

13,03

Электронная структура термически окисленного вольфрама

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Дементьева¹, М.Н. Лапушкин^{1,¶}, Д.А. Смирнов², С.Н. Тимошнев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden,
01062 Dresden, Germany

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 марта 2021 г.

В окончательной редакции 30 марта 2021 г.

Принята к публикации 30 марта 2021 г.

С помощью метода фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры чистой поверхности вольфрама, окисленного при давлении кислорода 1 Torr и температуре 1000 К. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и остовных уровней O 1s, O 2s, W 4f при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Найдено, что формируется полупроводниковая пленка окисла вольфрама, которая содержит различные окислы вольфрама со степенью окисления от 6+ до 4+. На поверхности образуются в основном окислы вольфрама со степенью окисления 6+, доля которых постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности с увеличением окислов вольфрама со степенью окисления 4+.

Ключевые слова: окисление вольфрама, фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51173.065

1. Введение

Окисел вольфрама WO₃ нашел широкое применение в электронике, газовых сенсорах, электро- и фотохромных системах, солнечных элементах, батареях, катализаторах окислительных (восстановительных) реакций, эмиттерах при термической ионизации атомов и органических молекул и т.д. Существуют разные методы получения пленок окислов вольфрама: магнетронное испарение, термическое испарение, золь-гель-осаждение, газофазное осаждение, жидкофазные способы, включая электрохимический синтез, и т.д. [1–3]. Также можно получить тонкие пленки окисла вольфрама при его прогреве в кислороде.

Известно, что оксид молибдена WO₃ имеет следующие основные фазы: моноклинную II ε-фазу ($T < 230$ К), моноклинную I стабильную γ-фазу ($230 < T < 603$ К), триклинную δ-фазу ($230 < T < 290$ К), стабильную орторомбическую фазу β-фазу ($603 < T < 1013$ К), и тетрагональную α-фазу ($T > 1013$ К) [4–5]. Также существует ряд субстехиометрических оксидов вольфрама W_nO_{3n–1} и W_nO_{3n–2}, которые образуются при перестройке кристаллической структуры за счет меньшего количества кислорода [6]. Кристаллическая структура WO₃ образована 1 атомом вольфрама и батомами кислорода, которые образуют октаэдр, который незначительно деформируется для разных фаз WO₃. Для γ-моноклинной фазы WO₃ термодинамически стабильной является реконструированная поверхность (001) [7].

WO₃ — это широкозонный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны ~ 2.8 eV. Существует ряд расчетов электронной структуры WO₃ методом функционала плотности, например [8–12], в которых было показано, что для моноклинной фазы WO₃ валентная зона сформирована из состояний O 2p с незначительной примесью W 5d-состояний, а зона проводимости образована W 5d-состояниями. В [8] получено, что валентная зона представляет собой широкую зону ~ 8 eV с двумя пиками с энергией связи $E_b = 1$ и 4 eV ниже положения максимума валентной зоны E_{VBM} . Похожие результаты были получены и в других работах [9–12].

Электронная структура окислов вольфрама хорошо изучена для образцов, полученных различными способами. Работы, в основном, направлены на изучение, как формы фотоэлектронных спектров остовных уровней вольфрама W 4f, так и спектра валентной зоны, которые зависят как от внешних условий, так и методов приготовления [13–17]. Форма спектров остовных уровней вольфрама W 4f хорошо отражает состояния вольфрама с разными степенями окисления. Существенно меньше внимания уделено изучению остовных состояний O 1s (O 2s), из которых можно выделить влияние адсорбированной воды на формирование окислов вольфрама [15].

В [13] исследовано формирование пленок окисла вольфрама при магнетронном распылении вольфрама в атмосфере Ar-O₂ и показано, что уменьшение давления кислорода от $2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar до $2.4 \cdot 10^{-3}$ mbar приводит к увеличению ширины спектра остовных состояний W 4f и появлению новых пиков. Так, для давления кислорода

$2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar в спектре присутствует только состояния вольфрама с высшей степенью окисления W^{6+} . А при уменьшении давления кислорода до $2.4 \cdot 10^{-3}$ mbar в спектре можно выделить уже три состояния вольфрама с разными степенями окисления: W^{6+} , W^{5+} и W^{4+} . Изменение давления кислорода не оказывает влияния на форму спектра $O 1s$. Форма спектра валентной зоны остается без изменений, за исключением возрастания доли $W 5d$ -состояний вблизи уровня Ферми (E_F). В [14] исследованы пленки WO_3 , полученные при термическом напылении порошка WO_3 . Спектр остовных состояний $W 4f$ соответствует состоянию вольфрама W^{6+} . Спектр валентной зоны широкий ~ 12 eV с максимумом при 6.3 eV. При энергии возбуждения соответствующей минимальной глубине выхода фотоэлектронов ($h\nu = 50$ eV) вблизи уровня Ферми наблюдаются небольшие пики $W 5d$. В [15] моноклинные пленки WO_3 были получены при пиролизном распылении вольфрамата аммония. В спектре остовных состояний $W 4f$ наблюдаются два состояния вольфрама — W^{6+} и W^{5+} . В спектре остовных состояний $O 1s$ выделено два пика: один соответствует O^{2-} (530.69 eV), а второй соответствует кислороду в составе гидроксила (532.62 eV). В [16] исследовано формирование моноклинных пленок окисла вольфрама при магнетронном распылении вольфрама в атмосфере $Ar-O_2$. Спектр остовных состояний $W 4f$ для свеженанесенных пленок соответствуют состоянию вольфрама W^{6+} . Прогрев пленок приводит к сдвигу положения максимумов пиков $W 4f$ и, по мнению авторов, это связано с формированием соединений с дефицитом кислорода $W_{18}O_{49}$, $W_{24}O_{68}$ и(или) WO_2 .

Как было указано выше, при исследованиях электронной структуры окисных пленок WO_3 в созданных пленках иногда наблюдаются состояния вольфрама со степенью окисления $4+$. Однако исследований непосредственно WO_2 существенно меньше, чем WO_3 , что определяется его меньшим применением в технологиях. В отличие от WO_3 окисел WO_2 является металлом. Известен ряд фаз WO_2 : стабильная моноклинная фаза и метастабильная орторомбическая для больших температур [18–20]. В [21] расчет электронной плотности состояний для обеих фаз показывает, что валентная зона вблизи уровня Ферми сформирована $O 2p$ - и $W 5d$ -состояниями, зона с энергией связи больше 2.5 eV сформирована в основном $O 2p$ -состояниями с небольшой примесью $W 5d$ -состояний. При этом спектр валентной зоны широкий — 10 eV. В [22] был проведен расчет методом функционала плотности электронных состояний моноклинной структуры металлического WO_2 и показано, что валентная зона вблизи уровня Ферми сформирована $W 5d$ -состояниями с двумя пиками, а зона с энергией связи больше 2.5 eV сформирована в основном $O 2p$ -состояниями. В [23] были исследованы пленки WO_2 , полученные при окислении вольфрама в $Ar-O_2$ смеси при магнетронном распылении на подложку Al_2O_3 . В спектре широкой валентной зоны около уровня Ферми наблюдается два узких $W 5d$ -пика в области

0.8–2.0 eV, что совпадает с расчетом [22], и максимум при ~ 7 eV. Однако в спектре остовных состояний $W 4f$ четко видны состояния W^{6+} и W^{4+} . Похожие результаты были получены и в более ранних работах [24–25].

Процесс окисления вольфрама был исследован в многочисленных работах, например, [26–28]. Однако до сих пор нет однозначной картины, какие окислы вольфрама и при каких температурах образуются. Толщина окисной пленки зависит от температуры, давления кислорода и влажности. При температурах до 600–673 K образуется окисел WO_3 , который образует защитную голубую пленку. При повышении температуры свыше 780 K пленка окисла растрескивается и за счет диффузии кислорода происходит образование смешанных окислов $WO_{2.75}$ или $WO_{2.92}$. При температурах более 880 K формируется окисная пленка WO_3 . При $T > 1000$ K наблюдается сублимация окислов вольфрама и при > 1200 K происходит быстрое разрушение пленки окисла. При $T = 1550$ K на поверхности вольфрама может образовываться только монослойная пленка кислорода [29].

Целью настоящей работы было исследование электронной структуры поверхности окисленного W, полученного при термическом окислении W при давлении кислорода 1 Torr и $T = 950$ K. Этим условиям соответствует методика создания эмиттеров из окисленного вольфрама, используемых в термической ионизации атомов и молекул [30].

2. Эксперимент

В настоящей работе процесс окисления предварительно отожженного в вакууме вольфрама был проведен при температуре 950 K при давлении кислорода 1 Torr в течение 2 h. Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) при возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследования окисленной тонкой пленки вольфрама проводились *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Torr при комнатной температуре. Регистрировались спектры фотоэмиссии в области валентной зоны, а также спектры остовных уровней $O 1s$, $O 2s$, $W 4f$. Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли. Перед фотоэмиссионными исследованиями образцы подвергались отжигу в высоком вакууме при температуре ~ 900 K.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры фотоэмиссии остовного уровня дублета $W 4f_{5/2}$ и $W 4f_{7/2}$ для чистой поверх-

Энергия связи уровней $W 4f_{5/2}$ (E_b), ширина пика на полувысоте (Γ) и относительная площадь (A), занимаемая пиком для поверхности окисленного вольфрама

Параметр	W ⁴⁺	W ⁵⁺	W ⁶⁺	W ⁴⁺	W ⁵⁺	W ⁶⁺	W ⁴⁺	W ⁵⁺	W ⁶⁺
$h\nu$, eV	100			120			600		
E_b , eV	33.05	34.31	35.74	33.05	34.30	35.78	33.04	34.36	36.08
Γ , eV	0.68	1.12	2.22	0.70	1.14	2.2	1.32	1.56	2.32
A , %	11	22	67	11	22	67	25	27	48

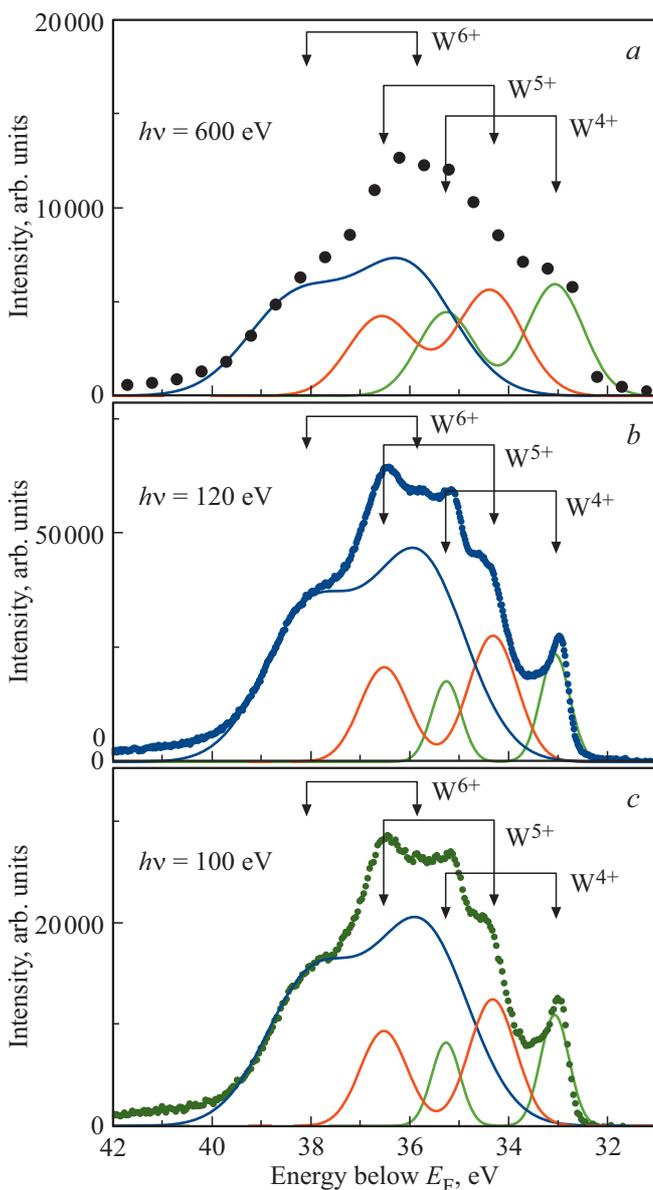


Рис. 1. Анализ нормированного спектра фотоэмиссии остоного уровня $W 4f$ для поверхности окисленного вольфрама при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV (a), $h\nu = 120$ eV (b) и $h\nu = 100$ eV (c). Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад W^{6+} , W^{5+} и W^{4+} состояний.

ности окисленного вольфрама для трех энергий возбуждения: $h\nu = 100$ eV, $h\nu = 120$ eV и $h\nu = 600$ eV (показаны точками). В спектрах четко видно до пяти пиков. Наблюдаемые пики можно связать уровнями дублета $W 4f_{5/2}$ и $W 4f_{7/2}$, которые можно приписать различным степеням окисления вольфрама от 4 до 6, что совпадает с результатами [13]. Пиков, относящихся к W^0 , которые должны быть расположены при $E_b = 31.4$ eV и 33.6 eV, в спектре не обнаружено. Видно, что с увеличением энергии возбуждения форма спектра изменяется, это связано с тем, что чем больше кинетическая энергия электронов, тем больше глубина выхода фотоэлектронов. Т.е. при $h\nu = 100$ eV фотоэлектроны выходят из приповерхностной области, а при $h\nu = 600$ eV фотоэлектроны вылетают из глубины пленки. Расстояние между уровнями в дублете составляет 2.2 eV. Было проведено разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса с спектральным расщеплением равным 2.2 eV и соотношением интенсивностей 4:3. Результаты разложения также приведены на рис. 1. Полученные параметры разложения экспериментального пика $W 4f$ на составляющие: положение максимумов интенсивности с энергией связи (E_b) относительно уровня Ферми, полная ширина на полувысоте пика (Γ) и относительная площадь (A) под пиком в процентах приведены в таблице.

Из таблицы видно, что положение пиков практически не изменяется, а происходит только изменение ширины пика Γ и относительной площади для каждого компонента A . При энергии возбуждения $h\nu = 100$ и 120 eV соотношение компонент $A_{W^{6+}} : A_{W^{5+}} : A_{W^{4+}}$ равно 67:22:11, а для энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV соотношение этих компонент равно 48:27:25. Так как с увеличением энергии возбуждения фотоэмиссии глубина выхода фотоэлектронов возрастает, то такое изменение соотношения указывает на то, что на поверхности больше концентрация вольфрама с большей степенью окисления. Такая разница вызвана диффузионными процессами кислорода вглубь образца при окислении вольфрама. Также видно, что с увеличением глубины выхода фотоэлектронов увеличивается и ширина пиков. Это может указывать на присутствие окислов и других степеней окисления, что совпадает с известным фактом большого количества различных стехиометрий окислов и фаз окислов воль-

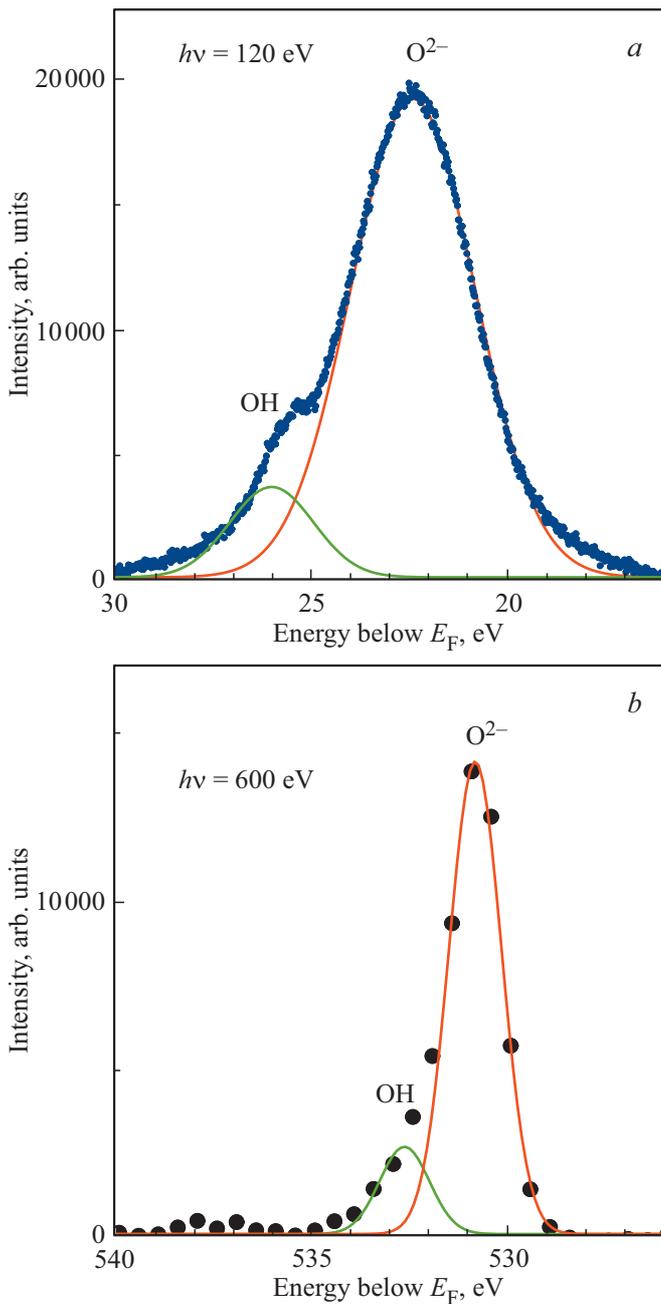


Рис. 2. Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней $O 2s$ (a) и $O 1s$ (b) для поверхности окисленного вольфрама. Энергия возбуждения $h\nu = 120$ eV (a) и $h\nu = 600$ eV (b).

фрама [4–7,13–16]. Большая ширина пика W^{6+} может быть связана с наличием в окисле не только WO_3 , но и других субстехиометрических окислов.

На рис. 2 представлены спектры фотоэмиссии из остовных уровней $O 2s$ ($h\nu = 120$ eV) и $O 1s$ ($h\nu = 600$ eV) для поверхности окисленного вольфрама. Спектр фотоэмиссии при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV из остовного уровня $O 2s$ соответствует поверхностной фотоэмиссии, так как кинетическая энергия фотоэлектронов близка к минимуму выхода на универ-

сальной кривой выхода фотоэлектронов от кинетической энергии [31]. Спектр фотоэмиссии при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV остовного уровня $O 1s$ отражает выход из глубины пленки, т.н. объемной фотоэмиссии. При разложении спектра можно выделить два пика при $E_B = 530.8$ и 532.8 eV с шириной пиков 1.50 eV. Эти пики можно связать с двумя состояниями кислорода: в составе окисла и гидроксила, как это было получено в [15]. Соотношение этих компонент $7:1$. Похожий результат был получен при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV в спектре остовного состояния $O 2s$ (фотоэмиссия из поверхности окисла), в котором четко наблюдаются два пика с энергией связи при $E_B = 22.4$ и 26.0 eV с возросшей шириной пиков до 3.6 и 2.4 eV, соответственно. Возрастание ширины пиков можно связать с большим вкладом на поверхности окислов вольфрама со степенью окисления близкой к $6+$. Соотношение этих компонент $9:1$. Наличие гидроксила на поверхности и в глубине окисла вполне объяснимо присутствием паров воды в процессе окисления вольфрама. Эти результаты совпадают с данными, полученными при

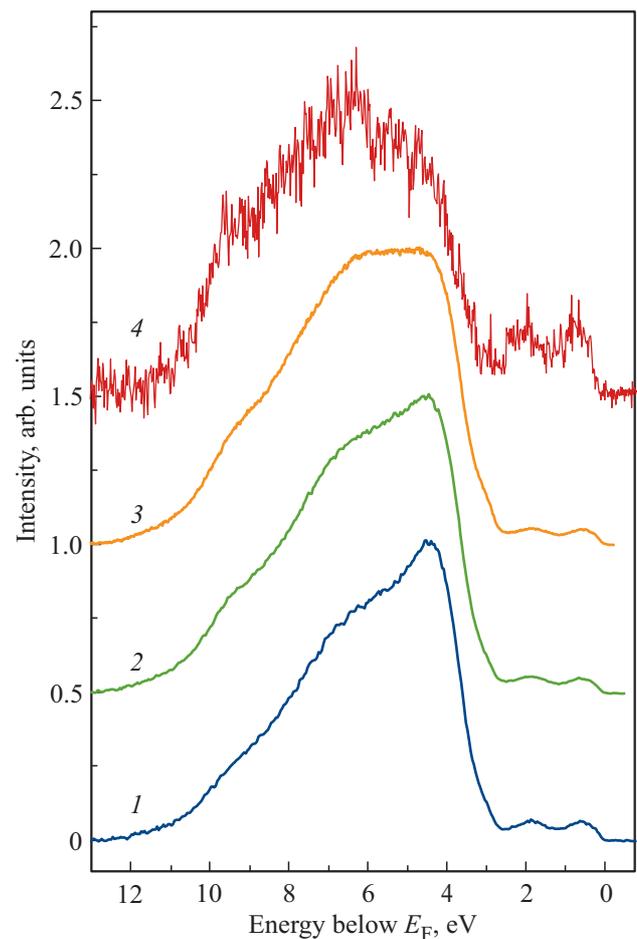


Рис. 3. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности окисленного вольфрама при различных энергиях возбуждения: 1 — $h\nu = 80$ eV, 2 — $h\nu = 100$ eV, 3 — $h\nu = 120$ eV, 4 — $h\nu = 600$ eV.

исследовании формирования термически окисленного молибдена [32].

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны окисленного вольфрама представлены на рис. 3 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Спектры приведены к положению уровня Ферми на поверхности (E_F), который определяется линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра валентной зоны подложки из нержавеющей стали, с которой образцы были в омическом контакте. В области валентной зоны спектр окисленного вольфрама не имеет особенностей и имеет ширину ~ 12 eV. Фотоэлектронные спектры валентной зоны термически окисленного W на воздухе совпадают с хорошо известными спектрами валентной зоны окисленного вольфрама [13,14]. Пик валентной зоны не имеет особенностей и его максимум расположен при 4.5–6.5 eV ниже E_F и чем больше энергия возбуждения, тем дальше от уровня Ферми он расположен. Также имеется небольшое плечо в области энергии связи больших, чем положение максимума пика валентной зоны. Слабо выраженный максимум при $E_b = 6.6$ eV для $h\nu = 80$ eV совпадает с положением максимума пика валентной зоны для $h\nu = 600$ eV, это связано с тем, что в глубине окисленного вольфрама возрастает доля окисла с меньшей степенью окисления 4+, как это видно из спектров уровней W 4f. Можно предположить, что спектр валентной зоны определяется вкладом окислов WO₃.

Интенсивность пиков с $E_b = 0.6$ и 2.0 eV, которые можно приписать W 5d-состояниям, возрастает с увеличением энергии возбуждения, что отражает возрастание доли окисла WO₂ с увеличением глубины зондирования. Это совпадает с результатами работ [33,34], где было показано уменьшение пиков состояний W 5d вблизи уровня Ферми по мере формирования окисла WO₃.

4. Выводы

Исследована электронная структура термически окисленного вольфрама. Показано, что на поверхности вольфрамовой подложки формируются окислы вольфрама с преобладающим вкладом окисла вольфрама со степенью окисления 6+. По мере удаления от поверхности увеличивается доля окисла вольфрама со степенью окисления 4+, что может быть связано как с недостаточным давлением кислорода при окислении, так и временем окисления. Наличие незначительного количества кислорода в составе гидроксидов связывается с присутствием паров воды при окислении. Спектр валентной зоны соответствует полупроводниковому характеру окисла вольфрама.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370.

Исследовательский проект был поддержан Российско-Германской лабораторией на BESSY II. Мы благодарим HZB за выделение времени пучка синхротронного излучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2175 (2011).
- [2] V.R. Buch, A.K. Chawla, S.K. Rawal. *Appl. Sci. Lett.* **1**, 115 (2015).
- [3] C.C. Mardare, A.W. Hassel. *Phys. Status Solidi A* **216**, 1900047 (2019).
- [4] E.K.H. Salje, S. Rehmman, F. Pobell, D. Morris, K.S. Knight, T. Herrmannsdörfer, M.T. Dove. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 6563 (1997).
- [5] T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter. *J. Solid State Chem.* **144**, 209 (1999).
- [6] H.A. Wriedt. *Bull. Alloy Phase Diag.* **10**, 368 (1989).
- [7] P.M. Oliver, S.C. Parker, R.G. Egdell, F.H. Jones. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2049 (1996).
- [8] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem. C* **115**, 8345 (2011).
- [9] J. Tanga, J. Ye. *J. Mater. Chem.* **15**, 4246 (2005).
- [10] M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G.A. Niklasson, L. Österlund. *J. Phys: Condens. Matter* **25**, 205502 (2013).
- [11] H. Hamdi, E.K.H. Salje, P. Ghosez, E. Bousquet. *Phys. Rev. B* **94**, 24 (2016).
- [12] I. Perez, J.C.M. Faudoa, J.R.A. Acuna, J.T.E. Galindo. *Comput. Mater. Sci.* **190**, 110248 (2021).
- [13] O. Bouvard, A. Krammer, A. Schüler. *Surf. Interface Anal.* **48**, 660 (2016).
- [14] L. Ottaviano, F. Bussolotti, L. Lozzi, M. Passacantando, S. La Rosa, S. Santucci. *Thin Solid Films* **436**, 9 (2003).
- [15] V.V. Ganbavle, S.V. Mohite, J.H. Kim b, K.Y. Rajpure. *Current Appl. Phys.* **15**, 84 (2015).
- [16] H. Simchi, B.E. McCandless, T. Meng, W.N. Shafarman. *J. Alloys Comp.* **617**, 609 (2014).
- [17] Y.K. Park, C.J. Lim, Y. JiIm, S. Cho, S.W. Cho, H. Lee, H. Ogasawara. *Current Appl. Phys.* **21**, 31 (2021).
- [18] D.J. Palmer, P.G. Dickens. *Acta Crystallogr. B* **35**, 2199 (1979).
- [19] A.A. Bolzan, B.J. Kennedy, C.J. Howard. *Aust. J. Chem.* **48**, 1473 (1995).
- [20] M.R. Sundberg, P.-E. Werner, I.P. Zibrov. *Z. Kristallogr.* **209**, 662 (1994).
- [21] V.L. Shaposhnikov, D.B. Migas, V.N. Rodin, V.E. Borisenko. *Phys. Status Solidi B* **248**, 1471 (2011).
- [22] N. Smolentsev, M. Sikora, A.V. Soldatov, K.O. Kvashnina, P. Glatzel. *Phys. Rev. B* **84**, 235113 (2011).
- [23] K. Fujiwara, A. Tsukazaki. *J. Appl. Phys.* **125**, 085301 (2019).
- [24] A. Gulino, S. Parker, F.H. Jones, R.G. Egdell. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2137 (1996).
- [25] F.H. Jones, R.G. Egdell, A. Brown, F.R. Wondre. *Surf. Sci.* **374**, 80 (1997).

- [26] C.S.C. Cifuentes, M.A. Monge, P. Pe. Corrosion Sci. **57**, 114 (2012).
- [27] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew. J. Electrochem. Soc. **107**, 619 (1960).
- [28] C.J. Rosa, G.C. Chen, V.K. Sikka. Z. Metallk. **71**, 529 (1980).
- [29] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. ФТТ **11**, 3200 (1969).
- [30] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Prog. Surf. Sci. **28**, 181 (1988).
- [31] I. Lindau, W.E. Spicer. J. Electr. Spectroscopy **3**, 409 (1974).
- [32] R. Sohal, C. Walczyk, P. Zaumseil, D. Wolansky, A. Fox, B. Tillack, H.-J. Müssig, T. Schroeder. Thin Solid Films **517**, 4534 (2009).
- [33] F.J. Wonga, S. Ramanathan. Mater. Res. **28**, 2555 (2013).
- [34] K. Fujiwara, A. Tsukazaki, J. Appl. Phys. **125**, 085301 (2019).

Редактор К.В. Емцев