

VO₂ 薄膜表面氧缺陷的修复: F₄TCNQ 分子吸附反应

王凯 张文华 刘凌云 徐法强

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption

Wang Kai Zhang Wen-Hua Liu Ling-Yun Xu Fa-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 088101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.088101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

GaN 基发光二极管衬底材料的研究进展

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes

物理学报.2014, 63(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068103>

C 掺杂 TiO 薄膜的制备及其第一性原理研究

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films

物理学报.2013, 62(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198103>

醇热反应低温合成锰钴镍热敏薄膜

Low temperature synthesis of manganese cobalt nickel oxide thin film by alcohol-thermal reaction

物理学报.2013, 62(19): 198104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198104>

Ti/Ti-类金刚石多层膜的制备与表征

Preparation and characterization of multilayered titanium/titanium-diamond-like carbon films

物理学报.2012, 61(8): 088102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.088102>

VO₂薄膜表面氧缺陷的修复: F₄TCNQ分子 吸附反应*

王凯 张文华 刘凌云 徐法强[†]

(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2015年11月2日收到; 2016年1月14日收到修改稿)

VO₂表面氧缺陷的存在对VO₂材料具有显著的电子掺杂效应, 极大地影响材料的本征电子结构和相变性质. 通过2, 3, 5, 6-四氟-7, 7', 8, 8'-四氰二甲基对苯醌(F₄TCNQ)分子表面吸附反应, 可以有效消除表面氧缺陷及其电子掺杂效应. 利用同步辐射光电子能谱和X射线吸收谱原位研究了修复过程中电子结构的变化以及界面的化学反应, 发现这种方式使得VO₂薄膜样品氩刻后得到的V³⁺失去电子成功地被氧化成原先的V⁴⁺, 同时F₄TCNQ分子吸附引起电子由衬底向分子层转移, 界面形成带负电荷的分子离子物种. 受电化学性质的制约, F₄TCNQ分子吸附反应修复氧缺陷较氧气氛退火更安全有效, 不会引起表面过度氧化形成V₂O₅.

关键词: 二氧化钒薄膜, 氧缺陷, F₄TCNQ, 同步辐射

PACS: 81.15.-z, 68.35.-p, 78.70.Dm, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.65.088101

1 引言

作为常见的钒氧化物, 二氧化钒(VO₂)表现出独特的可逆的金属-绝缘体相变, 这种相变导致VO₂的电、磁和光学性质发生突变^[1]. 比如在相变前后, 其电阻率和红外线透射率发生四、五个数量级的突变. 此外VO₂典型的相变临界温度为68 °C, 在该温度以下, VO₂呈现为大电阻率的绝缘体或者半导体性质, 而在临界温度之上其电阻率急剧下降, 显示出金属的导电特征^[2]. VO₂这一相变过程同时伴随着晶体结构和电子结构的显著变化, 即从低温绝缘体态的单斜相(M, monoclinic)转变成高温金属态的四方相(R, rutile). 这种金属绝缘体相变过程存在着很强的电子-电子相互作用, 具有Mott-Hubbard和Peierls相变的特征^[3], 为研究复

杂材料中的多体相互作用、电子关联现象和电子能带结构提供了极好的研究平台, 并且在智能窗^[4]、记忆材料^[5]、光电传感材料^[6]、热敏感材料等^[7]方面有重要应用.

当前对于VO₂晶体薄膜方面的研究比较多^[8], 主要集中在VO₂材料的性能调控方面, 例如通过掺杂Ti离子的方式对VO₂的相变温度的调控^[9], 通过电场调控载流子浓度来改变VO₂光学性能和相变温度^[10], 在VO₂薄膜表面吸附Au、石墨烯等材料来通过电子相互传输作用对薄膜性能产生一定的影响^[11,12], 但在各种研究中, 对VO₂作为单晶模型的研究比较少, 主要障碍在于高质量纯相二氧化钒单晶薄膜的制备, 由于V原子具有多种化学变价, 同时VO₂本身具有复杂的相结构^[13], 因此要得到化学计量比的纯相VO₂单晶薄膜具有很大挑战性. 目前VO₂薄膜的制备主要依靠激光脉冲沉

* 国家自然科学基金(批准号: 11175172, U1232137, u1332133)和中国科学院合肥大科学中心科学研究项目(批准号: 2015SRG-HSC032)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

积方法 (PLD) [14-15], 但是这种方法得到的 VO₂ 薄膜表面厚度不均匀, 对原子层可控生长尤其是超薄 VO₂ 薄膜的制备存在难度, 限制了人们进一步更加精细地调控材料的原子结构和电子态. 分子束外延技术 (MBE) 能够精确控制薄膜的原子层生长, 为制备高度可控的外延 VO₂ 薄膜提供了有效手段. 目前, 利用 MBE 技术成功制备得到高质量 VO₂ 单晶薄膜的研究还不多, 美国 Cornell 大学的 Schlom 教授课题组 [16] 报道了利用氧化物 MBE 生长 VO₂ 单晶薄膜的相关结果; 中国科学技术大学邹崇文课题组 [17] 找到了生长外延 VO₂ 单晶薄膜的参数窗口, 实现了高质量 VO₂ 单晶外延薄膜的 MBE 生长.

同步辐射光电子能谱 (XPS) 和 X 射线吸收谱 (XAS) 在研究薄膜材料的表面电子能带结构和轨道对称性与分布方面有着独到的优势 [18], 但这些表面技术往往要求样品表面清洁, 这就需要对非原位制备样品进行必要的清洁处理, 包括氩离子刻蚀和退火. 但是这些表面处理手段对薄膜材料表面具有一定的破坏性, 尤其对于氧化物薄膜来说, 很容易在表面处理中产生氧缺陷, 甚至改变 V, O 原子比例, 四价 V 离子被还原, 使原本的 VO₂ 变为 V₂O₃, 对 VO₂ 材料的金属-绝缘体相变性质有着直接影响 [19]. 另外在 MBE 制备 VO₂ 单晶外延薄膜中, 控制 V/O 比至关重要, 较低的氧分压导致薄膜中产生大量氧缺陷, 这样制备的 VO₂ 薄膜相变温度随之降低, 但光学性质变差 [17]. 因此, 从上述研究结果来看, 为了得到清洁的本征 VO₂ 薄膜表面, 在表面处理后进行表面氧缺陷的修复工作十分必要.

我们的实验工作发现, MBE 方法制备的 VO₂ 单晶薄膜经过轻微氩离子刻蚀处理后, 表面即形成大量缺陷, 尤其是 O 缺陷, 严重改变了表面电子态结构和薄膜相变性质. 在有关的文献中, 例如在 TiO₂ 表面吸附 4-叔丁基吡啶 (4TBP), 成功地修复了氩刻表面存在的 O 缺陷, 由于缺陷的吸附能比较高, 吸附的 4TBP 比较倾向于在 O 空位处结合, 填充 O 空位, 与 Ti 原子成键, 对空位缺陷进行修复, 使得因为 O 空位形成的 3 价 Ti 离子成功氧化成 4 价 [20]. 本文通过同样的分子吸附的方式来研究 F₄TCNQ 分子 (2, 3, 5, 6-四氟-7, 7', 8, 8'-四氧二甲基对苯醌 (分子式 C₁₂F₄N₄) 吸附反应对氧缺陷的修复, 对 VO₂ 样品的处理及其本征电子结构的测量具有重要意义. F₄TCNQ 分子是一种强的电子受体, 电子亲和势高达 5.24 eV [21], 是一种典型的

有机电子材料, 在有机发光器件或材料空穴掺杂中有重要应用 [22]. 图 1 是该分子的化学结构.

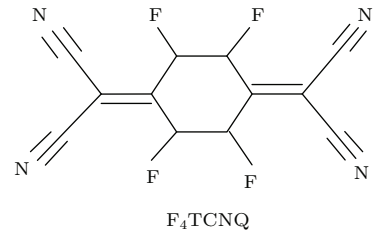


图 1 F₄TCNQ 分子化学结构

Fig. 1. Chemical structure of F₄TCNQ.

2 实验

VO₂ 单晶薄膜采用氧等离子体辅助分子束外延方法在 Al₂O₃ (0001) 表面外延生长而得到, 薄膜厚度约 30 nm. 样品表面处理和氧缺陷修复以及电子结构测量均在台湾同步辐射中心 (NSRRC) BL24A1 实验线站进行. 该光束线采用球面光栅单色器, 光子能量覆盖 10—1500 eV, 光束线分辨本领 ($E/\Delta E$) 优于 10000, 样品处光斑大小为 0.7 mm × 0.3 mm. 实验站系统配备有高性能电子能量分析器 (SPECs Phoibos150)、氩离子枪、束源炉和可加热四维样品架等. 除了可以进行 UPS/XPS 测量外, 该实验站还能实现全/部分电子产额探测模式的 X 射线近边吸收精细结构谱测量. 实验站系统本底真空优于 1×10^{-7} Pa.

F₄TCNQ 分子 (Sigma-Aldrich, 99.9%) 盛于一个专用于有机小分子蒸发的低温束源炉 (TCE-CS, Kentax GmbH). 蒸发前, 有机分子先在蒸发温度以下进行除气, 然后在束源温度达到 81 °C 时利用石英晶体微天平 (QCM) 测量蒸发速率约为 0.1 nm/s. VO₂ 薄膜样品传入真空系统后, 采用 1.0 keV 的 Ar⁺ 进行表面刻蚀 5 min, 控制氩气分压使得样品上测量到的离子流约 1 μA. 刻蚀完毕在 100 °C 退火 5 min 以除去表面吸附的气体分子. 待样品冷却到室温, 蒸发少量 F₄TCNQ 分子到样品表面. 为了得到单层吸附的 F₄TCNQ 分子, 样品表面先进行多层吸附, 然后在 100 °C 左右退火 3 min, 保证物理吸附的分子脱附而得到化学吸附单层. 再将样品升温到 250 °C 反应 1 min, 利用同步辐射 XPS 和 XAS 探测表面反应情况. 上述实验过程的每一步之后, 均在室温下采集样品的 XPS 和 XAS 谱, 观察表面电子结构的变化情况.

XPS谱中各谱峰结合能位置采用O 1s (530.0 eV) 作参考; XPS数据采用XPSPeak软件进行处理, 先扣除Shirley本底, 然后以低结合能端基线强度做归一化来进行谱峰积分强度的比较或计算. XAS谱能量位置采用金网探测器上污染氧的K边能量位置做矫正; XAS数据首先除以金网电流(I_0) 以扣除光源和光束线的影响, 再扣除边前的线性本底强度, 最后在边前和边后约40.0 eV处强度做跳边归一化.

3 结果与讨论

图2(a)中各谱线分别是VO₂薄膜样品氩刻前、氩刻后、3 ML F₄TCNQ分子吸附和单层F₄TCNQ分子吸附的XPS(O 1s, V 2p)谱. 处理前VO₂薄膜样品XPS谱中V 2p_{3/2}结合能位于516.0 eV (半峰宽FWHM = 2.75 eV), 与O 1s峰(530.0 eV) 能量间隔14.0 eV. Silversmit等^[23]认为O 1s与V 2p_{3/2}能级之间的能量间隔(Δ)可以用来表征钒氧化物的氧化态, 其中 $\Delta(\text{V}_2\text{O}_5) = (12.8 \pm 0.1)$ eV, $\Delta(\text{VO}_2) = (14.1 \pm 0.2)$ eV, $\Delta(\text{V}_2\text{O}_3) = (14.7 \pm 0.2)$ eV. 我们样品处理前XPS测得的能量间隔 Δ 值与文献报道的VO₂结果十分符合, 证明处

理前样品是满足化学计量比的VO₂薄膜. 从图2中可看出, 氩刻后V 2p_{3/2}由初始的516 eV位移到约515 eV, 而且在低结合能端有肩峰出现, 表面出现氧缺陷和低价钒物种. 当氩刻后样品表面沉积3 ML的F₄TCNQ分子, XPS谱图出现明显变化, V 2p能级往高结合能方向移动到515.35 eV, 而且肩峰也几乎消失, 这表明样品吸附F₄TCNQ分子后经历了一个氧化过程. 随后, 样品再在250 °C退火1 min, 表面多层吸附的有机分子发生脱附, 只剩下化学吸附的单层分子(这一结论可以从图3中N-K边和N 1s强度和谱形的变化得出). 可以明显看出, 经历短时间的高温退火后, V 2p_{3/2}能级继续向高结合能位移到与初始样品相同位置(516.0 eV), 且谱峰半峰宽也有所减小(3.0 eV). 这表明VO₂薄膜氩刻后, 采用F₄TCNQ分子的吸附和它的强氧化性可以很容易实现表面氧缺陷的修复. 同在O气氛下退火的V₂O₃相比, 分子吸附对表面的3价V离子的氧化效果类似^[24].

图2(b)是VO₂薄膜样品氩刻前、氩刻后以及吸附3 ML和厚膜退火至1 ML的XAS谱, 包括O的K边(O-L)和V的L(V-L)边. 氩刻前, V的L边主要由位于518.5 eV (L₃)和524.5 eV (L₂)两个峰组成, 它们分别对应于V 2p_{3/2} → V 3d和V 2p_{1/2}

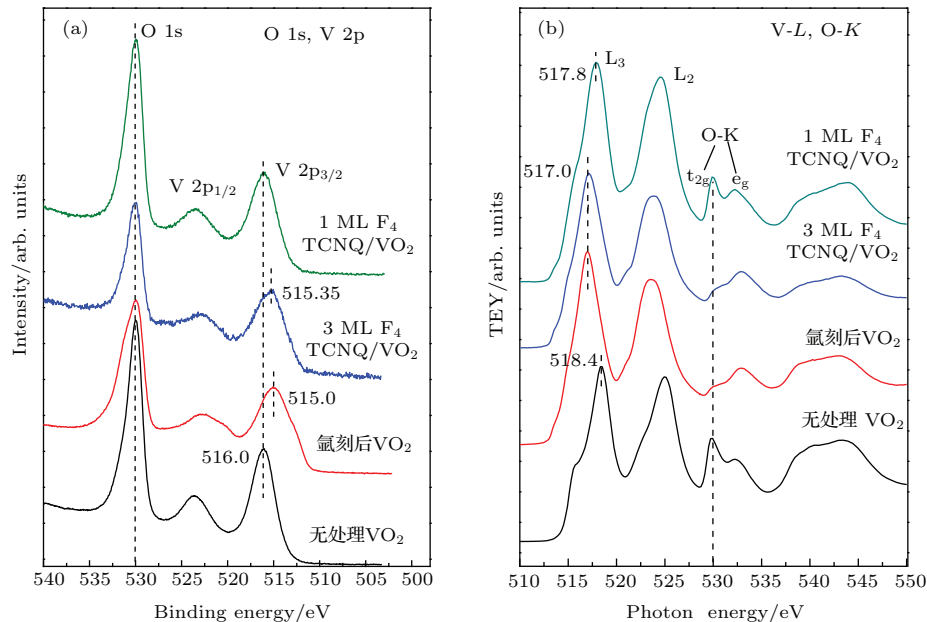


图2 (a) 无处理VO₂、氩刻后VO₂、沉积3 ML和1 ML F₄TCNQ的样品的V 2p和O 1s的XPS谱图, 入射光子能量为650.0 eV; (b) 无处理VO₂、氩刻后VO₂、沉积3 ML和1 ML F₄TCNQ样品的V-L边和O-K吸收边的XAS谱图

Fig. 2. (a) V 2p and O 1s XPS spectra of VO₂/Al₂O₃ which were pristine, sputtered, deposited 3 ML and 1 ML F₄TCNQ, photon energy 650.0 eV; (b) V L-edge and O K-edge XAS spectra of VO₂ which were pristine, sputtered, deposited 3 ML and 1 ML F₄TCNQ.

→ V 3d 的电子跃迁; 而且在 515.8 eV 处还明显有一个肩峰, 这些特点与文献报道的本征 VO₂ 的 XAS 谱形状和能量位置一致^[25]. 另外, 还观察到 L₂ 峰较 L₃ 峰显得略宽, 这是由于在 2p_{1/2} 上激发产生的芯空穴有可能被 2p_{3/2} 能级的电子通过俄歇过程而被退激发, 因而具有较 2p_{3/2} 更低的激发态寿命, 表现为更宽的谱峰^[26]. O 的 K 边包含一个双峰谱带 (528.5—536.0 eV) 和高能的宽包峰 (约 544.0 eV), 它们分别来源于 O 2p-V 3d 和 O 2p-V 4sp 的轨道杂化^[27]. 在 VO₂ 晶体中, 由于 VO₆ 八面体的变形而形成拉长的八面体引起晶体场的非八面体对称性, 导致 V 3d 能级发生劈裂, 形成低能量的 t_{2g} 和高能量的 e_g 两个子带. 这也正是 OK 边 XAS 谱中在 530.0 eV 和 532.3 eV 观察到两个谱峰的原因^[28]. 根据 VO₂ 晶体的能带结构, 这两个谱峰分别对应于 O 1s 能级向导带中 π* 和 σ* 轨道的跃迁. 图中 t_{2g} 与 e_g 轨道能量差为 2.2 eV, 这也与其他方法制备的化学计量比 VO₂ 材料的 XAS 结果一致^[29]. 氙刻后, 样品的 XAS 谱发生明显改变. 首先, VL 边向低能量位移约 1.2 eV, 而且 L 边的形状也与氙刻前有所改变, 对比文献, 氙刻后 VO₂ 薄膜表面的 V 的 L₂, L₃ 谱峰的位置和形状更接近文献中 3 价 V 的吸收谱, 对比 4 价 V 的峰, L₃ 峰的峰宽更宽^[25], 最显著的就是 515.8 eV 处的肩峰不明显了, 而且边前 513.5 eV 处出现新的结构. 通常氙刻带给样品表面最大的变化就是氧缺陷的形成, 另外表面粗糙度也会有所增加; 氧缺陷的形成会对 VO₂ 材料产生电子掺杂作用. Haverkort 等^[30] 最近的研究结果显示, VO₂ 低温绝缘态中, V 离子 3d¹ 初态的 1 个电子并非完全占据单一的 d_{||} 子带, 而是按照如下分布填充在多种对称性能带: 0.81σ (d_{||}), 0.1π (π*), 0.09δ (π*), 其中的数字代表各对称性轨道的占据数. 因此, 如果发生电子掺杂作用, 这些能带的占据数也会相应发生改变, 意味着未占据轨道态密度以及对称性权重都会发生改变, 从而引起 V-L 边形状的巨大变化. 其次, O-K 边 t_{2g} 谱峰强度显著减小, 能量更高的 e_g 轨道几乎没有变化. 说明氧缺陷掺杂电子主要填充到 d 带中能量更低的 π* 轨道. V-L 边和 O-K 边都较初始样品发生明显变化, 而且由于氙刻程度更深, t_{2g} 谱峰强度显得更弱, 表明更多的氧缺陷对样品电子掺杂程度更高, 使得 t_{2g} 轨道占据数更大, 所以 XAS 谱峰强度更低. 当氙刻表面吸附 3 ML F₄TCNQ 分子后, t_{2g} 轨道

较分子吸附前强度有所增加, 而且 V-L 边也相应向高能量方向位移约 0.15 eV, 这表明室温吸附的分子多层与 VO₂ 衬底之间发生了电子从衬底向分子层方向的转移. 当经历高温退火并得到分子单层后, 加速了这种界面反应, t_{2g} 轨道又几乎恢复到初始样品时的强度, V-L 边也继续向高能量方向移动到 518.0 eV 附近. 尽管 F₄TCNQ 分子吸附也可以使 O-K 边能量位置恢复到样品初始状态, 但 V-L 边和初始状态相比, 能量位置上仍不完全相同. 这是由于分子吸附发生在样品的最表面位置, F₄TCNQ 分子通过四个氰基 (—CN) 与衬底结合并发生化学反应, 造成最表面钒离子的配位环境不可能回到初始的 VO₆ 八面体结构, 因此, 尽管由于分子的强吸电子作用可以有效降低氧空位电子掺杂效应, 使得 O—V 相互作用恢复到初始状态, 但 V-L 边由于存在 V-NC 相互作用而呈现不同于 VO₂ 的电子结构.

为了进一步揭示 F₄TCNQ/VO₂ 界面上吸附分子与 VO₂ 衬底之间的相互作用, 我们考察了 N-K 边 XAS 谱和 N 1s XPS 谱, 如图 3 所示. 图 3(a) 中显示出了 VO₂ 衬底上 F₄TCNQ 体相厚膜、3 ML 以及 1 ML 薄膜的 N-K 边 XAS 谱. 在体相厚膜的 K 边, 可以清晰分辨出 A (397.1 eV), B (399.2 eV) 和 C (400.5 eV) 三个谱峰结构. 这些结构与 TCNQ 粉末及薄膜样品的 N-K 边结构非常类似^[31,32], 这可能是因为 F₄TCNQ 分子中心苯环上氟取代只对所连接 C 原子的化学环境造成影响, 而对位于分子两端的四个 CN 基团的影响甚微. 根据 Fraxedas 等^[31,32] 对 TCNQ 分子的 N-K 边的归属, 图 3(a) 中, A 峰和 C 峰来自于 N 原子中离域到分子中心碳环部位的价态电子的跃迁, A 峰归属为具有 π*(a_u, b_{1u}) 对称性的 π* 轨道, C 峰为 π*(b_{2g}) 轨道, 包含了最低未占据分子轨道能级和中心碳环的一些信息, 而 B 峰则来自 CN 基 N 原子周围电子的跃迁, 包含 π*(b_{3g}, a_u) 和 σ*(b_{1g}, b_{2u}) 轨道.

对于 3 ML 的 F₄TCNQ 薄膜, N-K 边谱与体相薄膜十分相似, 除了强度整体有所降低和 A 峰稍向高能量位移约 0.1 eV 外. 但对于单层吸附的 F₄TCNQ 薄膜, 发现 A 和 C 峰强度大幅度减低到几乎消失, 而且从可辨识的 A 峰位置看, 其能量位置也明显向高能方向位移到约 398.2 eV; B 峰强度由于表面分子数的减小而有所降低, 其峰宽也有所增加. 这些现象说明单层 F₄TCNQ 分子与 VO₂ 衬底之间发生了强烈相互作用. 结合图 3(b) N 1s

谱分析, 3 ML 薄膜的 XPS 谱在结合能 397.0, 399.0 和 401.5 eV 出现三个谱峰结构, 分别表示为 N-1, N-2 和 N-S. 当 F_4TCNQ 分子单层吸附在 VO_2 表面时, XPS 谱主要显示出强的 N-1 峰和次强的 N-2 峰, 而 N-S 峰非常弱. 根据文献, 由于 F_4TCNQ 分子极强的得电子能力, 它在金刚石^[33], Au^[34] 及石墨烯等^[35] 衬底表面吸附, 均发生电子从衬底转移到 F_4TCNQ 分子形成带负电的分子离子, 其中, N-1 峰来源于该分子离子贡献, N-2 峰为中性氰基, 而 N-S 是 N-2 峰的卫星峰 (satellite). 因此, 图 3(b) N 1s XPS 谱表明, 1 ML 分子吸附情况下, 界面发生电子从 VO_2 衬底向分子层的迁移, 生成大量分子离子, 因而使得 VO_2 衬底表面由于氧缺陷引起的电子掺杂效应大大降低, 引起表面电性的修复. 单层吸附下, N-2 峰仍然存在, 这很可能是由于表面

粗糙度较大, 部分分子直立吸附在表面, 这样未与表面接触的 CN 基团仍保持中性. 从 XPS 数据可知, 单层吸附的 F_4TCNQ 分子已经不再是中性分子, 而是带电荷的分子离子, 这些分子离子的结构中, CN 基团 π 轨道与中心六元环 $C=C$ π 轨道的共轭作用大大减弱, 意味着 N 原子周围的价电子主要局域在 CN 基团上, 这很好地解释了图 3(a) 中单层吸附薄膜 N-K 边 A 峰和 C 峰的消失. 另外, 文献还报道^[32], F_4TCNQ 分子平躺吸附在衬底表面发生强相互作用时, 原本中性分子的平面结构将不再保持, 而是由于界面相互作用和电荷转移使分子发生形变, 两端的 CN 基与衬底成键, 而中心碳环被拱起呈一个拱桥状吸附构型. 这种由于 CN 基与衬底强烈的化学结合, 也导致 N 周围价电子主要局限在 CN 基与界面附近.

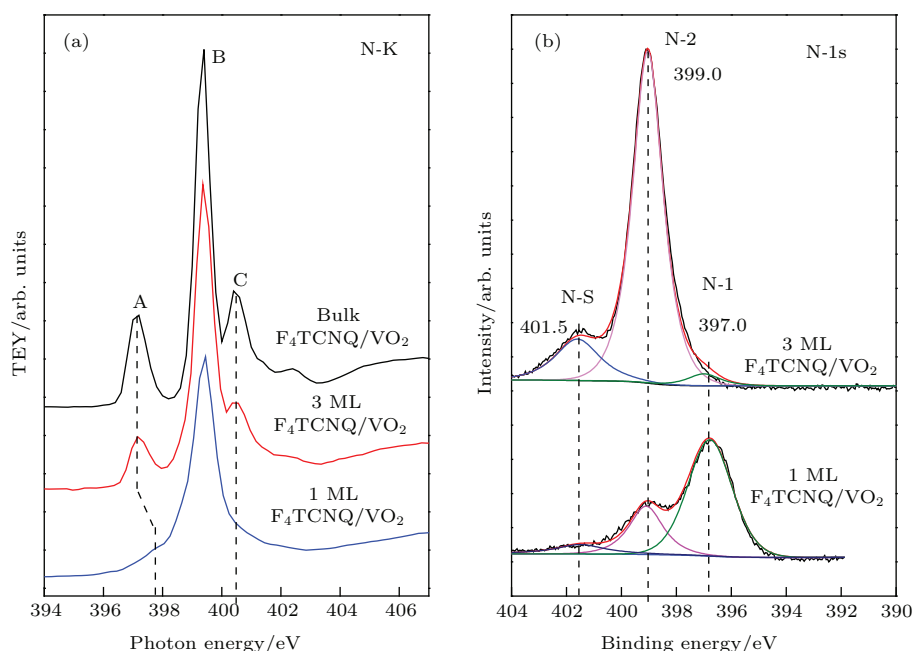


图 3 (a) 沉积 1 ML, 3 ML 和体相 F_4TCNQ 薄膜的 VO_2 样品的 N-K 边的 XAS 谱图; (b) 沉积 1 ML 和 3 ML F_4TCNQ 薄膜的 VO_2 样品的 N 1s XPS 谱图 (光子能量 650.0 eV)

Fig. 3. (a) N K-edge XAS of VO_2/Al_2O_3 sample covered with 1 ML, 3 ML and multilayer F_4TCNQ film upon it; (b) N 1s XPS spectra of 1 ML and 3 ML F_4TCNQ deposited VO_2 sample (photon energy 650.0 eV).

另外, Bond 等^[36] 报道了 F_4TCNQ/F_4TCNQ^- 和 F_4TCNQ^-/F_4TCNQ^{2-} 电对的电极电位分别为 0.31 V 和 -0.22 V, 而查电化学手册可计算出 V^{5+}/V^{4+} 电对的电极电位是 0.315 V, O_2/OH^- 电极电位是 0.401 V. 由这些电化学数据可看出, 室温下 F_4TCNQ 分子热力学上不能将 V^{4+} 氧化到 V^{5+} , 温度过高, 则可能发生分子的化学脱附或者分解. 由此可见, VO_2 表面 F_4TCNQ 分子吸附可以很好

地消除表面氧缺陷, 而不用考虑会将 VO_2 衬底过度氧化生成 V_2O_5 . 从这个角度看, F_4TCNQ 分子吸附在一定温度范围内具有较传统的氧气氛围退火更佳的氧缺陷修复效果.

4 结 论

VO_2 单晶薄膜表面氧缺陷对 VO_2 本征性质起

电子掺杂作用,严重影响材料的本征电子结构和物性. 利用同步辐射XPS和XAS谱监测表面电子结构的演变, 结果发现通过F₄TCNQ分子吸附反应可以消除VO₂薄膜表面的氧缺陷, 从而有效修复氧缺陷所导致的电子掺杂效应. 表面的F₄TCNQ分子吸附, 由于分子强吸电子能力, 可以有效降低衬底的电子掺杂, 同时受F₄TCNQ分子电化学性质的制约, 不会引起VO₂表面的过度氧化.

研究工作得到了台湾同步辐射中心BL24A光电子能谱站的支持, 感谢中心的杨耀文教授和王嘉兴博士在样品生长和测试等方面的帮助.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Yang Z, Ko C, Ramanathan S 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 337
- [3] Park J H, Coy M J, Kasirga S, Huang C, Fei Z, Hunter S, Cobden H D 2013 *Nature* **500** 431
- [4] Zhou J, Gao Y, Zhang Z, Luo H, Cao C, Chen Z, Dai L, Liu X 2013 *Sci. Rep.* **3** 3029
- [5] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Kim B J, Lee Y W, Jokerst D M, Palit S, Smith D R, Ventra M D, Basov D N 2009 *Science* **325** 1518
- [6] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 8837
- [7] Strelcov E, Lilach Y, Kolmakov A 2009 *Nano Lett.* **9** 2322
- [8] Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P 2003 *Prog. Surf. Sci.* **73** 117
- [9] Wu Y F, Fan L L, Liu Q H, Chen S, Huang W F, Chen F H, Liao G M, Zou C W, Wu Z Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 9328
- [10] Kim H T, Chae B G, Youn D H, Kim G, Kang K Y, Lee S J, Kim K, Lim Y S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 242101
- [11] Zhou H J, Cao X, Jiang M, Bao S H, Jin P 2014 *Laser Photon. Rev.* **8** 617
- [12] Zhou H J, Li J H, Xin Y C, Cao X, Bao S H, Jin P 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 5089
- [13] Mendialdua J, Casanova R, Barbaux Y 1995 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **71** 249
- [14] Yang T H, Nori S, Zhou H, Narayan J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 102506
- [15] Gupta A, Narayan J, Dutta T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 151912
- [16] Tashman J W, Lee J H, Paik H, Moyer A W, Misra R, Mundy J A, Spila T, Merz T A, Schubert J, Muller D A, Schiffer P, Schlom D G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063104
- [17] Fan L L, Chen S, Wu Y F, Chen F H, Chu W S, Chen X, Zou C W, Wu Z Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 131914
- [18] Tan X G, Yao T, Long R, Sun Z H, Feng Y J, Cheng H, Yuan X, Zhang W Q, Liu Q H, Wu C Z, Xie Y, Wei S Q 2012 *Sci. Rep.* **2** 466
- [19] Tsai K Y, Chin T S, Shieh H P D 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 4480
- [20] Yu S, Ahmadi S, Sun C H, Palmgren P, Hennies F, Zuleta M, Göthelid M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2315
- [21] Gao W, Kahn A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4040
- [22] Chen W, Qi D C, Gao X Y, Wee A T S 2009 *Prog. Surf. Sci.* **84** 279
- [23] Silversmit G, Depla D, Poelman H, Marin G B, Gryse R D 2004 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **135** 167
- [24] Okimura K, Suzuki Y 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 065803
- [25] Zimmermann R, Claessen R, Reinert F, Steiner P, Hufner S 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 5697
- [26] Groot F M F, Fuggle J C, Thole B T, Sawatzky G A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 5459
- [27] Soriano L, Abbate M, Fuggle J C, Jiménez M A, Sanz J M, Mythen C, Padmore H A 1993 *Solid State Commun.* **87** 699
- [28] Groot F M F, Grioni M, Fuggle J C, Ghijsen J, Petersen H 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5715
- [29] Ruzmetov D, Sanjaya D, Ramanathan S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195102
- [30] Haverkort M W, Hu Z, Tanaka A, Reichelt W, Streltsov V, Korotin M A, Anisimov V I, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Khomskii D I, Tjeng L H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196404
- [31] Fraxedas J, Lee Y J, Jiménez I, Gago R, Nieminen R M, Ordejon P, Canadell E 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195115
- [32] Tseng T C, Urban C, Wang Y, Otero R, Tait S, Alcami M, Eciija D, Trelka M, Gallego J M, Lin N, Konuma M, Starke U, Nefedow A, Langner A, Woll C, Herranz M A, Martin F, Martin N, Kern K, Miranda R 2010 *Nature. Chem.* **2** 374
- [33] Qi D, Chen W, Gao X Y, Wang L, Chen S, Loh P K, Wee T S W 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8084
- [34] Koch N, Duhm S, Rabe J P, Vollmer A, Johnson R L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237601
- [35] Tian X Q, Xu J B, Wang X M 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 11377
- [36] Le T H, Nafady A, Qu X H, Matin L L, Bond A M 2011 *Anal. Chem.* **83** 6731

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption*

Wang Kai Zhang Wen-Hua Liu Ling-Yun Xu Fa-Qiang[†]

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(Received 2 November 2015; revised manuscript received 14 January 2016)

Abstract

Oxygen-defect vacancies that routinely exist in wet production of VO₂ material or on the surface of VO₂ single crystal after surface treatment have significant influence on the metal-insulator phase transition features mainly due to their enhanced effect of doping on V 3d electronic structure. The removal of the surface oxygen defects is highly desired for investigating the VO₂ intrinsic electronic properties. In this work, we propose a charge transfer doping method by using strong electric affinity molecule tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ) adsorption rather than the normal thermal annealing in oxygen atmosphere to heal the surface oxygen defects of VO₂ crystalline film. The healing effect is probed by the electronic structure evolution at the F₄TCNQ/VO₂ interface. The VO₂ crystalline film is grown by an oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy method on an Al₂O₃(0001) substrate. Surface oxygen defects on VO₂ film are produced after a mild sputtering with an ionic energy of 1 keV and a thermal annealing in vacuum at 100 °C. The influence of F₄TCNQ molecule adsorption on the electronic structure of the sputtered VO₂ film is studied by using *in-situ* synchrotron-based photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). XPS and XAS results demonstrate convincingly that V³⁺ species of sputtered VO₂ are oxidized into the V⁴⁺ and simultaneously negative molecular ions form at F₄TCNQ/VO₂ interface resulting from the electron transfer from VO₂ to the F₄TCNQ layer. The preferred adsorption on surface defects and the strong electron withdrawing function of F₄TCNQ molecules may account for the effective elimination of the electron doping effect of oxygen defects on VO₂ surface. This charge transfer effect at interface recovers the electronic properties of VO₂. Compared with thermal annealing in oxygen environment, the healing of oxygen defects by the molecular adsorption can prevent the surface from over oxidating VO₂ into V₂O₅, which opens a new route to surface defect healing.

Keywords: VO₂, oxygen defects, F₄TCNQ molecule, synchrotron radiation

PACS: 81.15.-z, 68.35.-p, 78.70.Dm, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.65.088101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11175172, U1232137, u1332133) and the Science Research Program of Hefei Scientific Center, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2015SRG-HSC032).

[†] Corresponding author. E-mail: fxqu@ustc.edu.cn