

Si 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面吸附与迁移的第一性原理研究

贾慧灵¹, 任保根¹, 刘学杰¹, 贾延琨¹, 李梅², 吴锦绣²

(1. 内蒙古科技大学 机械工程学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:为探究 Si 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面吸附的微观行为, 采用第一性原理的方法研究了 Si 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的吸附作用、电子结构和迁移过程, 计算了 Si 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的吸附能、最稳定及次稳定吸附位置的电子态密度与电荷密度分布、迁移激活能。计算结果表明: Si 原子最易吸附于基底表层的 O 原子上, 其中 O 桥位(O_{bri})吸附作用最强, O 顶位(O_{t})和 O 三度位(O_{h})吸附强度次之。Si 原子仅对其最邻近的表层 O 原子结构影响较大, 这与 Si 原子及其最邻近的 O 原子间电荷密度重叠程度增强的结果一致。Si 原子最易围绕着 O_{t} 位从 O_{bri} 位向 O_{h} 位迁移, 迁移所需激活能为 0.849 eV。

关键词: Si; CeO_2 ; 吸附; 电子结构; 迁移

中图分类号: O781

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2018)07-1214-08

doi: 10.7538/yzk.2017.youxian.0693

First Principle Calculation on Adsorption and Diffusion Behavior of Si Atom on $\text{CeO}_2(111)$ Surface

JIA Huiling¹, REN Baogen¹, LIU Xuejie¹, JIA Yankun¹, LI Mei², WU Jinxiu²

(1. School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. School of Material and Metallurgy,

Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In order to research the microscopic behavior of Si atom adsorbed on $\text{CeO}_2(111)$ surface, the adsorption, electronic structure and diffusion behavior of Si atom on $\text{CeO}_2(111)$ surface were studied using the first principle method. The adsorption energy was calculated. The electron states density, charge density distribution, diffusion activation energy of the most and sub-stable adsorption sites of Si atom on the $\text{CeO}_2(111)$ surface were also calculated. The results show that Si atom is most easily adsorbed on the surface layer of O atoms, in which the O bridge site (O_{bri}) has the strongest adsorption, and the adsorption strength at the O top site (O_{t}) and the O three-fold site (O_{h}) is

收稿日期: 2017-11-10; 修回日期: 2018-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61765012, 51562031); 国家杰出青年基金资助项目(51025416); 教育部创新团队项目资助(IRT1065)

作者简介: 贾慧灵(1976—), 女, 内蒙古包头人, 副教授, 博士, 从事稀土氧化物材料制备研究

网络出版时间: 2018-05-24; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180524.1517.008.html>

second. Si atom only has a great influence on the structure of the nearest surface of O atoms, which is consistent with the increase of the charge density overlap between the Si atom and its nearest neighbor O atoms. The Si atom most easily diffuses from the O_{bri} site to O_{h} site while around the O_{t} site, and the required activation energy for diffusion is 0.849 eV.

Key words: Si; CeO_2 ; adsorption; electronic structure; diffusion

CeO_2 是一种具有立方萤石结构的稀土金属氧化物,因其具有抛光效率高和抛光表面清洁等特点,在化学机械抛光领域得到普遍应用^[1-3]。传统 CeO_2 的抛光效果已不能满足超精密抛光的需求, Si 元素掺杂铈基抛光粉改变了颗粒形貌及团聚状态等性能,具有更好的抛光特性而备受关注。Lee 等^[4] 和 Sun 等^[5] 的实验表明, SiO_2 - CeO_2 表面积增大、抛光率高。柴明霞等^[6] 采用氨水沉淀法制备了 CeO_2 - SiO_2 复合物,结果表明,随着 SiO_2 掺杂量的增加,复合氧化物表面积、团聚颗粒粒度和分散度增大。Lei 等^[7] 和白林山等^[8] 采用均相沉淀法制得的 CeO_2 - SiO_2 复合磨料颗粒均匀,抛光表面清洁。王永钊等^[9] 利用溶胶凝胶法制备了高比表面积的 CeO_2 - SiO_2 复合氧化物。Shen 等^[10] 发现微乳液法制备的 CeO_2 - SiO_2 复合颗粒球形直径约 30 nm。Son 等^[11] 采用反胶团技术与溶胶-凝胶法制备出各种尺寸的 CeO_2 - SiO_2 复合颗粒。同样利用化学沉淀法制备 CeO_2 - SiO_2 复合颗粒, Song 等^[12] 发现颗粒较均匀,粒径约 300 nm; Zhao 等^[13] 制得的颗粒粒径较小,直径约 150~200 nm; Guo 等^[14] 的实验表明, CeO_2 - SiO_2 核壳结构纳米颗粒均匀,粒径约 50 nm; 慕利娟等^[15] 发现化学沉淀法制备的复合氧化物 CeO_2 - SiO_2 在合成过程中抑制了 SiO_2 生长,得到粒径约 10 nm 且分布均匀的复合颗粒。Grasset 等^[16] 的实验表明, SiO_2 颗粒大小与 CeO_2 核心密切相关,通常 SiO_2 粒径在 30~80 nm 之间。

以上实验表明,可通过掺杂 SiO_2 在 CeO_2 中引入 Si 元素,以对 CeO_2 进行改性,提高其抛光性能。但上述实验并未说明 Si 元素对 CeO_2 的微观结构及其形成过程的影响。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算并分析 Si 原子在 CeO_2 (111) 表面的吸附作用、电子结构及迁移过程,以探讨 Si 元素掺杂 CeO_2 的形成机理。

1 计算方法和模型

本文计算采用第一性原理软件包 VASP^[17-18]。通过引入 U 为 5 eV 的 Hubbard 参数对 Ce 的 4*f* 电子结构进行修正^[19-20],描述其电子的在位库仑相互作用。计算中, Ce 4*f*5*d*6*s*、O 2*s*2*p* 和 Si 3*s*3*p* 电子组态作为价电子,采用投影缀加波 PAW 方法描述芯电子与价电子间的相互作用,电子间交换关联项选用广义梯度相似 (GGA) 中的 PBE 泛函。布里渊区积分计算选取 $5 \times 5 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack K 点采样网格,平面波截断能 ENCUT 取 400 eV,展开宽度 SIGMA 为 0.05 eV,迭代计算时电子和离子弛豫的收敛精度分别为 10^{-4} eV 和 10^{-3} eV。

采用 PBE+ U 计算方法优化得到 CeO_2 体相晶格常数为 0.548 nm,与前人的理论计算结果 (0.548 nm)^[21-24] 相一致,并与实验值 (0.541 nm)^[25-27] 相近。本文选用 (2×2) 超晶胞表面结构,该表面结构由 9 层原子(下面 3 层原子固定,上面 6 层原子弛豫)和 1.5 nm 真空层组成,如图 1a 所示。优化后的 CeO_2 (111) 表面结构变化很小, Ce 原子层间距基本不变,但 O 原子层间距缩小 0.003 nm, Ce—O 键长为 0.234 nm (图 1a),这与 Yang 等^[28] 计算所得的 O 原子层间距减小 0.003 nm 相同,并与其他文献^[22,29-30] 的计算结果 (缩小 0.004 nm) 相近。优化后的 CeO_2 (111) 表面 6 层原子的占据空间出现轻微收缩,表层 Ce—O 键长减小为 0.237 nm,

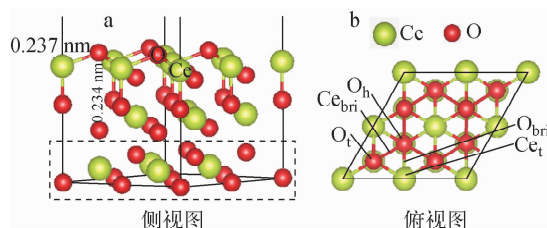


图 1 CeO_2 (111) 表面的 Slab 模型

Fig. 1 Slab calculation model of CeO_2 (111) surface

与 Nolan 等^[31]算得的键长 0.236 nm 相近。计算所得 CeO₂ (111) 面的表面能为 0.695 J/m²，与文献^[19,31]报道的 0.68 J/m² 相近。Si 原子吸附于 CeO₂ (111) 表面 5 个不同的初始位置：O 顶位(O_t)、Ce 桥位(Ce_{bri})、O 三度位(O_h)、O 桥位(O_{bri})、Ce 顶位(Ce_t)，如图 1b 所示。

2 结果与讨论

2.1 表面吸附构型和吸附能

本文采用优化后的参数设置，计算得到 Si

单原子能量为-0.845 eV，Si 晶体晶格常数为 0.539 nm；由于单原子能量无实验值，而晶体内聚能有实验值，通过式(1)计算 Si 晶体内聚能 E_{coh} ，计算结果列于表 1。

$$E_{coh} = -(E_{n, sin} - E_{sin} \times n)/n \tag{1}$$

式中： $E_{n, sin}$ 为 n 个 Si 原子的总能量； E_{sin} 为单个 Si 原子的能量； n 为原子个数。

根据表 1 可知，Si 晶体的晶格常数和内聚能的计算值均与相应的实验值相近，表明 Si 单原子能量计算结果准确。

表 1 Si 原子的能量、晶格常数和内聚能
Table 1 Atomic energy, lattice constant and cohesive energy of Si

E_{sin}/eV	$E_{n, sin}/\text{eV}$	晶格常数			内聚能		
		计算值/nm	实验值/nm	相对误差/%	计算值/eV	实验值/eV	相对误差/%
-0.845	-10.805	0.539	0.543 ^[32]	0.737	4.558	4.630 ^[32]	1.555

为衡量 Si 原子的吸附强度，采用式(2)计算 5 个吸附位置的吸附能 E_{ad} ：

$$E_{ad} = -(E_{Si/slabb} - E_{sin} - E_{slabb}) \tag{2}$$

式中： $E_{Si/slabb}$ 为 CeO₂ (111) 表面吸附 Si 原子后体系的总能量； E_{slabb} 为弛豫后的 CeO₂ (111) 表面总能。根据 CeO₂ (111) 表面设定 x 、 y 水平方向以便确定不同吸附位置坐标，再根据 Si 原子在 CeO₂ (111) 表面的 5 个初始吸附位置的吸附能绘制吸附势能面，结果示于图 2。

相同；两个次稳定吸附位置分别为 O_t 位和 O_h 位，对应的吸附能为 5.025 eV 和 5.027 eV；Si 在 Ce_{bri} 位和 Ce_t 位的吸附能分别较在 O_{bri} 位的吸附能低 3.250 eV 和 4.684 eV。以上数据表明，Si 原子与 CeO₂ (111) 表层 O 原子有较强烈的结合作用，易形成稳定构型，其在最稳定位及次稳定位吸附后的几何构型如图 3 所示。

由图 3a 可看出，Si 原子在最稳定位吸附后，其邻近区域原子发生较大弛豫，其中 Si 原子周围两个最邻近的 O 原子向 Si 原子移动 0.095 nm；与 CeO₂ (111) 表层 Ce—O 键长 0.237 nm 相比(图 1a)，基底表层 Si 杂质附近的 Ce—O 键长分别延伸了 0.015、0.028 nm；而优化后的两个 Si—O 键长均为 0.170 nm，小于 Si、O 原子共价键半径之和，形成两个 Si—O 共价单键，达到低能量的最稳定构型。

相对于 Si 原子在 O_{bri} 位置的弛豫(图 3a)，Si 原子在 O_t 位置引起的最邻近 O 原子移动距离变化较小，O 原子向 Si 原子靠拢 0.011 nm，Si 原子最邻近的表层 Ce—O 键长拉长了 0.013 nm，优化后的 Si—O 键长为 0.166 nm(图 3b)，形成一个共价键，成为次稳定构型。

Si 原子吸附于 O_h 位，引起最邻近的 3 个 O 原子均向 Si 原子靠拢 0.056 nm，Si 原子最邻近的表层 Ce—O 键长延长到 0.251 nm，Si 原子到最邻近 3 个 O 原子的距离均为 0.200 nm(图 3c)，

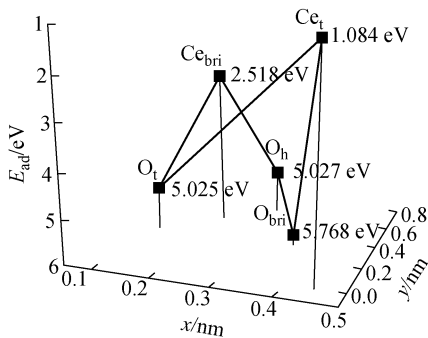
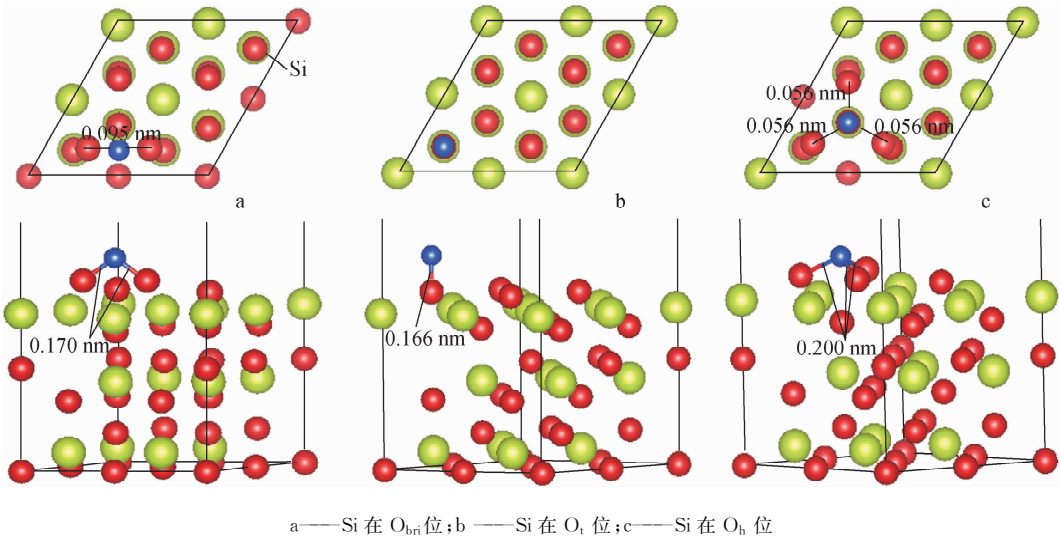


图 2 Si 原子在 CeO₂ (111) 表面的吸附势能面
Fig. 2 Potential energy surface of Si atom on CeO₂ (111) surface

从图 2 可看出，Si 原子最稳定吸附位置是 O_{bri} 位，吸附能为 5.768 eV，这与 Pd^[33] 和 Pt^[34] 在 CeO₂ (111) 表面的最稳定吸附位置(O_{bri} 位)



a——Si 在 O_{br} 位;b——Si 在 O_{t} 位;c——Si 在 O_{h} 位

图 3 Si 原子在最稳定及次稳定位置的吸附构型

Fig. 3 Adsorption configurations of Si atom at the most stable and sub-stable positions on $\text{CeO}_2(111)$ surface

略大于 Si—O 共价键半径之和(0.179 nm),但 Si 原子与最邻近 3 个 O 原子之间的键能之和与 Si 在 O_{t} 位形成的共价单键键能相近,形成次稳定构型。

2.2 电子结构

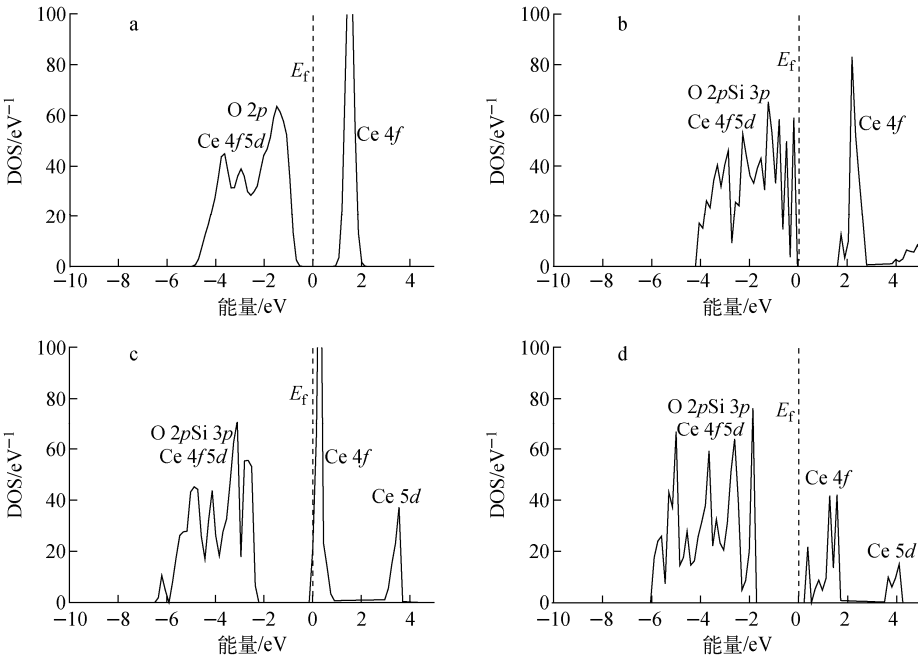
如前所述, Si 原子与 $\text{CeO}_2(111)$ 表层 O 原子有较强的相互作用,对表面结构影响较大。

为进一步阐明 Si 吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的结构变化,本文从电荷密度分布和电子态密度角度分析最稳定、次稳定吸附构型的电子结构。

1) 电子态密度分布

Si 原子吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的电子态密度(DOS)示于图 4。

由图 4a 可知,费米能级(E_{f})两侧的态密度



a—— $\text{CeO}_2(111)$;b——Si 在 O_{br} 位;c——Si 在 O_{t} 位;d——Si 在 O_{h} 位

图 4 Si 原子吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的 DOS

Fig. 4 DOS of Si atom adsorbed on $\text{CeO}_2(111)$ surface

峰之间存在带隙,表明纯 $\text{CeO}_2(111)$ 表面体系为绝缘体,这与文献[34]的实验结果相一致,其中费米能级以上电子峰(1~2 eV)主要来自 Ce 4*f* 电子,−5~−0.6 eV 之间宽的电子峰,主要来自 O 2*p* 和 Ce 4*f*5*d* 电子。O 2*p*-Ce 4*f*5*d* 态之间带隙宽度为 1.6 eV,与文献[25,29,35]的计算结果相近。

Si 吸附于 O_{brn} 位(图 4b)后,体系价带的态密度峰变窄、数目增多,导带态密度峰变宽, O 2*p*与 Ce 4*f* 态之间并未出现独立的新态密度峰,带隙略变宽,约 1.7 eV。对 Si 吸附界面附近原子的分波态密度进行分析,结果发现,吸附 Si 原子的 3*p* 电子峰与最邻近的两个 O 原子的 2*p* 电子峰在−4.3~−0.5 eV 重叠,价带和导带态密度峰均向右移动,体系态密度分布仍与 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的态密度分布相近,因而形成最稳定吸附位置。

与纯 $\text{CeO}_2(111)$ 表面相比(图 4a),Si 原子吸附在 O_l 位、 O_h 位的体系态密度峰均向低能量方向移动(图 4c、d),O 2*p*-Ce 4*f* 态之间依旧未出现新的态密度峰,但 O 2*p*-Ce 4*f* 态之间的带隙变宽到 2 eV。Si 原子在 O_l 位时,费米能级附近出现部分占据态,主要来自 Ce 4*f* 电子和 Si 3*p* 电子,部分来自 Si 最邻近的 O 2*p* 电子。价带最左侧态密度峰来自 Si 3*p* 电子及其邻近的 O 2*p* 电子,态密度的最高占据态向深能

级处移动,并且这两个吸附位置体系态密度分布总体表现相近,因而组成次稳定构型。

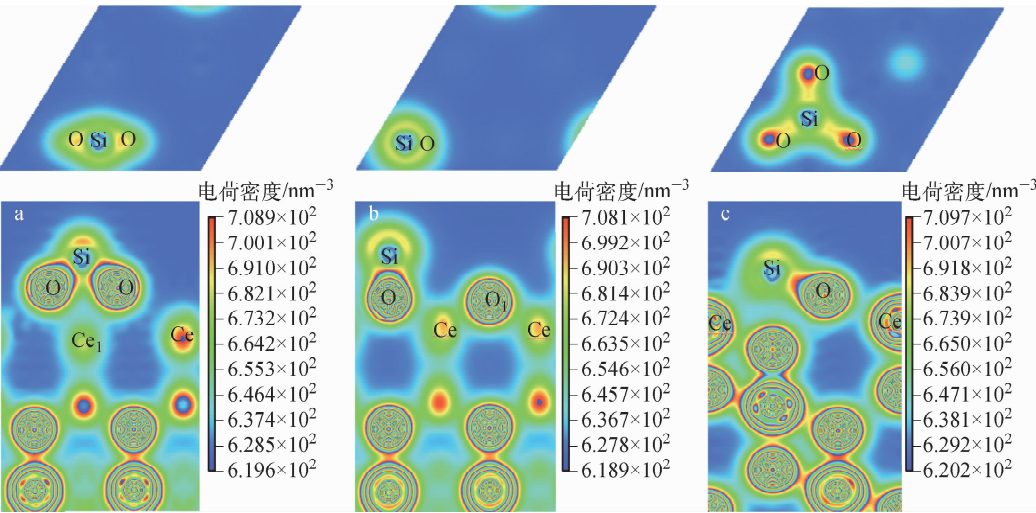
2) 电荷密度分布

通过吸附 Si 原子截取电荷密度分布图,如图 5 所示,图中标出了 Si 原子及其最邻近的表层 Ce、O 原子。原子周围的红色区域表示成键后电荷密度增强,蓝色区域表示成键后电荷密度减小,轮廓等值面为 9 nm^{-3} 。

由图 5a 可知,Si 原子吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面后引起周围原子的电荷密度重新分布,Si 原子最邻近的两个 O 原子的电荷密度向 Si 原子靠拢,Si、O 原子之间的电荷密度重叠程度增加,Si—O 共价键强度增强、键长变短(图 3a);这两个 O 原子只与 1 个最邻近的 Ce_l 原子之间出现电荷密度重叠迹象,表明 O 原子与下层 Ce 原子之间成键强度减弱。

与 Si 原子在 O_{brn} 位(图 5a)相比,Si 原子在 O_l 位与其最邻近的 O 原子之间的电荷密度重叠程度增强,键长缩短(图 3b)。O 原子与最邻近 Ce 原子之间的电荷密度重叠程度减弱,该 Ce 原子与 O_l 原子之间的电荷密度重叠程度不变。由此表明,吸附 Si 原子对最邻近的 O 原子影响较大,而对次邻近的 O 原子几乎无影响。

Si 原子吸附于 O_h 位后(图 5c),与最邻近的 O 原子的电荷密度分布重叠呈增强趋势,



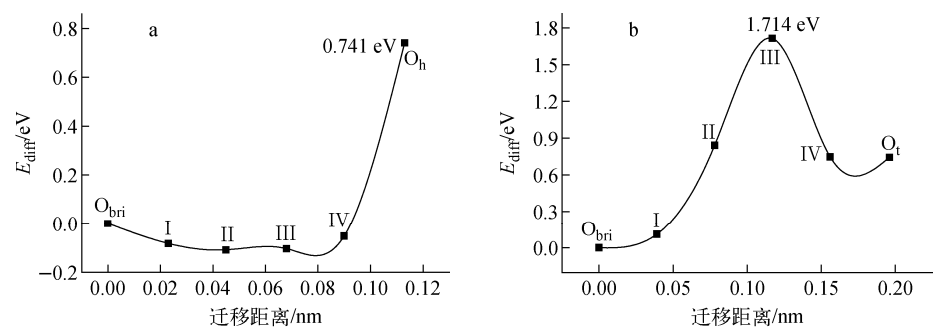
a——Si 在 O_{brn} 位;b——Si 在 O_l 位;c——Si 在 O_h 位

图 5 Si 原子吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面电荷密度分布

Fig. 5 Charge density distribution of Si atom adsorbed on $\text{CeO}_2(111)$ surface

O 原子与最邻近 Ce 原子之间的电荷密度重叠区域明显减小,表明 Ce、O 之间成键强度减弱,O 原子向 Si 靠拢。但 Si、O 原子的电荷密度重叠程度并未达到 Si 在 O_{brl} 位、O_t 位(图 5a、b)的 Si、O 原子电荷密度重叠程度,因此 Si、O 原子的间距大于两原子共价键半径之和。

由上述分析可知,Si 原子吸附于 CeO₂ (111) 表面会导致表面局部结构发生畸变,有效地活化了表层 O 原子。此外,图 5 中俯视图仅显示了 Si 原子最邻近的表层 O 原子,未见到表层其他 O 原子,表明 Si 原子吸附后的 CeO₂ (111) 表面变得不平整,表面积增大,抛光性能增强。



a——Si 原子由 O_{br1} 位迁移到 O_h 位;b——Si 原子由 O_{br1} 位迁移到 O_t 位

图 6 Si 原子在 CeO₂ (111) 表面的迁移能曲线

Fig. 6 Diffusion energy curve of Si atom on CeO₂ (111) surface

由图 6a 可知,Si 从 O_{br1} 位迁移到 O_h 位,能量最初先下降后又显著上升,这是由于迁移过程中 Si 原子与 O_{br1} 位最邻近两个 O 原子之间的距离由 0.170 nm 增大到 0.179 nm(Si—O 共价键半径之和),能量在 II 点达到最低(-0.108 eV)。之后 Si 原子继续远离两个 O 原子,在 O_h 位距离达到 0.200 nm,使得能量又持续升高了 0.849 eV,该能量即为 Si—O 共价双键转变为 Si—O 共价三键键能变化所需的迁移激活能。

由图 6b 可知,Si 原子在 O_{br1} 位与 O_t 位之间迁移未出现最低能量位,但经过了鞍点位(图 6b 中的 III 点)。Si 原子在 III 点位形成了键长为 0.172 nm 的 Si—O 共价单键,其构型能高于 O_{br1} 位形成的 Si—O 共价双键(键长 0.170 nm),Si 原子从 O_{br1} 位迁移到 III 点位所需迁移激活能为 1.714 eV,是用于克服一个 Si—O 键能及拉伸另一个 Si—O 键长所消耗的能量。Si 原子从 III 点位向 O_t 位迁移,Si—O 共价单键键长从 0.172 nm

2.3 Si 原子在 CeO₂ (111) 表面的迁移

Si 原子在 CeO₂ (111) 表面最稳定的吸附位置是下一层原子的最佳生长位置,Si 原子在 CeO₂ (111) 表面生长的迁移路线是从最稳定位置扩散到次稳定位置。根据图 2 中吸附势能面可知,Si 原子是由 O_{brl} 位迁移到 O_h 位,或是由 O_{brl} 位迁移到 O_t 位。采用 NEB 方法计算原子的迁移过程,在迁移的初始态和终止态之间线性设置 4 个过渡态(I、II、III、IV),求 Si 原子沿迁移路径的迁移能量 E_{diff} ,将 Si 原子最稳定吸附位置(O_{brl} 位)设为迁移初始点(零点),根据 E_{diff} 绘制迁移能曲线,结果示于图 6。

变为 0.166 nm,释放出 0.971 eV 的能量,为 Si—O 共价键增强的键能。

与 Si 原子向 O_t 位迁移相比,Si 原子从 O_{br1} 位迁移到 O_h 位具有迁移路径短、迁移激活能低等特点,因此,Si 原子更易围绕着 O_t 位向 O_h 位迁移。

3 结论

本文采用第一性原理计算了 Si 单原子在 CeO₂ (111) 表面 5 个初始位置的吸附作用、电子结构及迁移过程,得出结论如下。

1) Si 原子在 CeO₂ (111) 表面最稳定、次稳定的吸附位分别是 O_{br1} 位、O_t 位和 O_h 位,其吸附能分别为 5.768、5.025、5.027 eV。这是因为在吸附过程中,Si 原子与最邻近的表层 O 原子之间的电荷密度重新分布,两原子相互吸引而靠拢,形成稳定构型。

2) Si 原子的共价键半径虽小于 Ce 原子

的,但在吸附过程中与最邻近的基底表层 Ce 原子相互排斥,导致 Si 原子并未进入 CeO₂ 晶体中,但吸附 Si 后的 CeO₂ (111) 表面原子结构发生弛豫。Si 原子与最邻近 O 原子的 *p* 轨道电子态密度分布区域产生重叠, Si 原子吸附未在 Ce 4*f*、O 2*p* 态间引入新的态密度峰。

3) Si 原子从 O_{br}i 位迁移到 O_h 位,由 Si—O 共价双键(键长 0.170 nm)变为 Si—O 共价三键(键长 0.200 nm),所需迁移能量为 0.849 eV。从 O_{br}i 位迁移到 O_i 位,变成键长 0.166 nm 的 Si—O 共价单键,所需迁移激活能为 1.714 eV。由于 Si 原子从 O_{br}i 位迁移到 O_h 位的迁移路径短、迁移激活能低,因而 Si 原子更易围绕着 O_i 位向 O_h 位迁移。

参考文献:

- [1] LIU H J, FENG Z Y, HUANG X W, et al. Study on purification and application of novel precipitant for ceria-based polishing powder[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2): 174-179.
- [2] WANG L, ZHANG K, SONG Z, et al. Ceria concentration effect on chemical mechanical polishing of optical glass[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4 951-4 954.
- [3] HOSHINO T, KURATA Y, TERASAKI Y, et al. Mechanism of polishing of SiO₂ films by CeO₂ particles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283(1): 129-136.
- [4] LEE S H, LU Z, BABU S V, et al. Chemical mechanical polishing of thermal oxide films using silica particles coated with ceria[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(10): 2 744-2 749.
- [5] SUN Y X, ZHANG L X, WANG Y B, et al. Hollow and hollow core/shell CeO₂/SiO₂@CeO₂ spheres: Synthesis, structure evolution and catalytic properties[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 586(5): 441-447.
- [6] 柴明霞,胡建东,冯晓平,等. SiO₂-CeO₂ 复合氧化物的制备及抛光性能[J]. 无机化学学报, 2007, 23(4): 623-629.
CHAI Mingxia, HU Jiandong, FENG Xiaoping, et al. Preparation and polishing properties of SiO₂-CeO₂ mixed oxides[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(4): 623-629 (in Chinese).
- [7] LEI H, CHU F L, XIAO B Q, et al. Preparation of silica/ceria nano composite abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(9): 1 747-1 750.
- [8] 白林山,熊伟,储向峰,等. SiO₂/CeO₂ 复合磨粒的制备及在蓝宝石晶片抛光中的应用[J]. 光学精密工程, 2014, 22(5): 1 289-1 295.
BAI Linshan, XIONG Wei, CHU Xiangfeng, et al. Preparation of SiO₂/CeO₂ composite particles and their applications to CMP on sapphire substrates[J]. Optics and Precision Engineering, 2014, 22(5): 1 289-1 295 (in Chinese).
- [9] 王永钊,赵永祥,刘滇生. CeO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备表征及其负载 Pd 催化活性的研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 52-54.
WANG Yongzhao, ZHAO Yongxiang, LIU Dian-sheng. Preparation, characterization and study of supported Pd catalytic activity of CeO₂-SiO₂ composite oxides[J]. Journal of Chinese Society for Rare Earth Sciences, 2003, 21(2): 52-54 (in Chinese).
- [10] SHEN D H, JI L T, FU L L, et al. Immobilization of metalloporphyrins on CeO₂@SiO₂ with a core-shell structure prepared via microemulsion method for catalytic oxidation of ethylbenzene[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(3): 862-867.
- [11] SON J H, KIM S W, BAE D S, et al. Synthesis and characterization of CeO₂-doped SiO₂ nanoparticles by a reverse micelle and so-gel processing[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 498(1): 2-4.
- [12] SONG X L, JIANG N, LI Y K, et al. Synthesis of CeO₂ coated SiO₂ nanoparticle and dispersion stability of its suspension[J]. Materials Chemistry & Physics, 2008, 110(1): 128-135.
- [13] ZHAO X B, LONG R W, CHEN Y, et al. Synthesis, characterization of CeO₂@SiO₂ nanoparticles and their oxide CMP behavior[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(9): 1 716-1 720.
- [14] GUO X, LI Y Y, SHEN D H, et al. Immobilization of cobalt porphyrin on CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles as a novel catalyst for selective oxidation of diphenylmethane[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2013, 367(2): 7-11.
- [15] 慕利娟,张忠义,张立业,等. CeO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备及性能表征[J]. 稀土, 2013, 34(2):

- 12-16.
MU Lijuan, ZHANG Zhongyi, ZHANG Liye, et al. Preparation and characterization of CeO₂-SiO₂ composite oxides[J]. Rare Earth, 2013, 34(2): 12-16(in Chinese).
- [16] GRASSET F, MARCHAND R, MARIE A M, et al. Synthesis of CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles by water-in-oil microemulsion preparation of functional thin film[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 299(2): 726-732.
- [17] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. Physical Review B, 1994, 49(20): 14 251-14 269.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11 169-11 186.
- [19] NOLAN M, GRIGOLEIT S, SAYLE D C, et al. Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria[J]. Surface Science, 2005, 576(1): 217-229.
- [20] NOLAN M, PARKER S C, WATSON G W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria[J]. Surface Science, 2005, 595(1): 223-232.
- [21] YANG Z X, WEI Y W, FU Z M, et al. Facilitated vacancy formation at Zr-doped ceria (111) surfaces[J]. Surface Science, 2008, 602(6): 1 199-1 206.
- [22] YANG Z X, LU Z S, LUO G X, et al. Oxygen vacancy formation energy at the Pd/CeO₂ (111) interface[J]. Physics Letters A, 2007, 369(1): 132-139.
- [23] LU Z S, YANG Z X, HE B L, et al. Cu-doped ceria: Oxygen vacancy formation made easy[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 510(1): 60-66.
- [24] YANG Z, WANG Q, WEI S. The effect of Zr-doping on the interaction of water molecules with the ceria (111) surface [J]. Surface Science, 2011, 605(3): 351-360.
- [25] GERWARD L, OLSEN J S, PETIT L, et al. Bulk modulus of CeO₂ and PrO₂: An experimental and theoretical study[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2005, 400(1): 56-61.
- [26] HISASHIGE T, YAMAMURA Y, TSUJI T. Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2006, 408-412(2): 1 153-1 156.
- [27] SAMEISHIMA S, ONO H, HIGASHI K, et al. Microstructure of rare-earth-doped ceria prepared by oxalate coprecipitation method[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000, 108: 985-988.
- [28] YANG Z X, WOO T K, BAUDIN M, et al. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO₂ surfaces: A first-principles study [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(16): 7 741-7 751.
- [29] 路战胜, 楚兴丽, 杨宗献. Rh在CeO₂(111)表面吸附的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2010, 27(3): 581-587.
LU Zhansheng, CHU Xingli, YANG Zongxian. First principles studies of the Rh/CeO₂ (111) interface[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2010, 27(3): 581-587(in Chinese).
- [30] SHI S Q, TANG Y H, OUYANG C Y, et al. O-vacancy and surface on CeO₂: A first-principles study[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2010, 71(5): 788-796.
- [31] NOLAN M, FEARON J E, WATSON G W. Oxygen vacancy formation and migration in ceria [J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 3 069-3 074.
- [32] 基泰尔 C. 固体物理导论[M]. 项金钟, 吴兴惠, 译. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [33] 路战胜, 罗改霞, 杨宗献. Pd与CeO₂(111)面的相互作用的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2007, 56(9): 5 382-5 388.
LU Zhansheng, LUO Gaixia, YANG Zongxian. First principles studies of the Pd/CeO₂ (111) interface[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(9): 5 382-5 388(in Chinese).
- [34] WUILLOUD E, DELLEY B, SCHNEIDER W D, et al. Spectroscopic evidence for localized and extended F-symmetry states in CeO₂ [J]. Physical Review Letters, 1984, 53(2): 202-205.
- [35] 王清高, 杨宗献, 危书义. 水分子和二氧化铈(111)表面相互作用的DFT+U研究[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2 513-2 518.
WANG Qinggao, YANG Zongxian, WEI Shuyi. DFT+U study on the interaction of water molecule and ceria (111) surface [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 25(12): 2 513-2 518(in Chinese).