Introducing Strain in Anatase TiO₂(001) Films by Epitaxial Growth

WANG Mingyue, TAN Shijing, CUI Xuefeng, WANG Bing *

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Abstract: The anatase phase of TiO₂ is often considered to have the highest reactivity among TiO₂ polymorphs. Since the anatase TiO₂(001) surface has a relatively high surface energy, it is expected to be active; however, because of its high surface energy, the surface generally forms a (1 × 4) reconstructed structure. A model named, “ad-molecule” (ADM) model, has been suggested for this (1 × 4) reconstruction, theoretically predicting that the surface retains a high reactivity. However, several recent experimental results have shown that the (1 × 4) reconstructed surface is not as active as expected, leading to a controversy about the actual atomic geometry of the reconstruction. Recent theoretical work suggests that the introduction of strain in the anatase TiO₂(001) surface may enhance its reactivity by distorting the surface lattice. Thus, understanding the surface structure under strain may be the key to resolving these existing challenges with this material. Herein, we present a systematic study of the epitaxial growth of anatase TiO₂(001) films on BaTiO₃(001)/SrTiO₃(001) substrates using pulsed laser deposition, characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), scanning transmission electron microscopy (STEM), and scanning tunneling microscopy (STM). A thin layer of BaTiO₃(001) was epitaxially grown on several SrTiO₃(001) substrates to introduce strain in anatase TiO₂(001) films by leveraging the relatively large lattice mismatch between the anatase TiO₂(001) and BaTiO₃(001). The XRD and STEM results showed that strain was partially introduced in the films when the thickness of the BaTiO₃ layer was ~4–6 nm. The XPS results showed that a suitable thickness of the anatase TiO₂(001) films was at least 15 nm, inducing a negligible concentration of outwardly diffused Sr and Ba from the substrate to the surface, and minimizing their possible effects on the surface structure. Dominant Ti⁴⁺ oxidation state was observed, indicating that the anatase TiO₂(001) surface was fully oxidized. The surface structure as characterized by STM showed that the (1 × 4) reconstruction remained as films grew on the SrTiO₃(001) substrate. However, ridges in the (1 × 4) reconstructed surface showed additional super-periods typically shown as dim features in the ridges separated by 2–5 lattice distances. Considering the high-resolution STM images and fully oxidized surface, we propose that these dim features may have been caused by “TiO₂” vacancies in the ridges. This is consistent with the ad-oxygen model (AOM) for the fully-oxidized (1 × 4) reconstructed surface of anatase TiO₂(001). In the AOM model, Ti atoms in the ridges were coordinated fivefold, in contrast with the fourfold coordination in the ADM model. We find direct evidence that the strains introduced in anatase TiO₂(001) films can significantly modify ridge structure in the (1 × 4) reconstructed surface, providing key insights into the complicated surface structure, and suggesting important implications for furthering our understanding of the reactivity of this commonly used surface.

Key Words: Anatase TiO₂(001) surface; Thin film; Scanning tunneling microscopy; Surface reconstruction; Surface strain

Received: May 14, 2019; Revised: May 29, 2019; Accepted: May 30, 2019; Published online: June 3, 2019.

*Corresponding author. Email: bwang@ustc.edu.cn; Tel.: +86-551-63602177.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFA0200603) and the National Natural Science Foundation of China (21573207).

国家重点研发计划(2016YFA0200603)和国家自然科学基金(21573207)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

引入应力的锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ 薄膜的外延生长

王明越, 谭世惊, 崔雪峰, 王兵*

中国科学技术大学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

摘要: 锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ (anatase $\text{TiO}_2(001)$, 简记为ATO)表面因其优异的催化活性受到了广泛的关注。理论计算结果表明, ATO表面应力导致的晶格畸变可能会增强该表面的催化活性。因此有必要研究应力对ATO表面结构的影响。本文利用 $\text{BaTiO}_3(001)$ (简记为BTO)与ATO之间存在较大的晶格失配度, 将ATO薄膜外延生长在BTO衬底上从而引入应力, 研究了存在应力情况下的ATO薄膜的结构特征。实验中, 利用脉冲激光沉积方法在Nb掺杂的 $\text{SrTiO}_3(001)$ (简记为STO)单晶衬底上制备了ATO/BTO/STO外延薄膜。X射线衍射(XRD)和扫描透射电子显微术(STEM)结果表明, 作为应力引入层的BTO薄膜厚度约为4–6 nm时, 能够部分地将应力引入到ATO薄膜中。X射线光电子能谱(XPS)结果显示, ATO薄膜合适的厚度应大于15 nm, 从而降低从衬底反向扩散至表面的Sr和Ba原子的浓度; Ti 2p的高分辨XPS谱仅呈现出 Ti^{4+} 峰, 表明ATO表面Ti原子为完全氧化的价态。ATO外延薄膜表面的扫描隧道显微术(STM)图像仍然呈现为 (1×4) 重构的结构, 但在 (1×4) 重构的脊上存在明暗交替并具有一定周期性的特征。根据完全氧化的“增氧原子模型”(ad-oxygen model, AOM), 脊上观察到的明暗交替特征可归因于表面应力导致的“ TiO_2 ”空位缺陷结构。

关键词: 锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$; 薄膜; 扫描隧道显微术; 表面重构; 表面应力

中图分类号: O647

1 引言

二氧化钛由于其优异的催化活性受到了研究者的广泛关注^{1–5}。在二氧化钛的三种晶型中, 广泛接受的观点是锐钛矿型 TiO_2 的催化活性高于金红石型 TiO_2 ⁶。在锐钛矿 TiO_2 各个晶面中, $\{001\}$ 晶面比其他晶面, 如 $\{100\}$ 、 $\{010\}$ 和 $\{101\}$ 面又具有更高的催化活性^{7–9}。然而, 实验结果表明锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ (anatase $\text{TiO}_2(001)$, 简记为ATO)表面的催化活性要低于理论的预期^{10–13}。该表面由于具有较高的表面能, 在超高真空条件下制备的样品表面会形成 (1×4) 重构的结构¹⁴。理论提出了一种 (1×4) 重构的构型¹⁵, 在这一构型中, 由“ TiO_3 ” (表面重构形成的结构单元)链取代了桥氧链, 从而形成脊状结构, 脊与脊之间的间隔为4倍晶格常数, 此结构也被称为“增分子”(ad-molecule)或ADM模型。在ADM模型中, 脊上的Ti原子为4配位。因此, 理论预言这一结构表面具有很高的活性, 甚至会使吸附的水和甲醇分子自发分解^{8,15}, 但这一预言始终未得到实验支持。近期的一些实验表明, ATO (1×4) 重构表面活性与还原的 Ti^{3+} 位点有关, 而完整脊上位点表现得非常惰性^{16–19}。X射线光电子能谱(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)的结果也表明该表面Ti原子是完全氧化的 Ti^{4+} 价态¹⁶。基于这些实验现象, 我们组在ADM模型基础上提出了“增氧原子”或AOM (ad-oxygen model)模型¹⁶。在AOM模型中, 重构脊上相邻的Ti原子之间都再增加了一个O原子, 从而脊上的Ti原子为5配位的,

很好解释了完整的ATO (1×4) 重构表面表现为非常惰性的实验现象。但理论计算得出, AOM模型表面能高于ADM模型的表面能^{20,21}, 所以引入表面应力可能有利于形成AOM构型²²。针对ATO (1×4) 重构表面的结构及其活性还存在许多争议^{23–26}。这些争议与表面应力引起的结构变化有关, 因此, 研究引入应力后的表面结构特征对理解其活性有着重要的价值。

在之前的研究中, ATO单晶薄膜主要是在晶格失配度较小的 $\text{LaAlO}_3(001)$ 和 $\text{SrTiO}_3(001)$ (分别简记为LAO和STO)等单晶衬底上制备的^{27–30}, ATO与这些衬底的晶格失配度较小(分别约为0.13%和3.07%)。本研究中采用了 $\text{BaTiO}_3(001)$ (简记为BTO)作为引入应力的衬底。BTO的晶格常数为3.994 Å (1 Å = 0.1 nm), 与ATO表面的晶格失配度约为5.49%, 仍然与外延生长所要求的失配度范围相符。预期比LAO和STO两种衬底可在ATO外延薄膜中引入更大的应力。但BTO是一种具有高介电系数的铁电材料, 体相通常表现出绝缘性, 这使得直接在BTO单晶衬底上制备ATO薄膜难以利用扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)进行表面形貌的表征。

因此, 本文利用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术, 首先在Nb掺杂的导电STO单晶衬底上外延生长较薄的BTO薄膜, 再在其上制备外延ATO薄膜, 即ATO/BTO/STO结构的外延薄膜。这一方法的优点是确保BTO薄膜具有足够

的导电性,以便于STM的研究,同时又可在ATO薄膜中引入较大的应力。利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描透射电子显微术(scanning transmission electron microscopy, STEM)、XPS以及STM研究并确定了适合引入应力的BTO薄膜厚度,进一步研究了ATO表面元素价态和结构,并对观察到的现象进行了解释。

2 实验部分

2.1 薄膜制备方法

制备薄膜所使用的超高真空PLD系统的背景真空约为 1.0×10^{-8} Pa。薄膜的制备主要有以下三个步骤。

2.1.1 STO单晶衬底的处理

首先,利用乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)和去离子水(25 °C下的电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Millipore, 美国)分别对0.7% (w, 质量分数) Nb掺杂的STO单晶衬底($10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, 合肥科晶)进行超声清洗。待样品传入真空腔后,再进行多次氩离子刻蚀(2 kV, 15 min)和高温退火(1173 K, 30 min)直至获得原子级别平整的STO表面³¹。衬底温度用红外测温仪(RAYMM2MHVF1L, Raytek, 美国)监控。

2.1.2 BTO薄膜的制备

将STO衬底温度维持在940 K,将氧气的分压维持在 1.5×10^{-2} Pa。待薄膜沉积完成之后,将样品在相同的氧气分压和衬底温度下维持15 min后再降至室温,以利于获得氧化性好的薄膜样品。BTO薄膜PLD生长使用的是BTO多晶靶材(纯度 > 99.99%, 合肥科晶)。

2.1.3 ATO薄膜的制备

制备特定厚度的BTO薄膜后,将PLD靶材切换为二氧化钛多晶靶材(纯度 > 99.99%, 江西海特)。将BTO/STO衬底温度维持在840 K,将氧气分压调节至并维持在 7.5×10^{-3} Pa,再进行ATO薄膜的沉积。待薄膜沉积完成,在此温度和氧气分压下继续维持15 min,再降至室温。

实验中使用的激光器为KrF准分子激光器(Complex Pro 201, Coherent, 美国),工作参数如下:波长248 nm,重复频率4 Hz,脉冲宽度20 ns,单个脉冲功率约为200 mJ。薄膜的沉积速率约为 $1 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2.2 薄膜表征方法

本文主要利用XRD、STEM、XPS和STM等方法对ATO/BTO/STO薄膜样品进行了系统表征。在薄膜样品制备完成后,利用可移动的真空转移装置,将样品从PLD制备腔真空转移到配备XPS(XR

50, Specs, 德国)和STM(LT-STM, Omicron, 德国)的超高真空系统中进行表面元素价态和表面形貌的表征,样品在转移的过程中一直维持在超高真空环境中(2.0×10^{-8} Pa)。XPS测量是在室温下进行的,使用的X射线光源是Al K_{α} (光子能量为1486.7 eV)。STM的表征是在液氮温度下(约为78 K)进行的。

待完成XPS和STM表征后,将样品从真空腔中取出,封装在充满氮气的密闭容器中,然后转移至XRD和STEM设备处进行进一步的表征。通过XRD的测量分析了薄膜的晶体结构(X射线光源为Cu K_{α} , 对应波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, TTR-III, Rigaku, 日本)。制备用于STEM测量的样品,先利用了聚焦离子束(FEI Helios 650, 美国)对ATO/BTO/STO薄膜横截面进行刻蚀减薄,横截面样品厚度约为30–50 nm,再利用球差校正STEM (JEOL JEM-ARM200F, 美国)进行了表征。

3 结果与讨论

3.1 BTO薄膜的XRD表征

图1a为STO单晶衬底上生长的BTO薄膜的XRD θ - 2θ 衍射图案,BTO薄膜厚度分别为4、6和8 nm。将图中得到的衍射峰位与STO和BTO的粉末衍射卡片(分别为PDF #35-0734, PDF #05-0626)进行对比,发现在STO衬底(001)和(002)衍射峰的低角度附近出现了相应的BTO薄膜的(001)和(002)衍射峰,显示了BTO薄膜在STO衬底上的外延生长特性。图1b为对应BTO薄膜(002)峰的摇摆曲线。通过测量摇摆曲线的峰展宽,发现4和6 nm厚度BTO薄膜(002)峰的摇摆曲线都具有很小的峰展宽(半峰宽 $\sim 0.1^\circ$),说明该厚度BTO薄膜都具有良好的单晶性;而在8 nm厚度下BTO薄膜的峰展宽明显变大,说明其单晶性变差。除此之外,通过比较摇摆曲线的峰位,发现不同厚度BTO薄膜的峰位发生了明显的移动,厚度为8 nm的BTO薄膜峰位更接近其体相的峰位($\theta = 22.428^\circ$),厚度为4和6 nm的薄膜峰位明显偏离体相峰位(分别为 21.54° 和 21.75°)。这表明,当BTO薄膜厚度较小时,其在STO衬底上更倾向于应变生长,即BTO的面内晶格常数为了与衬底匹配会被压缩,使得面外的晶格常数拉伸,即面间距变大,对应于摇摆曲线中峰位向更低的角度偏移。从XRD结果看出,厚度达8 nm时BTO外延薄膜的单晶取向性变差,因此,实验中作为应力引入层的BTO单晶薄膜的厚度选择介于4–6 nm。

3.2 ATO薄膜的横截面结构表征

图1 STO衬底上BTO薄膜的XRD衍射图谱。(a) STO上生长的厚度分别为4、6和8 nm的BTO薄膜的XRD θ - 2θ 衍射图谱；(b)对应BTO薄膜(002)峰摇摆曲线

Fig. 1 XRD patterns of the BTO films on STO substrates. (a) XRD θ - 2θ patterns of BTO films grown on STO substrates, with BTO thicknesses being 4, 6 and 8 nm, respectively; (b) Corresponding rocking curves of the (002) peak of BTO films.

图2给出了两种不同BTO厚度的ATO/BTO/STO薄膜的横截面结构的STEM结果，其中图2a为横截面的原子结构示意图；图2b, c分别对应于BTO中间层厚度为4和6 nm时高分辨原子序数衬度分辨的STEM图像，自上而下分别对应于ATO、BTO和STO原子分辨的结构。在BTO/STO界面处的原子

结构变化明显，显示BTO具有较好外延性。而ATO/BTO界面存在一定程度的过渡层特征，这在6 nm厚度的BTO情况下表现得较为明显(图2c)，而在4 nm厚度的情况下界面结构有相对较好的外延性(图2b)。

对ATO/BTO/STO薄膜横截面的STEM图像中

图2 两种不同BTO厚度的ATO/BTO/STO薄膜横截面的STEM图像。(a) ATO/BTO/STO薄膜横截面结构的投影示意图；(b, c) BTO中间层厚度分别为4和6 nm的ATO/BTO/STO薄膜的STEM图像；(d, e) STEM图像中的虚线所对应的轮廓线，用于测量ATO和BTO层相对STO衬底的面内晶格常数 a ，其中 Δ 表示所测量的原子间距数

Fig. 2 Cross-sectional STEM images of ATO/BTO/STO films with two different BTO thicknesses. (a) Schematic drawing of the cross-sectional projection of ATO/BTO/STO films; (b, c) STEM images of ATO/BTO/STO films with the thicknesses of BTO layers being 4 and 6 nm, respectively; (d, e) Corresponding line profiles along the dashed lines in the STEM images to measure the in-plane lattice constant a of the ATO and BTO layers, with respect to the STO substrate, where Δ marks the number of atomic intervals measured.

沿[100]方向的晶格参数分析表明(图2d, e), ATO和BTO的平均面内晶格常数分别为 (3.79 ± 0.03) Å、 (3.90 ± 0.02) Å (BTO薄膜厚度为4 nm)和 (3.81 ± 0.04) Å、 (3.99 ± 0.05) Å (BTO薄膜厚度为6 nm)。这些参数已经根据STEM测到的STO衬底的晶格常数和STO单晶的晶格常数理论值(3.905 Å)的比值进行了矫正。STEM结果得出ATO面内晶格常数与理论值3.786 Å相差不显著¹⁵。其原因可能与STEM所测量的区域中ATO/BTO界面存在过渡层有关, 因为过渡层的存在会造成ATO中晶格外延性质变差。因此, 利用BTO作为应力引入层的实际作用不如预期的效果, 可能仅能部分的在ATO中引入应力。相比较而言, BTO层能较好地外延生长在STO上(图2b, c), 这与图1b中BTO薄膜摇摆曲线峰宽较窄相一致。

3.3 ATO单晶薄膜的XRD表征

针对外延生长的ATO/BTO/STO样品进行了XRD表征。图3a给出了ATO厚度分别为8、15及30 nm的XRD θ -2 θ 衍射图谱, 并在其中分别标出ATO的(004)峰, BTO的(001)和(002)峰, 及STO的(001)和(002)峰。图3b为对应ATO薄膜(004)峰的摇摆曲线, 可以发现制备的ATO薄膜峰位与ATO体相峰位理论值($\theta = 18.900^\circ$)相近, 表明在BTO薄膜上生长的ATO薄膜内的应力已经有很程度的弛豫。但是, 摇摆曲线峰宽的展宽较大(半峰宽 $> 1^\circ$), 显著大于在LAO或是STO衬底上ATO薄膜的摇摆曲线的峰宽^{27,28}。随着ATO薄膜厚度的增加, 峰宽有一定程度的减小, 表明较厚的ATO薄膜的单晶性有一定程度的提升。摇摆曲线峰宽较宽的主要原因可能来自于ATO和BTO之间存在较大的晶格失

配, ATO薄膜生长呈取向有差异的晶粒状生长, 这在后续的较薄ATO薄膜的STM图像中得到证实(图5a); 另一个原因可能和引入的应力有关, 但从STEM结果看, 引入的应力较小。

3.4 ATO薄膜表面的元素和价态

图4a给出了ATO/BTO/STO样品表面宽结合能范围(0–900 eV)的XPS谱, 其中ATO薄膜厚度分别为8、15和30 nm, XPS谱线利用C 1s轨道电子结合能(284.6 eV)进行了矫正¹³。不同厚度的ATO薄膜表面的XPS谱总体特征基本一致, 但在8 nm厚的ATO薄膜表面有可见的Ba和Sr信号。图4b, c, d分别给出了Ti 2p, Ba 3d, Sr 3d的高分辨XPS谱。不同厚度的ATO薄膜中Ti 2p_{3/2}和2p_{1/2}峰位分别位于458.7和464.4 eV (图4b), 谱峰拟合给出薄膜中Ti原子价态均为+4价³¹, 表明薄膜中Ti原子为完全氧化的状态, 这与直接在STO衬底上生长的ATO薄膜表面的情况一致^{14,16}。当ATO薄膜厚度为8 nm时, Ba 3d_{5/2}和3d_{3/2} (电子结合能分别为780.6和795.9 eV)³²以及Sr 3d_{5/2}和3d_{3/2} (电子结合能分别为134.3和136.1 eV)³²信号均能被观测到(图4c, d); 当ATO薄膜厚度为15 nm时, 表面层仍能观察到Ba元素的信号, 不过其信号强度比厚度为8 nm的ATO薄膜有所下降, 而此时在表面层几乎探测不到Sr元素的信号; 当ATO薄膜的厚度为30 nm时, Sr 3d和Ba 3d电子的信号均消失, 表明此时表面主要由Ti和O原子构成。ATO表面的Ba和Sr可能和从BTO和STO衬底反向扩散至表面的过程有关^{14,16,33}, 也可能和光电子出射的深度有关。无论何种情况, 当ATO薄膜厚度达到30 nm时, Sr和Ba XPS信号已消失, 表明表面的Sr和Ba浓度已经很低。在后续的STM表

图3 在BTO/STO衬底上ATO薄膜的XRD衍射图谱。(a)生长在BTO/STO衬底上的厚度分别为8、15和30 nm的ATO薄膜XRD θ -2 θ 衍射图谱; (b)对应的不同厚度的ATO薄膜(004)峰摇摆曲线

Fig. 3 XRD patterns of the ATO films on the BTO/STO substrates. (a) XRD θ -2 θ patterns of ATO films grown on BTO/STO substrates with ATO thicknesses being 8, 15 and 30 nm, respectively; (b) Corresponding rocking curves of the (004) peak of ATO films.

图4 生长在BTO/STO衬底上的不同厚度的ATO薄膜的XPS谱。(a)厚度分别为8、15和30 nm的ATO薄膜表面的XPS全谱扫描(能量范围0–900 eV); 对应的(b) Ti 2p、(c) Ba 3d和(d) Sr 3d的高分辨XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of ATO films with varying thicknesses on BTO/STO substrates. (a) XPS survey spectra (energy range: 0–900 eV) of ATO films with ATO thicknesses being 8, 15 and 30 nm, respectively; Corresponding high-resolution XPS spectra of (b) Ti 2p, (c) Ba 3d and (d) Sr 3d.

征中, 考虑到不同厚度的ATO表面表现出相似的结构, 因此均忽略了Ba和Sr的影响。

3.5 ATO薄膜表面形貌的STM表征

图5给出了厚度分为8、15及30 nm的ATO薄膜表面大范围的STM图像表征结果, 扫描范围分别为 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ (图5a、5b和5c)和 $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ (图5d、5e和5f), 成像条件为2.0 V、10 pA。不同厚度的ATO薄膜表面均形成原子级平整的平台, 并形成 (1×4) 重构的结构。总体来说, (1×4) 重构与之前观测的结构相似^{16,34,35}, 但在 (1×4) 重构所形成的脊上呈现非均匀的明暗衬度交替的特征, 并表现出一定的周期结构, 周期间距为 $2a$ 、 $3a$ 、 $4a$ 和 $5a$, 其中 a 为ATO的晶格常数。图5h、5i和5j给出了一些典型的周期结构的高度轮廓线, 其对应的特征分别在图5d、5e和5f用A、B、C和D进行了标记。A型的特征高度通常在30 pm左右, 与B、C和D型特征的高度(60–80 pm)相比较低。这些特征明显区别于过去通常观测得到的衬度较均匀的脊结构^{16,34,35}。需要注意的是, 在厚度较薄的ATO薄膜中有较明显的20–50 nm小晶粒(图5a), 这与摇摆

曲线中观测到的较宽的谱峰相有一定的对应关系(图3b), 说明较薄的ATO薄膜可能呈晶粒状生长。

3.6 ATO (1×4) 重构脊上的周期结构模型

图6a、b比较了ATO表面同一区域测得的变偏压STM图像, 图像大小为 $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$, 扫描条件分别为2.0 V、10 pA和1.4 V、10 pA。图6b测得具有较高的分辨率, 可分辨出重构脊上较精细的结构。如图6c所示, 进一步对重构脊上和两边沟槽中的高度轮廓线结构进行测量和分析。从图6c中的竖直虚线标记出的两种图像的对应关系可以得到以下几点信息: (1)重构脊两边沟槽中的结构(图6c中蓝色和橙色的虚线和实线对比)能很好的对应, 说明两个偏压条件下得到的脊之间的沟槽结构是一致的; (2)根据沟槽中测量得到的周期, 可确定ATO表面沿 $[100]$ 方向(即沿沟槽或脊的方向)的晶格常数 $a = (3.91 \pm 0.03)\text{ \AA}$; (3)沿 $[010]$ 方向测得的脊与脊之间的间距($4a$)为 $15.67 \pm 0.06\text{ \AA}$ (图6d); (4)重构脊上的超周期结构暗点间距与沟槽中测得的晶格常数 a 的整数倍基本对应(图6c中标记的 $2a$ 、 $3a$ 和 $4a$), 这和图5中的高度轮廓线的测量结果也是一致的。

图5 BTO/STO 衬底上的 ATO 薄膜表面的大范围 STM 表征。(a)–(c) 分别对应于 8、15 和 30 nm 厚度的 ATO 薄膜的大范围 STM 图像，尺寸：100 nm × 100 nm；(d)–(f) 对应的 ATO 表面大小为 25 nm × 25 nm 的 STM 图像；(h)–(j) 表面结构的典型的高度轮廓线，分别对应于 (d)–(f) 中虚线标记的位置，A、B、C 和 D 分别对应于周期为 $2a$ 、 $3a$ 、 $4a$ 和 $5a$ 的间距，其中 a 近似为 ATO 的面内晶格常数。成像条件：2.0 V、10 pA、78 K

Fig. 5 Large-scale STM characterization of the surface of ATO films on BTO/STO substrates. (a)–(c) Large-scale STM images (100 nm × 100 nm) of ATO films with thicknesses being 8, 15 and 30 nm, respectively; (d)–(f) Corresponding STM images of ATO surface with an imaging scale of 25 nm × 25 nm; (h)–(j) Corresponding representative line profiles along the dashed lines marked in (d)–(f), where A, B, C and D correspond to intervals with periods $2a$, $3a$, $4a$ and $5a$, a is approximately the in-plane lattice constant of ATO. Imaging conditions: 2.0 V, 10 pA, at 78 K.

从STM图像中沟槽中的周期间距测得的晶格常数略大于通过STEM测得的面内晶格常数。STM图像的标尺已通过Si(111)-(7 × 7)和Au(111)表面原子分辨的图像做过矫正。值得注意的是，由于STM实际测量中可能存在的探针与样品间的漂移等因素，可能对晶格的测量精度造成影响。与此不同，如图2所示，采用了STEM同时获得的STO衬底的晶格常数进行矫正，因此STEM测得的ATO的晶格常数精度可能优于STM的数据。考虑到这一因素，采用STEM测量的ATO面内晶格常数作为其表面的晶格常数可能更为合理。这两种表征方法得到的面内或表面晶格常数均表明ATO薄膜中存在晶格畸变，但畸变很小(STEM和STM对应的结果分别为0.63%和3.28%)，说明在ATO中仅引入了较小

的应力。

尽管如此，STM图像中(1 × 4)重构的脊上存在的超周期结构明显不同于在无应力引入情况下结构，说明即便引入的应力较小，对ATO表面的重构结构还是存在明显的影响。考虑到引入应力后，ATO表面的Ti原子仍然为完全氧化的+4价，因此，可以采用我们之间提出的脊上Ti原子为5配位的AOM模型¹⁶，完整的AOM结构模型如图6e, f给出的侧视图和俯视图所示，图中虚线包围的部分为表面(1 × 4)重构形成的脊结构。根据STM图像得到的间隔为2–5倍晶格常数的暗点结构，我们提出脊上的超周期可能是其“TiO₂”结构单元缺陷造成的，如图6g和6h对应给出的侧视图和俯视图所示。这可以归因于应力导致的晶格畸变，从而引起脊

图 6 ATO (1×4) 重构脊上的周期结构模型。(a, b) 在 ATO 同一表面区域内的测得的 STM 图像 ($9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$), 成像条件: (a) $V_s = 2.0 \text{ V}$, 10 pA ; (b) $V_s = 1.4 \text{ V}$, 10 pA , 78 K ; (c, d) STM 图像中典型高度轮廓线, 虚线和实线分别对应于(a)和(b)中标注的位置; (e, f) 完整 AOM 模型的 ATO 侧视图和俯视图; (g) 和(h) 示意给出 (1×4) 重构脊上缺陷的形成过程, 箭头表示通过失去 “TiO₂” 结构单元, 从而形成不同间隔的 “TiO₂” 空位缺陷, 这与 STM 图像也是对应的。模型中 $a = 3.91 \text{ \AA}$ 为 STM 测量得到的晶格常数, (c) 中的 $2a$ 、 $3a$ 和 $4a$ 标记暗点缺陷的间隔, (d) 中 $4a$ 标记脊与脊的间距

Fig. 6 Structural model in the ridge of ATO (1×4) reconstruction. (a, b) STM images of ATO surface within the same area ($9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$), imaged at (a) $V_s = 2.0 \text{ V}$, 10 pA ; (b) $V_s = 1.4 \text{ V}$, 10 pA , and at 78 K ; (c, d) Line profiles of the marked dashed and solid lines in (a) and (b), respectively; (e, f) Structural model of perfect lattice geometries according to the AOM model, in side and top view, respectively; (g, h) Schematic drawings of the formation of the defects in the ridge of (1×4) reconstructed surface. The arrows indicate the loss of “TiO₂” structural unit in the ridge, leading to the formation of “TiO₂” vacancies with various separations, which is consistent with the observed dim features in the STM images.

In the model, $a = 3.91 \text{ \AA}$ is the lattice constant obtained from the STM images, several separations of dim features, like $2a$, $3a$, and $4a$ are indicated in (c), separations between the ridges ($4a$) are indicated in (d).

上失去 “TiO₂” 结构单元以释放表面较大的张应力^{22,36}。STM 图像中观察到的深度约为 $60\text{--}80 \text{ pm}$ 的暗点缺陷是其典型特征¹⁶。当在脊的特定位置产生 “TiO₂” 缺陷后, 表面产生间隔对应于 $2a$ 、 $3a$ 和 $4a$ 的超周期结构, 这与图 6a, b 的 STM 图像相符。图 6g 中的红色线示意地给出了模型中存在 “TiO₂” 缺

陷时的高度轮廓线, 可与图 6c 中 STM 实验数据相比拟, 从而可以很好的解释实验现象。

4 结论

本文利用 PLD 方法在 STO 衬底上外延生长了 ATO/BTO/STO 结构的薄膜, 研究了利用 ATO 和

BTO间存在较大的界面晶格失配度从而在ATO薄膜中引入应力的方法来调控ATO表面结构。利用XRD、STEM、XPS以及STM等方法对ATO薄膜结构进行了系统的表征,发现BTO中间层厚度约为4–6 nm时,可以在ATO薄膜中引入一定程度的应力,从而导致ATO薄膜表面的(1 × 4)重构的脊结构中形成在STM图像中的间距为2–5倍晶格常数的暗点形貌,并呈现出一定的周期性。通过XPS价态分析得到表面Ti元素为+4价,说明Ti原子是完全氧化的。这一特征符合AOM模型中Ti具有5配位的完全氧化性质,并据此提出了暗点的形貌特征可归因于表面应力导致的“TiO₂”空位缺陷结构,解释了实验观测到的(1 × 4)重构的脊上的呈一定超周期性的明暗交替结构。本文的研究结果显示在ATO中引入一定的表面应力可以对其表面结构进行调制。

References

- (1) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0
- (2) Fujishima, A.; Zhang, X. T.; Tryk, D. A. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- (3) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185. doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001
- (4) Schneider, J.; Matsuo, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J. L.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919. doi: 10.1021/cr5001892
- (5) Guo, Q.; Zhou, C. Y.; Ma, Z. B.; Ren, Z. F.; Fan, H. J.; Yang, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 28. [郭庆, 周传耀, 马志博, 任泽峰, 樊红军, 杨学明. 物理化学学报, **2016**, *32*, 28.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201512081
- (6) Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4043. doi: 10.1038/srep04043
- (7) Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2954. doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2954
- (8) Gong, X. Q.; Selloni, A.; Vittadini, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2804. doi: 10.1021/jp056572t
- (9) Lu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 2185. [陆阳. 物理化学学报, **2016**, *32*, 2185.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201605255
- (10) Ohsawa, T.; Lyubnitsky, I. V.; Henderson, M. A.; Chambers, S. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20050. doi: 10.1021/jp8077997
- (11) Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 2181. doi: 10.1002/ange.201006057
- (12) Tachikawa, T.; Yamashita, S.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7197. doi: 10.1021/ja201415j
- (13) Wang, X.; Li, R. G.; Xu, Q.; Han, H. X.; Li, C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1566. [王翔, 李仁贵, 徐倩, 韩洪宪, 李灿. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1566.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201304284
- (14) Herman, G. S.; Gao, Y. *Thin Solid Films* **2001**, *397*, 157. doi: 10.1016/S0040-6090(01)01476-6
- (15) Lazzeri, M.; Selloni, A. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266105. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.266105
- (16) Wang, Y.; Sun, H. J.; Tan, S. J.; Feng, H.; Cheng, Z. W.; Zhao, J.; Zhao, A. D.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J. L.; *et al. Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2214. doi: 10.1038/ncomms3214
- (17) Tang, H. Q.; Cheng, Z. W.; Dong, S. H.; Cui, X. F.; Feng, H.; Ma, X. C.; Luo, B.; Zhao, A. D.; Zhao, J.; Wang, B. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1272. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12917
- (18) Cheng, Z. W.; Tang, H. Q.; Cui, X. F.; Dong, S. H.; Ma, X. C.; Luo, B.; Tan, S. J.; Wang, B. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19930. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07256
- (19) Luo, B.; Tang, H. Q.; Cheng, Z. W.; Ji, Y. Y.; Cui, X. F.; Shi, Y. L.; Wang, B. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17289. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04530
- (20) Xu, M. L.; Wang, S.; Wang, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16615. doi: 10.1039/C7CP03457A
- (21) Shi, Y. L.; Sun, H. J.; Saidi, W. A.; Nguyen, M. C.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Yang, J. L.; Zhao, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1764. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b00181
- (22) Sun, H. J.; Lu, W. C.; Zhao, J. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14528. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b02777
- (23) Yuan, W. T.; Wu, H. L.; Li, H. B.; Dai, Z. X.; Zhang, Z.; Sun, C. H.; Wang, Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3189. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00284
- (24) Xiong, F.; Yin, L. L.; Wang, Z. M.; Jin, Y. K.; Sun, G. H.; Gong, X. Q.; Huang, W. X. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9991. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02154
- (25) Vitale, E.; Zollo, G.; Agosta, L.; Gala, F.; Brandt, E. G.; Lyubartsev, A. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22407. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b05646
- (26) Beinik, I.; Bruix, A.; Li, Z. S.; Adamsen, K. C.; Koust, S.; Hammer, B.; Wendt, S.; Lauritsen, J. V. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121*, 206003. doi: 10.1103/PhysRevLett.121.206003
- (27) Murakami, M.; Matsumoto, Y.; Nakajima, K.; Makino, T.; Segawa, Y.; Chikyow, T.; Ahmet, P.; Kawasaki, M.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2664. doi: 10.1063/1.1365412
- (28) Yamamoto, S.; Sumita, T.; Miyashita, A.; Naramoto, H. *Thin Solid Films* **2001**, *401*, 88. doi: 10.1016/S0040-6090(01)01636-4
- (29) Du, Y. G.; Kim, D. J.; Kaspar, T. C.; Chamberlin, S. E.; Lyubnitsky, I.; Chambers, S. A. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 1443. doi: 10.1016/j.susc.2012.05.010
- (30) Krupski, K.; Sanchez, A. M.; Krupski, A.; McConville, C. F. *Appl.*

- Surf. Sci.* **2016**, 388, 684. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.214
- (31) Liang, Y.; Gan, S. P.; Chambers, S. A.; Altman, E. I. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 235402. doi: 10.1103/PhysRevB.63.235402
- (32) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.; Chastain, J. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer: Minnesota, 1992; pp. 104–139.
- (33) Watanabe, Y.; Matsumoto, Y.; Kunitomo, H.; Tanamura, M.; Nishimoto, E. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 5182. doi: 10.1143/JJAP.33.5182
- (34) Herman, G. S.; Sievers, M. R.; Gao, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3354. doi: 10.1103/PhysRevLett.84.3354
- (35) Xia, Y. B.; Zhu, K.; Kaspar, T. C.; Du, Y. G.; Birmingham, B.; Park, K. T.; Zhang, Z. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2958. doi: 10.1021/jz401284u
- (36) Shi, Y. L.; Sun, H. J.; Nguyen, M. C.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Saidi, W. A.; Zhao, J. *Nanoscale* **2017**, 9, 11553. doi: 10.1039/C7NR0245