

# Study on the Effects of Oxygen Vacancy in SrCoO<sub>x</sub> Thin Films

Zhijie Shi, Zhenghua Jiang, Hao Zhou, Rujun Tang\*

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Provincial Key Lab of Thin Films, Suzhou Jiangsu

Email: tangrj@suda.edu.cn, 18020221113@163.com

Received: Sep. 26<sup>th</sup>, 2016; accepted: Oct. 10<sup>th</sup>, 2016; published: Oct. 14<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

In this work, we grew brownmillerite SrCoO<sub>2.5</sub> (BM-SCO) epitaxial thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub> substrates by pulsed laser deposition and performed post-annealing at various temperatures in oxygen atmosphere for topotactic conversion into the perovskite phase (P-SCO). The results show that the magnetic properties and microstructure of the films have a great change near the critical temperature (250°C). When a BM-SCO film was annealed in lower temperature (250°C ≤ T < 600°C), a mixed-phase of BM-SCO and P-SCO (Mix-SCO) was observed, and oxygen intercalation drove the antiferromagnetic phase to ferromagnetic phase (T<sub>c</sub> ~ 180 K). We also found that in post-annealing under 600°C a complete phase transition from the brownmillerite SrCoO<sub>2.5</sub> to the perovskite SrCoO<sub>3-δ</sub> was exhibited. XPS fitting results clearly indicate a change in the Co valence state from 3+ toward 4+. So some oxygen vacancies in the films are filled. Therefore, we conclude that the oxygen concentration (3-δ) in perovskite SrCoO<sub>3-δ</sub> by post-annealing is about 2.75.

## Keywords

SrCoO<sub>x</sub>, Annealing Temperature, Oxygen Vacancy

# SrCoO<sub>x</sub>薄膜中的氧空位效应研究

史志界, 江正华, 周浩, 汤如俊\*

苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏省薄膜材料重点实验室, 江苏 苏州

Email: tangrj@suda.edu.cn, 18020221113@163.com

\*通讯作者。

## 摘要

本文中我们采用脉冲激光沉积技术在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基底上制备出钙铁石结构的 $\text{SrCoO}_{2.5}(\text{BM-SCO})$ 外延薄膜，在氧气氛围、不同温度下对样品进行后退火工艺处理，使薄膜发生由钙铁石相到钙钛矿相(P-SCO)的拓扑相变。研究表明薄膜的磁性和微结构在相变温度( $250^\circ\text{C}$ )附近发生很大的变化。当退火温度为 $250^\circ\text{C} \leq T < 600^\circ\text{C}$ 时，薄膜由BM-SCO转变为BM-SCO与P-SCO的共存相(Mix-SCO)，薄膜的磁性明显增强，由反铁磁性转变为铁磁性( $T_c \sim 180\text{ K}$ )。当退火温度达到 $600^\circ\text{C}$ 时，完全转变为钙钛矿型 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 。XPS拟合结果显示，退火后Co的价态发生变化，从 $\text{Co}^{3+}$ 转变为 $\text{Co}^{4+}$ ，即薄膜中的部分氧空位被填充。故退火后钙钛矿型 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的氧含量( $3-\delta$ )约为2.75。

## 关键词

$\text{SrCoO}_x$ ，退火温度，氧空位

## 1. 引言

金属氧化物材料在燃料电池、催化剂、传感器、发光材料、磁记录等领域中发挥着重要的作用[1]。氧空位作为金属氧化物中的一种本征缺陷，对金属氧化物的电子结构、电化学性质以及物理性质有很大的影响[2]。 $\text{SrCoO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3.0$ )作为一种理想的变价过渡金属氧化物，近年来吸引了很多科研工作者的关注[3]-[6]。 $\text{SrCoO}_x$ 有两种结构，钙钛矿结构的 $\text{SrCoO}_3$ 和钙铁石结构的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 。Jun Hee Lee组通过第一性原理预测具有铁磁性的 $\text{SrCoO}_3$ 在受到面内3.2%的张应变或0.7%的压应变时，可以表现为铁电性[7]。Federico Calle-Vallejo组预测 $\text{SrCoO}_3$ 在电化学催化方面有着潜在的应用，是过渡金属氧化物中催化效率最高的[8]。钙铁石结构的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ ，因为在面内存在着大量的氧空位，在电化学催化领域有着潜在的应用[5][9]。由于 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 中的Co是 $\text{Co}^{4+}$ ，它很容易转化为更稳定的 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}$ 。因此 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的单晶很难制备。目前国际上主要用KOH水溶液中电化学氧化和NaClO水溶液中化学氧化的方法来增加 $\text{SrCoO}_x$ 中的氧含量，但是电化学氧化和化学氧化后的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品很不稳定，极易失去薄膜中的氧，变为氧含量较低的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ ，这大大降低了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的应用性[10]-[12]。因此，制备稳定的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 单晶变得很重要。最近研究发现，热力学稳定的钙铁石型 $\text{SrCoO}_{2.5}(\text{BM-SCO})$ 和热力学不稳定的、钙钛矿型 $\text{SrCoO}_{3-\delta}(\text{P-SCO})$ 薄膜，可以在低温(至少 $200^\circ\text{C}$ )下发生可逆氧化还原反应[13]-[15]。然而，多价氧化物 $\text{SrCoO}_x$ 的结构相变还没有被系统的研究过。本文旨在通过后退火工艺系统地探讨 $\text{SrCoO}_x$ 薄膜中的氧空位含量对其物理性质的影响。

## 2. 实验方法

$\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 靶材的制备有很多方法，如溶胶凝胶法、化学共沉淀法和固相反应法等。由于固相反应法制备出来的粉体颗粒不团聚，填充性好，成本低，工艺简单等优势，是制备 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 粉末的常用方法[4]。主要反应为： $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{SrCO}_3 \rightarrow 3\text{SrCoO}_{3-\delta} + 3\text{CO}_2$ 。我们采用脉冲激光沉积(PLD)制备了厚度约为250 nm的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 单晶薄膜。薄膜的制备工艺参数如下：① 基底： $(001)\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ ；② 激光能量：350 mJ；激光频率：5 Hz；③ 沉积氧压：5~20 Pa；④ 沉积温度和时间： $750^\circ\text{C}$ ，20 min。我们用日本理学X射线衍射仪(XRD，型号为Rigaku D/Max 2000PC)来分析样品相结构，用原子力显微镜(AFM，型号为

MFP-3D-BIO)来分析样品的表面形貌,用紫外-可见-近红外分光光度计(UV3600)来分析样品的光学性质,用 X 射线光电子能谱(XPS)来分析样品中变价元素的化学状态,用综合物性测量仪(PPMS, 型号为 PPMS-9)来测量样品的磁性。

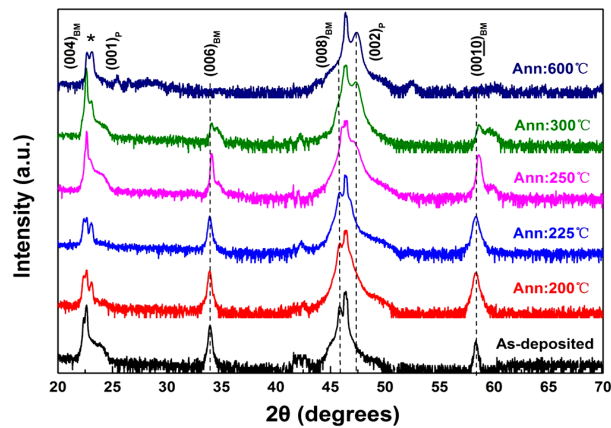
一般认为膜厚在 50 nm 以下,基底会薄膜受到水平应变的影响[13] [16] [17]。我们制备的  $\text{SrCoO}_x$  薄膜厚度(250 nm)远大于 50 nm,我们认为 STO 基底施加的应变基本被弛豫掉。因此,我们探究的是  $\text{SrCoO}_x$  样品本征的性质。从图 1 可以看出,原位薄膜具有很好的结晶性和取向性,除 STO 基底峰外,只有  $\text{SrCoO}_{2.5}$  的(004)到(0012)的峰,说明  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜是 c 取向外延生长的。 $\text{SrCoO}_{2.5}$  是正交结构( $a = 5.5739, b = 5.4697, c = 15.7450 \text{ \AA}$ ); 可以看做是赝立方结构( $a = 3.905, c/4 = 3.9363 \text{ \AA}$ ),  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  是立方结构( $a = 3.8289 \text{ \AA}$ ) [13]。衍射峰(006)、(0010)是  $\text{SrCoO}_{2.5}$  特有的衍射峰,是由于  $\text{SrCoO}_{2.5}$  在 c 方向氧八面体和氧四面体交替堆积导致。计算后得原位生长的  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜晶格常数为  $3.936 \text{ \AA}$ , 这与文献报道一致,进一步说明应变被弛豫了[2]。

我们对原位生长的薄膜采用后退火工艺处理,将  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜放置在  $\text{O}_2$  气氛的管式炉中,在不同的温度下( $200^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ )后退火 6 h。图 1 是不同温度下后退火样品的 X 射线衍射(XRD)图,可以看出  $200^\circ\text{C}$ 、 $225^\circ\text{C}$  后退火的样品和原位样品结构一致,没有杂相生成。当退火温度  $T \geq 250^\circ\text{C}$  时,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  特有的(006)、(0010)衍射峰强度明显降低,并逐渐右移,(008)衍射峰消失,并出现钙钛矿型  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  特有的衍射峰(002)。计算可得样品的晶格常数变为  $3.84 \text{ \AA}$ , 这比理论值  $3.829 \text{ \AA}$  要大,可能是因为氧化不完全,使  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  还有部分氧空位未被填充,使得晶格常数比理论值大。薄膜开始由 BM-SCO 转变 P-SCO, 但是还没有转化完全,是一种 Mix-SCO 相(BM-SCO 与 P-SCO 共存)。在拓扑转变过程中,我们没有发现任何杂相,说明 BM-SCO 到 P-SCO 的转变是一级相变[2]。当退火温度达到  $600^\circ\text{C}$  时, BM-SCO 特征峰(006)、(0010)完全消失,即样品完全转变为 P-SCO。文献报道, BM-SCO 特征峰完全消失,氧含量约为  $\text{SrCoO}_{2.75}$ 。进一步提高退火温度到  $700^\circ\text{C}$  时,我们发现样品中有 CoO 的杂相生成(XRD 未给出)。所以制备高质量  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜合适的退火条件为  $600^\circ\text{C}$ 、氧气氛下退火 6 h。

### 3. 结果分析

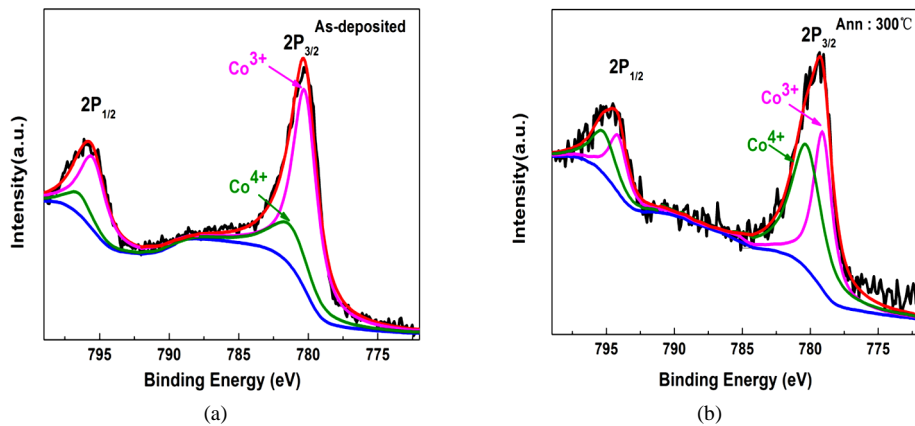
为了测试  $\text{SrCoO}_x$  薄膜中 Co 的化学价态,我们利用 XPS 对样品进行了测试。在测试中,所有结合能数据均用  $\text{C}1s(284.6\text{eV})$  加以标定。图 2 为  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  样品的  $\text{Co}(2p)$  XPS 谱,可以看出图中有两个特征峰,其中高结合能处峰由  $\text{Co}(2p_{1/2})$  贡献,低结合能处峰由  $\text{Co}(2p_{3/2})$  贡献。我们采用高斯拟合法把特征峰所对应的峰拟合为  $\text{Co}^{3+}$  (图中粉红色实线)和  $\text{Co}^{4+}$  (图中绿色实线)两套亚谱,图中红色实线为拟合曲线。由于  $\text{Co}^{3+}$  所带的正电荷较少,电子云密度较高,其 2p 电子的结合能较低,故较低结合能亚谱是由于  $\text{Co}^{3+}$  的贡献。反之,结合能较大的亚谱则是由于  $\text{Co}^{4+}$  的贡献[18] [19]。从图 2(a)可以看出,原位样品中除了  $\text{Co}^{3+}$  还有少量  $\text{Co}^{4+}$ , 氧含量约为  $\text{SrCoO}_{2.54}$ , 比预计值要高。这是因为空气中的氧进入  $\text{SrCoO}_x$  薄膜,使得薄膜表面氧含量略高于  $\text{SrCoO}_{2.5}$ 。由于原位样品仍表现为 BM-SCO 的特性,故不会对我们接下来的测试产生任何影响。由图 2(b)可以看出,退火后  $\text{Co}^{4+}$  所占的比例明显增加,即氧空位含量明显减少。这是由于样品在氧气氛围下后退火后,氧进入  $\text{SrCoO}_x$  晶格,使得薄膜中的部分氧空位被填充,氧含量增加,约为  $\text{SrCoO}_{2.74}$ , 这与 XRD 结果一致。

为了进一步探究后退火对  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的影响,我们对薄膜的磁性进行了测试。与 XRD 结果一致,当薄膜由钙铁石结构向钙钛矿结构转变时,我们观察到薄膜的磁性发生明显变化。从图 3 我们可以看出,当退火温度  $T < 250^\circ\text{C}$  时,薄膜的磁化强度接近为 0,表现为反铁磁性;当退火温度  $T \geq 250^\circ\text{C}$  时,薄膜的磁性明显增强,由反铁磁性转变为铁磁性( $T_c \sim 180\text{K}$ )。  $\text{Co}^{4+}$  的出现,使得铁磁交换作用的增加,从而表现为铁磁性。我们可以通过  $T_c$  来估计  $\text{SrCoO}_x$  中的氧空位含量[10] [11]。退火后样品的  $T_c$  与块材  $\text{SrCoO}_{2.75}$



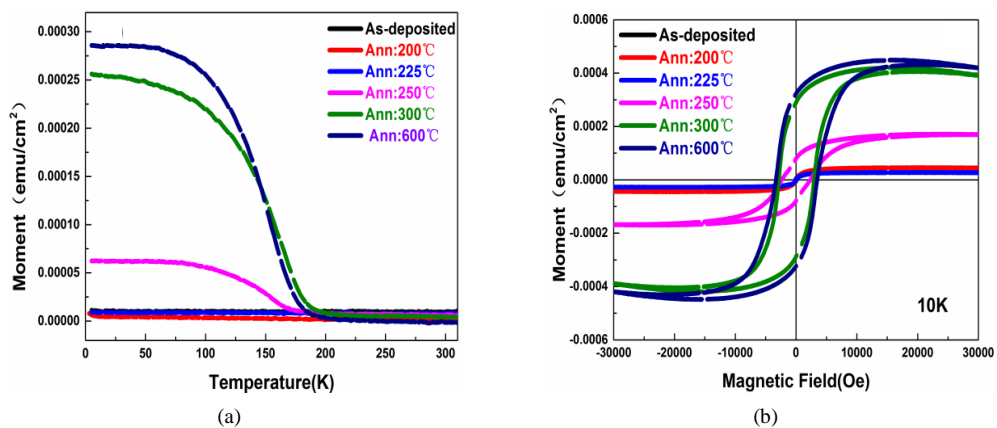
**Figure 1.** XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans of  $\text{SrCoO}_x$  films on (001) STO substrates. The films were post-annealed at temperatures up to  $600^\circ\text{C}$  to observe the topotactic transition from the brownmillerite  $\text{SrCoO}_{2.5}$  to the perovskite  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ .

**图 1.** (001) STO 基底上的  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜 XRD 衍射图。后退火温度最高  $600^\circ\text{C}$  以观察钙铁石型  $\text{SrCoO}_{2.5}$  到钙钛矿型  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  的拓扑相变



**Figure 2.** Co 2P XPS spectra of  $\text{SrCoO}_x$  thin films. (a) As-deposited; (b) Post-annealing at  $300^\circ\text{C}$

**图 2.**  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的 Co 2P XPS 图谱。(a) 原位薄膜；(b)  $300^\circ\text{C}$  后退火薄膜



**Figure 3.** Magnetic characterization of the  $\text{SrCoO}_x$  thin films annealed at  $200^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , and  $600^\circ\text{C}$ : (a) the curve of temperature-dependent magnetization with 500 Oe, and (b) hysteresis loop at 10 K

**图 3.** 在  $200^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  退火的  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的磁性：(a) 500 Oe 时磁化强度随温度的变化曲线；(b) 10 K 时的磁滞回线

(160 K)最为接近。从图 3(a)可以看出 Mix-SCO 与 P-SCO 有相同的  $T_c$  ( $\approx 180$  K), 说明 Mix-SCO 是 BM-SCO 与 P-SCO 两相的混合, 没有其它相产生。这与 XRD 结果一致, 进一步说明 BM-SCO 到 P-SCO 的转变是没有中间相生成的一阶相变[2]。

图 4 是  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的 AFM 表面形貌图, 原位生长的薄膜表面较为平整, 颗粒分布均匀, 如图 4(a) 所示, 只有个别突起的大颗粒, 是在沉积薄膜过程中产生的, 但不影响表面的整体粗糙程度, 计算得薄膜表面均方根粗糙度(rsm)为 3.443 nm [20]。退火后的薄膜表面较于原位生长的薄膜, 表面颗粒尺寸明显增大, 出现一些大颗粒团簇, 表面均方根粗糙度(rsm)为 7.93 nm。

我们对原位样品和后退火样品的光学吸收、透射进行了测试。文献报道, 在 300 K 时,  $\text{SrCoO}_3$  表现为金属性, 而  $\text{SrCoO}_{2.5}$  表现为绝缘性, 带隙宽度为 0.35 eV, 这比一般的钙铁石氧化物如  $\text{BaInO}_{2.5}$  (2.7 eV) 或者  $\text{SrFeO}_{2.5}$  (2.0 eV) 要小得多[9]。因此, 不能通过光学吸收边拟合出光学带隙。由于  $\text{SrCoO}_{2.5}$  光学带隙较小, 氧空位含量更容易发生变化, 从而促使 BM-SCO 到 P-SCO 的拓扑转变。从图 5 可知, 退火后薄膜的光学性质得到明显的改善, 吸收降低 23.6%, 透射降低 58.3%。这是由于后退火使得薄膜变得更加致密, 表面粗糙度增加, 内部缺陷减少, 使得薄膜的吸收和透射降低。

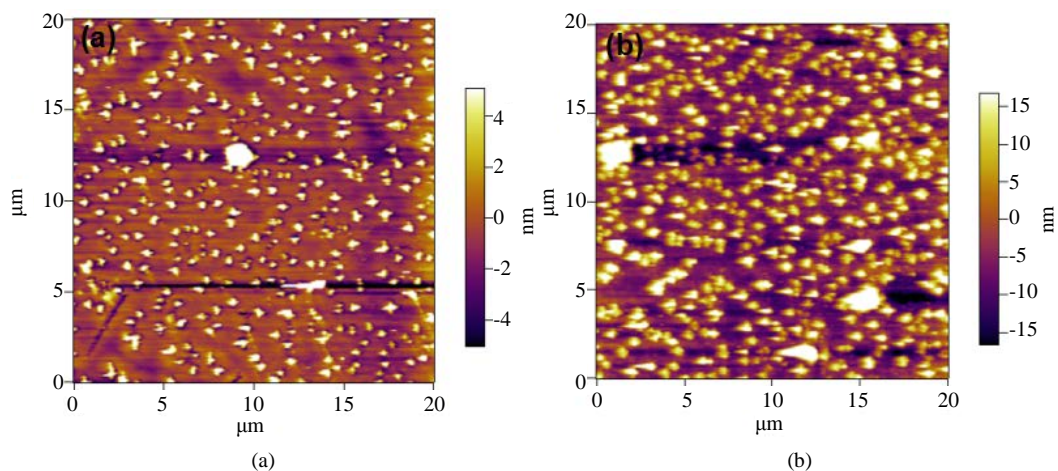


Figure 4. AFM surface morphologies of  $\text{SrCoO}_x$  thin films: (a) As-deposited; (b) Post-annealing at 300°C  
图 4.  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的 AFM 表面形貌图: (a) 原位生长薄膜; (b) 300°C 退火后薄膜

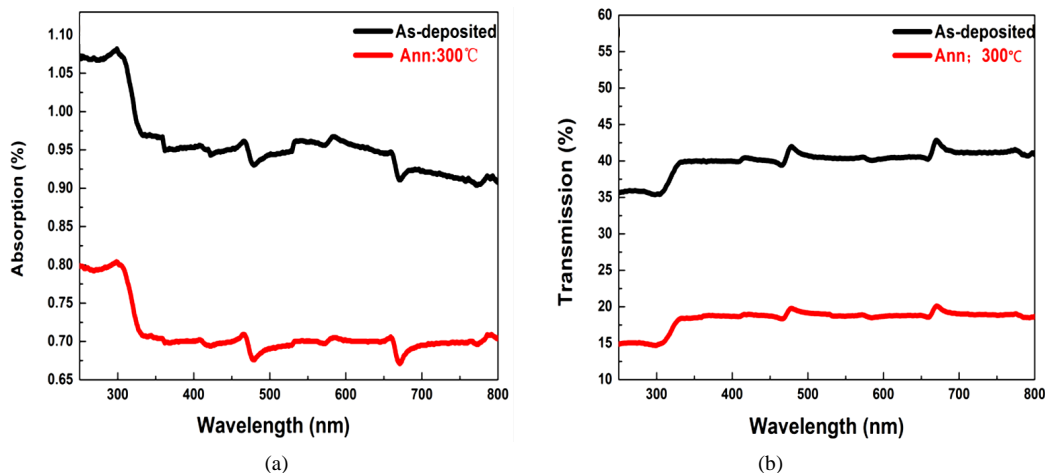


Figure 5. Optical properties of as-deposited and annealed  $\text{SrCoO}_x$  thin films. (a) absorption; (b) transmission  
图 5. 原位和退火的  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的光学性质。(a) 吸收; (b) 透射

## 4. 结论

本工作中,我们采用脉冲激光沉积技术在 SrTiO<sub>3</sub>(001)基底上制备出钙铁石结构的 SrCoO<sub>2.5</sub> 外延薄膜,在氧气氛围、不同温度下对样品进行后退火工艺处理。当退火温度为 250℃ ≤ T < 600℃ 时,薄膜由 BM-SCO 转变为 Mix-SCO (BM-SCO 与 P-SCO 共存)。当退火温度达到 600℃ 时,钙铁石型 SrCoO<sub>2.5</sub> 完全转变为钙钛矿型 SrCoO<sub>3-δ</sub> (δ~0.25),薄膜中的氧空位被填充,氧空位含量减少。研究结果表明,钙铁石型 SrCoO<sub>2.5</sub> 到钙钛矿型 SrCoO<sub>3-δ</sub> 拓扑转变,使得薄膜磁性、微结构、表面形貌和光学性质发生很大的变化。拓扑相变调控薄膜的氧空位含量,既不改变样品结晶性,又调控了薄膜的物理化学性质,使得 SrCoO<sub>x</sub> 在电化学器件上有潜在的应用。

## 致 谢

本论文感谢国家自然科学基金(51202153, 11004145, 11274237, 51228201)的资助;感谢教育部基金(20123201120028)及苏州大学的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Suntivich, J., May, K.J., Gasteiger, H.A., Goodenough, J.B. and Shao-Horn, Y. (2013) A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*, **334**, 1383-1385. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1212858>
- [2] Jeon, H., Choi, W.S., Freeland, J.W., Ohta, H., Jung, C.U. and Lee, H.N. (2013) Topotactic Phase Transformation of the Brownmillerite SrCoO<sub>2.5</sub> to the Perovskite SrCoO<sub>3-δ</sub>. *Advanced Materials*, **25**, 3651-3656. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201300531>
- [3] Meyer, T.L., Jeon, H., Gao, X., Petrie, J.R., Chisholm, M.F. and Lee, H.Y. (2016) Symmetry-Driven Atomic Rearrangement at a Brownmillerite-Perovskite Interface. *Advanced Electronic Materials*, **2**, 1500201. <http://dx.doi.org/10.1002/aelm.201500201>
- [4] Mefford, J.T., Rong, X., Abakumov, A.M., Hardin, W.G., Dai, S., Kolpak, A.M., Johnston, K.P. and Stevenson, K.J. (2015) Water Electrolysis on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> Perovskite Electrocatalysts. *Nature Communications*, **7**, Article Number: 11053. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11053>
- [5] Petrie, J.R., Jeon, H., Barron, S.C., Meyer, T.L. and Lee, H.N. (2016) Enhancing Perovskite Electrocatalysis through Strain Tuning of the Oxygen Deficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 7252-7255. <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b03520>
- [6] Choi, W.S., Jeon, H., Lee, J.H., Ambrose Seo, S.S., Cooper, V.R., Rabe, K.M. and Lee, H.N. (2013) Reversal of the Lattice Structure in SrCoO<sub>x</sub> Epitaxial Thin Films Studied by Real-Time Optical Spectroscopy and First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, **111**, 097401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.097401>
- [7] Lee, J.H. and Rabe, K.M. (2011) Coupled Magnetic-Ferroelectric Metal-Insulator Transition in Epitaxially Strained SrCoO<sub>3</sub> from First Principles. *Physical Review Letters*, **107**, 067601. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.067601>
- [8] Calle-Vallejo, F., Díaz-Morales, O.A., Kolb, M.J. and Koper, M.T.M. (2015) Why Is Bulk Thermochemistry a Good Descriptor for the Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxides? *ACS Catalysis*, **5**, 869-873. <http://dx.doi.org/10.1021/cs5016657>
- [9] Jeon, H., Bi, Z.H., Choi, W.S., Chisholm, M.F., Bridges, C.A., Paranthaman, M.P. and Lee, H.N. (2013) Orienting Oxygen Vacancies for Fast Catalytic Reaction. *Advanced Materials*, **25**, 6459-6463. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201302919>
- [10] Xie, C.K., Nie, Y.F., Wells, B.O. Budnick, J.I. Hines, W.A. and Dabrowski, B. (2011) Magnetic Phase Separation in SrCoO<sub>x</sub> (2.5 ≤ x ≤ 3). *Applied Physics Letters*, **99**, 052503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3622644>
- [11] Rueckert, F.J., Nie, Y.F., Abughayada, C., Sabok-Sayr, S.A., Mohottala, H.E., Budnick, J.I., Hines, W.A., Dabrowski, B. and Wells, B.O. (2013) Suppression of Magnetic Phase Separation in Epitaxial SrCoO<sub>x</sub> Films. *Applied Physics Letters*, **102**, 152402. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4801646>
- [12] Ichikawa, N., Iwanowska, M., Kawai, M., Calers, C., Paulusb, W. and Shimakawa, Y. (2012) Reduction and Oxidation of SrCoO<sub>2.5</sub> Thin Films at Low Temperatures. *Dalton Transactions*, **41**, 10507. <http://dx.doi.org/10.1039/c2dt30317e>
- [13] Jeon, H., Choi, W.S., Biegalski, M.D., Folkman, C.M., Tung, I.-C., Fong, D.D., Freeland, J.W., Shin, D., Ohta, H.,

- Chisholm, M.F. and Lee, H.N. (2013) Reversible Redox Reactions in an Epitaxially Stabilized SrCoO<sub>x</sub> Oxygen Sponge. *Nature Materials*, **12**, 1057. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3736>
- [14] Choi, W.S., Jeon, H., Lee, J.H., Ambrose Seo, S.S., Cooper, V.R., Rabe, K.M. and Lee, H.N. (2013) Reversal of the Lattice Structure in SrCoO<sub>x</sub> Epitaxial Thin Films Studied by Real-Time Optical Spectroscopy and First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, **111**, 097401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.097401>
- [15] Jeon, H. and Lee, H.N. (2015) Structural Evolution of Epitaxial SrCoO<sub>x</sub> Films near Topotactic Phase Transition. *AIP Advances*, **5**, 127123. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938547>
- [16] Hu, S., Yue, Z., Lim, J.S., Callori, S.J., Bertinshaw, J., Ikeda-Ohno, A., Ohkochi, T., Yang, C.-H., Wang, X., Ulrich, C. and Seidel, J. (2015) Growth and Properties of Fully Strained SrCoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2.8$ ) Thin Films on DyScO<sub>3</sub>. *Advanced Materials Interfaces*, **2**, 1500012. <http://dx.doi.org/10.1002/admi.201500012>
- [17] Petrie, J.R., Mitra, C., Jeon, H., Choi, W.S., Meyer, T.L., Reboredo, F.A., Freeland, J.W., Eres, G. and Lee, H.N. (2016) Strain control of oxygen vacancies in epitaxial strontium cobaltite films. *Advanced Functional Materials*, **26**, 1564-1570. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201504868>
- [18] 张利文, 张胤, 刘铃声, 王强, 张国芳. 钙钛矿氧化物 Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 的结构和性能. 稀土, 2010, 31(4): 7-11.
- [19] Hong, W.T., Stoerzinger, K.A., Crumlin, E.J., Mutoro, E., Jeon, H., Lee, H.N. and Shao-Horn, Y. (2016) Near-Ambient Pressure XPS of High-Temperature Surface Chemistry in Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films. *Topics in Catalysis*, **59**, 574-558. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-015-0532-4>
- [20] 顾经伟, 史志界. 后退火对外延 Eu<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 薄膜表面形貌的影响. 应用物理, 2015, 5(12): 165-171.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)