

13,03

## Адсорбция натрия на поверхности термически окисленного вольфрама

© П.А. Дементьев<sup>1</sup>, Е.В. Дементьева<sup>1</sup>, М.Н. Лапушкин<sup>1,¶</sup>, Д.А. Смирнов<sup>2</sup>, С.Н. Тимошнев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany

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

¶ E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

С помощью метода фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры до и после адсорбции атомов натрия поверхности вольфрама, окисленного при давлении кислорода 1 Torr и температуре 950 K. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и остовных состояний W 4*f*, O 2*s* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Найдено, что формируется пленка окисла вольфрама, которая содержит различные окислы вольфрама со степенью окисления от 6+ до 4+. Напыление 1.1 монослоя атомов натрия на поверхность окисленного вольфрама приводит к восстановлению W<sup>6+</sup> состояний до W<sup>4+</sup> и реакции с кислородом в составе гидроксидов, что находит отражение в изменении спектра остовных состояний W 4*f* и O 2*s*. Показано, что в спектр катодоллюминесценции связан с люминесценцией оксида вольфрама.

**Ключевые слова:** адсорбция натрия, окислы вольфрама, фотоэлектронная спектроскопия, катодоллюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52402.294

### 1. Введение

Оксид вольфрама WO<sub>3</sub> находит широкое применение в электронной промышленности: его используют при создании различных датчиков газа, солнечной энергетике, фото- и электрохромных материалах, катализаторах. Также термически окисленный вольфрам используется в масс-спектропии в качестве эмиттера для термической ионизации органических молекул, так как для него достигается значение работы выхода, равное 6.76 eV [1]. Существуют разные методы получения окислов вольфрама: магнетронное испарение, термическое испарение, золь-гель-осаждение, газофазное осаждение, жидкофазные способы, включая электрохимический синтез, окисление вольфрама при высоких температурах и т.д. Также можно получать тонкие пленки окисла вольфрама при его прогреве в кислороде.

Существует много окислов вольфрама с различной стехиометрией. Среди них можно выделить три основных: полупроводниковый окисел WO<sub>3</sub>, металлические окислы W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>2</sub>. Оксид вольфрама WO<sub>3</sub> имеет следующие основные фазы: моноклинную стабильную  $\gamma$ -фазу, триклинную  $\delta$ -фазу, стабильную орторомбическую фазу  $\beta$ -фазу и тетрагональную  $\alpha$ -фазу [2,3]. Кристаллическая структура WO<sub>3</sub> образована 1 атомом вольфрама и 3 атомами кислорода, которые образуют октаэдр, который незначительно деформируется для раз-

ных фаз WO<sub>3</sub>. Для  $\gamma$ -моноклинной фазы WO<sub>3</sub> термодинамически стабильной является реконструированная поверхность (001) [4].

WO<sub>3</sub> является широкозонным полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны  $\sim 2.8$  eV. Электронная структура WO<sub>3</sub> была предметом многочисленных работ, например, [5–9]. Для моноклинной фазы WO<sub>3</sub> валентная зона сформирована из состояний O 2*p* с незначительной примесью W 5*d* состояний, а зона проводимости образована W 5*d* состояниями. Валентная зона окисла представляет собой широкую зону  $\sim 8$  eV с двумя пиками с энергией связи  $E_b = 1$  и 4 eV ниже положения максимума валентной зоны  $E_{VBM}$  [5]. Вблизи уровня Ферми наблюдаются W 5*d* состояния, например, [10,11]. Похожие результаты были получены и в других работах [12–16].

Исследование фотоэлектронных спектров окислов вольфрама позволяет определить состав окислов вольфрама, как на поверхности, так и в глубине образца. Исследование формы фотоэлектронных спектров остовных уровней вольфрама W 4*f* и спектра валентной зоны показывает, что она зависит от внешних условий и методов приготовления [17,18]. Форма спектров остовных уровней вольфрама W 4*f* хорошо отражает состояния вольфрама с разными степенями окисления. Существенно меньше внимания уделено изучению остовных состояний O 1*s* (O 2*s*), из которых можно выделить влияние

адсорбированной воды на формирование окислов вольфрама [17].

В [10] исследовано формирование пленок окисла вольфрама при магнетронном распылении вольфрама в атмосфере  $\text{Ar-O}_2$  и показано, что уменьшение давления кислорода от 18 до 1.8 Торр приводит к увеличению ширины спектра остовных состояний  $W\ 4f$  и появлению новых пиков. Так, для давления кислорода 18 Торр в спектре присутствуют только состояния вольфрама с высшей степенью окисления  $W^{6+}$ . При уменьшении давления кислорода до 1.8 Торр в спектре можно выделить уже три состояния вольфрама с разными степенями окисления:  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$  и  $W^{4+}$ .

В процессе окисления вольфрама может образовываться металлический окисел вольфрама со степенью окисления  $4+$  ( $\text{WO}_2$ ), которому уделено значительно меньше исследований, чем  $\text{WO}_3$ . Окисел  $\text{WO}_2$  имеет следующие основные фазы: стабильная моноклинная фаза и метастабильная орторомбическая для больших температур [12,13,18]. Расчет [14,15] электронной плотности состояний 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. Исследования пленок  $\text{WO}_2$ , которые были получены при окислении вольфрама в  $\text{Ar-O}_2$  смеси при магнетронном распылении на подложку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показали, что в спектре широкой валентной зоны около уровня Ферми наблюдаются два узких пика  $W\ 5d$  в области 0.8–2.0 eV, совпадающие с расчетом [16], и спектр имеет максимум при  $\sim 7$  eV. Однако в спектре остовных состояний  $W\ 4f$  четко видны состояния  $W^{6+}$  и  $W^{4+}$  [19].

Процесс окисления вольфрама был исследован в многочисленных работах, например, [16,20–22]. 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.

Адсорбция щелочных металлов на окислах вольфрама мало изучена, за исключением исследований адсорбции атомов цезия на окислах вольфрама [23,24]. Нам не удалось найти работ, посвященных влиянию адсорбции атомов натрия на электронную структуру окислов вольфрама.

Целью настоящей работы было исследование электронной структуры поверхности окисленного  $W$ , полученного при термическом окислении  $W$ , до и после адсорбции атомов натрия. Процесс окисления предварительно отожженного в вакууме вольфрама был проведен при температуре 950 K при давлении кислорода 1 Торр в течение 2 h. При вышеуказанных условиях создают эмиттеры из окисленного вольфрама, используемые в термической ионизации атомов и молекул [1]. На втором этапе исследования на поверхность окисленного вольфрама был напылен слой атомов натрия. Электронная структура таких эмиттеров, в том числе после напыления  $\text{Na}$ , ранее была не исследована.

## 2. Эксперимент

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  $45^\circ$ . Исследования окисленной тонкой пленки вольфрама и с напыленным натрием проводились *in situ* в вакууме  $P < 5 \cdot 10^{-10}$  Торр при комнатной температуре. Регистрировались спектры фотоэмиссии в области валентной зоны, а также спектры остовных уровней  $O\ 1s$ ,  $O\ 2s$ ,  $W\ 4f$ ,  $\text{Na}\ 2p$ . Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли. Атомарно-чистый  $\text{Na}$  напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой (ML)  $\text{Na}$  принимается концентрация  $1.0 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, при которой формируется плотноупакованный слой атомов  $\text{Na}$ . Покрытие атомов натрия определялось по ослаблению остовных пиков  $W\ 4f$  и  $O\ 2s$  при энергии возбуждения фотоэмиссии  $h\nu = 100$  eV по известным значениям глубины выхода фотоэлектронов  $\text{Na}$  [25]. Глубина зондирования зависит от кинетической энергии фотоэлектронов: чем больше кинетическая энергия фотоэлектронов, тем больше глубина выхода фотоэлектронов. Следует отметить, что основной вклад в фотоэмиссию при  $h\nu = 80$ –120 eV составляют фотоэлектроны из приповерхностной области, а основной вклад в фотоэмиссию при  $h\nu = 600$  eV вносят фотоэлектроны из глубины образца.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) были получены на электронно-зондовом микроанализаторе SAMЕВАХ (Самеса, Франция), оснащенный оптическими спектрометрами оригинальной конструкции. Условия эксперимента были следующими: энергия электронов 15 keV, ток электронного пучка 50 nA, диаметр пучка 6  $\mu\text{m}$ . При такой энергии первичных электронов катодолуминесценция возбуждается на глубине до 400 nm. При получении катодолуминесцентного изображения использовался пучок диаметром 200  $\mu\text{m}$ .

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

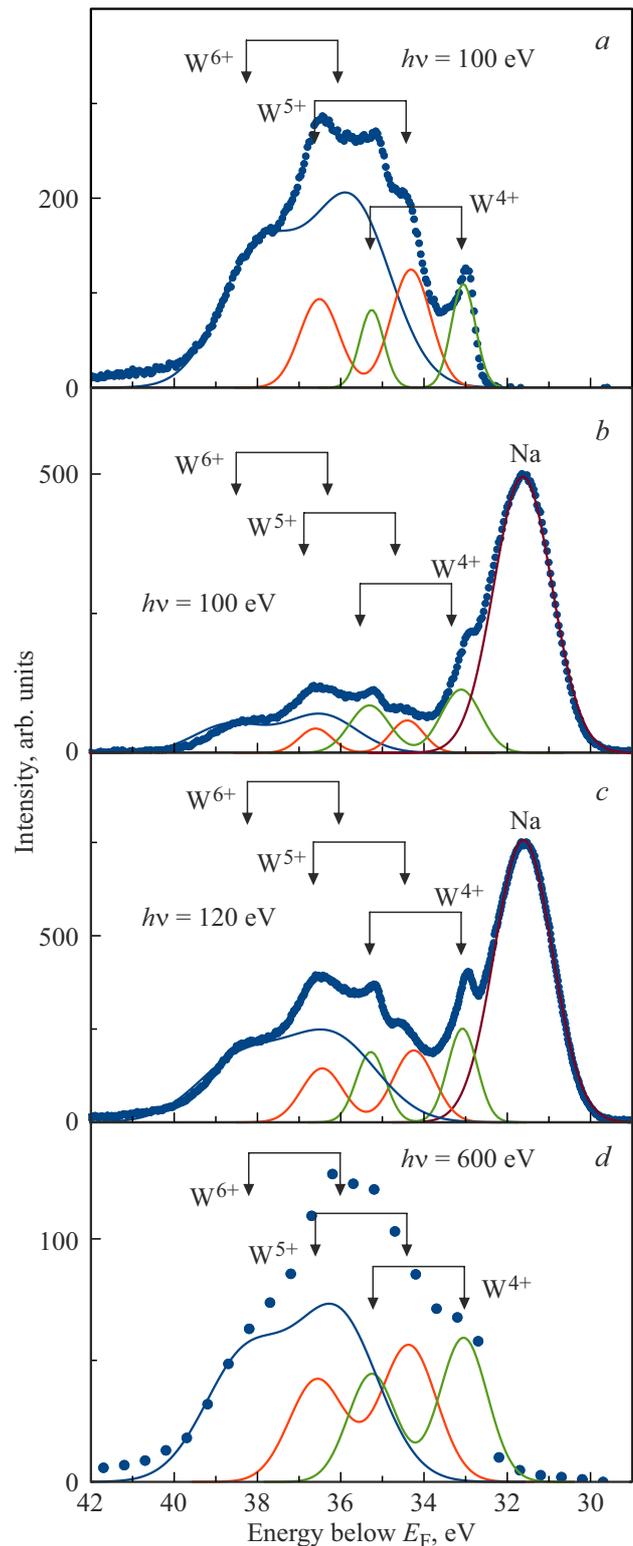
Для чистой поверхности окисленного вольфрама спектр остовного уровня дублета  $W\ 4f_{5/2}$  и  $W\ 4f_{7/2}$  приведен на рис. 1, а при энергии возбуждения фотоэмиссии  $h\nu = 100$  eV. В спектре можно выделить три разных состояния вольфрама со степенью окисления  $6+$ ,  $5+$  и  $4+$ . Похожие результаты были получены ранее, например, в [10]. Пиков, относящихся к  $W^0$ , которые должны быть расположены при энергии связи  $E_b = 31.4$  и 33.6 eV, в спектре не обнаружено. Было проведено

разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса со спектральным расщеплением равным 2.2 eV и соотношением интенсивностей 4:3. Результаты разложения также приведены на рис. 1, *a*. Полученные параметры разложения на составляющие пика W 4*f* при энергии возбуждения фотоэмиссии  $h\nu = 100$  eV, а также для  $h\nu = 120$  eV и  $h\nu = 600$  eV: положение максимумов интенсивности с энергией связи ( $E_b$ ) относительно уровня Ферми, полная ширина на полувысоте пика ( $\Gamma$ ) и относительная площадь ( $A$ ) под пиком в процентах приведены в таблице.

Основной вклад в фотоэмиссию  $h\nu = 100$  eV и  $h\nu = 120$  eV составляет  $W^{6+}$ , однако, наличие на поверхности состояний  $W^{5+}$  и  $W^{4+}$  указывает на незавершенность процесса окисления поверхности. Увеличение энергии возбуждения до  $h\nu = 600$  eV (вклад от поверхности в фотоэмиссию незначителен) приводит к двукратному увеличению доли  $W^{4+}$  состояний, что очевидно указывает на постепенный процесс окисления вольфрама.

Адсорбция атомов Na на поверхность окисленного вольфрама приводит к изменениям фотоэлектронных спектров (рис. 1), которые затрагивают как область валентной зоны, так и остовные уровни. Видно, что с изменением энергии возбуждения форма спектра изменяется, что связано с разным вкладом поверхности и объема в фотоэлектронную эмиссию. Было проведено разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса со спектральным расщеплением равным 2.2 eV и соотношением интенсивностей 4:3. Результаты разложения также приведены на рис. 1, *b, c* и *d*. Полученные параметры разложения экспериментального пика W 4*f* на составляющие  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$  и  $W^{4+}$ : положение максимумов интенсивности с энергией связи ( $E_b$ ) относительно уровня Ферми, полная ширина на полувысоте пика ( $\Gamma$ ) и относительная площадь ( $A$ ) под пиком в процентах приведены в таблице.

Из таблицы видно, что после напыления натрия положение пиков практически не изменяется, а заметные изменения произошли только для энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV. Так, в четыре раза возрос вклад в пик окисла  $W^{4+}$  и уменьшился вклад в пик окислов  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$ , что связано с восстановлением атомами Na окислов  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$ . При этом вклад  $W^{6+}$  уменьшился с 67 до 42.8%. По мере увеличения энергии возбуждения вклад окисла  $W^{4+}$  уменьшается, что связано с уменьшением доли поверхности в общий вклад фотоэмиссионного сигнала. Следует отметить, что для энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV происходит падение интенсивности для пиков  $W^{6+}$  в 3 раза,  $W^{5+}$  в 2.5 раза и возрастание интенсивности пика  $W^{4+}$  в 1.8 раза. Для энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV эти изменения происходят менее заметно ( $\sim 1.6$  раза), что отражает распределение окислов вольфрама по глубине с преобладанием окисла  $W^{6+}$  на поверхности. Такое поведение пиков W 4*f* свидетельствует об адсорбции атомов натрия только на поверхности и отсутствии диффузии атомов Na вглубь подложки окисленного W.



**Рис. 1.** Анализ спектра фотоэмиссии остонового уровня W 4*f* для поверхности окисленного вольфрама до (*a*) и после (*b, c, d*) напыления покрытия натрия 1.1 MLs при энергиях возбуждения  $h\nu = 600$  eV (*a*),  $h\nu = 100$  eV (*b, c*) и  $h\nu = 120$  eV (*d*). Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$  и  $W^{4+}$  и Na  $2p$  состояний.

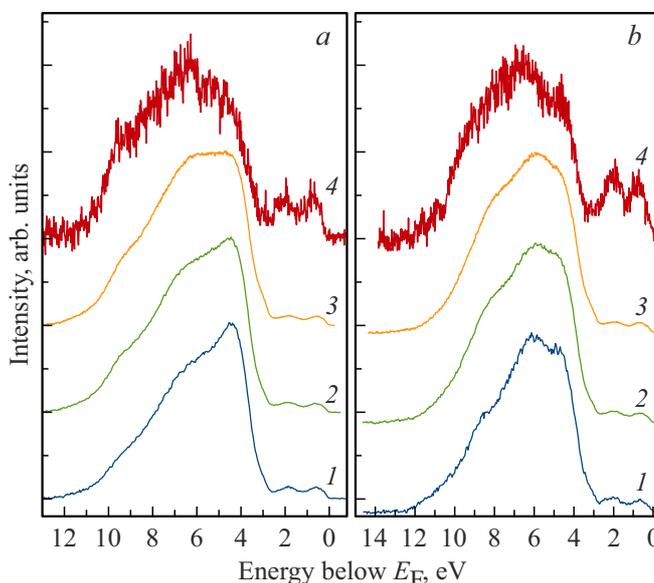
Энергия связи уровней  $W 4f_{5/2}(E_b)$ , ширина пика на полувысоте ( $\Gamma$ ) и относительная площадь ( $A$ ), занимаемая пиком для поверхности окисленного вольфрама до и после адсорбции 1.1 монослоя атомов натрия

	W <sup>4+</sup>	W <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	W <sup>4+</sup>	W <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	W <sup>4+</sup>	W <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>
$h\nu$ , eV	100			120			600		
Чистая поверхность									
$E_b$ , eV	33.05	34.31	35.74	33.05	34.30	35.78	33.04	34.36	36.0
$\Gamma$ , eV	0.68	1.12	2.22	0.70	1.14	2.2	1.18	1.52	2.30
A, %	11	22	67	11	22	67	20	27	53
После адсорбции натрия									
$E_b$ , eV	33.08	34.36	35.4	33.03	34.27	36.0	33.04	34.36	36.08
$\Gamma$ , eV	1.12	0.92	2.0	0.70	1.06	2.48	1.32	1.56	2.32
A, %	40.2	17.0	42.8	18.2	19.1	62.7	24.6	26.9	48.5

Дополнительным подтверждением является зависимость интенсивности остоного пика Na  $2p$  от энергии возбуждения. Так, из рис. 1 видно, что при энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV (что соответствует поверхностной фотоэмиссии) интенсивность пика относительно интенсивности пика остоного уровня W  $4f$  максимальна, при энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV она уменьшается, а при энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV пик остоного уровня Na  $2p$  состояний не наблюдается. Это, как написано выше, связано с тем, что вклад от поверхности в общий фотоэмиссионный сигнал при энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV незначителен, так как фотоэлектроны выходят из большой области в объеме окисла, тем самым подтверждая отсутствие диффузии атомов натрия в окисленный вольфрам. Отметим, что ширина пика Na  $2p$  составляет 1.60 eV.

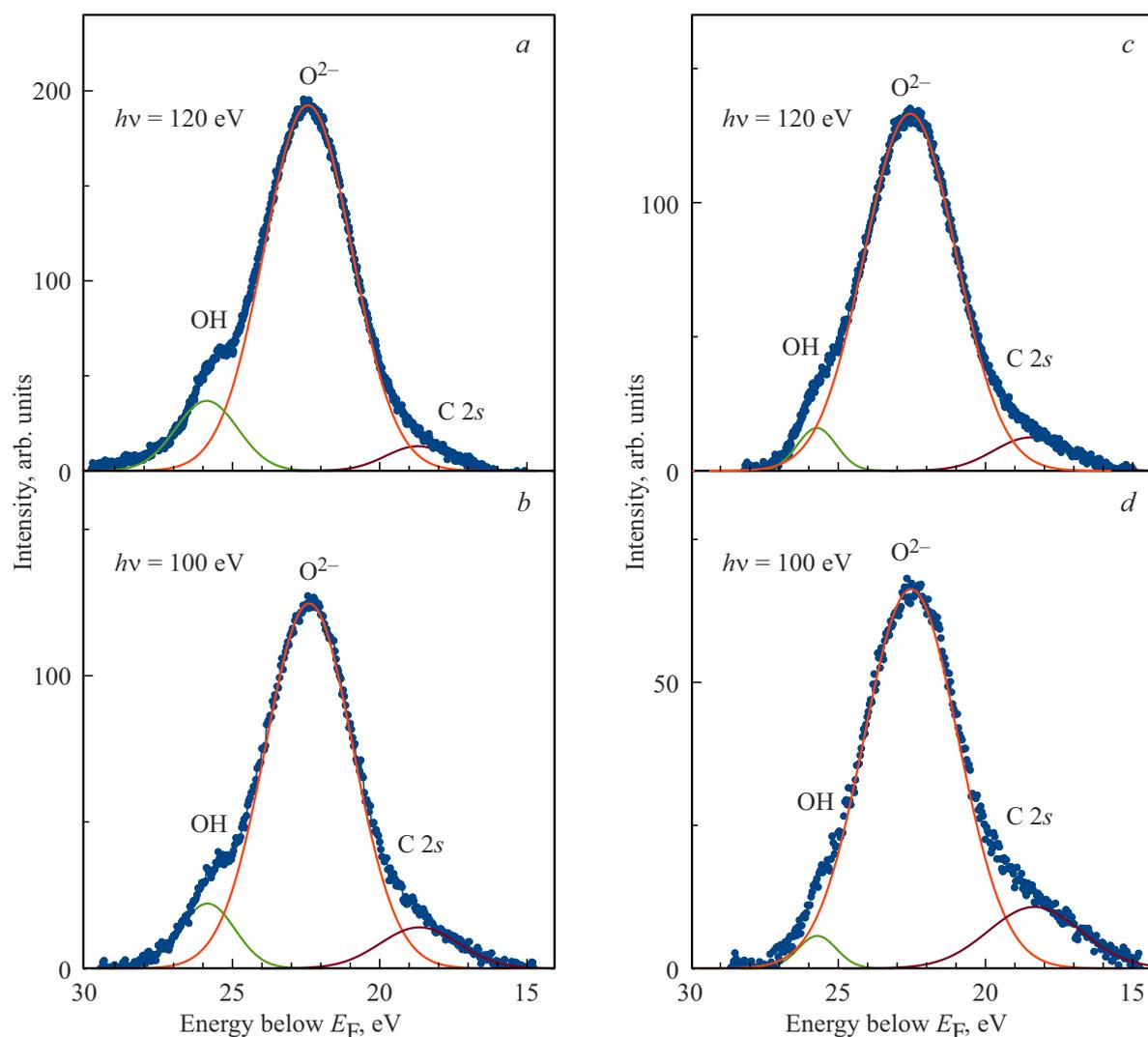
Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны окисленного вольфрама до и после адсорбции 1.1 MLs натрия приведены на рис. 2 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Спектры приведены к положению уровня Ферми на поверхности ( $E_F$ ), который определяется линейной аппроксимацией 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 заметных особенностей и имеет ширину по основанию  $\sim 12$  eV. Фотоэлектронные спектры валентной зоны термически окисленного W совпадают с хорошо известными спектрами валентной зоны окисленного вольфрама [10,11]. Максимум пика валентной зоны расположен при  $E_b = 4.5$  eV ниже  $E_F$  для  $h\nu = 80$  и 100 eV, в спектре валентной зоны для  $h\nu = 600$  eV при  $E_b = 6.5$  eV, а для  $h\nu = 120$  eV наблюдается промежуточный вариант. Также имеется небольшое плечо в области энергий связи больших, чем положение максимума пика валентной зоны. Слабо выраженный максимум при  $E_b = 6.5$  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



**Рис. 2.** Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности окисленного W до (a) и после напыления (b) покрытия Na 1.1 MLs при различных энергиях возбуждения: 1 —  $h\nu = 80$  eV, 2 —  $h\nu = 100$  eV, 3 —  $h\nu = 120$  eV, 4 —  $h\nu = 600$  eV.

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  $WO_3$ , как это следует из анализа спектра фотоэмиссии остоного уровня W  $4f$ . Вблизи уровня Ферми наблюдаются два небольших пика с  $E_b = 0.6$  и 2.0 eV, которые можно приписать W  $5d$  состояниям, интенсивность которых возрастает с увеличением энергии возбуждения, что отражает возрастание доли окисла  $WO_2$  с увеличением глубины зондирования. Это совпадает с результатами работ [19,26], где было показано уменьшение пиков состояний W  $5d$  вблизи уровня Ферми по мере формирования окисла  $WO_3$ .

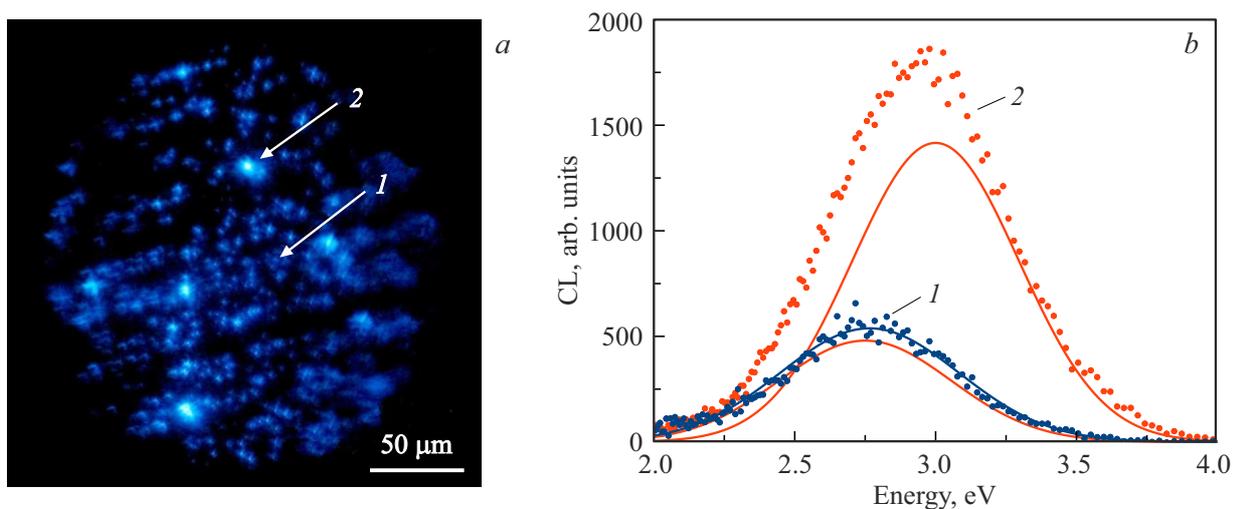


**Рис. 3.** Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней O 2s для поверхности окисленного вольфрама до (a, b) и после (c, d) напыления покрытия натрия 1.1 MLs. Энергия возбуждения  $h\nu = 120$  eV (a, c) и  $h\nu = 100$  eV (b, d).

Адсорбция атомов натрия вызывает незначительные изменения в спектре валентной зоны. Наибольшие изменения видны при энергии возбуждения 80 eV, при которой вклад от поверхности в фотоэмиссию максимален по сравнению с другими использованными энергиями возбуждения. Так, к максимуму при энергии связи 4.5 eV, наблюдаемому для чистой поверхности окисленного вольфрама, добавляется максимум при 6.2 eV, который можно связать с увеличением вклада  $WO_2$ . По мере увеличения энергии возбуждения вклад от поверхности в общий фотоэмиссионный сигнал убывает, что находит отражение в уменьшении влияния натрия на вид фотоэлектронного спектра. Для энергии возбуждения 600 eV форма спектра валентной зоны после адсорбции атомов натрия практически не изменяется.

На рис. 3 представлены спектры фотоэмиссии из остовных уровней кислорода O 2s при энергиях возбуждения  $h\nu = 120$  eV (a) и  $h\nu = 100$  eV (b) для по-

верхности окисленного вольфрама. Данные спектры фотоэмиссии из остовного уровня O 2s соответствуют поверхностной фотоэмиссии, но при  $h\nu = 100$  eV вклад от поверхности больше по сравнению с  $h\nu = 120$  eV, так как кинетическая энергия фотоэлектронов из уровня O 2s меньше, чем для  $h\nu = 120$  eV. В спектрах наблюдаются три пика с энергией связи при  $E_b = 18.6$ , 22.4 и 25.8 eV. Первый пик с 18.6 eV связывается с возбуждением C 2s состояний, что указывает на незначительное загрязнение углеродом поверхности. Присутствие углерода на поверхности не является проблемой, так как в процессе термической ионизации органических молекул на поверхности окисленного вольфрама всегда присутствует незначительное количество углерода. Два других пика  $E_b = 22.4$  и 25.8 eV можно связать с возбуждением остовного уровня O 2s в составе оксида и гидроксила, как это было показано, например, в [17]. При энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV в спектре остовного



**Рис. 4.** *a* — катодолуминесцентное изображение окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs. *b* — спектры катодолуминесценции (CL) окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs в различных областях образца. Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — аппроксимации спектров катодолуминесценции гауссовыми кривыми.

состояния  $O\ 2s$  (фотоэмиссия из поверхности окисла), в котором четко наблюдаются два пика с энергией связи при  $E_B = 22.4$  и  $25.8$  eV с шириной пиков до  $3.5$  и  $2.2$  eV соответственно.

Такую величину ширины пиков можно связать с большим вкладом на поверхности окислов вольфрама со степенью окисления близкой к  $6+$ . Соотношение этих компонент  $9:1$ . Кислород в окисле присутствует в двух состояниях:  $O^{2-}$  и  $OH$ . Наличие гидроксила на поверхности и в глубине окисла может быть объяснено присутствием паров воды в процессе окисления вольфрама. Наличие гидроксила указывает на диссоциативную адсорбцию воды на поверхности окисла. При энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV в спектре остоного состояния  $O\ 2s$  (фотоэмиссия из поверхности окисла), в котором четко наблюдаются два пика с энергией связи при  $E_B = 22.4$  и  $25.8$  eV с шириной пиков до  $3.5$  и  $2.5$  eV соответственно. Такую величину ширины пиков можно связать с большим вкладом на поверхности окислов вольфрама со степенью окисления близкой к  $6+$ . Соотношение этих компонент  $7:1$ .

На рис. 3 представлены также спектры фотоэмиссии из остоного уровня  $O\ 2s$  кислорода при энергиях возбуждения  $h\nu = 120$  eV (*c*) и  $h\nu = 100$  eV (*d*) для поверхности окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs. При энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV в спектре остоного состояния  $O\ 2s$  четко наблюдаются два пика с энергией связи при  $E_B = 22.5$  и  $25.7$  eV и шириной пиков  $3.7$  и  $1.6$  eV соответственно. Соотношение этих компонент  $20:1$ . Уменьшение вклада пика при  $E_B = 25.7$  eV и его ширины по сравнению с чистой поверхностью окисла можно связать с реакцией адсорбированного натрия с гидроксидом. Небольшой пик с энергией связи при  $E_B = 18.5$  eV логично связать с возбуждением  $C\ 2s$  состояний, что указывает на

незначительное загрязнение углеродом. При энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV в спектре остоного состояния  $O\ 2s$ , в котором четко наблюдаются два пика с энергией связи при  $E_B = 22.5$  и  $25.7$  eV с шириной пиков  $3.8$  и  $1.6$  eV соответственно. Соотношение этих компонент  $30:1$ . Увеличение вклада  $O^{2-}$  по сравнению с вкладом  $OH$  при уменьшении энергии возбуждения логично связать, как и ранее, с увеличением вклада от поверхности при уменьшении энергии возбуждения. Уменьшение вклада  $E_B = 25.7$  eV можно связать с реакцией адсорбированного натрия с гидроксидом.

На рис. 4, *a* представлено катодолуминесцентное изображение окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs, в котором можно увидеть рельеф, соответствующий линиям проката вольфрамовой фольги. На рис. 4, *b* представлены спектры катодолуминесценции окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs. На поверхности образца наблюдаются области размером несколько микрон с яркой синей люминесценцией. Такие области расположены вдоль характерного рельефа. Были получены спектры из областей с различной интенсивностью катодолуминесценции. Форма спектра характерна для  $WO_3$  и  $WO_x$  [27,28]. Спектр из области средней яркости 1, представленный на рис. 4, *b*, кривая 1, имеет максимум интенсивности при  $2.75$  eV, характерен для стехиометричного окисла  $WO_3$  [2]. Спектр катодолуминесценции (рис. 4, *b*, кривая 2), полученный в яркой области, может быть представлен в виде суммы двух гауссовых полос: полоса с максимумом  $2.75$  eV, связанная с люминесценцией стехиометричного окисла  $WO_3$ , и полоса с максимумом  $3.0$  eV, которая может быть связана с люминесценцией окисла с меньшей степенью окисления [28].

## 4. Заключение

Впервые исследована электронная структура эмиттера из термически окисленного вольфрама, который используется при термической ионизации молекул в масс-спектрометрии, после адсорбции атомов натрия.

Анализ экспериментальных спектров валентной зоны и остовных состояний W 4*f* и O 2*s* и Na 2*p* для чистой поверхности термически окисленного вольфрама и после напыления на нее атомов натрия позволяет сделать следующие выводы. На поверхности и ближайших к поверхности слоях образуется окисел WO<sub>3</sub> с примесью окислов WO<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что находит отражение в спектре валентной зоны с небольшим вкладом W 5*d* состояний вблизи уровня Ферми. Спектр валентной зоны соответствует полупроводниковому характеру окисла вольфрама.

В спектре остовных состояний также преобладает вклад W<sup>6+</sup> состояний с примесью W<sup>5+</sup> и W<sup>4+</sup> состояний. Кислород на поверхности находится в двух состояниях: в составе окисла и гидроксила. С увеличением расстояния от поверхности доля W<sup>4+</sup> состояний возрастает, что следует из спектров W 4*f* состояний при различных энергиях возбуждения. Это может быть вызвано как с недостаточным давлением кислорода при окислении, так и со временем окисления. Кислород в объеме окисла присутствует в двух состояниях: O<sup>2-</sup> и OH. Наличие незначительного количества кислорода в составе гидроксила связывается с присутствием паров воды при окислении. Наличие гидроксила указывает на диссоциативную адсорбцию воды на поверхности окисла.

Напыление 1.1 монослоя атомов натрия приводит к изменению спектра остовных состояний W 4*f* и O 2*s*. Изменения связаны с реакцией адсорбированных атомов натрия и кислородом в составе окисла, приводя к восстановлению W<sup>6+</sup> состояний до W<sup>4+</sup> и в меньшей степени до W<sup>5+</sup>, а также с кислородом в составе гидроксила. Происходят незначительные изменения спектра валентной зоны, которые видны при энергии возбуждения  $h\nu = 80-120$  eV. Адсорбция натрия не приводит к изменениям валентной зоны в глубине образца, что следует из неизменности формы валентной зоны, полученной при энергии возбуждения 600 eV.

Зарегистрированы спектры катодолуминесценции окисленного вольфрама после напыления покрытия натрия 1.1 MLs, наблюдается люминесценция, связанная как с WO<sub>3</sub>, так и с окислами с меньшей степенью окисления.

## 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] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Prog. Surf. Sci. **28**, 3–4, 181 (1988).
- [2] E.K.H. Salje, S. Rehmman, F. Pobell, D. Morris, K.S. Knight, T. Herrmannsdörfer, M.T. Dove. J. Phys. Condens. Matter **9**, 31, 6563 (1997).
- [3] T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter. J. Solid State Chem. **144**, 1, 209 (1999).
- [4] P.M. Oliver, S.C. Parker, R.G. Egdell, F.H. Jones. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 12, 2049 (1996).
- [5] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni. J. Phys. Chem. C **115**, 16, 8345 (2011).
- [6] J. Tanga, J. Ye. J. Mater. Chem. **15**, 39, 4246 (2005).
- [7] M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G.A. Niklasson, L. Österlund. J. Phys: Condens. Matter **25**, 20, 205502 (2013).
- [8] H. Hamdi, E.K.H. Salje, P. Ghosez, E. Bousquet. Phys. Rev. B **94**, 24, 245124 (2016).
- [9] I. Perez, J.C.M. Faudoa, J.R.A. Acuna, J.T.E. Galindo. Comput. Mater. Sci. **190**, 1, 110248 (2021).
- [10] O. Bouvard, A. Krammer, A. Schüler. Surf. Interface Anal. **48**, 7, 660 (2016).
- [11] L. Ottaviano, F. Bussolotti, L. Lozzi, M. Passacantando, S. La Rosa, S.Santucci. Thin Solid Films **436**, 1, 9 (2003).
- [12] A.A. Bolzan, B.J. Kennedy, C.J. Howard. Aust. J. Chem. **48**, 8, 1473 (1995).
- [13] M.R. Sundberg, P.-E. Werner, I.P. Zibrov. Z. Kristallogr. **209**, 8, 662 (1994).
- [14] V.L. Shaposhnikov, D.B. Migas, V.N. Rodin, V.E. Borisenko. Phys. Status Solidi B **248**, 6, 1471 (2011).
- [15] N. Smolentsev, M. Sikora, A.V. Soldatov, K.O. Kvashnina, P. Glatzel. Phys. Rev. B **84**, 23, 235113 (2011).
- [16] K. Fujiwara, A. Tsukazaki. J. Appl. Phys. **125**, 8, 085301 (2019).
- [17] V.V. Ganbavle, S.V. Mohite, J.H. Kim b, K.Y. Rajpure. Current Appl. Phys. **15**, 2, 84 (2015).
- [18] D.J. Palmer, P.G. Dickens. Acta Crystallogr. B **35**, 9, 2199 (1979).
- [19] П.А. Дементьев, Е.В. Дементьева, М.Н. Лапушкин, Д.А. Смирнов, С.Н. Тимошнев. ФТТ **63**, 8, 1168 (2021).
- [20] C.S.C. Cifuentes, M.A. Monge, P. Pe. Corrosion Sci. **57**, 114 (2012).
- [21] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew. J. Electrochem. Soc. **107**, 7, 619 (1960).
- [22] C.J. Rosa, G.C. Chen, V.K. Sikka. Z. Metallk. **71**, 8, 529 (1980).
- [23] C.A. Papageorgopoulos. Surf. Sci. **104**, 2–3, 643 (1981).
- [24] J.-L. Desplat, C.A. Papageorgopoulos. Surf. Sci. **92**, 1, 97 (1980).
- [25] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. Surf. Interf. Anal. **43**, 3, 689 (2011).
- [26] F.J. Wong, S. Ramanathan. Mater. Res. **28**, 18, 2555 (2013).
- [27] M. Petrulėviciene, J. Juodkazyte, M. Parvin, A. Tereshchenko, S. Ramanavicius, R. Karpicz, U. Samukaite-Bubniene, A. Ramanavicius. Materials **13** (12), 2814 (2020).
- [28] V. Madhavi, P. Kondaiah, O.M. Hussain, S. Uthanna. ISRN Opt. **2012**, 801468 (2012).

Редактор К.В. Емцев