

CeO₂/Nb₂O₅ 界面效应对提高 CeO₂ 氧敏特性的 XPS 研究*

杜新华¹⁾ 刘振祥²⁾ 谢 侃²⁾ 王燕斌¹⁾ 褚武扬¹⁾

¹⁾(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

²⁾(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(1998 年 4 月 22 日收到; 1998 年 6 月 3 日收到修改稿)

用射频/直流磁控溅射法制备了 CeO₂/Nb₂O₅ 双层氧敏薄膜, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS), 描述并解释了单层 CeO₂ 薄膜中氧随温度变化的动力学行为, 以及 CeO₂/Nb₂O₅ 薄膜界面对氧敏特性的影响. 通过对 Ce3d XPS 谱的高斯拟合, 计算了 Ce³⁺ 浓度并给出了判定 Ce⁴⁺ 还原的标志. 结果表明, 界面效应可以提高 CeO₂/Nb₂O₅ 薄膜中 Ce⁴⁺ 的还原能力, 使之远远高于单层 CeO₂ 薄膜, 这对薄膜的氧敏特性是极为有利的.

PACC: 6865; 6860; 7360; 8280T

1 引 言

当汽车发动机工作在“化学计量比空燃比 (stoichiometric air-fuel ratio)”状态时, 不仅燃料可以得到充分利用, 更重要的是可以借助三元催化系统对尾气中的有毒有害气体进行有效的净化, 把对环境的污染降低到最低限度. 为了有效地监控理论空燃比状态, 通常采用能检测尾气中氧分压的氧传感器. 二氧化钛 (TiO₂), 二氧化铈 (CeO₂), 五氧化二铌 (Nb₂O₅) 等氧化物半导体材料则是制备这种氧传感器的首选材料, 目前已有商品化的 TiO₂ 氧传感器. 由于 Nb₂O₅ 的氧空位自扩散系数比 TiO₂ 大, 所以能更快地进行氧化还原反应. 但是用烧结法制备 Nb₂O₅ 氧敏器件时, 却得不到比 TiO₂ 响应时间更短的氧敏器件, 原因在于烧结后的 Nb₂O₅ 容易形成柱状微晶体, 烧结体中晶粒之间的颈部变粗. 为了最大限度地发挥 Nb₂O₅ 的特点, 采用薄膜化的方法来达到使晶粒之间接触颈部变小的目的, 这样可能会得到响应性更好的氧敏器件.

CeO₂ 以其快速氧空位扩散能力而成为极具应用前景的高温快速氧敏材料^[1], 在高温低氧分压下的氧化-还原能力则直接决定着材料的氧敏特性. 综合 Nb₂O₅ 和 CeO₂ 各自的优点, 本文从利用界面效应提高氧敏特性的角度出发, 制备出 CeO₂/Nb₂O₅ 双层氧敏薄膜. CeO₂ 的氧空位自扩散系数较大, 动态响应时间短, 放在上层作为气敏层; Nb₂O₅ 的电阻率低, 放在下层作为导电层. 并将双层薄膜与单层 CeO₂ 薄膜在真空原位加热下的温度

* 福特-中国发展研究基金(批准号:09415106)资助的课题.

特性进行了比较.

由于 Ce 的电子构型较为复杂,其 X 射线光电子能谱(XPS)也极为复杂,所以往往只能靠经验定性地判断 Ce 离子的价态变化.本文利用高斯函数对 Ce3d XPS 谱进行了解拟合,用拟合峰强度和峰位的变化来解释 Ce^{3+} 浓度的变化,由此来判断 Ce 离子氧化-还原反应的能力.

2 实验过程

用烧结的 CeO_2 陶瓷靶及纯金属 Nb 靶,在 DV-502 磁控溅射仪(USA)上淀积单层 CeO_2 (300 nm)及双层 CeO_2/Nb_2O_5 薄膜.下层 Nb_2O_5 薄膜厚度为 300 nm,上层 CeO_2 厚度为 10 nm,制备工艺条件见表 1.对所制备的薄膜,用 VG.ESCALAB5 光电子谱仪进行了分析测试.为了去除薄膜表面沾污的 C, XPS 测量前对薄膜进行了如下的预处理:在预备室中(3×10^{-5} Pa)加热至 773 K 并保温 30 min,同时通入 O_2 (5×10^{-3} Pa),然后逐渐降至室温.为了研究加热过程对薄膜中氧含量的影响,对膜进行原位加热(5×10^{-7} Pa)至 873 K,并每隔 100 K 测试一次 XPS,利用该处理过程中 O1s 峰和 $Ce3d_{5/2}$ 峰的面积比,得到 O/Ce 比随温度的变化曲线,以此来反映薄膜中氧含量的变化规律.用 VG.ESCALAB5 光电子谱仪进行了分析测试, XPS 的光源为 $AlK\alpha$,光电子能量 $h\nu=1486.6$ eV,能量分析器的扫描模式为 CAE,通过能量为 50 eV.为了消除荷电效应,对每个 XPS 图谱,用 C1s 外标法进行了谱线能量校正,并减去了背底.

表 1 制备工艺条件

工艺条件	靶	溅射气氛	功率密度/(W/cm ²)	基底温度/K	制备方式	生长速率/(nm/min)
CeO_2	CeO_2 陶瓷	Ar(80%) + O_2 (20%)	1.13	320	射频	0.6
Nb_2O_5	纯金属	Ar(60%) + O_2 (40%)	2.26	300	直流	6.5

3 结果与讨论

3.1 薄膜中 Ce^{4+} 价态随温度变化的 XPS 表征

在 300 及 873 K 时, CeO_2 薄膜的 Ce3d XPS 谱(图 1 曲线 1, 2)除了峰的强度略有变化外,峰的形状及峰位均没有发生明显的变化,所以只给出了 873 K 时的解拟合图;相反,在同样的加热条件下,双层薄膜(图 1 曲线 3, 4)的 Ce3d XPS 谱发生了非常显著的变化(如图 1 中箭头所指). $Ce3d_{5/2}$ 与 $3d_{3/2}$ 峰的能量间隔,从 18.3 增大到 21.5 eV, $Ce3d_{5/2}$ 峰的结合能向高能端化学位移达 3.2 eV.为了解释上述实验现象,更好地利用 XPS 谱研究薄膜的组分及其相对变化,我们用高斯函数拟合了 Ce3d 谱,如图 2 所示.

Romeo 等^[2]认为,部分还原的 Ce3d 发射谱中,如果考虑自旋-轨道耦合,将会有 10 个拟合峰(见图 2),5 个 v 系列拟合峰属于 $Ce3d_{5/2}$ 峰,5 个 u 系列拟合峰属于 $Ce3d_{3/2}$ 峰.根据 Burroughs 等^[3]对 $Ce3d_{5/2}$ 谱的解析,拟合峰 v , v_2 和 v_3 是来源于 CeO_2 的光电子发射,

其中 v 和 v_2 是由 $(5d6s)^0 4f^2 O_2 p^4$ 和 $(5d6s)^0 4f^1 O_2 p^5$ 构型混合而成, v_3 是纯的 $(5d6s)^0 4f^0 O_2 p^6$ 终态. v_0 和 v_1 是 Ce₂O₃ 中 $(5d6s)^0 4f^2 O_2 p^4$ 和 $(5d6s)^0 4f^1 O_2 p^5$ 构型的混合峰. 对应于 Ce_{3d_{3/2}} 的 u 峰也可依次类推.

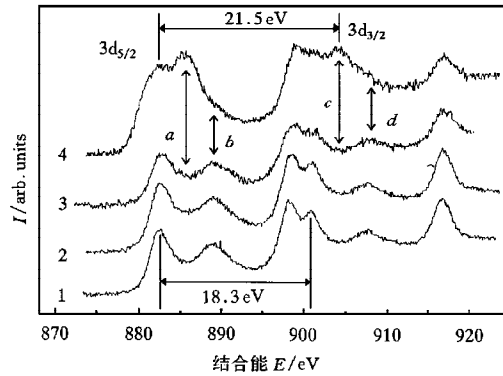


图1 CeO₂ 及 CeO₂/Nb₂O₅ 薄膜真空原位加热的 Ce3d XPS 谱 T=300, 873 K; 曲线 1, 2 为单层 CeO₂ 薄膜; 曲线 3, 4 为 CeO₂/Nb₂O₅ 薄膜

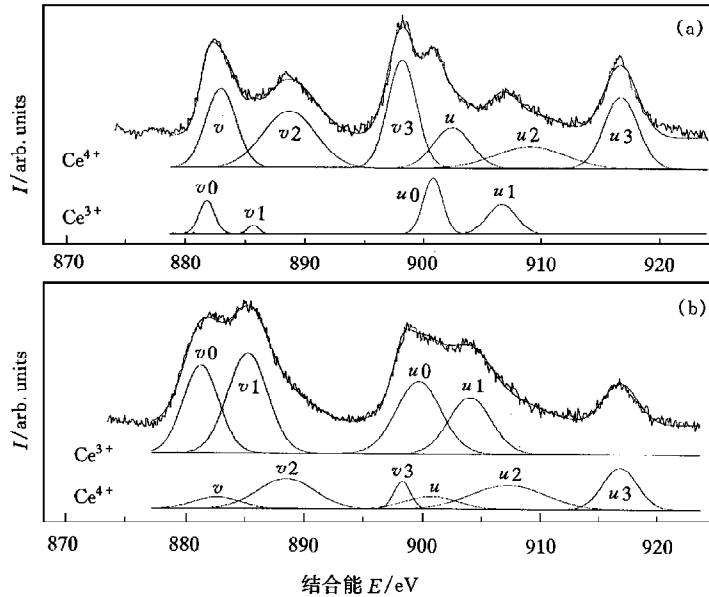


图2 873 K 时单层 CeO₂(a) 及双层 CeO₂/Nb₂O₅(b) 的 Ce3d XPS 曲线解拟合图

比较图 1 与图 2 后我们认为, 单层 CeO₂ 薄膜在真空原位加热过程中, 只有少量的 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺, 所以其 Ce3d XPS 谱除了峰的强度略有变化外, 峰的形状及峰位均没有发生明显的变化; 相反, CeO₂/Nb₂O₅ 薄膜真空原位加热至 873 K 时, Ce3d XPS 谱的形状

发生了显著变化: $Ce3d_{5/2}$ 与 $3d_{3/2}$ 峰的能量间隔从 18.3 增大到 21.5 eV, $Ce3d_{3/2}$ 峰的结合能向高能端化学位移了 3.2 eV. 比较图 2(a)、2(b) 后不难看出其原因, 反映 Ce^{3+} 发射的 v_0, v_1, u_0, u_1 峰强度均明显增强, 反映 Ce^{4+} 发射的 v, v_2, v_3 及 u, u_2, u_3 峰强度均有不同程度的减弱, 此消彼长的综合结果就导致谱线发生上述的变化. 由此可以判断, 上层 CeO_2 薄膜中部分 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} , 部分薄膜的化学组成由 CeO_2 转变为 Ce_2O_3 . 考虑到所有拟合谱峰的变化, 因而 Ce^{3+} 浓度应由下式计算:

$$C(Ce^{3+}) = (v_0 + v_1 + u_0 + u_1) / \sum_i (u_i + v_i). \quad (1)$$

利用该公式计算了图 2(a)、2(b) 中 Ce^{3+} 浓度分别为 20.4% 和 68.6%. 由此可见, 在同样的加热条件下, CeO_2/Nb_2O_5 双层薄膜中 Ce^{4+} 的还原程度远远高于单层 CeO_2 薄膜, 也就是说双层薄膜中 Ce^{4+} 的还原能力极大地增强.

3.2 单层 CeO_2 薄膜中氧含量与加热温度的关系

为了研究加热过程对薄膜中氧含量的影响, 计算并绘制了 O/Ce 比值随加热温度的变化曲线. 因为只需了解氧含量的相对变化值, 所以仅给出 O/Ce 比值, 如要求得原子百分比浓度, 只需按相对灵敏度因子法^[4] 乘上 O 对 Ce 的相对灵敏度因子, 即得到薄膜中的 O 原子百分比浓度.

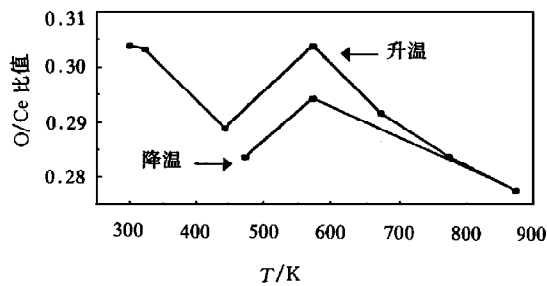
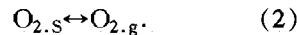


图 3 O/Ce 比值随温度的变化曲线

图 3 为真空中 (5×10^{-7} Pa) 薄膜的 O/Ce 比值随温度的变化曲线. 当温度从室温升到 423 K 时, O/Ce 比值下降至第一个极小值. 这是因为随着温度的升高, 表面(s) 吸附的氧分子 ($O_{2,s}$) 通过“Prandtl 边界层”向气相(g) 扩散并形成气相氧分子 ($O_{2,g}$):



这将导致表面 $O_{2,s}$ 的减少, 使得 O/Ce 比值下降. 比较了样品在室温和 423 K 加热后的 $Ce3d$ 谱线后也发现, 其谱线几乎完全可以重合^[5], 这就证实 O/Ce 比值的减小是由于表面吸附水和 O_2 的脱附造成的. 随着温度的继续升高 (423—573 K), 将促使体内的晶格氧 (O_o^\times) 向表面迁移, 接受两个带有效电荷 $+e$ 的空穴 h^\cdot 后, 形成表面氧原子 (O_s) 和表面二重电离氧空位 ($V_{O,s}^{\cdot\cdot}$), 表面氧原子 (O_s) 继续吸收能量后形成表面氧分子 ($O_{2,s}$), 上述过程可用如下方程式表示:



$O_{2,s}$ 增加, 反映在曲线上就表现为 O/Ce 比值的增大. 当温度进一步升高 (573—873 K) 时, 表面的 $O_{2,s}$ 将获得足够的能量, 大量向气相扩散形成气相氧分子 ($O_{2,g}$):



而体内向表面扩散的晶格氧数量不足以补偿 $\text{O}_{2,s}$ 的减少,这就使得 O/Ce 比值下降.事实上,体内的氧向表面区域扩散与表面氧的脱附是同时发生的,当前者成为主要因素时,则导致 O/Ce 比值增大,反之,则减小.所以在真空中加热 CeO_2 薄膜时,氧的动力学过程可以按以下温度段来划分:当温度 $T \leq 423 \text{ K}$ 时,主要为表面吸附水及 O_2 的脱附阶段; $423 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$ 时,薄膜体内晶格氧向表面扩散的速度大于从表面脱附的氧的速度;当 $T \geq 573 \text{ K}$ 时,体内晶格氧向表面扩散的速度小于从表面脱附的氧的速度.从 873 K 降温至 473 K 时,也符合这种趋势,但 O/Ce 比值相对于升温过程有一个整体的下降.这是因为,在空气中吸附的水和 O_2 经升温脱附后无法恢复;另外,如果降温较快,在高温热平衡状态下产生的氧不足会保留下来,这将导致 O/Ce 比值相对于升温过程有一个整体的下降.

从图 3 中还可以看出,当温度从 300 K 升到 873 K 时,薄膜的 O/Ce 比值从 0.3038 下降到 0.2779 ,下降幅度为 8.5% .这就表明, CeO_2 薄膜表面区域氧的损失量约为 8.5% .

3.3 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜中氧含量与加热温度的关系

图 4 为 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜中 $\text{O}1s$ 峰强度(面积)与 $\text{Nb}3d + \text{Ce}3d$ 峰强度(面积)之比值随原位加热温度的变化关系.在 $300 - 773 \text{ K}$ 的升温阶段,该比值略有下降.这是因为随着温度的升高,表面吸附的氧脱附,也有较少量的晶格氧由于热激活而脱附.当温度升至 873 K 时,该比值迅速下降了 55.3% ,远远高于单层 CeO_2 薄膜中氧的损失量(8.5%).

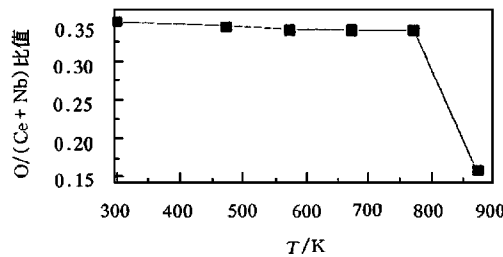


图 4 $\text{O}/(\text{Ce} + \text{Nb})$ 强度比值与加热温度的关系

研究结果表明^[6],当温度升至 873 K 时,上层 CeO_2 界面区域中 Nb_2O_5 的原子百分比浓度增加了约 4.65% ,并保持了 Nb_2O_5 构型.这就说明,界面附近 Nb_2O_5 中的晶格氧没有丢失,图 4 中 $\text{O}/(\text{Ce} + \text{Nb})$ 的迅速下降是由于上层 CeO_2 薄膜中晶格氧的大量丢失造成的,并导致 Ce^{4+} 大量还原为 Ce^{3+} ,这同 3.1 节的计算结果与解释非常符合.

综上所述, $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜中的界面效应,不仅能够促使 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜中的晶格氧大量脱附,导致 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 双层薄膜中 Ce^{4+} 的还原能力远远高于单层 CeO_2 薄膜,而且还保持了界面附近 Nb_2O_5 构型,达到了利用界面效应提高氧敏特性的目的.这种奇特的界面效应有待于更深入的研究.

4 结 论

1. 通过计算 XPS 谱中 O/Ce 的方法,描述并解释了单层 CeO_2 薄膜中氧随温度变化的动力学行为,定量给出氧在各个温度阶段的损失量.结果表明,单层 CeO_2 薄膜在升温过程中氧的最大损失量仅为 $8.5\text{at}\%$.

2. 利用高斯函数,结合 Ce 的电子组态,定量地给出了 $\text{Ce}3d$ XPS 谱的解拟合峰的强度和峰位,并计算了 Ce^{3+} 的浓度,这种方法成为我们研究含 Ce 离子氧化-还原反应的有

利工具。

3. 通过比较单层 CeO_2 及 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 双层薄膜真空原位加热中氧的损失量及 Ce^{3+} 的浓度, 发现界面效应可以促使 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 双层薄膜中 Ce^{4+} 的还原能力远远高于单层 CeO_2 薄膜, 这对薄膜的氧敏特性是极为有利的。

- [1] F. Millot, P. De Mierry, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**(1985), 797.
 [2] M. Romeo, K. Bak, J. El. Fallah, F. Le. Normand, L. Hilaire, *Surf. and Interf. Anal.*, **20**(1993), 508.
 [3] P. Burroughs, A. Hammertl, *Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **17**(1976), 1686.
 [4] C. D. Wagner, *J. Electr. Spectr.*, **32**(1983), 99.
 [5] DU Xinhua, LIU Zhenxiang, XIE Kan, WANG Yanbin, CHU Wuyang, *Chinese J. Mater. Res.* to be published (in Chinese).
 [6] DU Xinhua, LIU Zhenxiang, XIE Kan, WANG Yanbin, CHU Wuyang, *Vac. Sci. and Technol.* to be published (in Chinese).

XPS STUDIES OF $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ INTERFACE EFFECT ON THE IMPROVEMENT OF THE OXYGEN SENSITIVITY OF CeO_2 LAYER *

DU XIN-HUA^{a)} LIU ZHEN-XIANG^{b)} XIE KAN^{b)} WANG YAN-BIN^{a)} CHU WU-YANG^{a)}

^{a)} (Department of Material Physics, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

^{b)} (Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 22 April 1998; revised manuscript received 3 June 1998)

ABSTRACT

The CeO_2 single layer and $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ double-layer films have been deposited on a Al_2O_3 ceramic substrates by a reactive rf/dc sputtering magnetron system. The variation of kinetic behavior of oxygen in CeO_2 single layer with temperatures, and also the influence of $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ interface on oxygen sensitivity of the films have been studied by XPS. X-ray photoelectron spectra of $\text{Ce}3d$ core level were deconvoluted by Gaussian function for calculating the different concentration of Ce^{3+} and Ce^{4+} in the films. The results have shown that the $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ double-layer could improve reduction capability of Ce^{4+} easily due to the interface effect, so that the reduction capability is higher in $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ double-layer than they were in CeO_2 single layer.

PACC: 6865; 6860; 7360; 8280T

* Project Supported by the Ford-China Research and Development Foundation(Grant No.09415106).