

# BaTiO<sub>3</sub> 单晶表面结构及表面液体 pH 值的影响\*

郑旭<sup>1)2)</sup> 李钊<sup>2)</sup> 顾月良<sup>2)</sup> 尹帅帅<sup>2)</sup> 姜继超<sup>2)</sup>  
郭朴<sup>2)</sup> 邱志勇<sup>1)</sup> 李晓龙<sup>2)†</sup>

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (中国科学院上海高等研究院, 上海同步辐射光源, 上海 201204)

(2024 年 1 月 12 日收到; 2024 年 3 月 26 日收到修改稿)

铁电材料是指在一定温度范围内具有自发极化, 且极化方向能被外加电场改变的材料, 而水是一种普遍存在的极性溶剂. 由于极性作用, 铁电材料与水及水溶液的界面存在着复杂的相互作用. 理解这些物理过程以及机制对于理论研究和实际应用都具有重要意义. 本工作利用同步辐射衍射技术研究了 (001) 方向极化 BaTiO<sub>3</sub> 单晶的表面结构, 并且研究了不同 pH 值液体对表面结构的影响. 结果表明, BaTiO<sub>3</sub> 单晶含有一个电子密度较小的表面层, 并且由于极性的作用, BaTiO<sub>3</sub> 单晶表面吸附了 2.6 nm 的水层. 表面滴加纯水后, BaTiO<sub>3</sub> 的表面层结构没有明显的改变. 低温原位掠入射 X 射线衍射实验表明表面存在冰, 进一步验证表面吸附水层的存在. pH = 1 的盐酸溶液也对 BaTiO<sub>3</sub> 表面结构没有显著影响, 可能是由于酸性溶液能稳定原有的极化方向. 但 pH = 13 的 NaOH 溶液可以使表面层变厚, 可能由于碱性溶液可以使表面极化减弱, 从而改变表面退极化场以及表面层厚度.

关键词: 铁电极化, pH 值, 表面结构

PACS: 61.05.cp, 61.05.cm, 68.08.-p

DOI: 10.7498/aps.73.20240084

## 1 引言

钙钛矿结构铁电氧化物具有本征的、非易失的、可翻转的自发极化, 其铁电极化主要来源于晶胞中正负电荷中心的不重合, 当在垂直于材料表面方向存在一个非零的宏观偶极矩时, 会产生极性表面, 并且会导致材料的表面结构不稳定. 因此, 为了稳定材料表面的极性, 钙钛矿型铁电氧化物需要通过吸附外来带电粒子、改变化学计量、电子轨道杂化或表面弛豫等行为来降低材料的表面能. 由于材料的表面结构往往影响其表面的物理和化学特性, 如果可以通过调节表面环境 pH 值的方法调控钙钛矿型铁电氧化物的表面结构, 进而实现对其表

面功能 (表面载流子输运、吸附/脱附、能量转化、化学反应等) 的有效控制, 那么可使铁电材料在相关应用中发挥重要的作用, 例如微流控制系统、生命科学、催化和传感器等应用领域, 并且不用施加外场, 可以节约能源.

水作为暴露在环境中表面上常见的吸附物质之一, 影响所有与表面相关的过程, 如催化反应、黏附<sup>[1]</sup>、摩擦<sup>[2]</sup>等. 然而, 水以及水溶液和铁电性质之间的关系是双向的, 即铁电材料不同的极化状态会影响化学物质在其表面上的黏附系数, 水的吸附受到钙钛矿铁电氧化物截止面强烈影响<sup>[3-5]</sup>, 因此水分子可以作为一个整体吸附 (分子吸附) 或解离, 从而分解产生的氢氧根离子 (OH<sup>-</sup>)、质子 (H<sup>+</sup>) 与钙钛矿铁电氧化物截止面的金属离子建立化学键<sup>[6]</sup>,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12275344, 12304132) 和国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1603901) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lixiaolong@zjlab.org.cn

另外, 表面水会对铁电表面极化产生影响. 铁电薄膜与水的相互作用对薄膜的性质和应用具有重要影响. 由于水分子与薄膜之间的特殊相互作用, 相互作用的界面往往呈现出特殊的催化和离子传输性质, 这些性质使得铁电薄膜具有广阔的应用前景.

为了理解其中的复杂机制, 人们在理论和实验方面对水以及外界溶液对铁电极化的影响进行了许多研究. 实验上, Chornik 等<sup>[7]</sup>使用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了非晶 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜上的水分子吸附行为, XPS 结果中出现了水分子吸附后的表面 O 1s 峰, 这表明存在 OH<sup>-</sup> 离子. 并且, 他们在铌上进行的热脱附实验表明, 约 480 K 处有一个水脱附峰. 亚微米 BaTiO<sub>3</sub> 粉末的 XPS 结果表明, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒表面覆盖了一层物理吸附的 H<sub>2</sub>O 和化学吸附的 OH<sup>-</sup> 离子<sup>[8]</sup>. 但 Fuenzalida 等<sup>[9]</sup>研究了水在多晶 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜上吸附的时间依赖性, 其 XPS 结果表明薄膜表面存在 OH<sup>-</sup> 基团, 没有 H<sub>2</sub>O 分子. Wang 等<sup>[10]</sup>研究了 BaTiO<sub>3</sub>(001) 薄膜在水分子吸附前后的表面结构, 研究表明在暴露于水之前, BaTiO<sub>3</sub> 膜中通过 TiO<sub>2</sub> 截止面中的原子起伏来稳定向外的极化, 暴露于水后, 化学吸附的 OH<sup>-</sup> 提供屏蔽, 使表面极化翻转, 稳定体极化. 分子吸附仅在高的水覆盖率下可以观察到. 同样, Lee 等<sup>[11]</sup>通过同步辐射 X 射线散射和 COBRA 方法证明, 当 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜暴露在水中时, BaTiO<sub>3</sub> 的表面几个单胞层形成了与膜相反的表面极化. 此外, 化学诱导的表面极化是不可改变的, 并提高了铁电隧道结构中极化态的稳定性. Song 等<sup>[12]</sup>通过 BaTiO<sub>3</sub> 多晶催化硝酸银溶液析出银的实验, 调节溶液的 pH 值, 说明当 pH 发生变化时, 表面吸附的电荷就会发生变化, 这与外加电场的效果相同.

理论上, Geneste 和 Dkhil<sup>[3]</sup>通过计算研究了水分子在 BaTiO<sub>3</sub>(001) 表面的吸附和解离, 表明 BaTiO<sub>3</sub>(001) 表面, 无论是 Ba—O 还是 Ti—O<sub>2</sub> 终止, 都与水有很强的相互作用. 羟基化发生在 Ba—O 端表面, 水分子可以整体吸附在 Ti—O<sub>2</sub> 表面, 分解成 OH<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup>. 电子衍射和密度泛函理论计算得到的表面结晶学数据表明, 超薄 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜暴露在少量水蒸气下不会影响表面结构或极化, 而大量暴露会形成表面氧空位, 并造成极化方向的反转<sup>[13]</sup>. Pierre-Marie 等<sup>[14]</sup>通过理论计算表明, 水只在 Ba—O 端上进行解离吸附, 在 Ti—O<sub>2</sub> 端上只观察到分子

吸附. 此外, 水的存在能够改变极化. 无论极化的初始状态是什么, 水在 Ba—O 截止面上诱导向下极化状态, 在 Ti—O<sub>2</sub> 截止面诱导向上极化状态.

综上所述, 水以及不同 pH 值的溶液对铁电材料表面的作用以及机制还有许多问题需要解决. 例如, 表面溶液会不会造成极化反转, 表面溶液作用的深度问题, 表面溶液的作用是类似于施加电场还是离子进入到材料内部等. 此外, 受到表征手段的限制, 缺少真实晶格结构的变化, 无法得到表面结构的深度分辨信息. BaTiO<sub>3</sub> 作为一种重要的铁电材料, 极化方向沿着 *c* 方向, 结构相对简单. 因此, 本工作选择 (001) 取向沿 (001) 方向极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶作为研究对象, 采用同步辐射 GIXRD 和 XRR 实验方法, 研究不同 pH 值溶液对其表面结构的影响. 实验结果表明, 由于极性作用, 水分子可以在 BaTiO<sub>3</sub> 表面形成吸附层. 表面加水并没有改变表面结构. 加 pH = 1 的酸性溶液同样对表面结构没有大的影响, 但加 pH = 13 的碱性溶液可以使 BaTiO<sub>3</sub> 单晶表面层变厚. 这可能是 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 对 BaTiO<sub>3</sub> 极化的影响不同造成的.

## 2 实验

(001) 取向并沿 (001) 方向极化的 BaTiO<sub>3</sub>(BTO) 单晶在合肥科晶材料技术有限公司采购. BTO 单晶的表面结构随深度的变化通过面内掠入射 X 射线衍射 (in-plane grazing incidence X-ray diffraction, IP-GIXRD) 实验得到. 通过 X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR) 表征 BTO 表面结构, 并通过对结果进行拟合得到密度、粗糙度、电子密度等信息. 表面结构的 pH 调控通过分别在 BTO 单晶表面滴加 pH = 1 的盐酸, pH = 7 的超纯水, pH = 13 的 NaOH 溶液, 并原位进行 GIXRD 和 XRR 实验. 液体 pH 值均采用 pH 计精确测定. 低温下 BTO 单晶的表面结构通过变温 GIXRD 实验测定.

常温及变温 GIXRD, XRR 实验均在上海同步辐射光源的表面衍射线站 (BL02 U2) 进行. 其中, 为了保证实验精确度和数据采集效率, IP-GIXRD 和 XRR 实验在 Huber 六圆衍射仪上进行, 使用 Eiger 500k 二维探测器采集. 变温 GIXRD 将 BTO 单晶放置于自制的液氮冷源的变温装置中, 温度采用热电偶标定, 使用 Pilatus 2 M 二维探测器采集, 入射角固定为 0.4°. 所用 X 射线能量均为 10 keV

(波长 0.124 nm). GIXRD 和 XRR 的衍射几何如图 1 所示. 在 GIXRD 实验中, 入射光束以一个非常小角度入射, 采集面内的布拉格衍射信息 [15,16]. 通过调整入射角度, 可以获得深度分辨的结构信息. 在 XRR 实验中, 入射 X 射线与出射 X 射线在同一平面内, 散射角等于入射角.

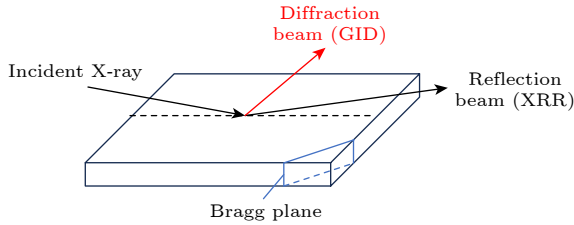


图 1 GIXRD 和 XRR 实验的衍射几何  
Fig. 1. Diffraction geometry of GIXRD and XRR experiments.

### 3 实验结果

利用压电力显微镜 (piezo force microscopy, PFM) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对 BTO 样品的畴结构和表面形貌进行表征, 结果如图 2 所示. 在面内和面外 PFM 相位图中, 没有观察到具有  $90^\circ$  或  $180^\circ$  的相位差异的区域, 说明样品几乎为单畴结构, 且沿  $c$  方向极化. PFM 形貌图和 SEM 图表明, 表面平整、均匀, 没

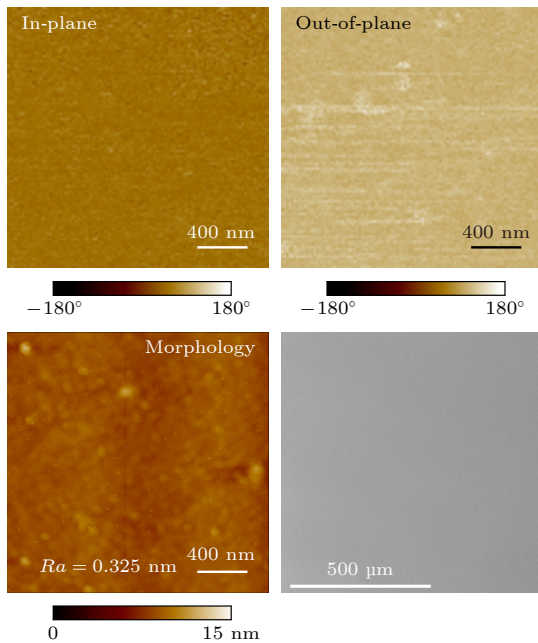


图 2 BTO 单晶的 PFM 和 SEM 图  
Fig. 2. PFM and SEM images of BTO single crystal.

有观察到表面裂纹、起伏等.

为了解滴加不同 pH 值溶液前后 BTO 单晶的表面结构及其变化, 在不滴任何液体和滴加不同 pH 值液体的情况下测量了 BTO 单晶的 XRR, 并对测量结果进行拟合. 拟合结果可以得到不同条件下深度方向的电子密度分布. 实验及拟合结果如图 3 及插图所示. 根据拟合结果, 在滴加液体前后均存在一个电子密度小于内部 BTO 的表面层. 在滴加液体前, 如图 3(a) 所示,  $2\theta = 2^\circ$  附近存在一个峰, 根据峰的周期可以推断, 这一层厚度大概 2.6 nm. 当滴加液体后, 这个峰均未能观察到. 因此可以推测, 这一层可能是由于 BTO 单晶存在极性, 表面吸附了一层水造成的. 在滴加水及其他溶液后峰消失, 是由于表面吸附的薄层水与外界溶液融为一体, 变为介质. 拟合结果和电子密度结果也可以证明这一推测. 除了一层吸附的水层, BTO 表面还存在一层电子密度比较低的表面层, 厚度大约 3 nm. 如图 3(b), (c) 所示, 在滴加去离子水和 pH = 1 的盐酸后, 表面层的厚度和电子密度没有明显改变. 说明酸性溶液和中性的去离子水并未对 BTO 单晶表面产生任何影响. 而滴加碱性溶液 (pH = 13 的 NaOH 溶液, 图 3(d)) 之后, 表面层依然存在, 但厚度由之前的 3 nm 增大到 30 nm. 说明碱性溶液可以使表面层厚度增大.

为了进一步研究液体 pH 值对表面结构的影响, 在滴加不同液体的条件下进行了 GIXRD 实验. 在面内 [100] 方向上采集不同入射角的数据, 得到不同穿透深度下的结构信息, 如图 4 所示. 在未滴加液体时, 晶面间距  $d$  随入射角的增大 (对应穿透深度的增大) 先增大后缓慢减小. 晶格常数急剧增大的区域可能与表面层有关. 在表面滴加水和 pH = 1 的盐酸溶液时, 面内晶格常数随深度变化的趋势几乎不变, 都是随着入射角增大先增大后轻微减小, 并且两种趋势转变时对应的入射角也不变, 与未滴加任何液体状态几乎相同. 由此可以推测, 滴加水和酸性液体前后 BTO 单晶的表面层均存在, 且表面层厚度没有发生改变. 但滴加碱性溶液之后, 面内晶格常数变小, 并且, 在 pH = 13 的碱性溶液环境中, 面内晶格收缩最大可达 0.18%. 面内晶格常数急剧增大对应的角度区域明显变大, 由之前的  $0.1^\circ$ — $0.2^\circ$  增大到  $0.1^\circ$ — $0.3^\circ$ , 说明表面滴加碱性溶液后, 表面层变厚. 这与前面 XRR 的结果一致.

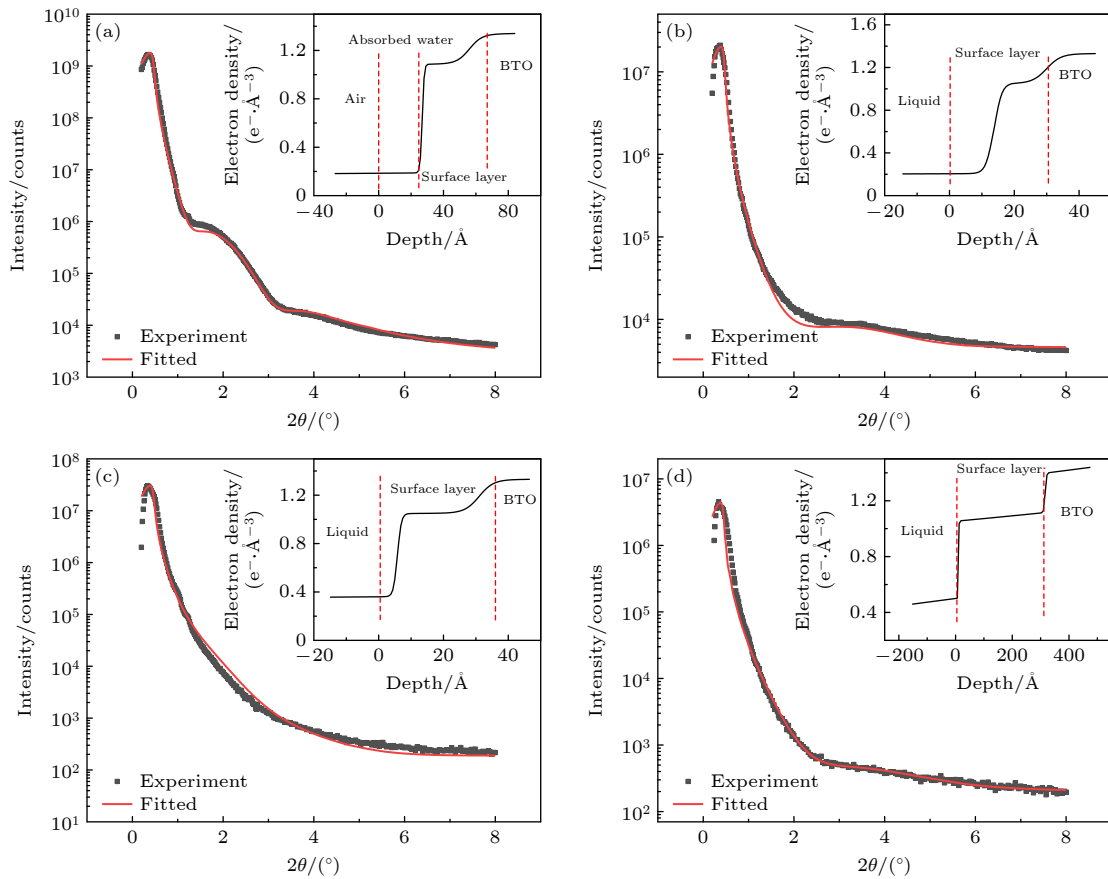


图 3 BTO 单晶的 XRR 图及拟合结果, 黑色方块为实验结果, 红线为拟合结果, 插图为电子密度随深度变化曲线 (a) 未做任何处理; (b) 表面滴加 pH = 1 的盐酸; (c) 滴加去离子水; (d) 滴加 pH = 13 的 NaOH 溶液  
 Fig. 3. XRR patterns and fitting results of BTO single crystal, black square represents experimental data, red curve represents fitting results. Inserts: electron density profile: (a) Without any treatment; (b) hydrochloric acid (pH = 1) on the surface; (c) deionized water on the surface; (d) NaOH solution (pH = 13) on the surface.

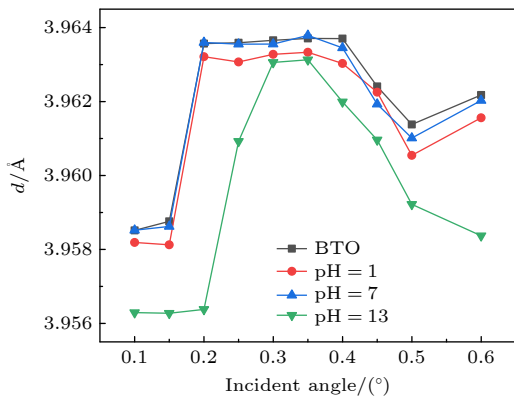


图 4 BTO 单晶面内晶格常数随入射角的变化  
 Fig. 4. In-plane lattice constants of BTO single crystal vary with incident angles.

由上文面内晶格常数结果, 计算得到面内应变随着穿透深度的变化曲线, 如图 5 所示. 在未滴加液体时, 应变随穿透深度的增大先增大后几乎不变然后缓慢减小. 应变急剧增大的区域可能存在着大的应变梯度, 这可能与表面层有关. 在表面滴加

水和 pH = 1 的盐酸溶液时, 面内应变随深度变化的趋势几乎不变, 都是先随着深度的增大急剧增大, 说明在滴加酸性液体和水之后表面均存在应变梯度很大的表面层. 并且表面层对应厚度也几乎不变, 与未滴加任何液体状态几乎相同, 大约为 3 nm. 由此可以推测, 滴加水 and 酸性液体不会对 BTO 单晶的表面应变以及表面层厚度产生显著影响. 但滴加碱性溶液之后, 面内应变变小, 并且, 面内应变增大的趋势变缓, 可能对应的表面应变梯度也变小. 面内应变急剧增大对应的深度范围明显变大, 大约由之前 3 nm 增大到 30 nm, 说明表面滴加碱性溶液后, 表面层变厚. 表面层的厚度也与前面反射率得到的结果类似.

为了验证 BTO 表面吸附水层的存在, 在降温条件下进行了低温原位掠入射 X 射线衍射实验, 结果如图 6 所示. 实验在高纯氮气气氛下进行, 以排除空气中水蒸气的影响. 室温时未能见到除了低

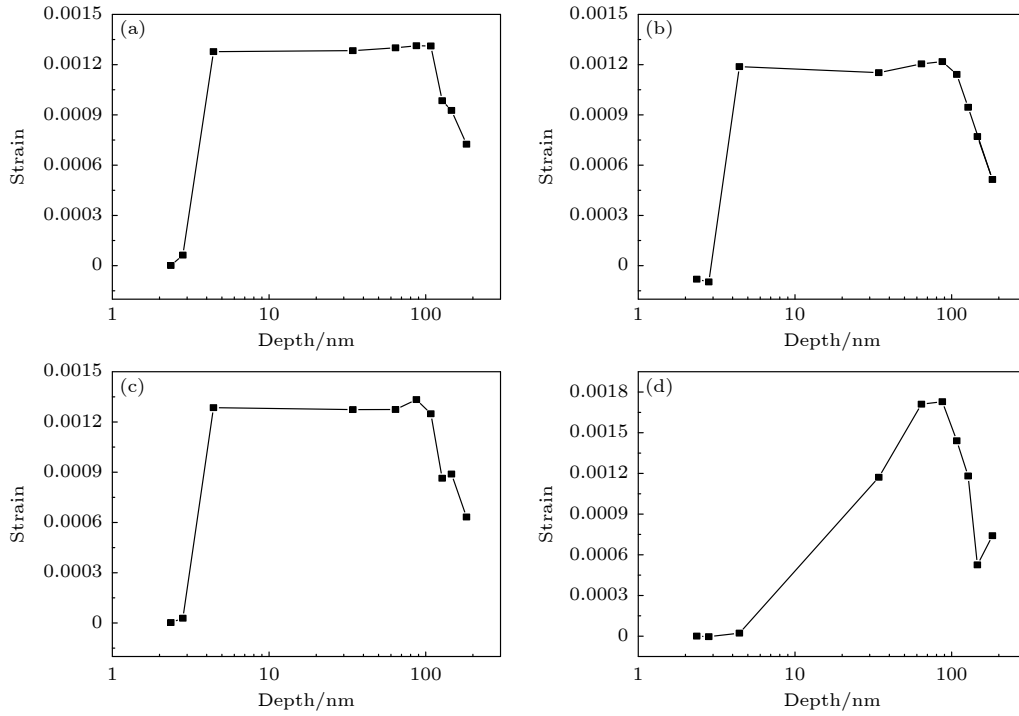


图 5 BTO 单晶应变随深度变化图 (a) 未做任何处理; (b) 表面滴加 pH = 1 的盐酸; (c) 滴加去离子水; (d) 滴加 pH = 13 的 NaOH 溶液

Fig. 5. Strain variation with depth of BTO single crystal: (a) Without any treatment; (b) hydrochloric acid (pH = 1) on the surface; (c) deionized water on the surface; (d) NaOH solution (pH = 13) on the surface.

温腔体背底外的任何信号. 降温过程的衍射图如图 6(a)–(e) 所示. 当温度降至 0 °C 时, 依然没有观察到任何变化. 但当温度降至 -30 °C 时,  $Q = 1.71 \text{ \AA}^{-1}$  附近开始逐渐出现很弱的信号. 在温度降至 -60 °C 时, 可以在  $Q = 1.61, 1.71$  和  $1.84 \text{ \AA}^{-1}$  处清晰地看到 3 个衍射环, 说明信号是多晶引起的, 而不是 BTO 单晶样品低温下相变引起. 经过与标准卡 PDF#16-0687 比对, 分别对应着六方相冰 (100), (002) 和 (101) 的衍射信号, 并且在 -100 °C 时变得更加清晰. 升温过程的变化如图 6(f)–(h) 所示, 可以看出, 随着温度升高, 在 0 °C 以下, 六方冰的衍射环依旧存在, 但温度升高到 0 °C 时, 3 个衍射环逐渐消失. 对应着冰的熔化点, 再次证明表面存在冰. 因此, 低温下在表面水层结晶成六方相的小冰晶, 降温过程中冰出现的温度低于 0 °C, 可能由于吸附的水层太薄, 导致结冰温度降低. 以上结果再一次证明 BTO 单晶表面吸附一层水.

## 4 讨论

BTO 表面结构以及不同 pH 值下表面结构演变机理可以解释如下. 由于 BTO 表面的极性, 水分子同样存在极性, BTO 表面吸附着水层. 并且,

以往报道表明, 在铁电材料的表面存在一个表面层, 并且, 表面层的结构和物理性质, 如极化状态、电性能等与块体材料和薄膜/衬底界面有很大的不同 [17–19]. 表面层的形成与表面和内部处于不同应力状态有关. 表面处于双轴应力条件下, 不存在垂直于表面方向的约束. 因此, 应力在垂直表面方向释放, 造成晶格膨胀, 导致单位体积的电子数目减少, 电子密度减小. 在我们之前的工作 [20,21] 中也观察到 BTO 薄膜存在一个吸附水层和一个表面层. BTO 表面层既不是由于表面反应生成了  $\text{BaCO}_3$ , 也不是由于表面粗糙, 而是主要由于表面晶格弛豫. 晶格弛豫导致晶格膨胀, 从而降低了整体的电子密度. 表面层存在一个大的应变梯度, 并引起大的表面挠曲电效应, 挠曲电场的大小与退极化场相当 [22,23]. 在表面滴加水时, 由于本身表面吸附了水, 因此不会对表面结构造成其他影响. 极化向上时, 表面为低电势, 极化向下时, 表面为高电势, 因此, 极化向上时更容易吸附  $\text{H}^+$ , 极化向下时更容易吸附  $\text{OH}^-$  [24]. 根据文献 [25] 报道, 初始极化方向向上时酸性溶液中的  $\text{H}^+$  与或者初始极化方向向下时碱性溶液中的  $\text{OH}^-$  可以分别与表面 O 原子或 B 位金属原子结合, 形成 B—O—H 结构, 造成 B 位原子

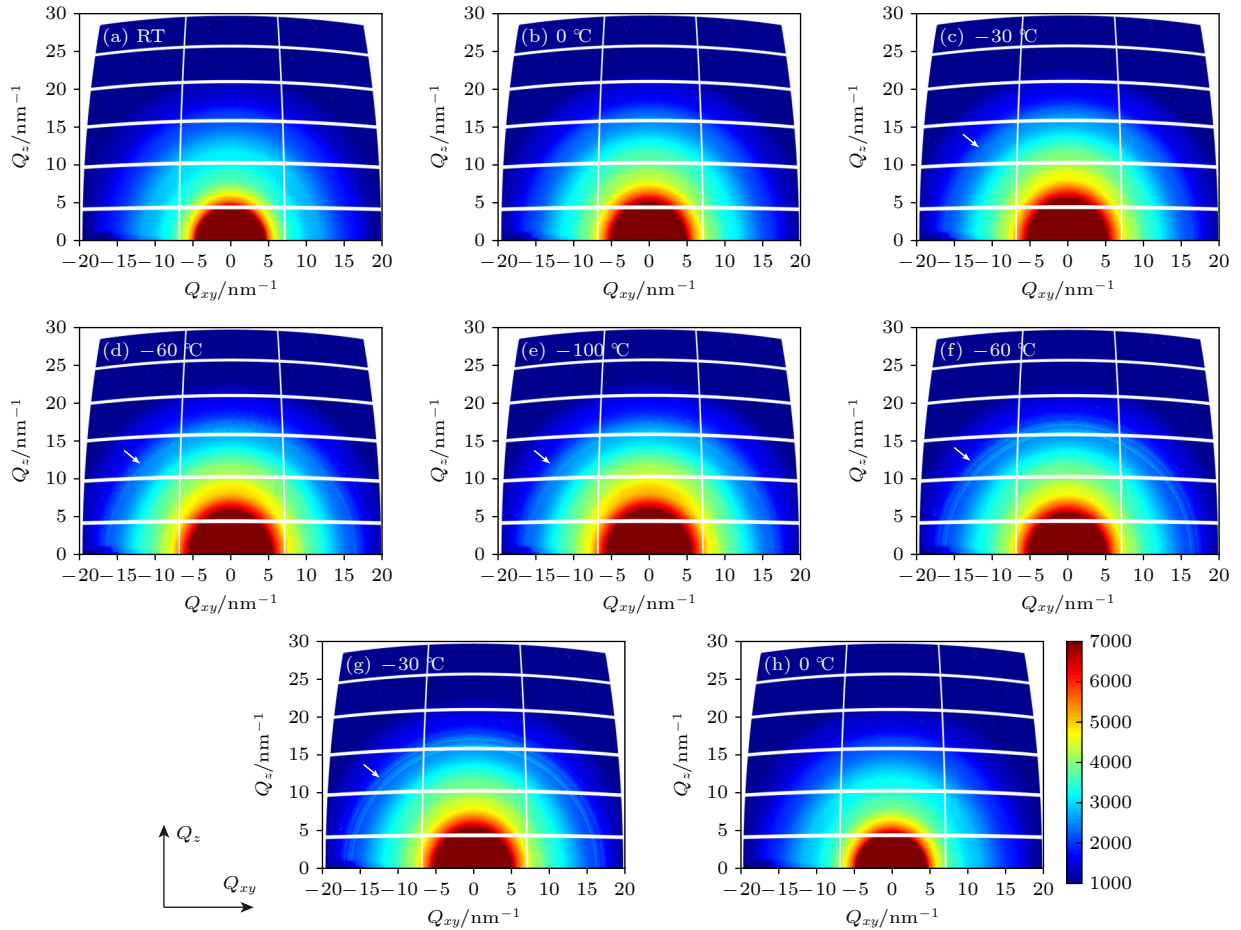


图 6 低温下 BTO 单晶的 GIXRD 图

Fig. 6. GIXRD patterns of BTO single crystal at low temperatures.

的原子位移改变, 进而改变极化. 所以, 表面液体的 pH 值对一个极化方向有影响, 而会稳定另一个方向的极化. 因此, 在滴加酸性液体时,  $H^+$  可以稳定现有方向的极化, 可能对 BTO 单晶的极化没有任何影响, BTO 单晶的表面结构也没有发生改变. 相反, 表面存在碱性液体时, 由图 5 可知, 表面应变增大趋势变得更加平缓, 应变梯度减小. 由公式  $E_S = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a} \times \frac{\partial u}{\partial z}$  可知, 表面的挠曲电场减小, 可以估算出退极化场减小. 这里,  $e$  为电子电荷量,  $\epsilon_0$  代表真空中的介电常数,  $a$  为面内方向的晶面间距,  $\frac{\partial u}{\partial z}$  表示应变梯度. 由此推测, 碱性液体可能使极化减弱或部分反转, 使总体极化强度减小, 退极化场减小, 因此, 表面的应变梯度减小, 表面层厚度增大.

## 5 结论

通过 GIXRD 和 XRR 实验对 (001) 取向并沿

(001) 方向极化的 BTO 单晶的表面结构及表面液体 pH 值对其表面结构的影响进行研究. 发现 BTO 单晶表面吸附有 2.6 nm 厚的水层, 并存在厚度约为 3 nm 且具有大的应变梯度的表面层. 低温原位 GIXRD 实验观察到在低温下表面存在冰, 进一步验证了表面存在吸附水层. 在表面加水和加酸性溶液时, 表面层厚度几乎不变. 表面滴加碱性溶液时, 表面层厚度增加到约 30 nm. 这可能与酸性及水溶液稳定原有方向极化, 碱性溶液使原有方向极化减弱或部分反转有关.

感谢上海光源表面衍射线站 (BL02U2) 及上海光源辅助实验系统提供的技术支持.

## 参考文献

- [1] Chen L, Qian L M 2021 *Friction* **9** 1
- [2] Iwahori K, Watanabe S, Kawai M, Kobayashi K, Yamada H, Matsushige K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3223
- [3] Geneste G, Dkhil B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235420
- [4] Domingo N, Pach E, Cordero-Edwards K, Perez-Dieste V,

- Escudero C, Verdaguer A 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 4920
- [5] Li X, Wang B C, Zhang T Y, Su Y J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 15910
- [6] Efe I, Spaldin N A, Gattinoni C 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 024702
- [7] Chornik B, Fuenzalida V A, Grahmann C R, Labbe R 1997 *Vacuum* **48** 161
- [8] Wegmann M, Watson L, Hendry A 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 371
- [9] Fuenzalida V M, Pilleux M E, Eisele I 1999 *Vacuum* **55** 81
- [10] Wang J L, Gaillard F, Pancotti A, Gautier B, Niu G, Vilquin B, Pillard V, Rodrigues G L M P, Barrett N 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21802
- [11] Lee H, Kim T H, Patzner J J, Lu H, Lee J W, Zhou H, Chang W, Mahanthappa M K, Tsybal E Y, Gruverman A, Eom C B 2016 *Nano Lett.* **16** 2400
- [12] Song W, Salvador P A, Rohrer G S 2018 *Surface Sci.* **675** 83
- [13] Shin J, Nascimento V B, Geneste G, Rundgren J, Plummer E W, Dkhil B, Kalinin S V, Baddorf A P 2009 *Nano Lett.* **9** 3720
- [14] Pierre-Marie D, Bruno D, Céline D 2020 *Phys. Rev. B* **101** 075410
- [15] Marra W C, Eisenberger P, Cho A Y 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 6927
- [16] Dosch H, Batterman B W, Wack D C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1144
- [17] Marti X, Ferrer P, Herrero-Albillos J, Narvaez J, Holy V, Barrett N, Alexe M, Catalan G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 236101
- [18] Song C Y, Gao J C, Liu J C, Yang Y B, Tian C F, Hong J W, Weng H M, Zhang J X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 4150
- [19] Barabanova E V, Ivanova A I, Malyshkina O V, Vinogradova Y K, Akbaeva G M 2021 *Ferroelectrics* **574** 37
- [20] Li X L, Lu H B, Li M, Mai Z H, Kim H, Jia Q J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012902
- [21] Li X L, Lu H B, Li M, Mai Z H, Kim H 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 054109
- [22] Yang T Y, Zhang X M, Chen B, Guo H Z, Jin K J, Wu X S, Gao X Y, Li Z, Wang C, Li X L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 5600
- [23] Lee D, Yoon A, Jang S Y, Yoon J G, Chung J S, Kim M, Scott J F, Noh T W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 057602
- [24] Kalinin S V, Bonnell D A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125411
- [25] Tian Y, Wei L Y, Zhang Q H, Huang H B, Zhang Y L, Zhou H, Ma F J, Gu L, Meng S, Chen L Q, Nan C W, Zhang J X 2018 *Nat. Commun.* **9** 3809

# Surface structure of BaTiO<sub>3</sub> single crystal and the influence of pH value of liquid on its surface structure\*

Zheng Xu<sup>1)2)</sup> Li Zhao<sup>2)</sup> Gu Yue-Liang<sup>2)</sup> Yin Shuai-Shuai<sup>2)</sup>  
Jiang Ji-Chao<sup>2)</sup> Guo Pu<sup>2)</sup> Qiu Zhi-Yong<sup>1)</sup> Li Xiao-Long<sup>2)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education),  
School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), Shanghai Advanced Research Institute,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China*)

( Received 12 January 2024; revised manuscript received 26 March 2024 )

## Abstract

Ferroelectric material is a kind of material with spontaneous polarization, and water is a common polar solvent. Due to polarity, there are complex interactions at the interface between ferroelectric materials and water/aqueous solutions. Understanding these physical processes and mechanisms is of great significance for both theoretical research and practical applications. Herein, the surface structure of (001) orientated BaTiO<sub>3</sub> with (001) direction polarization single crystal is studied by synchrotron radiation diffraction technology, and the effects of liquids with different pH values on surface structure of BaTiO<sub>3</sub> single crystal was also investigated. The results show that BaTiO<sub>3</sub> single crystal contains a surface layer with a low electron density, and due to the effect of polarity, a 2.6 nm-thick water layer is adsorbed on the surface of BaTiO<sub>3</sub> single crystal. After adding deionized water on the surface, there is no significant change in the surface layer structure of BaTiO<sub>3</sub>. Low temperature *in-situ* grazing incidence X-ray diffraction experiments indicate the presence of ice on the surface, further confirming the existence of adsorbed water layers on the surface. A hydrochloric acid solution with pH = 1 has no significant effect on the surface structure of BaTiO<sub>3</sub>, either, which is possibly due to the ability of acidic solutions to stabilize the original polarization direction. However, an NaOH solution with a pH = 13 can thicken the surface layer, which possibly results from the weakening of surface polarization caused by alkaline solutions, thereby changing the surface depolarization field and surface layer thickness.

**Keywords:** ferroelectric polarization, pH value, surface structure

**PACS:** 61.05.cp, 61.05.cm, 68.08.-p

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240084](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240084)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12275344, 12304132) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1603901).

† Corresponding author. E-mail: [lixiaolong@zjlab.org.cn](mailto:lixiaolong@zjlab.org.cn)

## BaTiO<sub>3</sub>单晶表面结构及表面液体pH值的影响

郑旭 李钊 顾月良 尹帅帅 姜继超 郭朴 邱志勇 李晓龙

### Surface structure of BaTiO<sub>3</sub> single crystal and the influence of pH value of liquid on its surface structure

Zheng Xu Li Zhao Gu Yue-Liang Yin Shuai-Shuai Jiang Ji-Chao Guo Pu Qiu Zhi-Yong Li Xiao-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 106101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240084

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240084>

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

#### 钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用

Control of surface structures and functionalities in perovskite-type ferroelectric oxides and their potential applications

物理学报. 2020, 69(21): 217709 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200884>

#### 钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望

Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors

物理学报. 2020, 69(12): 127706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200287>

#### 外延应变和铁电极化双重调控LaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>超晶格的磁性

Dual control of magnetism in LaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> superlattice by epitaxial strain and ferroelectric polarization

物理学报. 2020, 69(22): 226301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200839>

#### 铁电极化翻转对硅烯异质结中电子性质的调控

Control of electric properties of silicene heterostructure by reversal of ferroelectric polarization

物理学报. 2022, 71(17): 177303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220815>

#### BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>-复合薄膜的磁致电极化和磁介电特性研究

Magneto-induced polarization enhancement and magneto-dielectric properties in oxygen deficient La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>-/BaTiO<sub>3</sub> composite film

物理学报. 2018, 67(1): 017701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172019>

#### 脉冲强磁场下的电极化测量系统

A pulsed high magnetic field facility for electric polarization measurements

物理学报. 2020, 69(5): 057502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191520>