中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 3 期: 556 ~ 563
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 表面分子与超分子化学专刊

界面调控的二维氧化亚铜结构

刘庆飞[1,2], 黄武根[1,2], 杨帆[1*], 包信和[1]

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化国家重点实验室, 大连 116023
2. 中国科学院大学, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: fyang@dicp.ac.cn

收稿日期: 2018-10-09; 接受日期: 2018-11-22; 网络版发表日期: 2019-01-17
科技部国家重点研发计划(编号: 2017YFB0602205, 2016YFA0202803)和国家自然科学基金(编号: 21473191, 91545204)资助项目

摘要 二维氧化物的合成、结构与性质研究对于催化、电子器件和超导等领域都有重要的基础意义. 本文探究了在Ag(111)和Cu(111)单晶表面生长和制备二维氧化亚铜结构, 并利用超高真空扫描隧道显微镜在原子尺度表征了这些二维氧化亚铜的结构. 在Ag(111)表面, 二维氧化亚铜岛呈现规则的蜂窝状六元环结构, 其化学计量比为Cu_3O_2, 该结构表面同时含有少量的"5-7"缺陷结构; 而在Cu(111)表面, 二维氧化亚铜岛也呈现化学计量比为Cu_3O_2的结构, 但是由于该结构含有大量的"5-7"缺陷, 整体结构则表现为长程无序. 在10^{-6} mbar的氧气气氛下, Ag(111)表面的二维氧化亚铜结构能够保持稳定, 维持规则的Cu_3O_2六元环结构, 而Cu(111)表面的长程无序Cu_3O_2结构则随着Cu表面氧化而不断长大并可继续氧化形成"44"-或者"29"-氧化亚铜结构. 本文研究了金属-氧化亚铜界面模型催化剂的制备方法, 并发现二维氧化亚铜的结构与性质由界面作用所决定, 这为进一步探索二维氧化亚铜体系的物理化学性质奠定了基础.

关键词 氧化亚铜, 金属-氧化亚铜界面, 扫描隧道显微镜

1 引言

二维材料的基本物理化学性质在近年来的基础研究中受到了越来越多的关注[1,2]. 这其中对于二维氧化物材料的研究还相对较少, 但是对于二维氧化物的基本性质研究已被发现对于许多重要应用领域, 如催化[3]、电子器件[4]和超导[5]具有重要意义. 早期研究发现在金属-空气界面处会形成自限制生长的界面氧化物层[6], 而近期研究基于这个发现也提出了一种较为普适的二维氧化物材料的可控合成方法, 有望进一步推动二维氧化物材料的广泛应用[7]. 显然, 二维氧化物材料与其金属衬底的作用对于这些二维材料的生长和性质至关重要, 然而目前我们对金属与二维氧化物的界面还知之甚少, 需要在原子尺度进行深入地研究.

实际上, 在多相催化研究中, 金属与二维氧化物纳米结构的界面化学一直是备受关注的课题. 自从Tauster等[8]自1978年提出金属-载体强相互作用(SMSI)的概念, 催化研究一直致力于在原子尺度理解金属-氧化物的界面作用及其调控催化剂活性的起源. 多相催化表征手段的发展, 使人们发现在催化反应或催化剂活化期间, 来自载体的氧化物薄层常常会迁移到过渡金属颗粒表面, 从而改变催化剂性能[9~11]. 这些氧化物薄

引用格式: Liu Q, Huang W, Yang F, Bao X. Interface-controlled two-dimensional cuprous oxide structures . *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 556–563, doi: 10.1360/N032018-00221

© 2019 《中国科学》杂志社

层常常呈现二维的自限制性生长方式, 因此在原子尺度研究二维氧化物与金属之间的界面对深入理解催化中的金属-氧化物界面作用至关重要.

氧化亚铜是多相催化中被广泛使用的一种催化剂组分, 常被用于CO氧化[12]、水汽变换[13]、CO_2加氢[14]和醇类的选择性氧化[15]等反应. 由于金属铜催化剂在氧化性气氛(包括H_2O和CO_2等)中很容易被氧化生成表面氧化亚铜, 因此在铜基催化剂参与的氧化反应中, 人们常常需要考虑氧化亚铜薄层的影响. 目前研究中关于金属表面氧化亚铜的原子尺度结构研究还相对较少, 因此我们利用超高真空扫描隧道显微镜(STM)研究了Ag(111)和Cu(111)单晶表面单层氧化亚铜结构的生长制备, 通过对比其结构与稳定性, 我们发现二维氧化物的性质在很大程度上受到了界面作用的调控, 这为氧化亚铜和二维氧化物的性质调控提供了一些新的理解.

2　实验部分

本文利用一套定制的低温扫描隧道显微镜系统(LT-STM, 德国Createc公司)进行实验, 该系统还配备了X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)和离子溅射等表面清洁处理设备. 该系统分为STM腔室和制备腔室, 其背景真空分别为4×10^{-11}和6×10^{-11} mbar. 用于生长氧化亚铜的Ag(111)和Cu(111)单晶购买自德国MaTeck公司, 其表面清洁处理采用交替的Ar离子轰击(1.5 keV, 10 μA)和超高真空退火过程, 这其中Ag(111)的真空退火温度为700 K, 而Cu(111)的真空退火温度为800 K. 氧化亚铜的生长则利用一个Knudsen蒸发源将Cu原子于氧气气氛中在约1000℃蒸出, 氧气的分压为约1.5×10^{-7} mbar, 用于生长氧化亚铜的单晶衬底则保持温度在室温或约120 K. STM工作于78 K, 使用一根化学腐蚀得到的钨针尖来获得隧穿图像, STM图像的处理使用SPIP软件完成(丹麦, Image Metrology公司).

3　结果与讨论

3.1　氧化亚铜在Ag(111)上的生长制备

图1(a)展示了干净Ag(111)表面的STM形貌图, 其具有几十纳米宽的平台和光滑的呈现单层Ag原子高度的台阶边. 前期研究显示, 表面负载的氧化亚铜纳米结构通常可以由在氧气气氛中沉积Cu原子得到[16]. 由此, 我们首先保持Ag(111)衬底的温度在室温, 图1(b)显示了在氧气气氛中向Ag(111)衬底沉积Cu原子得到的STM表面形貌图. 可以看到, 沉积得到的铜物种(铜或者铜氧化物)主要占据Ag(111)单晶的台阶位点. 保持相同的氧分压和衬底温度, 继续沉积铜原子, 我们可以看到铜物种岛开始在Ag(111)的平台上生长(图1(c)). 这些铜物种岛的直径约为10~30 nm, 其表观高度约为7~9 Å, 即呈现三维生长的模式(图1(d)). 进一步, 在这些三维岛面的高分辨STM图中展示了一个晶格常数约为24 Å的莫尔条纹结构, 这个条纹结构与上述的生长行为恰好与文献报道的Cu在Ag(111)表面生长的特

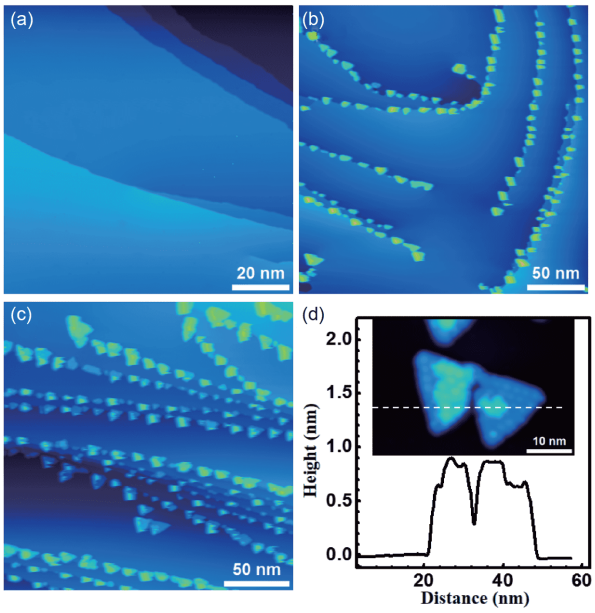


图 1　Ag(111)表面在室温1.5×10^{-7} mbar O_2中沉积Cu原子得到的样品. (a) 干净Ag(111)的STM形貌图. (b) 室温氧气中沉积1.5 min Cu原子得到的样品STM图. (c) 在样品(b)基础上继续在室温氧气中沉积2 min Cu原子得到的样品STM图. (d) Ag(111)上三维铜岛的高分辨STM图与表观高度. 扫描参数: (a, b) V_s=1.0 V, I=0.1 nA; (c, d) V_s=−1.1 V, I=0.1 nA (网络版彩图)

Figure 1　The surface of Ag(111) after depositing Cu in 1.5×10^{-7} mbar O_2 at room temperature (RT). (a) STM image of the clean Ag(111) surface. (b) STM image of the Ag(111) surface after depositing Cu for 1.5 min in O_2. (c) The surface of (b) after the following deposition of Cu for 2 min in O_2. (d) High-resolution STM image and the apparent height of three dimensional islands on Ag(111). Scanning parameters: (a, b) V_s=1.0 V, I=0.1 nA; (c, d) V_s=−1.1 V, I=0.1 nA (color online).

征相符合[17]. 即金属铜岛优先在台阶处成核, 其表面会有Ag的包覆层, 形成9×9的超结构即晶格常数约为24 Å的超晶格. 该文献还报道由于台阶处的Ag会包覆金属铜岛, 所以Ag台阶会出现被"腐蚀"的现象. 然而, 在本实验中没有观察到这种Ag台阶被"腐蚀"的现象, 这可能归因于氧气气氛下加速了台阶处Ag原子的扩散过程, 使被腐蚀的台阶可以加速熟化和自愈[18]. 金属Cu岛在Ag(111)表面的三维生长现象, 可能是由于Cu–Ag相互作用弱于Cu–Cu之间的相互作用, 导致Cu更倾向于与自身成键, 减少与Ag(111)衬底成键, 从而呈现三维生长模式[17].

Ag(111)表面室温沉积的Cu原子在1.5×10^{-7} mbar的氧气气氛中, 不足以被氧化成氧化亚铜. 考虑到降低衬底温度可以提高分子氧在Ag(111)表面的黏附系数, 增加金属Cu被氧化的几率, 我们进一步尝试了采取低温沉积的方法来得到氧化亚铜结构(图2). 通过液氮循环冷却系统维持Ag(111)衬底温度在约120 K, 在1.5×10^{-7} mbar的氧气气氛中沉积Cu原子, 并进一步升温退火, 发现可以得到单层氧化亚铜结构. 图2(a)显示低温沉积得到的铜氧化物岛形状不规则, 为树枝状结构, 且有多层生长的现象, 这在低温薄膜生长中经常可以观察到[19]. 将低温沉积得到的铜氧化物在超高真空350 K退火后, 则可以看到铜氧化物的结晶度变好, 形成较为规整的氧化亚铜岛, 并且多层生长的铜氧化物绝大部分都已分解(图2(b)). 这表明氧化亚铜层与层之间的相互作用力比较弱, 氧化亚铜更容易在Ag(111)表面铺展, 形成二维岛或薄膜. Ag(111)上氧化亚铜的表观高度受针尖状态和扫描偏压的影响, 一般约在0.6~1 Å[20~22]. 图2(c)展示了Ag(111)上单层氧化亚铜纳米结构的原子分辨STM图像. 可以看到其原子结构与Au(111)上制备的单层氧化亚铜纳米结构基本一致. 图2(c)显示当铜原子被分辨为亮点("铜模式")时, 表面呈现三角堆叠的kagomé结构, 而氧晶格则呈现六元环结构(图2(h)), 测得Cu–Cu间距约为3.0 Å, 六元环的晶格常数约为6.0 Å, 对应于Cu_2O(111)表面的晶格参数[23], 且其晶格取向基本平行于Ag(111)表面晶格. 与Cu_2O(111)表面(图2(g))所不同的是, Ag(111)上制备得到的单层氧化亚铜纳米结构的表面六元环晶格不包含悬空Cu原子(由于悬空键的不稳定性, 图2(h)), 因此Ag(111)上单层氧化亚铜结构的化学计量比为Cu_3O_2[15], 与Au(111)上的单层氧化亚铜具有相同结构[24,25]. 当我们把铜氧化物的低温沉积量提高一倍, 如图2(d)所示, Ag(111)接近被这些铜氧化物完全覆盖. 进一步将该表面在超高真空350 K退火后, 则可以看到约54%的Ag(111)表面被单层的Cu_3O_2结构所覆盖(图2(e)). 与图2(b)所示的Cu_3O_2纳米岛不同, 图2(e)显示高覆盖度的Cu_3O_2单层结构具有较直的边界, 其边界结构主要为zig-zag结构(图2(i)). 类似结果也在Au(111)表面的单层Cu_3O_2纳米岛边界被观察到[24]. 值得指出的是, Ag(111)表面的Cu_3O_2单层除了常规的规整6元环结构之外, 还包括了部分5元环和7元环的缺陷结构(图2(c, f), 与石墨烯的"5-7"缺陷结构相似). 后两种环内的铜/氧原子分别具有与常规6元环内的铜/氧原子相同的配位数, 这些"5-7"缺陷结构是由两个六元环通过Stone-Wales (S-W)转化得到(图2(h)), 其机理在前期Cu_3O_2单层的结构研究中已有阐述[21].

3.2 氧化亚铜在Cu(111)上的生长制备

单层氧化亚铜结构在Cu(111)表面的制备可以通过气相沉积或直接氧化Cu(111)表面两种方法来得到. 本文对比了这两种制备方法得到的氧化亚铜结构的差异. 首先, 我们尝试了在氧气气氛下, 在Cu(111)表面室温沉积Cu原子, 得到如图3(a)所示的样品. STM图显示二维岛同时在Cu(111)的平台和台阶处生长, 二维岛的表观高度约为2.1 Å (图3(b), 对应于Cu(111)的原子台阶高度), 且不随扫描偏压的改变而变化. 这表明气相沉积的二维岛为金属铜岛, 而不是氧化亚铜岛. 在Cu(111)表面没有长成大片Cu薄膜是由于室温下较低的Cu原子迁移速度, 且较高的蒸镀束流导致在Cu(111)表面较高的成核密度, 形成许多孤立的小岛[19]. 由于室温O_2在铜表面较低的黏附系数, 沉积的Cu原子在短时间的真空O_2氛围内难以被氧化. 因此, 我们选择进一步在氧气气氛下在Cu(111)表面低温沉积Cu原子, 随后在超高真空400 K退火, 得到图3(c, d)的样品. 由图可知, 低温气相沉积的方法同样适用于在Cu(111)表面制备单层氧化亚铜纳米结构. 该结构与在Ag(111)表面得到的Cu_3O_2单层结构相同; 但在Cu(111)表面的Cu_3O_2岛并不十分规整, 有大量的缺陷结构或者孔洞.

因此, 我们也尝试了通过直接氧化Cu(111)表面的方式来制备单层氧化亚铜纳米结构. 图3(e, f)显示了Cu(111)表面在400 K、5×10^{-7} mbar氧气下氧化4 min得到的样品. 可以看到Cu(111)台阶被O_2"腐蚀", 形成

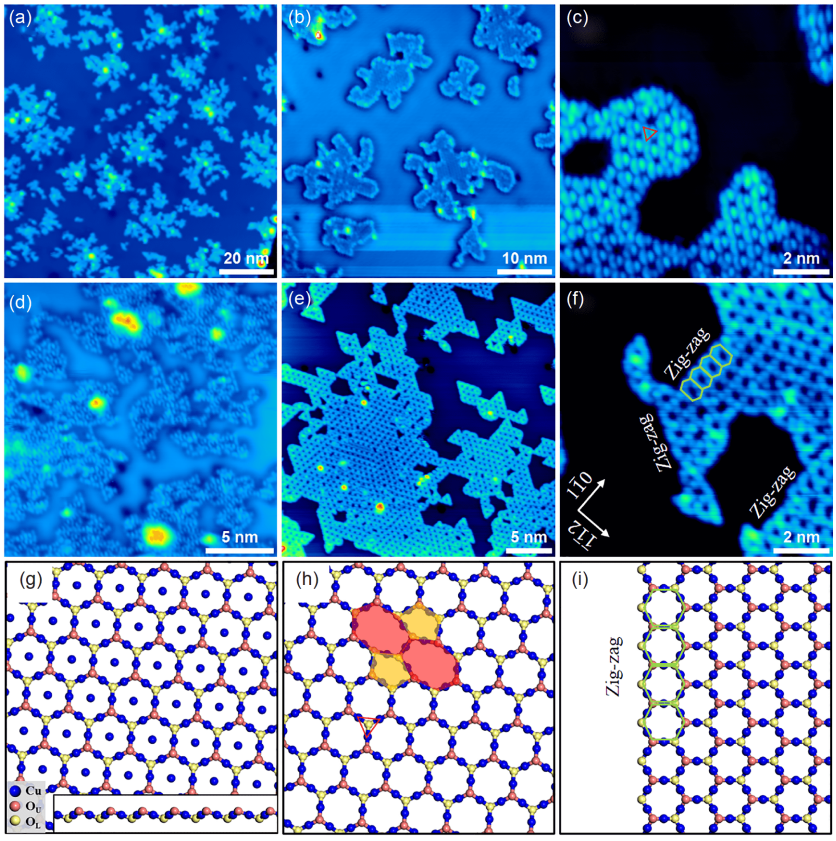


图 2　Ag(111)表面在低温氧气中沉积Cu原子得到的氧化亚铜结构. (a)和(d)分别是Ag(111)表面在约120 K, 1.5×10^{-7} mbar O_2中沉积40和80 s Cu原子得到的样品. (b)和(e)分别对应于(a)和(d)样品在超高真空350 K退火后得到的Ag(111)表面. (c)和(f)分别对应于(b)和(e)样品的原子分辨STM图像. 其规则蜂窝结构中的Cu原子呈现三角堆叠(由红色三角标出)的Kagomé结构. 该氧化亚铜结构是一种三层结构, Cu原子层位于上、下两个氧原子(O_U, O_L)层中间, 该结构类似于Cu_2O(111) (g)表面, 但是不包含Cu_2O(111)表面结构(g)中六元环中心的悬挂Cu原子, 这对单层Cu_2O(111)来说是不稳定的. 该氧化亚铜结构同时也包含“5-7”缺陷结构, 其对应模型图展示于(h). 黄色和红色的阴影分别标识了5、7元环结构. (i) 氧化亚铜zig-zag边的结构模型图. 扫描参数: (a) V_s=1.9 V, I=0.1 nA; (b) V_s=−3.0 V, I=5.0 nA; (c) V_s=0.2 V, I=1.1 nA; (d) V_s=0.5 V, I=0.2 nA; (e, f) V_s=−2.0 V, I=0.1 nA (网络版彩图)

Figure 2　Cuprous oxide structures on Ag(111) prepared by vapor deposition of Cu atoms in O_2 at cryogenic temperatures. (a) and (d) correspond to the sample surfaces prepared by depositing Cu in 1.5×10^{-7} mbar O_2 for 40 and 80 s, respectively, while Ag(111) was held at ~120 K. (b) and (e) are STM images of the surfaces (a) and (d) after the annealing at 350 K in UHV. (c) and (f) give atomic resolution STM images of the cuprous oxides in (b) and (e). The Cu lattice of the cuprous oxide exhibits the triangle-stacking kagomé structure. The monolayer cuprous oxide displays an O–Cu–O trilayer structure with the Cu plane in between the upper O (O_U) and lower O (O_L) planes, similar to that of the Cu_2O(111) surface (g). But, unlike the Cu_2O (111) surface (g), the monolayer cuprous oxide (h) does not have dangling Cu atoms in the center of the hexagonal ring. The oxide surface contains also “5-7” defects and the corresponding structural model is displayed in (h). Blue, pink and yellow balls represent Cu atoms, O atoms in upper layer and in lower layer, respectively. Yellow and red shaded areas mark the five- and seven-membered rings. (i) The structural model of the zig-zag edges of cuprous oxides. Scanning parameters: (a) V_s=1.9 V, I=0.1 nA; (b) V_s=−3.0 V, I=5.0 nA; (c) V_s=0.2 V, I=1.1 nA; (d) V_s=0.5 V, I=0.2 nA; (e, f) V_s=−2.0 V, I=0.1 nA (color online).

笔直的台阶边, 且在台阶边处长出氧化亚铜薄膜, 该单层氧化亚铜薄膜的结构在前期已得到了广泛的研究, 被认为具有Cu_3O_2的化学计量比. Cu_3O_2晶格中Cu–Cu间距约为3.0 Å, 比Cu(111)中Cu–Cu间距(2.6 Å)大. 随着台阶逐渐被氧化, 有部分铜原子被攫取出来, 与氧气发生作用并在Cu(111)表面形成Cu_3O_2岛. 图3(f)是Cu(111)表面Cu_3O_2结构的高分辨STM图像, 该Cu_3O_2结构表现为长程无序, 在6元环晶格中同时拥有大量的“5-7”缺陷结构, 与气相沉积法得到的单层氧化亚铜结构相似. 这表明Cu(111)表面单层氧化亚铜纳米结构的长程无序是一个热力学决定的本征结构性质, 与制备条件和方法无关.

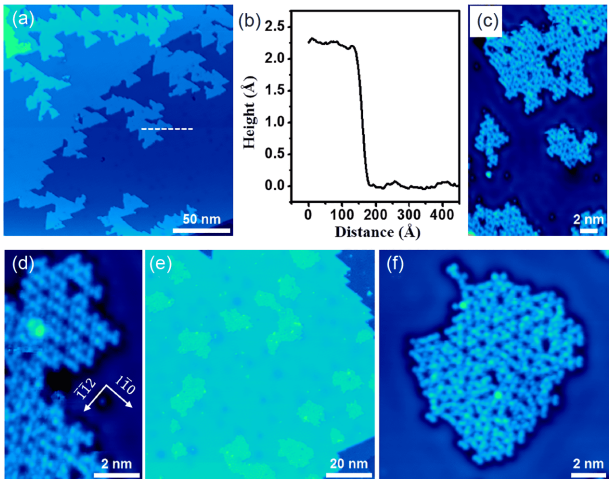


图 3 Cu(111)表面在氧气中制备得到的氧化亚铜结构. (a) Cu(111)表面在室温下1.5×10^{-7} mbar O_2中沉积Cu原子得到的样品STM图. 其中白色虚线所示的二维岛的表观高度展示于(b). (c, d) Cu(111)表面在约120 K, 1.5×10^{-7} mbar O_2中沉积Cu原子, 并进一步在超高真空400 K退火得到的样品STM图像. (e, f) Cu(111)表面直接在400 K, 5×10^{-7} mbar O_2中进行氧化得到的表面氧化亚铜结构的STM图像. (d)和(f)对比了上述两种方法制备的氧化亚铜的原子分辨STM图. 扫描参数: (a) V_s=−2.5 V, I=17 pA; (c, d) V_s=−2.0 V, I=74 pA; (e) V_s=−1.4 V, I=86 pA; (f) V_s=−1.0 V, I=0.3 nA (网络版彩图)

Figure 3 The growth of cuprous oxide structure on Cu(111). (a) STM image of the Cu(111) surface after depositing Cu in 1.5×10^{-7} mbar O_2 at RT. The apparent height of the two dimensional island marked by the white dash line is plotted in (b). (c, d) STM images of cuprous oxide structures on Cu(111) prepared by depositing Cu onto Cu(111) in 1.5×10^{-7} mbar O_2 at ~120 K, which is followed by the annealing at 400 K in UHV. (e, f) STM images of cuprous oxide structures on Cu(111) prepared by directly oxidizing Cu(111) in 5×10^{-7} mbar O_2 at 400 K. (d) and (f) give atomic resolution STM images of cuprous oxide structures obtained by the above two growth methods. Scanning parameters: (a) V_s=−2.5 V, I=17 pA; (c) and (d) V_s=−2.0 V, I=74 pA; (e) V_s=−1.4 V, I=86 pA; (f) V_s=−1.0 V, I=0.3 nA (color online).

3.3 Ag(111)和Cu(111)表面氧化亚铜纳米结构的稳定性差异

由上文可以看到, Ag(111)表面的Cu_3O_2纳米结构呈现长程有序的蜂窝状六元环结构, 其结构有序性可随着退火温度升高而增强(图4(a)), 但是在700 K下真空退火, Cu_3O_2岛会发生迁移熟化, 聚集在Ag(111)台阶处(图4(b, c)). 我们也进一步考察了Ag(111)表面的Cu_3O_2结构在氧气气氛下的稳定性, 发现该结构经过400 K、5×10^{-6} mbar氧气气氛加热的处理, 仍然保持稳定不变(图4(d)), 其边界也仍然维持zig-zag结构. 作为对比, Cu(111)表面的Cu_3O_2纳米结构即使经过高温退火, 也无法形成有序的蜂窝结构. 将Cu(111)表面的Cu_3O_2纳米结构在400 K、10^{-7} mbar氧气气氛下退火, 我们会看到Cu(111) Cu_3O_2薄膜的不断扩大, 直至覆盖整个Cu(111)表面, 该长程无序的满层Cu_3O_2薄膜会在氧气气氛中向有序结构转变(图4(e)), 并形成覆盖整个Cu(111)表面的“44”-氧化亚铜结构(即该超结构的单胞面积是Cu(111)单胞的44倍)[12,20,26]. 如果继续在400 K、10^{-6} mbar氧气气氛下退火, Cu(111)表面的氧化亚铜薄膜会继续转变为“29”-氧化亚铜结构(即该超结构的单胞面积是Cu(111)单胞的29倍, 图4(f))[26~28].

显然, Ag(111)表面和Cu(111)表面的Cu_3O_2结构的差异性来源于Cu_3O_2与金属衬底不同的界面作用, 该Cu_3O_2结构通过底层氧原子与金属衬底发生键合, 而Cu(111)与Ag(111)不同的结合氧能力也造成了迥异的界面电荷转移, 这可能是造成Cu(111)表面长程无序的Cu_3O_2纳米结构被稳定的原因. 尽管氧化亚铜在氧气气氛下通常被认为容易进一步氧化成氧化铜, 但本结果显示氧化亚铜单层薄膜具有一定的抗氧化能力. 在Ag(111)表面的Cu_3O_2结构在真空氧气气氛下可维持稳定不变, 而Cu(111)表面的Cu_3O_2结构在相同氧化条件下则难以维持稳定, 而会继续转变为“44”-或者“29”-氧化亚铜结构, 这种转变与Cu表面更好的解离氧能力相关; 但是由于该结构相变可在氧化亚铜覆盖整个Cu(111)表面后进行, 我们猜测Cu(111)表面单层氧化亚铜结构的动态变化可能也与更强的界面电荷转移相关. 总体而言, 单层氧化亚铜结构在Ag(111)和Cu(111)表面不同的结构和动态特性, 都体现了界面调控在改变二维氧化物特性中的作用.

4 结论

本研究探索了Ag(111)和Cu(111)单晶表面氧化亚铜二维结构的生长与制备. 在Ag(111)表面, 室温氧气气氛下沉积Cu原子仅观察到三维金属Cu岛在Ag(111)台阶处的优先生长, 真空氧气气氛不足以在短暂的沉积时间内氧化沉积的Cu原子, 形成氧化亚铜结构; 但是在120 K, 低温沉积可以增强Ag(111)和Cu原子对氧气的吸附, 进一步帮助氧气解离形成氧化亚铜结构. 该氧化亚铜结构呈现规则的蜂窝状六元环结构, 其晶格类似Cu_2O(111)表面, 但是缺失了表面悬空Cu原子, 因此其化学计量比为Cu_3O_2. 该Cu_3O_2结构表面同时含有少量的“5-7”缺陷结构. 在Cu(111)表面, 室温氧气气

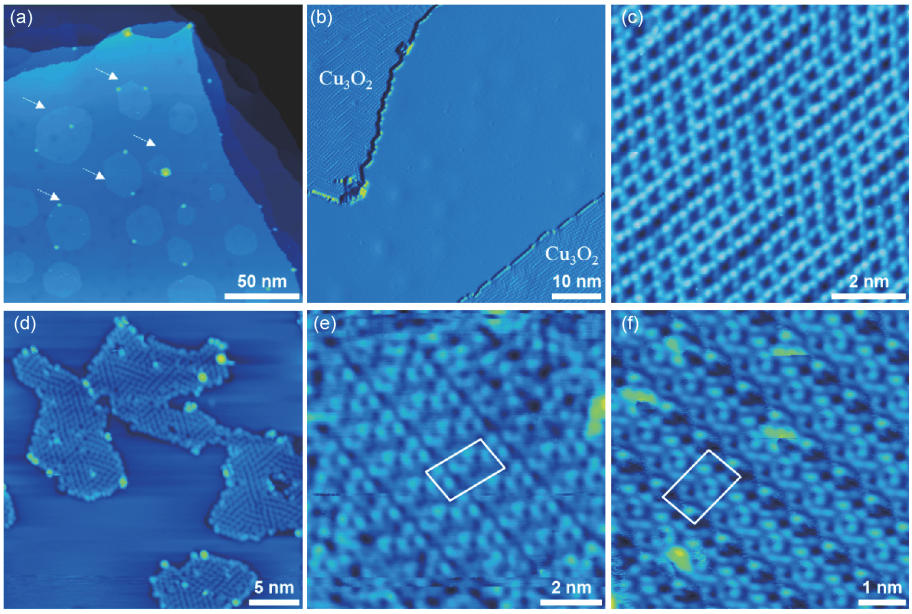


图 4　Ag(111)和Cu(111)表面上氧化亚铜结构在真空和氧气气氛中的稳定性. (a, b) Ag(111)表面的氧化亚铜结构分别在(a) 600 K和(b) 700 K真空退火后的STM图. (c) 图(b)中氧化亚铜薄膜的高分辨STM图. (d) Ag(111)表面的氧化亚铜结构在400 K, 5×10^{-6} mbar O_2气氛中退火后的STM图. (e, f) Cu(111)表面的氧化亚铜结构在400 K分别在(e) 5×10^{-7} mbar O_2和(f) 2×10^{-6} mbar O_2气氛中退火得到的STM结构图. 扫描参数: (a) V_s=2.1 V, I=45 pA; (b) V_s=2.3 V, I=70 pA; (c) V_s=1.1 V, I=0.1 nA; (d) V_s=−1.2 V, I=0.1 nA; (e) V_s=−1.2 V, I=0.3 nA; (f) V_s=−0.2 V, I=0.2 nA (网络版彩图)

Figure 4　Structural stability of cuprous oxide on Ag(111) and Cu(111) in UHV and the O_2 atmosphere. (a, b) STM images of cuprous oxides on Au (111) after the annealing at 600 and 700 K in UHV. (c) High-resolution STM image of the cuprous oxide surface in (b). (d) STM image of the surface of cuprous oxides on Ag(111) after the annealing in 5×10^{-6} mbar O_2 at 400 K. (e, f) STM images of the surfaces of cuprous oxides on Cu(111) after the annealing in 5×10^{-7} mbar O_2 (e) and 2×10^{-6} mbar O_2 (f) at 400 K, respectively. Scanning parameters: (a) V_s=2.1 V, I=45 pA; (b) V_s=2.3 V, I=70 pA; (c) V_s=1.1 V, I=0.1 nA; (d) V_s=−1.2 V, I=0.1 nA; (e) V_s=−1.2 V, I=0.3 nA; (f) V_s=−0.2 V, I=0.2 nA (color online).

氛下沉积Cu原子可观察到二维金属Cu岛在Cu(111)平台和台阶处的成核生长. 与Ag(111)表面相似, 氧化亚铜结构难以通过室温沉积形成, 但是Cu(111)表面的二维Cu岛生长, 显示了Cu(111)表面与Cu原子之间更强的界面作用. Cu(111)表面的二维氧化亚铜结构可通过低温沉积或直接氧化的方法制备, 其虽然也呈现化学计量比为Cu_3O_2的结构, 但是由于含有大量“5-7”缺陷结构, 整体表现为长程无序的结构. Ag(111)表面的Cu_3O_2结构在超高真空600 K退火或在5×10^{-6} mbar氧气下400 K退火, 可维持蜂窝状结构和边界zig-zag结构稳定不变, 在超高真空700 K退火则会迁移至Ag(111)台阶边形成Cu_3O_2带. 作为对比, Cu(111)表面的长程无序Cu_3O_2结构在400 K、10^{-6} mbar氧气下则会随Cu的表面氧化继续长大, 并逐渐有序化形成“44”-或者“29”-氧化亚铜结构. 通过对比, 本文揭示了二维氧化亚铜在金属衬底上的结构受界面作用调控, 因此本研究不仅提供了金属-氧化亚铜界面模型催化剂的制备方法, 也为进一步探索二维氧化亚铜体系的物理化学性质奠定了基础.

参考文献

1　Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
2　Butler SZ, Hollen SM, Cao L, Cui Y, Gupta JA, Gutiérrez HR, Heinz TF, Hong SS, Huang J, Ismach AF, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa VV, Robinson RD, Ruoff RS, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer MG, Terrones M, Windl W, Goldberger JE. *ACS Nano*, 2013, 7: 2898–2926
3　Fu Q, Li WX, Yao Y, Liu H, Su HY, Ma D, Gu XK, Chen L, Wang Z, Zhang H, Wang B, Bao X. *Science*, 2010, 328: 1141–1144
4　Bersuker G, Mckenna K, Shluger A. Silica and high-k dielectric thin films in microelectronics. In: *Oxide Ultrathin Films*. Hoboken: Wiley-VCH

Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 101–118
5 Dou ZY, Lv YF, Song CL, Ma XC, Xue QK. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 087404
6 Cabrera N, Mott NF. *Rep Prog Phys*, 1949, 12: 163–184
7 Zavabeti A, Ou JZ, Carey BJ, Syed N, Orrell-Trigg R, Mayes ELH, Xu C, Kavehei O, O'Mullane AP, Kaner RB, Kalantar-Zadeh K, Daeneke T. *Science*, 2017, 358: 332–335
8 Tauster SJ, Fung SC, Garten RL. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 170–175
9 Liu X, Wang A, Li L, Zhang T, Mou CY, Lee JF. *J Catal*, 2011, 278: 288–296
10 Tusche C, Meyerheim HL, Kirschner J. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 026102
11 Lunkenbein T, Schumann J, Behrens M, Schlögl R, Willinger MG. *Angew Chem*, 2015, 127: 4627–4631
12 Baber AE, Xu F, Dvorak F, Mudiyanselage K, Soldemo M, Weissenrieder J, Senanayake SD, Sadowski JT, Rodriguez JA, Matolín V, White MG, Stacchiola DJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16781–16784
13 Ratnasamy C, Wagner JP. *Catal Rev*, 2009, 51: 325–440
14 Kattel S, Ramírez PJ, Chen JG, Rodriguez JA, Liu P. *Science*, 2017, 355: 1296–1299
15 Zhao G, Yang F, Chen Z, Liu Q, Ji Y, Zhang Y, Niu Z, Mao J, Bao X, Hu P, Li Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 14039
16 Sträter H, Fedderwitz H, Groß B, Nilius N. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5975–5981
17 Bocquet F, Maurel C, Roussel JM, Abel M, Koudia M, Porte L. *Phys Rev B*, 2005, 71: 075405
18 Layson AR, Evans JW, Thiel PA. *Phys Rev B*, 2002, 65: 193409
19 Wang E. *Prog Phys*, 2003, 23: 145–191 (in Chinese) [王恩哥. 物理学进展, 2003, 23: 145–191]
20 Yang F, Choi YM, Liu P, Hrbek J, Rodriguez JA. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 17042–17050
21 Yang F, Choi YM, Liu P, Stacchiola D, Hrbek J, Rodriguez JA. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11474–11477
22 Matencio S, Barrena E, Ocal C. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 33303–33309
23 Besenbacher F, Nørskov JK. *Prog Surf Sci*, 1993, 44: 5–66
24 Liu Q, Han N, Zhang S, Zhao J, Yang F, Bao X. *Nano Res*, 2018, 11: 5957–5967
25 Möller C, Fedderwitz H, Noguera C, Goniakowski J, Nilius N. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 5636–5643
26 Matsumoto T, Bennett RA, Stone P, Yamada T, Domen K, Bowker M. *Surf Sci*, 2001, 471: 225–245
27 Therrien AJ, Zhang R, Lucci FR, Marcinkowski MD, Hensley A, McEwen JS, Sykes ECH. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 10879–10886
28 Therrien AJ, Hensley AJR, Marcinkowski MD, Zhang R, Lucci FR, Coughlin B, Schilling AC, McEwen JS, Sykes ECH. *Nat Catal*, 2018, 1: 192–198

Interface-controlled two-dimensional cuprous oxide structures

Qingfei Liu[1,2], Wugen Huang[1,2], Fan Yang[1*], Xinhe Bao[1]

[1] *State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*
[2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding author (email: fyang@dicp.ac.cn)*

Abstract: The synthesis, structures and properties of two-dimensional oxides have great fundamental significance and application potentials for the fields of catalysis, electronic devices and superconductors. In this article, the growth and synthesis of two-dimensional cuprous oxide were investigated on the surfaces of Ag(111) and Cu(111) single crystals. The structures of these two-dimensional cuprous oxides were characterized at the atomic scale using scanning tunneling microscopy in ultrahigh vacuum (UHV). On Ag(111), two-dimensional cuprous oxide nanostructures exhibit an ordered honeycomb structure with the lattice distance between six-membered rings at ~6.0 Å and the stoichiometry of Cu_3O_2. The hexagonal lattice of Cu_3O_2 also contains a small amount of "5-7" defect structure. In comparison, two-dimensional cuprous oxide nanostructures on Cu(111) also exhibit the stoichiometry of Cu_3O_2, but their surfaces are dominated by the large number of "5-7" defect structure. As a result, their surface lattice does not display the long-range order. Two-dimensional Cu_3O_2 nanostructures on Ag(111), as well as their zig-zag edges, could remain stable in 10^{-6} mbar O_2 at 400 K or in UHV at 700 K. Under similar oxidation conditions, the Cu_3O_2 structure without long-range order would grow on Cu(111), due to the continuous oxidation of the exposed Cu surface. The oxidation of the Cu_3O_2 structure on Cu (111) eventually leads to the formation of the ordered "44"- or "29"-cuprous oxide structure. The comparison of the structure and stability of two-dimensional cuprous oxide on Ag(111) and Cu(111) thus demonstrated that the properties of two-dimensional cuprous oxide could be determined by the interfacial interaction. Our study provides not only a method for the preparation of model catalysts for the interfaces between metal and cuprous oxide, but also a pathway for further exploration of the physical and chemical properties of two-dimensional cuprous oxides.

Keywords: Cu_3O_2, interfaces between metal and cuprous oxide, scanning tunneling microscopy

doi: 10.1360/N032018-00221