

Электронная структура молибдена, окисленного на воздухе

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Иванова¹, М.Н. Лапушкин¹, 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, Germany

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 июня 2019 г.

В окончательной редакции 11 июня 2019 г.

Принята к публикации 17 июня 2019 г.

Проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры чистой поверхности молибдена, окисленного на воздухе, и при адсорбции натрия Na при субмонослойных покрытиях. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и остовных уровней O 1s, O 2s, Mo 4s и Na 2p при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Найдено изменение спектра остовных уровней кислорода, связанных с замещением атомов водорода в гидроксильной группе атомами натрия. Исследована топография поверхности и катодолюминесценция окисла молибдена.

Ключевые слова: Окисел молибдена, фотоэмиссия, АСМ, катодолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48402.514

1. Введение

Оксиды молибдена и, в частности, MoO₃ нашли широкое применение в электронике, при создании различных сенсоров и датчиков, в накопителях энергии, в электро- и фотохромных системах, солнечных элементах, катализаторах в окислительных (восстановительных) реакций и т. д. Оксиды молибдена широко используются в качестве эмиттеров при термической ионизации металлов и органических молекул [1], а также в детекторах органических азотсодержащих молекул, работающих на воздухе при нормальном давлении [1–4]. Окисел молибдена является модельной подложкой, на которой исследуется электронно-стимулированная десорбция атомов щелочных металлов [5].

Существуют различные методы получения пленок оксида молибдена: это испарение различными способами оксидов молибдена в вакууме, жидкофазные способы, включая электрохимический синтез, и т. д. [6]. Одним из простых и дешевых методов получения тонких пленок оксида молибдена является прогрев молибдена в атмосфере кислорода при различных давлениях.

Оксид молибдена MoO₃ имеет две кристаллические структуры: термодинамически стабильную орторомбическую фазу α -фазу и метастабильную моноклинную β -фазу. Ширина запрещенной зоны MoO₃ около 3.0 eV. Расчеты показывают, что валентная зона сформирована из состояний O 2p с незначительной примесью Mo 4d состояний [7–10]. Электронная структура хорошо изучена для образцов, полученных различными способами, но исследования в основном направлены на изучение как валентной зоны, так и формы спектров

остовных уровней молибдена, которые зависят как от внешних условий, так и методов приготовления [11–14]. Значительно меньше работ посвящено исследованию формы остовных уровней кислорода [13–16], в которых было показано влияние гидроксила и адсорбированной воды на форму спектра остовных уровней кислорода. Известно, что экспозиция на воздухе или в атмосфере кислорода пленок MoO₃ понижает работу выхода с 6.75 eV до 5.3 eV [17–19], а последующий прогрев в вакууме при температуре 730 K восстанавливает работу выхода до 6.4 eV. Выдержка полученных в сверхвысоком вакууме пленок оксида в течение часа на воздухе не приводит к заметным изменениям в спектре остовных линий, происходит только лишь незначительное, по мнению авторов, восстановление оксида молибдена [20].

В работе была поставлена задача исследования электронной структуры тонкой пленки оксида молибдена, полученной при прогреве в атмосфере воздуха, для лучшего понимания процесса термической ионизации атомов и молекул и электронной стимулированной десорбции атомов щелочных металлов с окисленного молибдена.

2. Эксперимент

В настоящей работе тонкие пленки оксида молибдена были получены при окислении Mo-фольги при температуре 1000 K при давлении воздуха 1 atm, что соответствует условиям получения тонких пленок оксида молибдена для детекторов органических молекул, работающих при атмосферном давлении.

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HBZ 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 молибдена (MoO_3) и с напыленным субмонослойным покрытием натрия 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, Mo 4s и Na 2p. Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли (Shirley).

Спектры катодолуминесценции (КЛ) были получены на электронно-зондовом микроанализаторе SAMBAХ (Самеса, Франция), оснащенный оптическими спектрометрами оригинальной конструкции. Условия эксперимента: энергия электронов 5 keV, ток электронного пучка 50 nA, диаметр пучка 5 μm .

Поверхностная морфология образцов исследована при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1 приведено характерное АСМ изображение поверхности MoO_3 после напыления Na. Поверхность является сильно зернистой, с характерными линейными размерами зерен порядка 200 nm и высотой около 30–50 nm. Кроме того, на поверхности присутствуют шарообразные частицы, связанные либо с процессом создания окисла, либо с напылением Na.

Перед фотоэмиссионными исследованиями образцы подвергались отжигу в высоком вакууме при температуре ~ 900 K. Атомарно-чистый Na напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой (ML) Na принимается концентрация $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm², при которой формируется укомплектованный слой атомов Na. Покрытие атомов натрия определялось по ослаблению остовных пиков кислорода O 1s и O 2s, при энергии возбуждения фотоэмиссии $h\nu = 600$ eV по известным значениям глубины выхода фотоэлектронов в работе [21].

На рис. 2 представлены спектры фотоэмиссии из остовных уровней O 2s и O 1s для чистой поверхности MoO_3 при энергии возбуждения 600 eV. Спектр фотоэмиссии при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV из остовного уровня O 1s соответствуют поверхностной фотоэмиссии, так как кинетическая энергия фотоэлектронов близка к минимуму выхода на универсальной кривой выхода фотоэлектронов от кинетической энергии [22]. А спектр фотоэмиссии при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV остовного уровня O 2s отражает выход из глубины пленки, т.н. объемной фотоэмиссии, при этом наблюдается два четко выраженных пика при $E_B = 23.8$ и 25.6 eV. Как показывают многочисленные исследования, широкий пик остовного уровня кислорода O 1s связан с тем, что вклад дает не только кислород

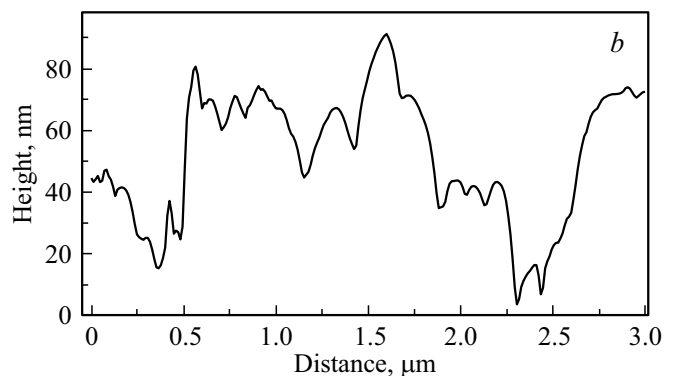
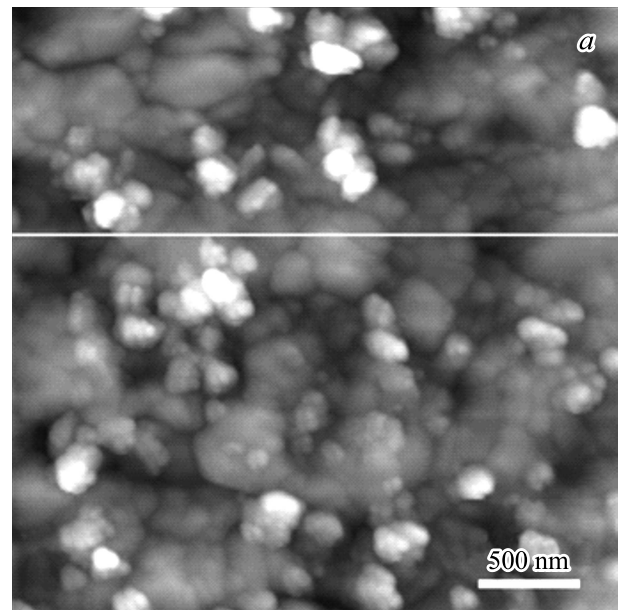


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности MoO_3 после напыления Na (a), профиль поверхности (b) по светлой линии на АСМ-изображении.

в соединении MoO_3 , но и гидроксил (OH). Пик с меньшей энергией связи $E_B = 528.4$ eV приписывается гидроксилу, а $E_B = 530.2$ eV — кислороду в составе окисла. Можно считать, что аналогичное разделение пика на два можно сделать и для остовного уровня O 2s: пик с меньшей энергией связи $E_B = 23.8$ eV приписывается гидроксилу, а с большей энергией связи $E_B = 25.6$ eV — кислороду в составе окисла. Расчет адсорбции воды на $\text{WO}_3(001)$ [23] показывает, что диссоциация воды предпочтительно происходит на вакансиях кислорода. Однако ряд других исследований показывает, что возможно образование в этом случае на поверхности H_2MoO_4 , например [24,25]. Наличие гидроксила на поверхности может указывать, что происходит диссоциативная адсорбция воды в процессе формирования окисла молибдена. Данный факт нас приводит к выводу, что при окислении на воздухе как на поверхности, так и в объеме окисла обнаруживается большое количество гидроксильных групп, даже несмотря на высокую температуру окисления

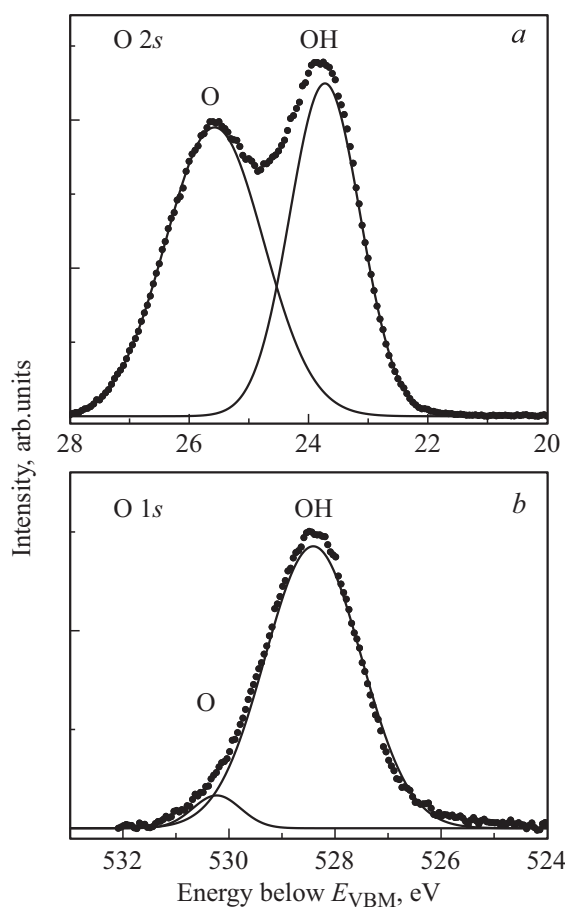


Рис. 2. Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней O 2s (a) и O 1s (b) для чистой поверхности MoO₃. Энергия возбуждения $h\nu = 600$ eV.

молибдена 1000 К. Анализ структуры спектров показывает, что на поверхности намного большая концентрация гидроксидов по сравнению с объемом. Это совпадает с литературными данными [13], в которых показано, что для удаления гидроксидов с поверхности требуется как большие температуры, так и более длительные времена прогрева.

Адсорбция 0.7 монослоя натрия приводит к изменениям спектров остовных уровней O 2s и O 1s (рис. 3). Происходит перераспределение компонентов пика O 2s, связанных с кислородом в составе оксида и в составе гидроксила, при этом стал более интенсивным пик, связанный с окислом молибдена. Площадь под пиком остается неизменной, однако площадь под пиком гидроксила уменьшается на треть. Значительно большие изменения происходят на поверхности (пик O 1s): составляющая пика, связанная с гидроксидом, также уменьшается на одну треть, однако возрастает компонента, связанная с кислородом в составе оксида. Мы полагаем, что на поверхности происходит замещение водорода в гидроксильной группе на Na. Тогда можно предположить следующие возможные реакции на поверхности: адсорбция воды приводит к образованию „молибденовой кислоты“,

как это было получено в работах [25,26]:



А адсорбция Na при его малых концентрациях на поверхности приводит к протеканию следующей реакции:



Образование NaHMoO₄ на поверхности MoO₃ было показано ранее [27]. А при достаточно большой концентрации атомов натрия возможно протекание реакции с десорбцией водорода и образованием на поверхности молибдата натрия:



Отметим, что не было зарегистрировано заметных изменений в спектрах остовных уровней Mo при адсорбции Na, характерный спектр которых приведен на рис. 4, b. При чуть больших энергиях связи, чем энергия

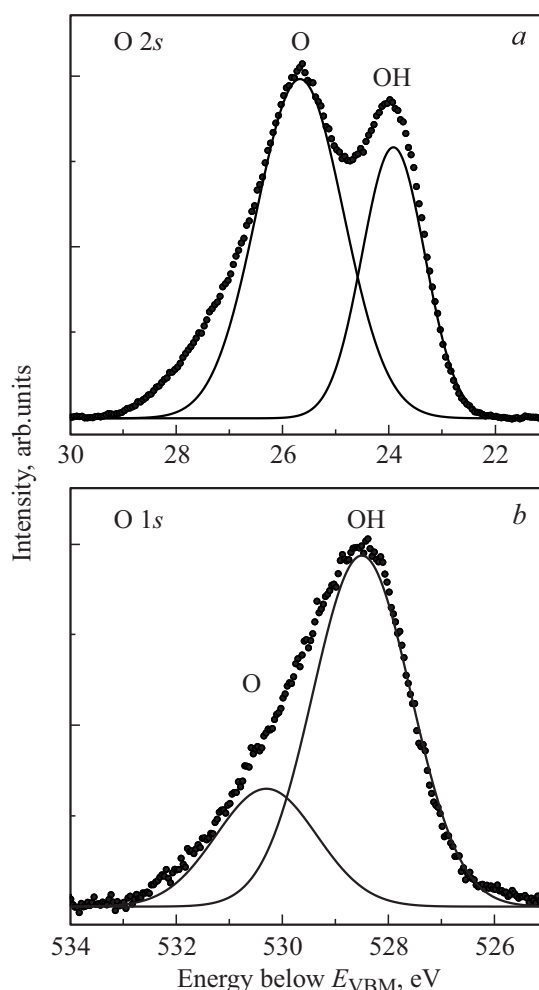


Рис. 3. Спектры нормальной фотоэмиссии остовных уровней O 2s (a) и O 1s (b) для субмонослойного покрытия Na $\theta = 0.7$ ML на поверхности MoO₃. Энергия возбуждения $h\nu = 600$ eV.

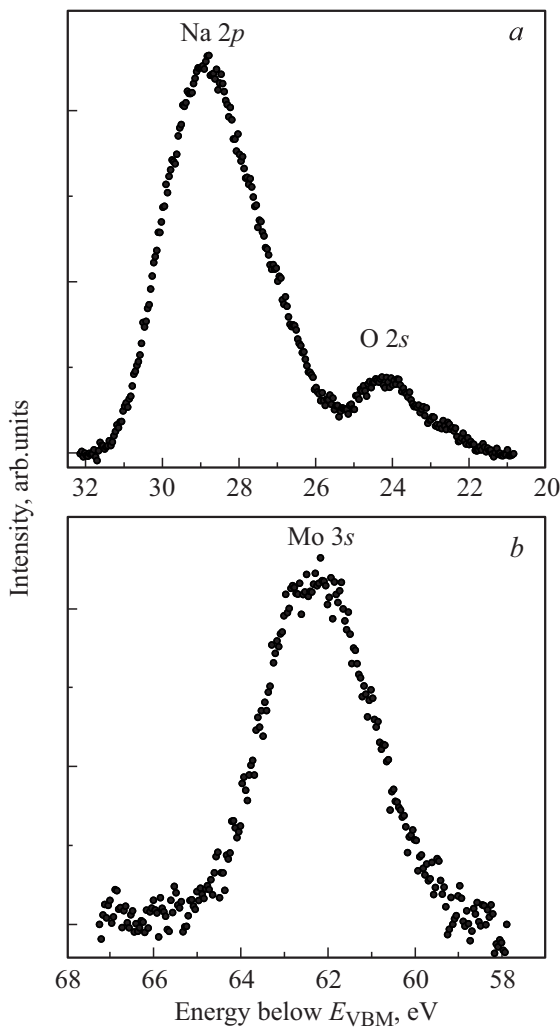


Рис. 4. Спектры фотоэмиссии основных уровней Na 2*p* (а) и Mo 3*s* (б) для субмонослойного покрытия Na $\theta = 0.7$ ML на поверхности MoO₃. Энергия возбуждения $h\nu = 120$ (а) и $h\nu = 80$ eV (б).

связи O 2*s* наблюдается пик основного уровня Na 2*p*, форма и энергетическое положение которого не изменяется с ростом натриевого покрытия, увеличивается лишь интенсивность.

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны MoO₃ представлены на рис. 5 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Спектры приведены к энергии вершины валентной зоны на поверхности E_{VBM} , которая определяется линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра. В области валентной зоны спектр MoO₃ не имеет особенностей и имеет ширину ~ 11 eV. Форма спектров для всех исследованных энергий совпадает по форме со спектром для чистой поверхности и отличается лишь интенсивностью, за исключением небольшой особенности при $E_B = 6$ eV для $h\nu = 600$ eV. Поверхностных состояний в запрещенной зоне обнаружено не было. Полученные нами спектры находятся также в хорошем согласии с

экспериментальными данными, например [18,22,23,28], в которых не наблюдается особенностей в спектре валентной зоны.

Адсорбция атомов натрия в субмонослойном режиме не приводит к изменению в спектре валентной зоны, происходит только незначительное изменение интенсивности спектра валентной зоны для всех исследованных энергий возбуждения фотоэмиссии.

На рис. 6 приведены спектры катодолуминесценции исходной пленки оксида молибдена и пленки после нагрева до 900 K и напыления субмонослойной пленки натрия 0.7 ML. Наблюдается четко выраженный максимум при энергии 2.4 eV и высокоэнергетический медленный спад. Напыление натрия и прогрев пленки приводит к сильному сдвигу спектра. Максимум КЛ смещается на 0.1 eV. Полученные нами спектры отличаются от измеренных ранее спектров КЛ [29] и фотолуминесценции [30], в этих работах максимум интенсивности находится в УФ диапазоне при 3.4–3.6 eV. Ширина запрещенной зоны объемного MoO₃ составляет 2.9–3.0 eV [31,32]. Однако в [30] было продемонстрировано, что в тонких пленках ширина запрещенной зоны может достигать 3.2–3.6 eV. Также в статье [30] показано, что при отжиге выше 473 K происходит увеличение ширины запрещенной зоны. Спектры КЛ аппроксимированы суммой трех гауссовых полос, что позволяет четко выделить синий

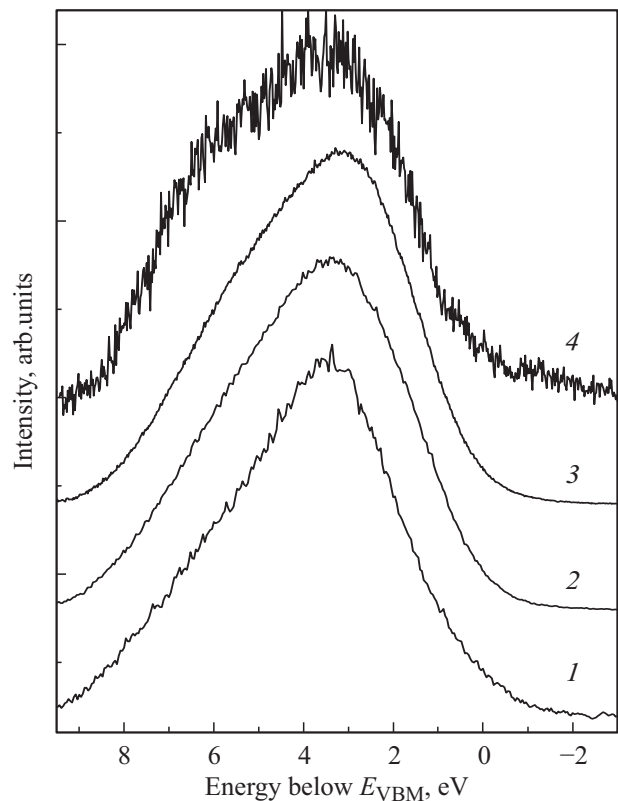


Рис. 5. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для чистой поверхности MoO₃ при различных энергиях возбуждения: 1 — $h\nu = 80$ eV, 2 — $h\nu = 100$ eV, 3 — $h\nu = 120$ eV, 4 — $h\nu = 600$ eV.

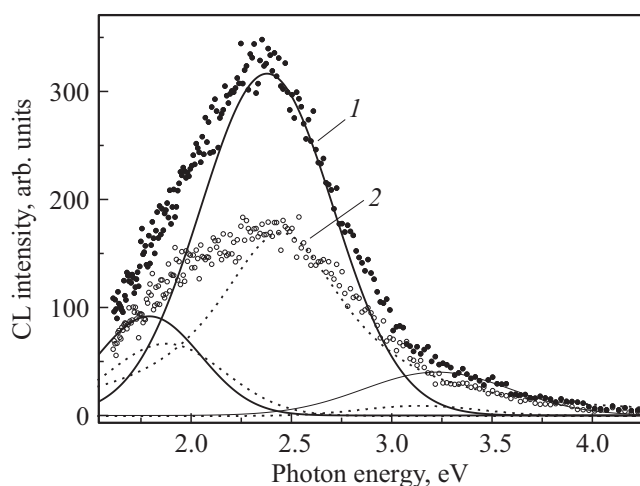


Рис. 6. Спектры катодолуминесценции: 1 — исходная пленка оксида молибдена, 2 — пленка оксида молибдена после нагрева до 900 К и напыления натрия. Аппроксимация спектров катодолуминесценции суммой гауссовых полос: сплошная линия для исходной пленки MoO_3 , пунктирная линия для пленки MoO_3 после нагрева до 900 К и напыления натрия.

сдвиг всех полос после нагрева образцов и напыления натрия. Синий сдвиг в спектрах пленки после нагрева можно связать с увеличением ширины запрещенной зоны после прогрева оксида молибдена. Люминесценция в видимом диапазоне скорей всего связана с точечными дефектами в оксиде молибдена, например, полосы в УФ диапазоне связывают с вакансией кислорода, захватившей электрон [33]. Падение интенсивности после напыления натрия скорее всего связано с образованием на поверхности образца соединений, например, Na_2MoO_4 .

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые исследована электронная структура поверхности окисленного на воздухе молибдена, а также адсорбция натрия на поверхности. Анализ формы спектров остовных уровней $\text{O } 1s$, $\text{O } 2s$ при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV показал, что в процессе окисления молибдена на воздухе происходит диссоциативная адсорбция паров воды. Адсорбция атомов натрия приводит к изменению спектров остовных уровней $\text{O } 1s$, $\text{O } 2s$, которые можно объяснить реакцией между атомами натрия и гидроксильной группой. Влияние адсорбции атомов натрия на спектры остовных уровней молибдена и валентной зоны обнаружено не было. Показано, что в спектрах КЛ наблюдаются полосы, связанные с точечными дефектами оксида молибдена. Дополнительные полосы после напыления натрия не наблюдаются, изменения спектра КЛ скорей всего связано с изменением ширины запрещенной зоны после прогрева.

Благодарности

Авторы признательны Helmholtz-Zentrum Berlin за возможность использования синхротронного излучения и Д.О. Кулешову за обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Я. Зандберг. ЖТФ **65**, 1 (1995).
- [2] Э.Я. Зандберг, А.Г. Каменев, В.И. Палеев, У.Х. Расулев. Журнал аналитической химии **XXXV**, 1188 (1980).
- [3] И.А. Бураков, Е.В. Крылов, А.Л. Макасей, Э.Г. Назаров, В.В. Первухин, У.Х. Расулев. Письма в ЖТФ **17**, 60 (1991).
- [4] В.И. Капустин, А.П. Коржавый. Росс. технол. **4**, 3 (2016).
- [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **40**, 768 (1998).
- [6] I.A. de Castro, R.S. Datta, J.Z. Ou, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh. Adv. Mater. **29**, 1701619 (2017).
- [7] A.D. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, C. Mathieu. Chem. Phys. **316**, 72 (2005).
- [8] D.O. Scanlon, G.W. Watson, D.J. Payne, G.R. Atkinson, R.G. Egdell, D.S.L. Law. J. Phys. Chem. C **114**, 4636 (2010).
- [9] R. Tokarz-Sobieraj, K. Hermann, M. Witko, G. Mestl, R. Schlögl. Surf. Sci. **489**, 107 (2001).
- [10] Q. Qu, W.B. Zhang, K. Huang, H.M. Chen. Comput. Mater Sci. **130**, 242 (2017).
- [11] Y.Zh. Wang, M. Yang, D.C. Qi, S. Chen, W. Chen, A.T.S. Wee, X.Y. Gao. J. Chem. Phys. **134**, 034706 (2011).
- [12] A. Borgschulte, O. Sambalova, R. Delmelle, S. Jenatsch, R. Hany, F. Nüesch. Sci. Rep. **7**, 40761 (2017).
- [13] P.C. Kao, Z.H. Chen, H.E. Yen, T.H. Liu, C.L. Huang. Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 03DA04 (2018).
- [14] A.T. Martí-Luengo, H. Köstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni. AIP Adv. **7**, 015034 (2017).
- [15] G.E. Buono-Core, A.H. Klahna, C. Castillo, E. Muñoz, C. Manzur, G. Cabellob, B. Chornik. J. Non-Cryst.Solids **387**, 21 (2014).
- [16] J. Song, X. Ni, D. Zhang, H. Zheng. Solid State Sci. **8**, 1164 (2006).
- [17] A.A. Bortotia, A.F. Gavanskia, Y.R. Velazquez, A. Gallia, E.G. de Castro. J. Solid State Chem. **252**, 111 (2017).
- [18] I. Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So. Appl. Phys. Lett. **96**, 243307 (2010).
- [19] I. Irfan, A.J. Turinske, Z. Bao, Y. Gao. Appl. Phys. Lett. **101**, 093305 (2012).
- [20] C. Wang, I. Irfan. JVST B **32**, 040801 (2014).
- [21] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. Surf. Interface Anal. **2011** **43**, 689 (2011).
- [22] I. Lindau, W.E. Spicer. J. Electr. Spectroscopy **3**, 409 (1974).
- [23] L. Zhang, B. Wen, Y.N. Zhu, Z. Chai, X. Chen, M. Chen. Comput. Mater. Sci. **150**, 484 (2018).
- [24] Y.Z. Wang, M. Yang, D.C. Qi, S. Chen, W. Chen, A.T.S. Wee, X.Y. Gao. J. Chem. Phys. **134**, 034706 (2011).
- [25] T.C. Arnoldussen. J. Electrochem. Soc. **123**, 527 (1976).
- [26] N. Desai, S. Mali, V. Kondalka, R. Mane, C. Hong, P. Bhosale. J Nanomed Nanotechnol **6**, 338 (2015).

- [27] H. Akutsu, S. Yamaguchi, K. Otsubo, M. Tamaoki, A. Shimazaki, R. Yoshimura, F. Aiga, T. Tada. Proc. SPIE **7028**, 702829 (2008).
- [28] A.T. Martí-Luengo, H. Köstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni. AIP Adv. **7**, 015034 (2017).
- [29] K. Koike, R. Wada, S. Yagi, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano. Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FJ02 (2014).
- [30] I. Navas, R. Vinodkumar, V.P. Mahadevan Pillai. Appl. Phys. A **103**, 373 (2011).
- [31] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. J. Phys. D **18**, 747 (1985).
- [32] H. Simchi, B.E. McCandless, T. Meng, J.H. Boyle, W.N. Sharfarman. J. Appl. Phys. **114**, 013503 (2013).
- [33] Л.Н. Бугерко, Н.В. Борисова, В.Э. Суровая, Г.О. Еремеева. Ползуновский вестн. **1**, 77 (2013).

Редактор К.В. Емцев