

低能 Ar^+ 溅射诱导 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜还原

王国栋, 孔丹丹, 潘永和, 潘海斌, 朱俊发

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射光电子能谱 (synchrotron radiation photoemission spectroscopy, SRPES) 原位、系统地研究 Ar^+ 溅射对在 $\text{Ru}(0001)$ 表面外延生长的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜表面的电子结构和化学成分的影响。结果表明: 在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下, Ar^+ 溅射引起费米能级以下 1.6 eV 处出现 Ce^{3+} 特征的 $\text{Ce } 4f^1$ 峰, 归结为 CeO_2 表面的 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 。随着溅射时间的增加, 还原态 Ce^{3+} 的峰强度也逐渐增强。15 min 后, 当溅射到样品表面的 Ar^+ 面密度达到 $2.8 \times 10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 时, 还原态 Ce^{3+} 的峰强度不再增加, 生成 Ce^{3+} 的数量基本达到饱和。 Ar^+ 溅射诱导 CeO_2 表面被还原, 是由于样品表面的氧原子被优先刻蚀而引起的。经过 15 min 的 Ar^+ 溅射, 样品表面形成了大约 0.74 nm 的 CeO_{2-x} 层。得到结论: Ar^+ 溅射是一种使 CeO_2 表面还原成 CeO_{2-x} 的有效方法, 样品表面的还原程度主要取决于溅射 Ar^+ 的能量和数量。

关键词: 物理化学; Ar^+ 溅射; 同步辐射; CeO_2 ; 优先刻蚀

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1674-2850(2012)04-0607-8

Reduction of $\text{CeO}_2(111)$ film by low energy Ar^+ sputtering

WANG Guodong, KONG Dandan, PAN Yonghe, PAN Haibin, ZHU Junfa

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

Abstract: The structure and electronic properties of epitaxial grown $\text{CeO}_2(111)$ thin films before and after Ar^+ bombardment have been systematically studied in situ with synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES). Under the condition of the energy of Ar ions being 1 keV and a constant current density of $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Ar^+ bombardment of the surface causes a new emission appearing at 1.6 eV above the Fermi edge, which is related to the localized $\text{Ce } 4f^1$ orbital in the reduced oxidation state Ce^{3+} . With increasing time of sputtering, the intensity of the reduced state Ce^{3+} increases and reaches a constant value after 15 min sputtering, which corresponds to the surface being exposed to $2.8 \times 10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$. The reduction of CeO_2 is attributed to a preferential sputtering of oxygen from the surface. Ar^+ bombardment leads to a gradual buildup of an, approximately 0.74 nm thick, sputtering altered layer after 15 min sputtering. These studies have demonstrated that Ar^+ bombardment is an effective method for reducing CeO_2 to CeO_{2-x} and the degree of the reduction is related to the energy and amount of Ar ions been exposed to the CeO_2 surface.

Key words: physical chemistry; Ar^+ sputtering; synchrotron radiation; cerium oxide; preferential sputtering

0 引言

表面科学研究领域中, Ar^+ 溅射被广泛应用于样品表面的清洁、修饰及元素的深度剖析。离子轰击可以导致化合物中某些特定元素的优先刻蚀, 影响化合物的表面组成成分和原子结构, 从而改变其表面的性能^[1~6]。许多金属氧化物, 如 TiO_2 , NiO , CuO , ZnO 和 Fe_3O_4 等, 经过离子溅射后, 表面

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (200803580012); 中科院“百人计划”项目; 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-07-0796); 国家自然科学基金 (20873128, 11005113); 安徽省自然科学基金 (090414195)

作者简介: 王国栋 (1978—), 男, 讲师, 主要研究方向: 金属氧化物体系的同步辐射

通信联系人: 朱俊发, 研究员, 主要研究方向: 表面化学与催化、同步辐射应用等. E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

形成了大量的还原态氧化物材料,这些改性后的材料在催化、光学成像、金属防腐和太阳能电池等方面有着大量的应用^[7]。离子溅射可以使金属氧化物表面形成大量的氧空位,而这些氧空位在金属原子和气体分子的吸附或反应过程中又是十分重要的反应活性位。因此,利用离子溅射技术修饰金属氧化物表面,分析氧空位的数量、分布和扩散过程,对于研究氧化物在实际反应中的作用具有十分重要的意义。

氧化铈由于具有很高的氧存储/释放性能,在固体燃料电池和汽车工业的三效催化剂方面扮演了十分重要的角色^[8~9]。其中, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的可逆转变及氧空位的生成是极其关键因素。以氧化铈为载体的Au和Pt等金属催化剂广泛应用于水-气变换^[10~11]、乙醇水汽重整^[12]和低温CO氧化^[13]等重要的催化反应体系中。迄今为止,人们对这种催化剂的结构与催化性能的关系、催化活性中心的本质、载体与金属催化剂的相互作用本质以及催化反应在表面发生的机理等一系列基本问题仍没有明确的认识。其中,氧化铈表面缺陷结构对催化性能的影响又是首先需要研究的问题。

尽管利用高温退火^[14~15]、离子溅射^[16]和氢气还原^[17]等方法可以诱导 CeO_2 还原生成 CeO_{2-x} ,但是利用 Ar^+ 溅射方法系统地研究 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的还原过程还未见报道。这里通过SRPES原位、系统地研究 Ar^+ 溅射对在Ru(0001)表面外延生长的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜表面结构的影响,分析 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的电子结构和元素化学价态的变化,讨论氧原子在 Ar^+ 离子溅射过程中被优先刻蚀的过程,并利用O 1s信号衰减强度的变化计算表面还原层的厚度。

1 实验

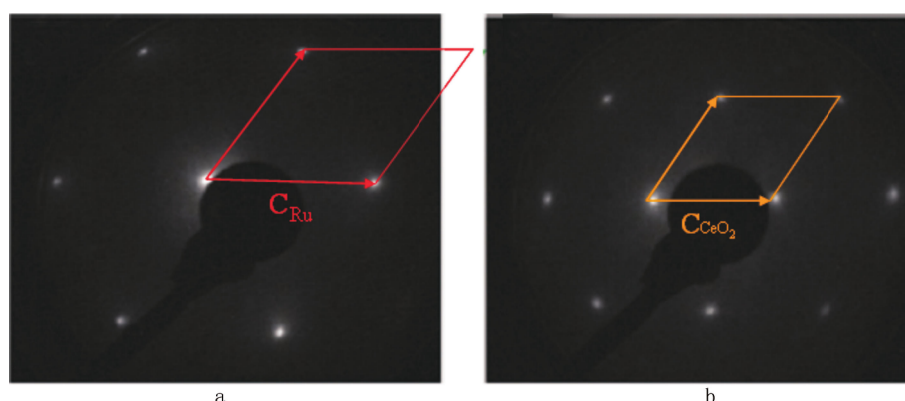
实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光电子能谱站(U20)完成。该实验站连接的光束线由弯铁引出,光子能量覆盖范围为60~1 000 eV,能量分辨率($E/\Delta E$)优于1 000。实验站由分析室、制备室和快速进样室3个真空腔体组成,其中分析室真空度为 2×10^{-10} Torr,配备了瑞典VG SCIENTA公司的R3000电子能量分析器、双阳极X射线源(Mg靶和Al靶)、低能电子衍射仪(LEED)、氦离子枪和四极质谱仪。样品制备室的真空度为 5×10^{-10} Torr,配有德国SPECS公司EBE-4型电子束蒸发源、晶振膜厚测量仪和气漏阀。

Ru(0001)单晶样品购买于德国MaTeck公司,其直径为10 mm,厚约2 mm。该单晶通过Ta丝固定在Mo托上,温度由K型热电偶监测。Ru单晶表面的清洁采用 Ar^+ 轰击和1 400 K退火循环处理,直至X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和SRPES监测不到C和其他杂质,低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)观察显示为清晰的(1×1)衍射花样(如图1a所示)。

有序 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的制备参考文献^{[18]~[19]}中的方法,具体制备程序为:在 2×10^{-7} Torr氧气氛和600 K的样品衬底温度下,电子束蒸发金属Ce到Ru(0001)单晶表面,并随后在700 K氧气氛退火。在金属Ce蒸发过程中,Ce的蒸发速率由电子束轰击Ce源产生的离子流变化实时监控。通过衬底Ru单晶Ru 3d信号的衰减,可计算出 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的生长速率为0.09 nm/min(其中,Ru 3d电子平均自由程根据Tanuma-Powell-Penn公式计算为1 nm^[18,20~21])。当 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的薄膜厚度达到4.5 nm(即15 ML)后,这时, $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的表面性质受衬底Ru的影响基本可以忽略^[22~23]。图1b为通过上述方法制备的 $\text{CeO}_2(111)$ LEED衍射图样。

Ar^+ 溅射的条件为:氩气的分压约为 2×10^{-8} Torr,氩枪的工作电压为1.0 kV时,离化后溅射到样品表面的 Ar^+ 电流密度约为 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。入射到样品表面的 Ar^+ 与样品表面法线的夹角为 60° 。

实验中SRPES采用正出射接收模式,同时监测标准Au样品的4f能级,用于谱图强度的归一化和结合能位置的校正,分析器的通过能为20 eV。不同的芯能级采用不同的光子能量激发:Ru 3d, 650 eV; Ce 4d, 450 eV; O 1s, 650 eV; VB(价带), 170 eV。为获得 Ar^+ 溅射引起样品表面成分改变的深度梯度信息,在 Ar^+ 溅射15 min后,除了正出射的SRPES实验外,还采集了与表面法线方向成 45° 角出射的SRPES谱。



注：入射电子的动能 $E_p = 90 \text{ eV}$ 。图中标识的分别是 $\text{Ru}(0001)$ 和 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的晶胞

图 1 清洁 $\text{Ru}(0001)$ 单晶和外延 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜的 LEED 衍射图样

Fig. 1 LEED patterns for $\text{Ru}(0001)$ single crystal and epitaxially grown $\text{CeO}_2(111)$ film

a—单晶; b—薄膜

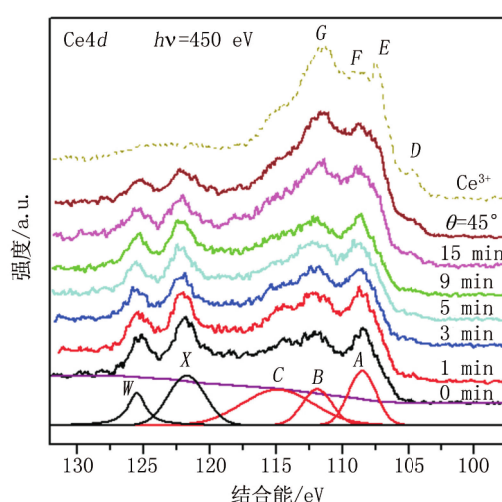
a—Single crystal; b—Film

2 结果与讨论

图 2 为 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下 Ce 4d 谱随 Ar^+ 溅射时间的变化。完全氧化的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜 Ce 4d 谱, 经过解迭, 可获得 A, B, C, W, X 这 5 个 CeO_2 特征峰, 如图 2 中底部实线所示。其中, W 和 X 2 个峰的结合能分别位于 125.1 eV 和 121.8 eV, 归结于 Ce^{4+} 的 $4d_{3/2}$ 和 $4d_{5/2}$ 2 个自旋分裂峰^[16,18]。与新鲜制备的完全还原态 Ce^{3+} 氧化物的 Ce 4d 谱比较 (顶部虚线), 这 2 个峰在完全还原态 Ce^{3+} 的氧化物中并不存在, 属于 Ce^{4+} 的特征峰, 因此根据 W 和 X 两峰的强度变化, 可知薄膜中 Ce^{4+} 的含量。对于 A, B 和 C 3 个峰, 根据 MULLINS 等^[16] 的定义, 将其归结于 Ce^{4+} 中 $\text{Ce}4d^9\text{O}2p^5\text{Ce}4f^1$ 和 $\text{Ce}4d^9\text{O}2p^4\text{Ce}4f^2$ 2 种杂化态的终态结构。

由图 2 可以看出: 随着 Ar^+ 溅射时间的增加, W 和 X 2 个峰的强度逐渐减小, 并且在结合能 105 eV 处出现了 Ce^{3+} 的特征峰 D^[18]。这

说明 Ar^+ 溅射诱导样品表面 Ce^{4+} 被逐渐还原成 Ce^{3+} 。15 min 后, 溅射到样品表面的 Ar^+ 数达到了 $2.8 \times 10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$, W 和 X 2 个峰的强度仅为初始峰强度的 50%, 由此可以计算出 CeO_2 表面被还原成 $\text{CeO}_{1.75}$ 。此时, 出现了 E, F 和 G 3 个新峰, 这 3 个峰与完全氧化 CeO_2 表面的 A, B 和 C 3 个峰相比较, 不仅结合能的位置发生了移动, 而且峰强度也有较大的增加。与完全还原态 Ce^{3+} 的 Ce 4d 谱比较, 这 3 个峰应归属于 Ce^{3+} 的特征峰。根据 MULLINS^[16] 等对不同氧化态 CeO_x 中 Ce 4d 谱分析, 可知 E, F 和 G 3 个峰属于 Ce^{3+} 中 $\text{Ce}4d^9\text{O}2p^6\text{Ce}4f^1$ 和 $\text{Ce}4d^9\text{O}2p^5\text{Ce}4f^2$ 2 种杂化态的终态结构。若继续



注：底部实线是完全 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜 Ce 4d 的解迭谱；顶部实线是溅射 15 min 后 45° 出射的 Ce 4d 谱；顶部虚线是完全还原态 Ce^{3+} 的 Ce 4d 谱；光子能量为 450 eV

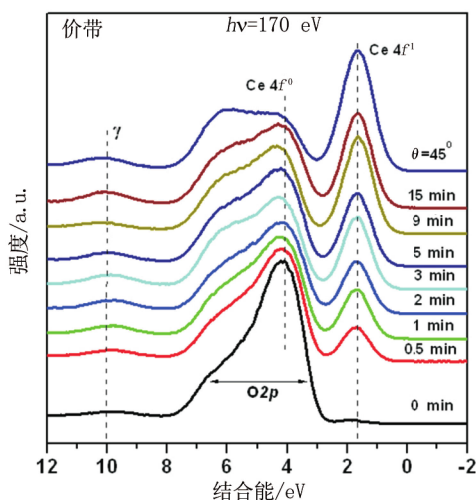
图 2 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下 Ce 4d 谱随溅射时间的变化

Fig. 2 Ce 4d core level spectra of a 4.5 nm $\text{CeO}_2(111)$ film at different sputtering time periods under $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Ar^+ sputtering condition

增加 Ar^+ 溅射的时间, $\text{Ce } 4d$ 谱的形状和强度基本上没有变化, 说明表面上 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的相对浓度趋于稳定。溅射 15 min 后, 采用相对表面灵敏的 45° 出射测量 $\text{Ce } 4d$ 能级, 发现与 Ce^{4+} 含量相关的 W 和 X 2 个峰的面积较正出射时明显减小, 说明样品表面区域的 Ce^{4+} 浓度相对较低, Ce^{3+} 浓度相对较高, 即 Ar^+ 溅射诱导的 CeO_2 还原主要发生在表面区域。

图 3 为 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下价带谱随 Ar^+ 溅射时间的变化。完全氧化的 CeO_2 薄膜的价带结构与先前文献报道的结果一致^[16~17,24], 费米能级以下 6.5 eV 和 4.1 eV 处的 2 个峰分别归结于 $\text{O } 2p$ 与 $\text{Ce } 5d$, $\text{O } 2p$ 与 $\text{Ce } 4f^0$ 的杂化峰^[16,25], 并且 4.1 eV 处 $\text{Ce } 4f^0$ 的杂化峰明显比 6.5 eV 处 $\text{Ce } 5d$ 的杂化峰强度要高很多。而对于还原态的 Ce_2O_3 来说, 两峰之间的强度关系恰恰相反^[16,25]。 Ar^+ 溅射引起费米能级以下 1.6 eV 处出现了 Ce^{3+} 特征的 $\text{Ce } 4f^1$ 峰^[16], 进一步证明样品表面的 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 。随着溅射时间的增加, $\text{Ce } 4f^1$ 峰强度逐渐增加, 而位于 4.1 eV 处的 $\text{Ce } 4f^0$ 杂化峰的强度却随之减小。15 min 后, 还原态 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 峰强度不再增加, 说明 Ce^{3+} 的浓度趋于稳定, 与前面提到的 $\text{Ce } 4d$ 结果相一致。但此时 $\text{Ce } 4f^0$ 峰的强度仍然比 $\text{Ce } 5d$ 杂化峰强, 说明 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜并没有被完全还原成 Ce_2O_3 ^[16]。另外, 由图 3 可见: Ar^+ 溅射引起费米能级以下 10 eV 处出现了一个新的 γ 峰, 当溅射时间大于 1 min 后, γ 峰的强度基本保持不变, 这说明 γ 峰局限于样品表面, 是由于 CeO_2 表面的氧缺陷引起^[26]。溅射 15 min 后, 与正出射相比, 45° 出射的价带谱中 1.6 eV 处 $\text{Ce } 4f^1$ 峰的强度明显增强, 而 4.1 eV 处 $\text{Ce } 4f^0$ 杂化峰的强度则减弱, 进一步说明 Ar^+ 溅射诱导 CeO_2 的还原 (生成 Ce^{3+}) 主要集中在样品的表面区域。

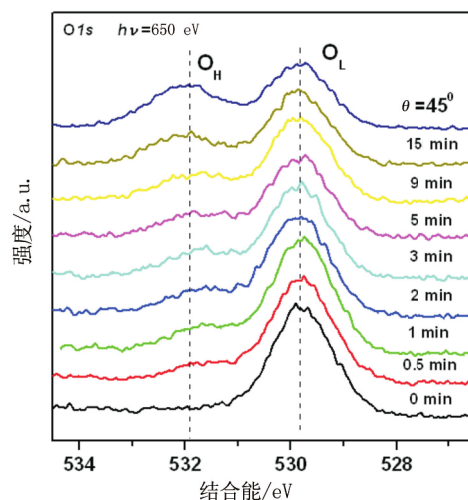
图 4 为 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下 $\text{O } 1s$ 谱随 Ar^+ 溅射时间的变化。完全氧化的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜只有一个位于 529.8 eV 处的 $\text{O } 1s$ 峰, 归结于 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜中的晶格氧 (标记为 O_L), 如图 4 中底部曲线所示。随着 Ar^+ 溅射时间的增加, O_L 峰的强度逐渐减小, 同时在 531.8 eV 处出现一个新峰 (标记为 O_H), 且 O_H 峰的强度随着溅射时间的增加逐渐增强。



注: 顶部曲线是溅射 15 min 后 45° 出射的价带谱。光子能量为 170 eV

图 3 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下价带谱随溅射时间的变化

Fig. 3 Valence band spectra of a 4.5 nm $\text{CeO}_2(111)$ film recorded at different sputtering time periods



注: 顶部曲线是溅射 15 min 后 45° 出射的 $\text{O } 1s$ 谱。光子能量为 650 eV

图 4 4.5 nm 厚的 $\text{CeO}_2(111)$ 薄膜在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下 $\text{O } 1s$ 谱随溅射时间的变化

Fig. 4 $\text{O } 1s$ core level spectra for a 4.5 nm $\text{CeO}_2(111)$ film at different sputtering time periods

溅射 15 min 后, O_L 和 O_H 2 个峰的形状和相对强度基本保持不变。 45° 出射的 $\text{O } 1s$ 谱显示出 O_H 峰的强度显然比正出射时的高, 而 O_L 峰的强度则减小, 充分说明新出现的 O_H 物种主要来源于样品的表面。

目前, 关于 531.8 eV 处 O_H 峰的归属问题一直存在争论。根据以前文献报道, O_H 峰的归属存在以下

3 种情况：1) O_H 峰归属于真空腔体内可能存在残留的水在样品表面吸附而生成的羟基 (—OH) 或 H₂O^[17,27~28]；2) O_H 峰归属于样品表面与氧空位相邻的 O²⁻^[29~31]；3) O_H 峰归属于 Ce₂O₃ 中的晶格氧^[32]。

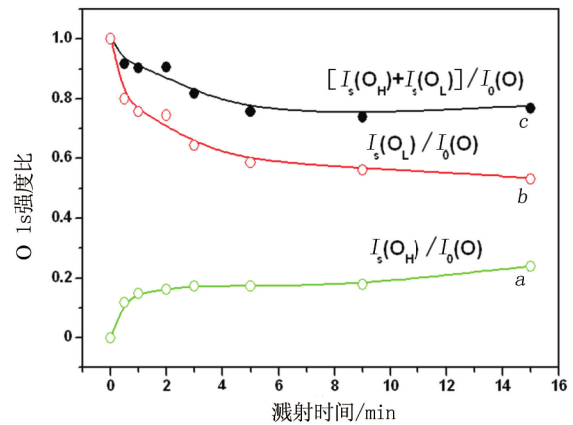
对于以上 3 种情况，笔者更倾向于第 2 种归属，也就是 O_H 峰源自样品表面与氧空位相邻的 O²⁻。KUNDAKOVIC 等^[28]通过研究发现：非完全氧化的 CeO_x(111) 表面比完全氧化的 CeO₂(111) 更容易吸附水分子。在实验中，当样品表面被 Ar⁺ 溅射 15 min 后，表面被还原成 CeO_{1.75}，将更有利于水分子在样品表面的吸附。倘若样品表面吸附了真空腔体内残留的水分子，那么随着样品在腔体内停留时间的增加，O_H 峰的强度将会增强。但上述实验结果证明：并没有发现 O_H 峰强度增加的现象。因此，可以排除腔体内残留 H₂O 分子在样品表面的吸附引起 O_H 峰的生成。此外，还设计了一个控制实验排除 Ar 气引入少量的 H₂O 分子在表面吸附的可能性。该实验通过在一个完全氧化的 CeO₂(111) 薄膜表面导入未离化的 Ar 气，结果表明：一段时间后在 531.8 eV 处并没有出现 O_H 峰。因此，可以排除 O_H 峰源自 H₂O 分子的吸附。另外，若将 O_H 峰归属于还原态 Ce₂O₃ 中的晶格氧也不太可能，因为按照 MULLINS 等^[18]的实验方法，在 2×10⁻⁸ Torr 氧气压下，制备了还原态的 Ce₂O₃(111) 薄膜，其晶格氧位于 530.5 eV 附近，而在 531.8 eV 处并没有 O 峰。由此可见，531.8 eV 附近出现的 O_H 峰应归属于样品表面与氧空位相邻的 O²⁻。

另一方面，在 Ar⁺ 溅射过程中，O 1s 峰强度的变化趋势也进一步说明了 O_H 峰不可能来自于 H₂O 分子的吸附。图 5 为 Ar⁺ 溅射过程中 2 种不同氧物种的强度与初始 O 1s 峰强度的比值以及总强度比值的变化。图 5 中将完全氧化的 CeO₂(111) 薄膜的 O 1s 峰强度标记为 I₀(O)，Ar⁺ 溅射后，CeO₂ 的晶格氧强度和新出现的 O_H 峰的强度分别标记为 I_s(O_L) 和 I_s(O_H)。如图 5 所示：随着 Ar⁺ 溅射时间的增加，I_s(O_L)/I₀(O) 的比值逐渐减小，而 I_s(O_H)/I₀(O) 的比值却逐渐增加。溅射 15 min 后，2 种的比值都趋向于稳定，其中，I_s(O_L)/I₀(O) 的比值大约减小为初始值的 60%，而 I_s(O_H)/I₀(O) 的比值大约增加了 20%，两者之和约为初始值的 80%。这说明溅射过程中样品表面的氧原子数减少了，Ar⁺ 优先刻蚀掉了样品表面的部分氧原子，导致样品表面的部分 Ce⁴⁺ 被还原成 Ce³⁺。

假设 Ar⁺ 溅射对样品表面的刻蚀作用是均匀的，可以建立一个简单的 Ar⁺ 溅射诱导的还原层模型（如图 6 所示），并根据 O 1s 谱中 O_L 峰强度的衰减，半定量地计算出样品表面还原层 CeO_{2-x} 的厚度。还原层厚度的计算公式^[33]如下：

$$I_s(\text{Ce}^{4+}) = I_0(\text{Ce}^{4+}) \exp(-d_{\text{subox}}/\lambda), \quad (1)$$

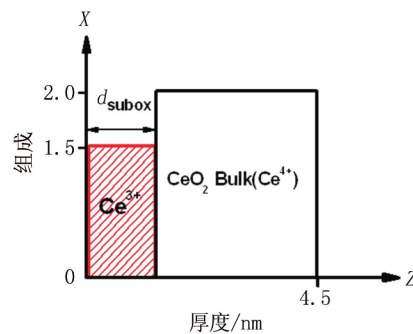
其中，I₀(Ce⁴⁺) 和 I_s(Ce⁴⁺) 分别为 Ar⁺ 溅射前后 Ce⁴⁺ 芯能级的峰强度；λ 为电子的非弹性平均自由程 (inelastic mean free path, IMFP)；根据 Seah-Dench 公式^[34] 计算，可知 λ = λ_{CeO₂} = λ_{CeO_x} = 1 nm；d_{subox} 为还原层的厚度。由于 CeO₂(111) 薄



注：I_s(O_H)，I_s(O_L) 和 I₀(O) 分别代表 O 1s 谱图位于 531.8 eV、529.8 eV 和溅射前 O 1s 峰的强度。Ar⁺ 溅射的条件与图 2 相同

图 5 Ar⁺ 溅射过程中，总的 O 1s 峰强度及 2 种氧物种的 O 1s 峰强度与初始 O 1s 峰强度比值随 Ar⁺ 溅射时间的变化

Fig. 5 The intensity ratios between the two O species (O_H and O_L) and that of the initial O 1s peak as a function of sputtering time



注：Z 为自表面算起的厚度

图 6 Ar⁺ 溅射诱导的还原层示意图

Fig. 6 Schematic drawing of the Ar⁺ sputtering altered layer

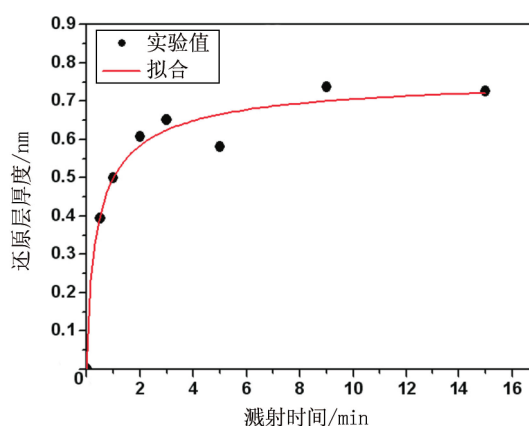
膜中晶格 O^{2-} 与 Ce^{4+} 的原子比是一定的 (即 2 : 1), 因此可以用 O 1s 谱中 O_L 峰的强度替代式 (1) 中 Ce^{4+} 芯能级的峰强度。由此, 可以将式 (1) 转换为

$$I_s(\text{O}_L) = I_0(\text{O}_L) \exp(-d_{\text{subox}}/\lambda). \quad (2)$$

根据式 (2), 可以计算 Ar^+ 溅射过程中还原层厚度的变化, 如图 7 所示。由图 7 可以看出: 随着 Ar^+ 溅射时间的增加, 还原层厚度也逐渐增加。当溅射 15 min 后, 还原层 CeO_{2-x} 厚度基本不再变化, 达到 0.74 nm 厚。

3 结论

利用 SRPES 原位、系统地研究了低能 Ar^+ 溅射对在 Ru (0001) 表面外延生长的 4.5 nm 厚的 CeO_2 (111) 薄膜表面的电子结构和化学成分的影响。通过 Ce 4d 和价带谱分析, 显示 Ar^+ 溅射诱导样品表面的 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 。O 1s 峰的形状和强度的变化表明 Ar^+ 溅射引起样品表面的氧原子被优先刻蚀, 并在 CeO_2 (111) 表面形成了大量的氧空位。溅射过程中, 531.8 eV 附近出现的新 O 1s 峰归结于样品表面与氧空位相邻的 O^{2-} 。在 1 keV 和 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 溅射条件下, 15 min 后, 溅射到样品表面的氩离子密度达到 $2.8 \times 10^{15} \text{ ions}/\text{cm}^2$, 此时溅射诱导的 CeO_2 表面还原趋于平衡, 形成的还原层厚度约为 0.74 nm。



注: 黑点为实验值; 实线为根据实验拟合的曲线。 Ar^+ 溅射的条件与图 2 相同

图 7 还原层厚度随 Ar^+ 溅射时间的变化
Fig. 7 Thickness of the sputtering altered layer as function of the time of sputtering

[参考文献] (References)

- [1] KELLY R, MIOTELLO A. On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997, 122(3): 374-400.
- [2] PÉTIGNY S, MOSTÉFA-SBA H, DOMENICHINI B, et al. Superficial defects induced by argon and oxygen bombardments on (110) TiO_2 surfaces[J]. Surface Science, 1998, 410(2-3): 250-257.
- [3] de JESUS J C, PEREIRA P, CARRAZZA J, et al. Influence of argon ion bombardment on the oxidation of nickel surfaces[J]. Surface Science, 1996, 369(1-3): 217-230.
- [4] LANKE U D, VEDAWYAS M. Ion beam processing of oriented CuO films deposited on (100) YSZ by laser ablation[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999, 155(1-2): 97-101.
- [5] SULYOK A, MENYHARD M, MALHERBE J B. Stability of ZnO (0001) against low energy ion bombardment[J]. Surface Science, 2007, 601(8): 1857-1861.
- [6] KIM-NGAN N T H, SOSZKA W. Positive and negative ion emissions induced by low-energy ion single scattering from a single crystalline Fe_3O_4 (001) surface[J]. Surface Science, 2003, 536(1-3): 24-32.
- [7] WILLIAMS J S. Materials modification with ion-beams[J]. Reports on Progress in Physics, 1986, 49(5): 491-587.
- [8] STEELE B C H. Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1-2): 3-20.
- [9] GANDHI H S, GRAHAM G W, McCABE R W. Automotive exhaust catalysis[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1-2): 433-442.

- [10] RODRIGUEZ J A, MA S, LIU P, et al. Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on $\text{Au}(111)$ in the water-gas shift reaction[J]. *Science*, 2007, 318(5857): 1757-1760.
- [11] GUZMAN J, CARRETTIN S, CORMA A. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(10): 3286-3287.
- [12] KUGAI J, SUBRAMANI V, SONG C S, et al. Effects of nanocrystalline CeO_2 supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(2): 430-440.
- [13] KUNG M C, DAVIS R J, KUNG H H. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(32): 11767-11775.
- [14] ALEXANDROU M, NIX R M. The growth, structure and stability of ceria overlayers on $\text{Pd}(111)$ [J]. *Surface Science*, 1994, 321(1-2): 47-57.
- [15] XIAO W D, GUO Q L, WANG E G. Transformation of $\text{CeO}_2(111)$ to $\text{Ce}_2\text{O}_3(0001)$ films[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 368(5): 527-531.
- [16] MULLINS D R, OVERBURY S H, HUNTLEY D R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces[J]. *Surface Science*, 1998, 409(2): 307-319.
- [17] PFAU A, SCHIERBAUM K D. The electronic-structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces; an XPS, UPS and HREELS study[J]. *Surface Science*, 1994, 321(1-2): 71-80.
- [18] MULLINS D R, RADULOVIC P V, OVERBURY S H. Ordered cerium oxide thin films grown on $\text{Ru}(0001)$ and $\text{Ni}(111)$ [J]. *Surface Science*, 1999, 429(1-3): 186-198.
- [19] LU J L, GAO H J, SHAIKHUTDINOV S, et al. Morphology and defect structure of the $\text{CeO}_2(111)$ films grown on $\text{Ru}(0001)$ as studied by scanning tunneling microscopy[J]. *Surface Science*, 2006, 600(22): 5004-5010.
- [20] WESTSTRATE C J, RESTA A, WESTERSTROM R, et al. CO adsorption on a $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ model catalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(17): 6900-6906.
- [21] TANUMA S, POWELL C J, PENN D R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic-compounds over the 50-2000 eV range[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1993, 21(3): 165-176.
- [22] FARMER J A, BARICUATRO J H, CAMPBELL C T. Ag adsorption on reduced $\text{CeO}_2(111)$ thin films[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(40): 17166-17172.
- [23] FARMER J A, CAMPBELL C T. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding[J]. *Science*, 2010, 329(5994): 933-936.
- [24] WUILLOUD E, DELLEY B, SCHNEIDER W D, et al. Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO_2 [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(2): 202-205.
- [25] KOELLING D D, BORING A M, WOOD J H. The electronic-structure of CeO_2 and PrO_2 [J]. *Solid State Communications*, 1983, 47(4): 227-232.
- [26] MATSUMOTO M, SODA K, ICHIKAWA K, et al. Resonant photoemission-study of CeO_2 [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(16): 11340-11346.
- [27] ABIAAD E, BECHARA R, GRIMBLLOT J, et al. Preparation and characterization of CeO_2 under an oxidizing atmosphere-thermal-analysis, XPS, and EPR study[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 24(38): 793-797.
- [28] KUNDAKOVIC L. Adsorption and reaction of H_2O and CO on oxidized and reduced $\text{Rh}/\text{CeO}_x(111)$ surfaces[J]. *Surface Science*, 2000, 457(1-2): 51-62.
- [29] SHRIPATHI T, RAO M V R. Photoelectron spectroscopic study of X-ray induced reduction of CeO_2 [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1997, 87(2): 121-126.

- [30] HOLGADO J P, MUNUERA G, ESPINOS J P, et al. XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers[J]. Applied Surface Science, 2000, 158(1-2): 164-171.
- [31] HENDERSON M A, PERKINS C L, ENGELHARD M H, et al. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO_2 (111)[J]. Surface Science, 2003, 526(1-2): 1-18.
- [32] SKALA T, SUTARA F, CABALA M, et al. A photoemission study of the interaction of Ga with CeO_2 (111) thin films[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(21): 6860-6864.
- [33] MORANT C, SANZ J M, GALAN L. Ar-ion bombardment effects on ZrO_2 surfaces[J]. Physical Review B, 1992, 45(3): 1391-1398.
- [34] SEAH M P, DENCH W A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids[J]. Surface and Interface Analysis, 1979, 1(1): 2-11.