫描和  $\omega$  扫描测量, 图 1(c) 给出了代表性样品 3# 的 (311) 晶面的  $\phi$  扫描图谱. 该图显示样品的  $\phi$  扫描具有四重旋转对称性, 表明薄膜不仅仅是沿 [001] 晶向取向生长, 而且是沿该晶向外延生长在了 MgO (001) 单晶基片上. 图 1(c) 给出了样品 3#(002) 晶面的  $\omega$  扫描图谱 (摇摆曲线), (002) 晶面  $\omega$  扫描的半峰宽 (FWHM) 约为  $0.24^\circ$ , 这说明制备的薄膜具有良好的外延质量. 总结以上结果可知, 本文样品均是具有立方岩盐结构的外延薄膜.

为了确定样品中 Ti 的价态, 测量了样品 1#—3# 的 XPS. 由于样品的表面可能被氧化, 对样品进行 XPS 测量后又对样品表面进行了 Ar 离子刻蚀处理, 刻蚀时间为 300 s, 即分别测量了样品表面未被 Ar<sup>+</sup>刻蚀和被 Ar<sup>+</sup>刻蚀后的 XPS 图谱. 考虑到低氧分压下制备的样品 (3#—6#) 的晶格常数

和电输运性质相似 (见下文), 因此选取样品 3# 作为代表性样品. 图 2(a) 和图 2(b) 分别给出了样品 3# 在氩离子刻蚀前后 Ti 2p 轨道和 O 1s 轨道的 XPS 图谱. 对于刻蚀前的样品, Ti 2p 能谱中 458.6 eV 和 464.5 eV 处有两个明显的 XPS 峰, 分别对应 Ti<sup>4+</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 轨道, 能谱 454.0 eV 处出现的较矮的峰对应 Ti<sup>2+</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 轨道, 这表明样品 3# 表面 Ti 主要以四价形式存在 [27]. 对于 O 1s 能谱, 除位于 530.1 eV 处的主峰外, 约在 531.5 eV 处还出现一个较矮的肩峰, 它们分别与 TiO<sub>2</sub> 和 TiO 中氧原子能谱对应. 上述结果表明样品 3# 的表面层被氧化, 含有 TiO<sub>2</sub> 成分 [27,28]. 经 Ar<sup>+</sup>刻蚀后 (刻蚀深度约 20 nm), 该样品的 Ti 2p 能谱中仅出现两个峰, 分别位于 454.5 eV 和 460.4 eV 处, 对应 Ti<sup>2+</sup> 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 轨道; O 1s 能谱仅出现一个峰, 位于 531.4 eV 处, 对应于 TiO 中 O 原子的能谱, 这也进一步印证了样品中的 Ti 原子以二价的形式存在 (此时薄膜表面的 TiO<sub>2</sub> 已经被完全刻蚀), TiO<sub>2</sub> 只存在于薄膜表面附近的薄层中.

图 2(c) 给出了更高氧分压下制备的样品 1#和 2#在 Ar<sup>+</sup>刻蚀后的 Ti 2p 轨道的 XPS 谱图, 二者都出现了 Ti<sup>2+</sup>的特征峰 (约 454.5 eV 和 460.4 eV 处, 分别对应 Ti<sup>2+</sup>的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 轨道). 另外, 这两个样品大约在 457.7 eV 和 463.6 eV 处也发现了对应 Ti<sup>3+</sup>的 XPS 峰. 这表明样品 2#中 Ti 元素主要以二价存在, 但含有少量的三价钛. 样品 1#的 Ti 2p 谱中 Ti<sup>3+</sup>峰的强度比样品 2#更大, 表明样品 1#中氧含量更高.

图 3(a) 给出了样品 2#—6#在 300—5 K 温度范围内的归一化电阻率  $\rho/\rho(300\text{ K})$  与温度  $T$  的关系 (各样品在 300 K 时的电阻率见表 1), 插

图给出了样品 1#在 300—10 K 温区的电阻率  $\rho$  与  $T$  的关系. 可以看出, 样品 1#—6#均具有负的电阻温度系数  $[(1/\rho)d\rho/dT]$ . 在某一温度下, 样品 1#的电阻率明显高于其他样品, 且随温度降低迅速增大, 当温度从 300 K 降低到 10 K 时, 电阻率增大了 4 个量级. 相比之下, 其余样品的电阻率随温度降低而增大的幅度要小得多, 从图 3(a) 和表 1 可以看出, 当温度从 300 K 降到 5 K 时, 样品 2#的电阻率增大了约 90%, 其余样品电阻率的增大不足 10%. 图 3(b) 展示了 6 K 以下, 样品 3#—6#的电阻率随温度的变化关系. 可以看出, 温度低于 ~3 K 时, 低氧分压下制备的样品 (3#, 4#, 6#)

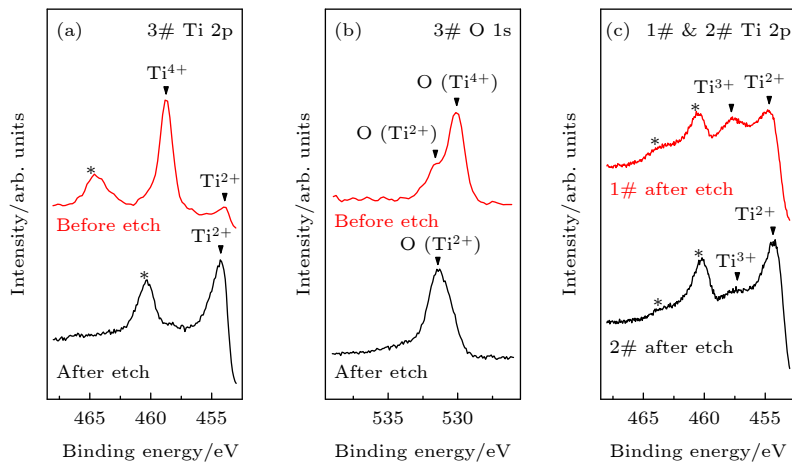


图 2 TiO 薄膜的 XPS 图谱 (a), (b) 代表性样品 3# (低氧分压下制备的样品) 氩离子刻蚀前后 Ti 2p 轨道和 O 1s 轨道的精细图谱; (c) 样品 1#和 2#刻蚀后 Ti 2p 轨道的精细图谱, 图中倒三角型符号标注了 Ti 2p<sub>3/2</sub> 峰的位置, Ti 2p<sub>1/2</sub> 峰的位置用\*标注  
Fig. 2. XPS spectra of TiO thin films: (a), (b) Spectra of Ti 2p and O 1s orbitals for the representative sample 3# (prepared under low oxygen partial pressure) before and after argon ion etching; (c) XPS spectra of Ti 2p orbitals of samples 1# and 2# after etching, the position of Ti 2p<sub>3/2</sub> peak is marked by the inverted triangle symbol and the position of Ti 2p<sub>1/2</sub> peak is marked with \*.

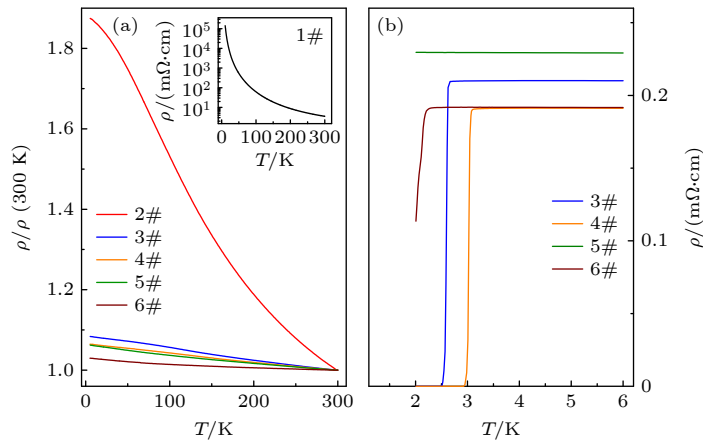


图 3 (a) TiO 薄膜样品的归一化电阻率  $\rho/\rho(300\text{ K})$  与温度  $T$  的关系, 插图为 1#样品电阻率  $\rho$  随温度的变化关系; (b) 6 K 以下样品 3#—6#的电阻率随温度的变化关系

Fig. 3. (a) Normalized resistivity  $\rho/\rho(300\text{ K})$  of TiO thin films as a function of temperature  $T$ , the inset shows the relationship between resistivity  $\rho$  and temperature for sample 1#; (b) relationship between the resistivity and temperature of samples 3#—6# below 6 K.

电阻急剧减小, 并且样品 3# 和 4# 的电阻率随温度的降低迅速降低为 0, 即出现超导转变. 将超导转变温度定义为电阻率降为正常态 90% 时的温度, 可得样品 3#, 4#, 6# 的超导转变温度 (表 1), 样品 4# 的超导转变温度最高, 达到了 3.05 K.

从图 3(a) 可以看出在 5 K 以上, 虽然所有样品均具有负的电导温度系数, 但随温度降低, 不同氧分压下制备的样品电阻率升高的幅度相差较大. 并且在低温下, 除样品 1# 以外的其他样品, 电阻率随温度下降而增大的速度变缓, 有饱和的趋势. 因此, 不能仅凭电阻温度系数的正负来判断样品具有金属导电特性或绝缘体导电特性. 与电阻温度系数的正负相比, 根据  $T \rightarrow 0$  时, 电导率对数的导数  $d \ln \sigma / d \ln T$  的性质来判断样品具有金属导电性质或绝缘体导电性质更为可靠 [29,30]. 当  $T \rightarrow 0$  时, 若  $d \ln \sigma / d \ln T \rightarrow 0$ , 则样品具有金属导电特性; 而当  $T \rightarrow 0$  时,  $d \ln \sigma / d \ln T$  趋于一有限值或无穷大, 则样品具有绝缘体的导电特性. 图 4 给出了样品 1#—3# 的  $d \ln \sigma / d \ln T$  与  $T^{1/2}$  的关系图, 样品 4#—6# 的  $d \ln \sigma / d \ln T$  随  $T^{1/2}$  的变化与样品 3# 相似. 从该图可以看出, 当  $T \rightarrow 0$  时, 样品 1# 的  $d \ln \sigma / d \ln T$  趋于一有限值, 表明该样品具有绝缘体的导电特性; 当  $T \rightarrow 0$  时, 样品 2# 和 3# 的  $d \ln \sigma / d \ln T$  趋于 0, 表明这两个样品具有金属导电特性. 因此, 除样品 1# 外, 其他样品均具有金属导电特性.

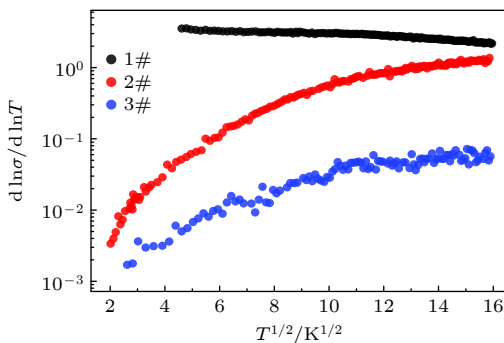


图 4 样品 1#—3# 的  $d \ln \sigma / d \ln T$  随  $T^{1/2}$  的变化关系  
Fig. 4. Relationship between  $d \ln \sigma / d \ln T$  and  $T^{1/2}$  for samples 1#—3#.

图 5(a) 给出了温度为 250 K 时样品 1#—6# 的霍尔电阻  $R_{xy}$  与磁场  $\mu_0 H$  的关系, 这里霍尔电阻为霍尔电压与所施加电流的比值. 从该图可以看出, 所有样品的霍尔电阻均与磁场成正比. 由霍尔电阻与磁场的关系很容易得到样品的霍尔系数  $R_H$  及载流子浓度  $n$ , 图 5(b) 给出了霍尔系数与氧分

压的关系. 可以看出, 随着氧分压降低, 样品霍尔系数的符号发生了变化, 在高氧分压下制备的样品 (1#, 2#) 的霍尔系数为负数, 而在低氧分压制备的样品的霍尔系数为正数 (3#—6#). 这表明随着样品中氧含量的降低, 样品的主要载流子类型由电子变成了空穴. 前面已经指出, 随着氧分压的降低, 样品 2# 和 3# 的晶格常数有一突变, 而这一突变, 正好与载流子类型的变化相对应. 材料导电类型的变化通常与材料的能带结构相关, 因此上述结果说明, 随着  $\text{TiO}_x$  样品中氧含量的变化, 其能带结构可能也发生了变化. 关于样品中载流子类型发生变化的直接原因, 需要更多的理论进行研究. 图 5(b) 给出了载流子浓度  $n$  与制备样品时氧分压的关系, 可以看出, 所有样品的载流子浓度均高于  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 与典型金属的载流子浓度相当 [31]. Li 等 [12] 曾使用 MBE 技术在  $\text{MgO}$  (001) 衬底上外延生长了化学计量比的  $\text{TiO}$  薄膜, 并发现薄膜具有金属导电特性, 其电阻率随温度降低略微升高, 这与本文的样品 3#—6# 相似. Li 等 [12] 的理论计算结果表明化学计量比的  $\text{TiO}$  费米面附近的电子结构与 Ti 金属相似, 都由 Ti 3d  $t_{2g}$  能带主导, 并且  $\text{TiO}$  晶格中最近邻 Ti 原子之间的 Ti—Ti 键在电荷传输中起主导作用. 因此, 氧含量的降低可能会加强 Ti—Ti 键在  $\text{TiO}$  中的作用, 从而使本文中低氧分压下制备的  $\text{TiO}$  薄膜更加金属化, 表现出与 Ti 金属相似的电输运性质 [32—34].

有关  $\text{TiO}$  超导电性的报道可追溯到 1972 年, Hulm 等 [5] 研究了氧含量  $x$  介于 0.8—1.2 的  $\text{TiO}_x$  块体的超导电性, 随着氧含量增大, 其超导转变温度先增大再降低, 并在接近化学计量比的样品中观测到  $T_c$  的极大值约为 1 K. 通过在高压下进行热处理减少晶格空位,  $\text{TiO}$  的  $T_c$  可以提高到约 2.3 K [3]. 2017 年, Zhang 等 [6] 使用脉冲激光沉积法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 衬底上外延生长了 (111) 取向的  $\text{TiO}$  薄膜, 其  $T_c$  提高到约 7.4 K. 然而,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 衬底外延  $\text{TiO}$  中超导电性增强的原因尚不清楚, 可能与晶界、衬底极性以及化学计量比偏离等因素有关. 2021 年, Li 等 [12] 使用 MBE 法制备的化学计量比的  $\text{TiO}$  薄膜的  $T_c$  仅为 0.45 K, 与常压下金属 Ti 的  $T_c$  接近. 本工作制备的  $\text{TiO}$  薄膜的  $T_c$  最高可达 ~3 K, 相较于早期研究中制备的  $\text{TiO}$  样品和化学计量比的  $\text{TiO}$  薄膜有一定的提升. 虽然我们的  $\text{TiO}$  薄膜和 Zhang 等 [6—9] 制备的  $\text{TiO}$  外延薄膜的

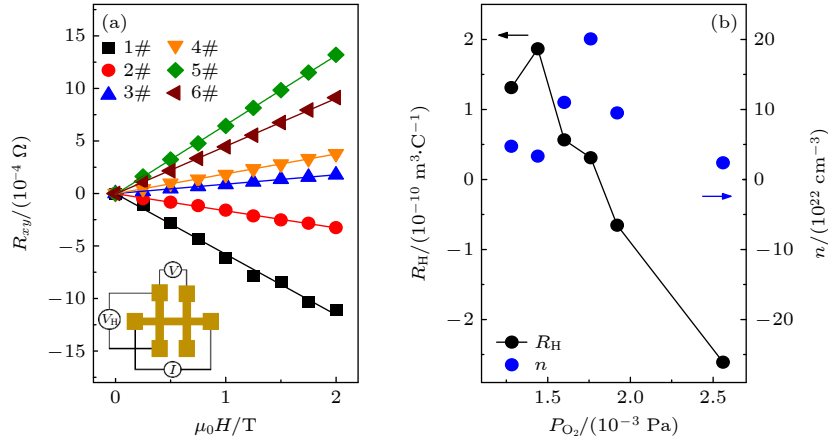


图 5 250 K 下 TiO 薄膜的 Hall 测量结果 (a) 横向电阻  $R_{xy}$  随磁场  $\mu_0 H$  的变化; (b) 样品的霍尔系数  $R_H$  和载流子浓度  $n$  与氧分压的关系

Fig. 5. Hall measurement results of TiO thin films at 250 K: (a) Change in transverse resistance  $R_{xy}$  as a function of magnetic field  $\mu_0 H$ ; (b) relationship between Hall coefficient  $R_H$  and carrier concentration  $n$  of samples and oxygen partial pressure.

$T_c$  都有超导转变温度升高的现象, 但这两类薄膜具有较大的差异: Zhang 等<sup>[6]</sup> 制备的样品的氧含量略高于 Ti 含量, 且呈现出电子主导的半导体性质; 而我们制备的超导样品具有金属导电特性, 载流子浓度比 Zhang 等<sup>[6]</sup> 的样品高出了 2 个数量级, 并且主要载流子为空穴. 需要指出的是, 与霍尔系数的变号类似, 本文的 TiO 样品中超导电性的出现也与晶格常数的突变相关联, 即超导电性存在于发生晶格常数突变的样品 3# 及氧分压更低的样品中. 这也表明 TiO 薄膜中, 随着 O 含量的降低, 薄膜的电子结构可能存在突变. 对此问题, 后续需要更多的理论和实验研究.

最后, 讨论具有绝缘导体特性的样品 1# 的运输性质. 从图 3(a) 插图和图 4 可以看出, 随着温度从 300 K 降低到 10 K, 样品 1# 的电阻率增大了 4 个量级, 并且低温下电阻率发散, 因此样品 1# 是一个强局域体系. 对于强局域体系, 电子能够借助声子在不同局域态间跳跃, 进而实现跳跃导电. 这些局域态在能量上有较宽的分布, 相邻局域态往往能量不同. 在低温下, 电子的跳跃会趋向于发生在相距更远但能量差较小的两个局域态之间, 称为变程跳跃 (VRH) 导电. 电子跳跃距离和跳跃前后局域态间的能量差会随温度变化. Mott 提出, 在不存在多体电子-电子相互作用的三维体系内, VRH 传导的电阻率与温度的关系可以表示为<sup>[25,26]</sup>

$$\rho(T) \propto \exp(T_M/T)^{1/4}, \quad (1)$$

其中,  $T_M$  是一特征温度. 图 6(a) 给出了样品 1# 在 10—100 K 温度范围内  $\rho$  (对数坐标) 与  $T^{-1/4}$

的关系, 实线是利用 (1) 式进行最小二乘法拟合所得结果. 从该图可以看出, 温度在  $\sim 50$  K 以下, 实验数据与理论曲线能很好地吻合 (参见图中箭头). 在 Mott 的 VRH 理论中, 平均跳跃距离  $\bar{R}_{\text{hop,Mott}}$  定义为<sup>[25,26,35]</sup>

$$\bar{R}_{\text{hop,Mott}} = (3/8)\xi(T_M/T)^{1/4}, \quad (2)$$

其中  $\xi$  是电子的局域长度, 当  $\bar{R}_{\text{hop,Mott}} > \xi$  时, 系统符合 Mott 的 VRH 导电机理. 根据图 6(a) 中的拟合结果可以得到, 样品 1# 的  $T_M$  为  $8.76 \times 10^5$  K,  $\bar{R}_{\text{hop,Mott}}/\xi = 11.47/T^{1/4}$ , 在所测量的温度区间满足  $\bar{R}_{\text{hop,Mott}} > \xi$ , 故样品 1# 在 50 K 以下符合 Mott 的 VRH 导电机理.

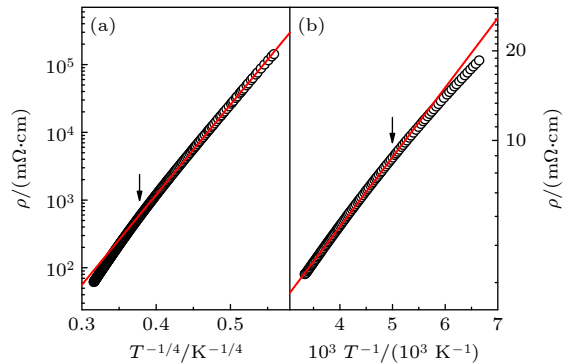


图 6 (a) 10—100 K 下, 样品 1# 的  $\ln \rho$  与  $T^{-1/4}$  的关系图, 实线为 (1) 式的最小二乘拟合结果; (b) 150—300 K 下, 样品 1# 的  $\ln \rho$  与  $1000/T$  的关系图, 实线为 (3) 式的最小二乘拟合结果

Fig. 6. (a) Relationship between  $\ln \rho$  and  $T^{-1/4}$  for sample 1# from 10 K to 100 K, with the solid line representing the least-squares fit of Eq. (1); (b) relationship between  $\ln \rho$  and  $1000/T$  for sample 1# from 150 K to 300 K, with the solid line representing the least-squares fit of Eq. (3).

随着温度的升高, 相比能量相近距离较远的局域态, 电子更倾向于跳跃至最近邻的局域态上, 此时电子的传导过程由 VRH 过渡到最近邻跳跃. 在这种情况下, 电阻率与温度的关系可以表示为<sup>[25,26]</sup>

$$\rho(T) \propto \exp(E_a/k_B T), \quad (3)$$

其中,  $E_a$  代表激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 图 6(b) 给出了 150—300 K 温度范围内样品 1# 的  $\rho$  (对数坐标) 与  $1000/T$  的关系图, 实线是利用 (3) 式进行拟合的结果. 可以看出, 大约在 200 K 以上, 实验数据可以很好地与理论曲线相吻合 (参见图中箭头). 这表明在较低温度下样品 1# 的主要输运机制是 VRH 导电, 在较高温度下过渡到最近邻跳跃导电.

## 4 结 论

通过磁控溅射法在 MgO (001) 单晶基片上成功实现了 TiO 薄膜在室温条件下的外延生长, 并探究了不同氧分压下生长的样品的电输运性质. 研究发现, 随着氧分压的降低, TiO 薄膜由绝缘体导电特性转变为金属导电特性, 并且金属性样品出现超导电性,  $T_c$  最高约为 3 K. Hall 效应的测量结果表明, 随着氧分压的降低, 样品霍尔系数由负值变为正值. 高载流子浓度以及霍尔系数变号预示了在低氧分压下制备的 TiO 薄膜中, 氧含量的降低可能加强了 Ti—Ti 键合, 从而使这些样品表现出与金属 Ti 类似的性质. 我们制备的超导 TiO 薄膜表现出与以往报道的 TiO 外延薄膜样品不同的物理特性, 这丰富了对 TiO 的认识.

## 参考文献

[1] Reed T B, Banus M D, Sjöstrand M, Keesom P H 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2478  
 [2] Valeeva A A, Rempel A A, Gusev A I 2001 *JETP Lett.* **73** 621  
 [3] Doyle N J, Hulm J K, Jones C K, Miller R C, Taylor A 1968 *Phys. Lett. A* **26** 604  
 [4] Banus M D, Reed T B, Strauss A J 1972 *Phys. Rev. B* **5** 2775  
 [5] Hulm J K, Jones C K, Hein R A, Gibson J W 1972 *J. Low Temp. Phys.* **7** 291

[6] Zhang C, Hao F X, Gao G Y, Liu X, Ma C, Lin Y, Yin Y W, Li X G 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 2  
 [7] Liu X, Zhang C, Hao F X, Wang T Y, Fan Y J, Yin Y W, Li X G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104505  
 [8] 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 2018 *Phys. Rev. B* **98** 064501  
 [9] Fan Y J, Zhang C, Liu X, Lin Y, Gao G Y, Ma C, Yin Y W, Li X G 2019 *J. Alloys Compd.* **786** 607  
 [10] Wang D, Huang C, He J Q, Che X L, Zhang H, Huang F Q 2017 *ACS Omega* **2** 1036  
 [11] Xu J, Wang D, Yao H, Bu K, Pan J, He J Q, Xu F, Hong Z, Chen X, Huang F Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706240  
 [12] Li F, Zou Y, 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 2021 *Sci. Adv.* **7** eabd4248  
 [13] Zhang C, Fan Y J, Chen Q, Wang T Y, Liu X, Li Q, Yin Y W, Li X G 2019 *NPG Asia Mater.* **11** 76  
 [14] Zhang C, Hao F X, Liu X, Fan Y J, Wang T Y, Yin Y W, Li X G 2018 *Supercond. Sci. Technol.* **31** 015016  
 [15] Grigorov K G, Grigorov G I, Drajeva L, Bouchier D, Sporkend R, Caudano R 1998 *Vacuum* **51** 153  
 [16] Banakh O, Schmid P E, Sanjines R, Levy F 2002 *Surf. Coat. Technol.* **151** 272  
 [17] Bulyskiy S V, Koiva D A, Belov V S, Zenova E V, Rudakov G A, Gusarov G G 2021 *J. Vac. Sci. Technol. A* **39** 053403  
 [18] Jeong D S, Thomas R, Katiyar R S, Scott J F, Kohlstedt H, Petraru A, Hwang C S 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 076502  
 [19] Yang J, Strukov D, Stewart D 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 13  
 [20] Assim E M 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 1  
 [21] Nguyen T T N, Chen Y H, He J L 2014 *Thin Solid Films* **572** 8  
 [22] Okinaka N, Akiyama T 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 7009  
 [23] He Q, Hao Q, Chen G, Poudel B, Wang X, Wang D, Ren Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 052505  
 [24] Okinaka N, Akiyama T 2010 *ISIJ Int.* **50** 1296  
 [25] Shklovskii B I, Efros A L 1984 *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin: Springer) pp180–222  
 [26] Gantmakher V F 2005 *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford: Clarendon) pp58–73  
 [27] Kuznetsov M V, Zhuravlev J F, Zhilyaev V A, Gubanov V A 1992 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **58** 1  
 [28] Netterfield R P, Martin P J, Pacey C G, Sainty W G, McKenzie D R, Auchterlonie G 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 1805  
 [29] Möbius A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 4194  
 [30] Sachser R, Porrafi F, Schwalb C H, Huth M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 206803  
 [31] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (Hoboken: John Wiley) p155  
 [32] Foner S 1957 *Phys. Rev.* **107** 1513  
 [33] Berlincourt T G 1959 *Phys. Rev.* **114** 969  
 [34] Scovil G W 1966 *Appl. Phys. Lett.* **9** 247  
 [35] Huang Y L, Chiu S P, Zhu Z X, Li Z Q, Lin J J 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063715

# Preparation and electrical transport properties of TiO thin films<sup>\*</sup>

Cai Wen-Bo    Yang Yang    Li Zhi-Qing<sup>†</sup>

(*Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)

(Received 2 July 2023; revised manuscript received 6 August 2023)

## Abstract

Titanium monoxide has attracted great attention due to its unique superconducting characteristics and potential applications in microelectronics. In this work, a series of TiO thin films are prepared at room temperature by using the radio frequency magnetron sputtering method through changing the oxygen partial pressures. The crystal structures, valences of the elements, and electrical transport properties of the films are investigated systematically. X-ray diffraction results indicate that the films are epitaxially grown on MgO single crystal substrates along the [001] direction. After the surface of the TiO film is treated by ion etching, it is found that the Ti element mainly exists in a divalent form. For all films, the temperature coefficients of resistance are negative above superconducting transition temperature  $T_c$ . The films prepared under high oxygen partial pressures reveal insulator characteristics, and the temperature dependence of resistivity obeys the Mott-type variable-range-hopping law in low temperature regime. The films prepared under low oxygen partial pressures exhibit metallic properties, and enter into a superconducting state at low temperature. The superconducting transition temperature  $T_c$  in our film can be as high as 3.05 K. The carrier concentrations of the films are in the vicinity of  $\sim 2.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , which is comparable to those for the typical metals. Interestingly, it is found that the main species of the charge carriers in the films transforms from electrons to holes with the oxygen partial pressure decreasing. The crossover of the species of the charge carriers could be related to the changing of energy-band structure with the oxygen content in TiO film.

**Keywords:** titanium oxide thin films, magnetron sputtering, electrical transport properties, superconductivity

**PACS:** 73.50.-h, 74.25.-q, 72.20.Ee

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231083

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174282).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhiqinqli@tju.edu.cn](mailto:zhiqinqli@tju.edu.cn)



## TiO薄膜的制备及电输运性质

蔡文博 杨洋 李志青

### Preparation and electrical transport properties of TiO thin films

Cai Wen-Bo Yang Yang Li Zhi-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 227302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231083

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231083>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### MnTe单晶薄膜的外延制备、本征点缺陷结构及电输运优化

epitaxial growth, intrinsic point defects and electronic transport optimization of MnTe films

物理学报. 2022, 71(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212350>

#### 引入籽晶层的物理溅射生长Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外延薄膜特性研究

Characteristics of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films on seed layer grown by magnetron sputtering

物理学报. 2020, 69(22): 228103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200810>

#### F, Al共掺杂ZnO透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped ZnO transparent conductive films

物理学报. 2020, 69(19): 197801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200580>

#### 基于裂纹模板法的金属网格透明导电薄膜制备及性能改进

Preparation and performance improvement of metal grid transparent conductive film based on crack template method

物理学报. 2022, 71(15): 154201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220101>

#### 高性能Bi<sub>2</sub>Te<sub>3x</sub>Se<sub>x</sub>热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance Bi<sub>2</sub>Te<sub>3x</sub>Se<sub>x</sub> thermoelectric thin films

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

#### 光纤基底TiNi形状记忆合金薄膜制备工艺

Technique of TiNi-based shape memory alloy thin film coating on optical fibers

物理学报. 2022, 71(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211437>