

SrTiO₃ 表面 O₂, H₂O 吸附的 UPS, XPS 研究

陈芸琪 林彰达 齐上雪 谢 侃 常英传 侯德森 王泰宏

(中国科学院物理研究所)

1986年8月30日收到

提 要

观察到还原 SrTiO₃ 表面三价 Ti 离子引起的表面态的存在. 分析了它在太阳光分解水中所起作用,以及光照在恢复活性中的作用.

一、引 言

为了解决能源问题,人们对于利用太阳光把 H₂O 分解成可存贮的燃料 H₂ 产生了极大的兴趣. 而 SrTiO₃ 是一种不用外加电压在太阳光照射下直接分解 H₂O 产生 H₂ 的电极材料. 电极这种分解 H₂O 活性,不仅与它的能带结构有关,而且与它的表面组分和电子状态等有着密切的关系. Wolfram 等人^[1]计算了 SrTiO₃ 的表面能带,指出了 d-like 表面态的存在以及它在表面化学反应中的重要性. Ferrer^[2]和 Henrich^[3]从实验上指出了在 SrTiO₃ 和 TiO₂ 表面上 Ti³⁺ 离子的存在及它在化学吸附中的活性.

为了了解电极表面分解 H₂O 的微观过程及影响分解 H₂O 效率的因素,我们观察了真空加热及 Ar⁺离子轰击对于 SrTiO₃ 表面 Ti³⁺ 离子浓度的影响,以及吸附 O₂ 和 H₂O 前后 Ti³⁺ 离子的变化,并观察了被吸附的氧,光照脱附后 Ti³⁺ 离子再生现象. 分析了表面 Ti³⁺ 离子存在而产生的表面态在电荷输运过程中的作用.

二、实 验

所用 SrTiO₃ 单晶是在炉子抽真空后通 N₂ 并在 N₂ 气氛下温度 2080°C 时用于晶慢降温方法制成的. 制出的为黑色还原样品,经 X 射线衍射和成份分析判定为单晶. 选用同一锭条上沿 (100). 而切下的两种样品,一种为在空气中加热至 700°C 氧化 7h, 样品变成微黄半透明状,其表面电阻大于兆欧,经这样处理的样品为化学正分样品. 另一种不经任何处理的还原样品,其电阻 ~ 15kΩ. 对这两种样品进行了 AES 测量,其 O(514):Ti(387):Sr(70) 的峰峰比分别为 4.80:1:0.49 和 3.90:1:0.38. 可以看出还原样品是缺 O 和 Sr 的样品. 对样品进行了抛光和正规半导体清洁处理.

为了观察真空加热及 Ar^+ 轰击对样品还原程度的影响, 将化学正分样品在 ESCA-LAB5 的样品处理室 (真空度低于 5×10^{-9} Torr) 中加热至 750°C 分别恒温 15min 及 30min 后, 用 UPS 及 XPS 观察其加热前后表面组分及电子态的变化。观察了不同能量、不同时间的 Ar^+ 轰击对样品表面 Ti^{3+} 离子浓度的影响及电子态的变化, 还观察了样品吸附 O_2 和 H_2O 前后价带谱及 Sr, O, Ti 的各种芯能级的变化。

实验是在 VG 公司的 ESCA-LAB5 上进行的, 系统真空度 $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr。

光脱附光路装置是用 500W 氙灯作光源, 模拟太阳光。用支架固定在道轨上, 通过一组水冷装置和一个透镜组, 调节透镜组在道轨上位置, 使光束穿过 ESCA-LAB5 上观察窗会聚在样品表面。

三、实验结果与讨论

1. 不同还原条件下 Ti^{3+} 离子的观察

对两组样品进行了 500V Ar^+ 离子轰击 2min 到 4min 后, 再 200°C 热处理 12min, 这时 AES 谱中 C 峰消失, 即认为这样处理后为清洁表面。

对清洁后 1# 正分样品和 2# 还原样品分别作 3UPS 谱。1# 正分样品在 E_F 以下 4—9eV 处有一个很宽的峰, 它相应于钙钛矿型晶体中正八面体对称位置的氧的两个 2P 峰的叠加^[1], 在此价带顶以前的能隙中没有任何信号。2# 还原样品 E_F 以下 $\sim 1\text{eV}$ 处有一个峰, 它是表面 Ti^{3+} 离子存在的标志^[2-5]。可以看出两种样品表面电子态的差别就在于还原样品由于表面 Ti^{3+} 离子的存在而产生禁带内 E_F 以下 1eV 处的表面态。

图 1 给出 Ar^+ 轰击正分样品前后的 UPS 谱。图 1 曲线 a 为轰击前的 UPS 谱, 图

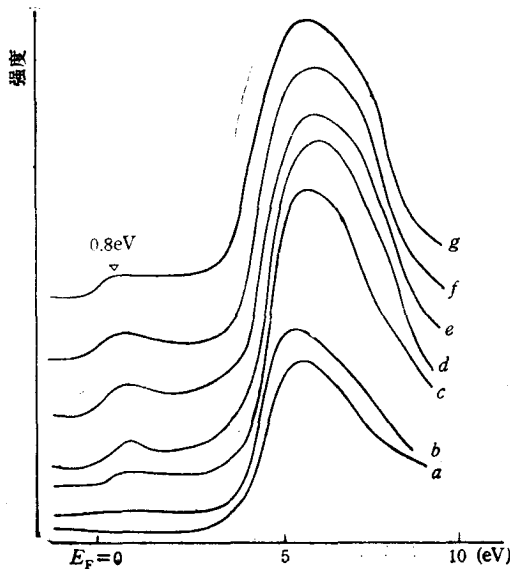


图 1 Ar^+ 轰击前后 SrTiO_3 的 UPS 谱

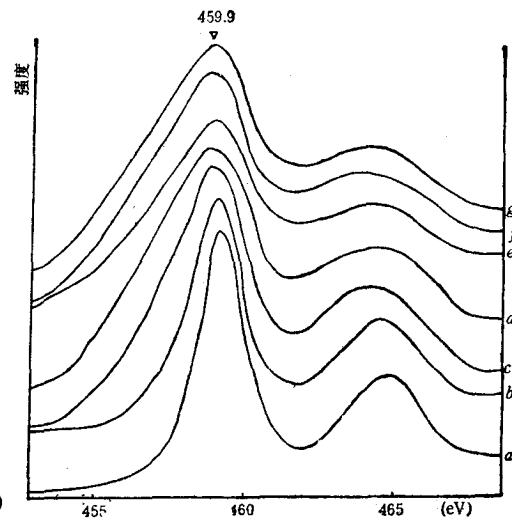


图 2 Ar^+ 轰击前后 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 谱

2 曲线 *b* 为 1kV Ar⁺ 轰击 5min 后的 UPS 谱。图 1 曲线 *c, d, e* 分别为 2kV 的 Ar⁺ 轰击 3, 10 和 30min 后的 UPS 谱。图 1 曲线 *f, g* 分别为 3 和 5kV Ar⁺ 轰击 5min 后的 UPS 谱。从图 1 中可以看出 1kV Ar⁺ 轰击 5min 后, 在 E_F 以下 1eV 处 Ti³⁺ 表面态的光电子发射没有明显的变化。当能量增到 2kV 时 3min 后 E_F 以下 1eV 处就明显出现了一个小峰, 随着时间增加到 10, 30min 该峰的强度也逐渐增加, 但能量继续增加到 3 和 5kV 时, 1eV 峰的强度增加就不明显了。由于 Ar⁺ 轰击对 O, Ti, Sr 的溅射速率不同。O 和 Sr 较 Ti 更容易溅射而产生大量 O 和 Sr 的空位, 这使表面 Ti³⁺ 离子的浓度大大增加。从上面的结果可以看出选择溅射约在 Ar⁺ 离子能量为 2kV 时最强。

图 2 曲线 *a—g* 给出相应于上述 Ar⁺ 轰击前后样品的 Ti2p_{3/2,1/2} XPS 谱。从图 2 中可以明显看出 Ar⁺ 轰击使 Ti2p_{3/2} 峰的低能端明显出现肩膀且随 Ar⁺ 轰击的能量和时间的增长而越明显。轰击的结果使在 457.6eV 处出现一个峰, 而 459.9eV 处的峰减弱。而在 Ti⁴⁺2p_{3/2} 峰低能端 2.5eV 处的峰正是 Ti³⁺2p_{3/2} 电子的特征峰^[2], 因此 Ti⁴⁺2p_{3/2} 峰低能端肩膀的增长即表明 Ti³⁺ 的浓度不断增加。这也说明 Ar⁺ 轰击增加了 O, Sr 空位而使 Ti⁴⁺ 变成了 Ti³⁺。此结果与上面 UPS 的结果是一致的。

图 3 曲线 *a, b, c* 分别给出化学正分样品在 5×10^{-9} Torr 超高真空中加热 750°C 前后恒温 15 和 30min 后的 UPS 谱。图 4 给出超真空 5×10^{-9} Torr 加热前后 Ti2p_{3/2,1/2} 的 XPS 谱。可以看出在超高真空中 750°C 加热同样可以使 E_F 以下 1eV 处表面态光电子发射强度增加, 同时在 457.6eV 处的 Ti³⁺2p_{3/2} 强度也相应增加。但效果不如 Ar⁺ 轰击产生的大。这可能是由于在真空加热时, 样品体内离子的扩散限制了表面缺陷的增加。而 Ar⁺ 轰击则能造成表面深度的缺陷, 而且在常温下它是稳定的。由此可见高能量的

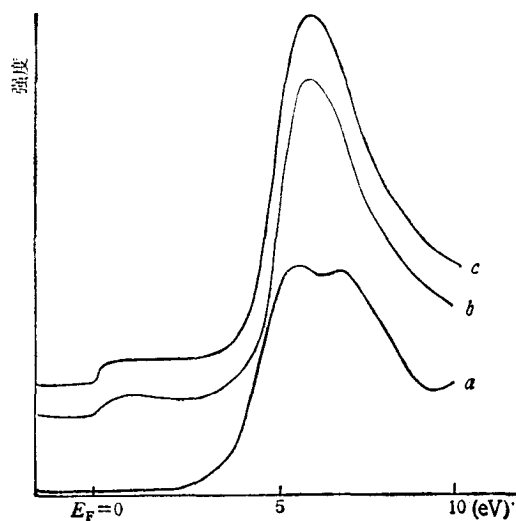


图 3

- a* 为清洁正分表面的 UPS 谱;
- b* 为 750°C 恒温 15min 后的 UPS 谱;
- c* 为 750°C 恒温 30min 后的 UPS 谱

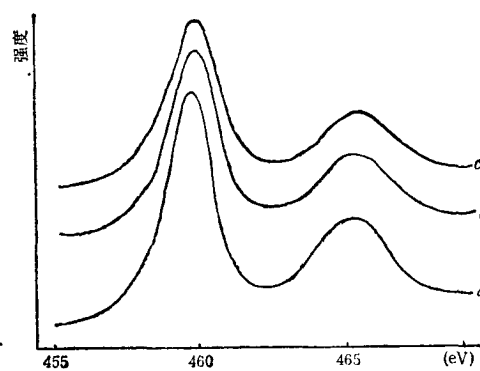


图 4

- a* 为清洁正分表面 Ti2p 的 XPS 谱;
- b* 为 750°C 恒温 15min 后 Ti2p 的 XPS 谱;
- c* 为 750°C 恒温 30min 后 Ti2p 的 XPS 谱

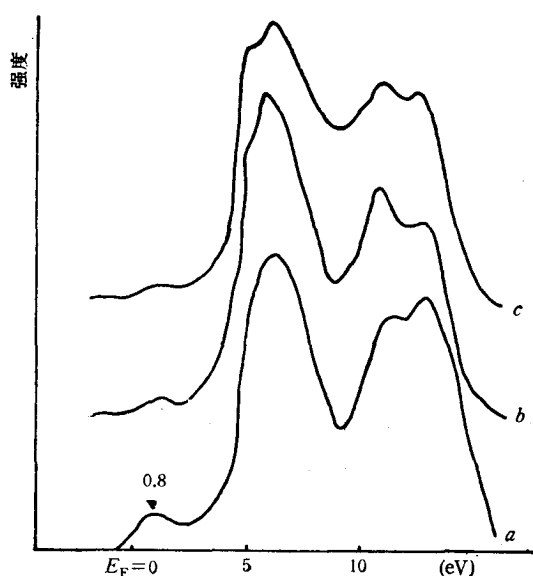


图 5

a 为吸附前 SrTiO_3 表面 UPS 谱;
b 为 O_2 暴露 1L 后的 UPS 谱;
c 为 O_2 暴露 1000L 后的 UPS 谱

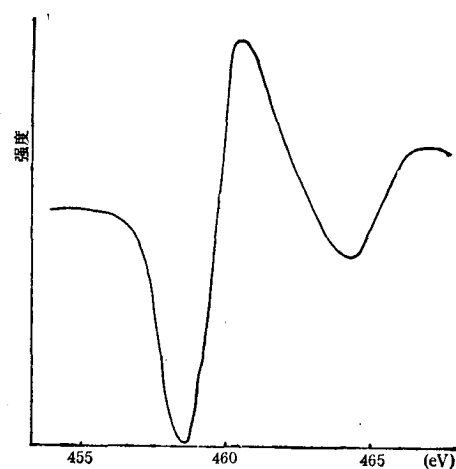


图 6

Ar^+ 离子轰击比真空加热更容易造成 O 和 Sr 的缺位, 产生表面缺陷, 使 Ti^{3+} 离子浓度比真空加热高。

2. 清洁 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面 O_2 吸附的研究

图 5 曲线 *a*, *b*, *c* 分别给出 $2^{\#}$ 还原 SrTiO_3 样品 O_2 吸附前后清洁表面及 O_2 暴露 1 和 1000L 后的 UPS 谱。从谱中可以明显看出还原 SrTiO_3 表面吸附 O_2 后在 E_F 以下 1eV 处峰的强度随着吸附量的增加而明显下降。这说明 O_2 的吸附使表面氧空位减少, 致使表面三价 Ti 离子被氧化成四价 Ti 离子, 从而减少了表面 Ti^{3+} 离子的浓度。这一点同样为 $\text{Ti}2p$ 芯能级相应的位移所证明。图 6 给出还原 SrTiO_3 表面 O_2 暴露 1000L 前后 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的 XPS 差谱, 图 6 中 457.6eV 的负峰正是 Ti^{3+} 离子减少的标志, 而三价 Ti 离子减少的同时 460.1eV 处的正峰正说明了四价 Ti 离子的增加。再次用 1kV Ar^+ 轰击吸附后的表面几分钟, 而 UPS 谱中 E_F 以下 1eV 处的小峰又会明显增加, 这一点也从实验上证明了费密能级以下 1eV 的峰是表面 Ti^{3+} 离子的贡献。

3. 清洁 $\text{SrTiO}_3(100)$ 面 O_2 吸附后光脱附的研究

图 7 是对清洁 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面 O_2 吸附后进行光脱附的 UPS 谱。为了容易观察将 E_F 以下信号放大。图 6 曲线 *a*, *b* 光照时间分别为 5, 20min, 明显看出在 E_F 以下 1eV 处的峰随时间的增加而加强。说明光照激发了吸附的 O_2 , 使得 O_2 脱附 Ti 离子从四价态重新变成三价态。从而使得 SrTiO_3 表面恢复了分解水的活性。

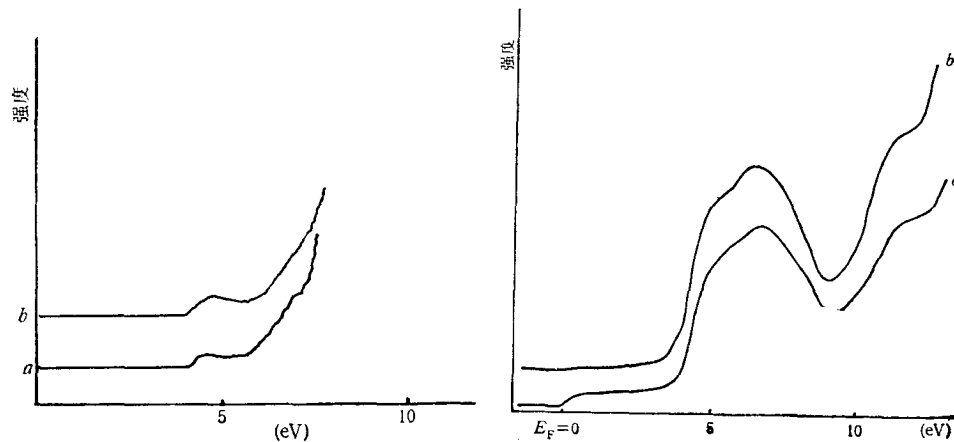


图 7

a 为光照时间 5min 后的 UPS 谱;
b 为光照时间 20min 后的 UPS 谱

图 8

a 为吸附前 SrTiO₃ 表面 UPS 谱;
b 为 H₂O 暴露 1000L 后 UPS 谱

4. 清洁 SrTiO₃(100) 表面 H₂O 吸附的研究

图 8 为清洁还原 SrTiO₃ 样品及其 H₂O 暴露量为 1000L 前后 HeI 的 UPS 谱, 从谱中可看出还原 SrTiO₃ 表面在 H₂O 吸附后, 费密能级以下 1eV 处峰的强度明显下降, 这说明表面三价 Ti 离子浓度减少, 伴随着 1eV 峰下降的同时, 可看到 ~11eV 附近的 (OH)⁻ 峰^[2]明显增加。前面已指出由于表面 O 缺位产生了低能 Ti 离子引起的表面态具有 d 电子特性, H₂O 分子通过与 Ti³⁺ 的作用分解成 (OH)⁻, 从而使 1eV 峰下降, ~11eV 的 (OH)⁻ 峰上升。

对于化学正分的 SrTiO₃ 样品同样也作了 O₂ 和 H₂O 吸附的观察。实验表明吸附前后 UPS 和 XPS 谱无明显变化。

综上所述可以看出, 化学正分的 SrTiO₃ 是绝缘体性质, 使用不同的还原手段以产生不同浓度的 O 空位后, 除改变其体电阻外, 还由于表面 O 缺位的存在产生了低价的 Ti³⁺ 离子。在禁带内 E_F 以下 ~1eV (在 E_V 顶上 ~2eV) 处产生了表面态。处于这种表面态的电子具有 d 电子特性, 易于和外来的 O₂ 和 H₂O 反应而使三价的 Ti 离子变成高价 Ti。当水分子被还原的 SrTiO₃ 吸附后由于 Ti³⁺ 的作用使 H₂O 分解产生 (OH)⁻ 离子。

在光解水的过程中, 太阳光入射到半导体光阳极, 激发价带电子到导带, 在空间电荷区中产生了电子-空穴对, 电子在耗尽区中的自建场作用下向体内运动, 通过外回路到对电极(阴极)与溶液中的 H⁺ 结合产生 H₂, 而在半导体阴极的表面处电子从电解液的 H₂O/O₂ 能级穿过 Helmholtz 层到达和它等能位的表面态处与半导体内的空穴相复合。因此由 Ti³⁺ 引起的表面态的存在是光解水循环的一个关键环节。在光解水过程中, Ti³⁺ 吸附 H₂O 后变成 Ti⁴⁺, 但由于光照能使 (OH) 脱附, Ti⁴⁺ 又变成 Ti³⁺。在太阳光照射下, 正是由于 Ti³⁺ 的自恢复过程, 才使得 SrTiO₃ 分解水一直进行下去。

参 考 文 献

- [1] T. Wolfram, E. A. Kraut and F. J. Morin, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 1677.
- [2] Salvador Ferrer and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **94**(1980), 41.
- [3] V. E. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1335.
- [4] R. A. Powell and W. L. Spicer, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 2601.
- [5] V. E. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger, *Bull. Am. Phys. Soc. Series* **22**(1977), 364.

STUDIES ON UPS AND XPS OF O₂ AND H₂O ABSORPTION ON SURFACES OF SrTiO₃

CHEN YUN-QI LIN ZHANG-DA QI SHANG-XUE XIE KAN CHANG YING-CHUAN

HOU DE-SEN WANG TAI-HONG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The presence of surface state originated from Ti³⁺ ion on reductive SrTiO₃ surface has been observed. The action of Ti³⁺ on photodecomposition of water and the action of light irradiation on regeneration of activity are analysed.