



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

П. А. Дементьев, Е. В. Иванова, М. Н. Лапушкин, Д. А. Смирнов, С. Н. Тимошнев, Электронная структура ультратонкой пленки окисла молибдена, *Физика твердого тела*, 2020, том 62, выпуск 10, 1618–1626

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49906.121

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.145.85.123

9 января 2025 г., 05:17:40



## Электронная структура ультратонкой пленки окисла молибдена

© П.А. Дементьев<sup>1</sup>, Е.В. Иванова<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. Алферова РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2020 г.

В окончательной редакции 4 июня 2020 г.

Принята к публикации 4 июня 2020 г.

Проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии в сверхвысоком вакууме электронной структуры ультратонкой пленки окисла молибдена, полученной при окислении молибдена при давлении кислорода 1 Torr, и влияния адсорбции атомов натрия Na на его электронную структуру. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и основных уровней  $O 2s$ ,  $Mo 3d$ ,  $Mo 3p$  и  $Na 2p$  при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV. Показано, что в сформированной пленке окисла молибден находится в двух состояниях:  $Mo^{6+}$  и  $Mo^{4+}$ . На поверхности окисла кислород находится как в составе окислов, так и в гидроксиле. Показано, что на поверхности образуется  $MoO_3$ , а на удалении от поверхности  $MoO_2$ . Напыление атомов Na приводит к интеркаляции слоя окисла молибдена.

**Ключевые слова:** окислы молибдена, фотоэмиссия, натрий, интеркаляция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49906.121

### 1. Введение

Окислы переходных металлов и, в частности, окислы молибдена не только являются предметом научных исследований, но и имеют широкое применение при создании различных сенсоров, датчиков, тонкопленочных транзисторов, солнечных элементов, „умных“ окон, накопителей энергии, биосенсоров, катализаторов, фото- и электрохромных материалов, эмиттеров для поверхностной ионизации в масс-спектропии и т.д. Одним из перспективных направлений использования окислов молибдена является создание накопителей энергии, при этом речь идет не только о разработке литий-ионных батарей и суперконденсаторов, но и об использовании других щелочных металлов вместо лития: натрия или калия, что может привести к резкому удешевлению устройств. Наиболее перспективным является создание натрий-ионных батарей на основе  $MoO_3$  и  $MoO_2$  [1–7]. Также следует отметить, что направление исследований нацелено на изучение морфологических и электрохимических характеристик систем натрий–окисел молибдена, а изменение электронной структуры окислов при интеркаляции ее натрием мало изучено.

Существует большое количество окислов молибдена разной стехиометрии и структуры. Наибольший интерес как с точки зрения исследований, так и с точки зрения применения представляет  $MoO_3$ . Известно несколько фаз  $MoO_3$ : термодинамически стабильная орторомбическая  $\alpha$ -фаза, метастабильная моноклинная  $\beta$ -фаза и метастабильная гексагональная  $h$ -фаза.  $\alpha$ - $MoO_3$  фаза имеет слоистую структуру, состоящую из двухслойных

слоев октаэдра  $MoO_6$ , связанных между слоями силами Ван-дер-Ваальса [8] со следующими параметрами решетки:  $a = 0.396$  nm,  $b = 1.386$  nm и  $c = 0.376$  nm. Было показано, что такая структура позволяет проникать ионам натрия между слоев октаэдров, т.е. происходит интеркаляция окисла молибдена атомами натрия [9]. Ширина запрещенной зоны этой фазы составляет около 3.0 eV. Расчеты показывают, что валентная зона  $MoO_3$  сформирована из состояний  $O 2p$  с незначительной примесью  $Mo 4d$  состояний. [8,10–13]. Электронная структура окисла молибдена хорошо изучена для образцов, полученных различными способами. Было обнаружено, что спектр валентной зоны, так же как и форма спектров основных уровней молибдена зависят как от внешних условий, так и методов приготовления [13–16].

Второй по популярности, но не менее важный для практического применения окисел  $MoO_2$  также имеет несколько фаз, но наибольший интерес представляет лишь  $\beta$ -моноклинная фаза, имеющая структуру рутила с цепочками октаэдров  $MoO_6$ , которые расположены на оси „с“ кристаллической ячейки. Обнаружено, что такая структура позволяет ионам лития проникать вглубь окисла [17]. В зависимости от условий создания окисла и проведения экспериментов  $MoO_2$  может быть металлом, полуметаллом или изолятором. Например, в [8,18] показано, что  $MoO_2$  является металлом. Однако в исследовании [19] показано, что  $\beta$ - $MoO_2$  имеет широкую запрещенную зону  $\sim 2.7$  eV, причем ширина запрещенной зоны зависит от парциального давления кислорода при получении окисла. В [20] для тетрагональной фазы  $MoO_2$  из оптических измерений получено значение ши-

рины запрещенной зоны 2.39 eV, а из фотоэмиссионных измерений получено, что максимум валентной зоны расположен на 1.98 eV ниже уровня Ферми. Тем не менее, дискуссия на эту тему находится за рамками данной статьи.

Существуют различные методы получения пленок окислов молибдена: это испарение различными способами окислов молибдена в вакууме, жидкофазные способы, электрохимический синтез, и т.д. [21]. Одним из простых и дешевых методов получения тонких пленок окисла молибдена является прогрев молибдена в атмосфере кислорода при различных давлениях последнего. При исследованиях термически окисленных пленок молибдена основное внимание уделяется изучению морфологии поверхности, электрохимическим, оптическим и электронным свойствам пленок и т.д. По форме спектров остовных уровней  $Mo\ 3d$  или  $Mo\ 4d$  можно определить, в каком состоянии находится молибден —  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  или  $Mo^{6+}$ . Объектами исследований являются напыленные пленки молибдена или молибденовая фольга. Так, в [22] была исследована пленка окисла молибдена, полученная при окислении молибденовой фольги при температуре  $T = 250^\circ C$  в течение 4 h, и показано, что получается пленка  $MoO_3$ , процесс восстановления водородом которой был также изучен. В [23] исследованы пленки молибдена, полученные при магнетронном распылении и окисленные на воздухе в течение 3 h в диапазоне температур 473–673 K. Пленки имели толщину 920–980 nm. Термическое окисление пленок молибдена при  $T = 573$  K приводит к образованию окисла, состоящего из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ - $MoO_3$ -фаз, с преобладанием фазы  $\alpha$ - $MoO_3$ , а при  $T = 673$  K образуется только  $\alpha$ - $MoO_3$ -фаза. В [24] исследовано окисление молибдена, полученного при магнетронном распылении молибдена, при  $T = 473$  K в диапазоне давлений кислорода от  $10^{-6}$  до  $10^5$  Pa в течение 10 min. Показано, что при давлении  $10^{-6}$  Pa получается окисел  $MoO$ , увеличение давления кислорода до  $10^{-4}$  Pa при окислении приводит к формированию смеси окислов  $MoO$ ,  $MoO_2$  и  $MoO_3$ , а окисление при  $10^5$  Pa приводит к формированию окисла  $MoO_3$  с небольшой примесью  $Mo_2O_5$ . В [25] показано, что окисление напыленных пленок молибдена в атмосфере кислорода при температуре 673 K происходит частичное окисление с регистрацией двух окислов:  $MoO_2$  и  $MoO_3$ , с преобладанием последнего в спектре. Увеличение температуры окисления до 873 K приводит к формированию только  $MoO_3$ . Дальнейшее увеличение температуры окисления до 973 K приводит к увеличению доли окислов с меньшей степенью окисления. В [26] исследовано окисление молибденовой фольги в кислороде при  $T = 673$  K в течение 1 h, которое приводит к формированию аморфной пленки окисла  $MoO_3$  толщиной более 11 nm, а при окислении в течение 1 h при  $T = 473$  K в спектре  $Mo\ 3d$  выделены состояния  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  с преобладающим вкладом  $Mo^{6+}$ . В [27] исследовано окисление молибденовой фольги при давлении  $6.5 \cdot 10^{-4}$  Pa в зависимости от дозы кислорода в Ленгмюрах (L). При комнатной температуре экспозиция в кислороде 5000 L не приводит

к изменениям в спектре  $Mo\ 3d$ . Бомбардировка при комнатной температуре ионами кислорода с энергией 500 eV с дозами  $O\ 4.75 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> и  $1.5 \cdot 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> приводит к формированию окислов  $MoO_2$ ,  $Mo_2O_5$  и  $MoO_3$ . Основное состояние окисла молибдена —  $Mo^{6+}$ . В [28] с помощью фотоэлектронного спектрометра низкого давления исследовано термическое окисление молибдена при давлении кислорода 1 mbar и  $T = 700$  K и показано, что происходит постепенное окисление от  $MoO_2$  к  $Mo_2O_5$  и затем к пленке окисла молибдена  $MoO_3$ , которая полностью формируется за 16 h, что было четко показано по изменению спектров валентной зоны и основного уровня  $Mo\ 3d$ . На промежуточных стадиях наблюдались все типы окислов ( $MoO_2$ ,  $Mo_2O_5$  и  $MoO_3$ ) с постепенным увеличением доли  $MoO_3$ . Использовалась энергия возбуждения фотоэмиссии 21.8 eV, что, по мнению авторов, позволяло исследовать приповерхностную область толщиной 1–2 nm. С учетом данных, полученных при энергии возбуждения  $h\nu = 1486.6$  eV с глубиной зондирования 8–9 nm, они предположили, что на поверхности образуется  $MoO_3$  с последующим формированием слоя  $MoO_2$  на металлическом молибдене. Ранее [29] мы исследовали окисление молибденовой фольги на воздухе при температуре 1000 K в течение 1 min. Было показано, что спектр валентной зоны имеет вид, характерный для  $MoO_3$ .

В настоящей работе была поставлена задача исследования электронной структуры молибденовой фольги, окисленной при давлении 1 Torr, а также влияние напыления атомов натрия на электронную структуру пленки окисла молибдена, что является важным для изучения процесса интеркаляции окислов металлов щелочными металлами.

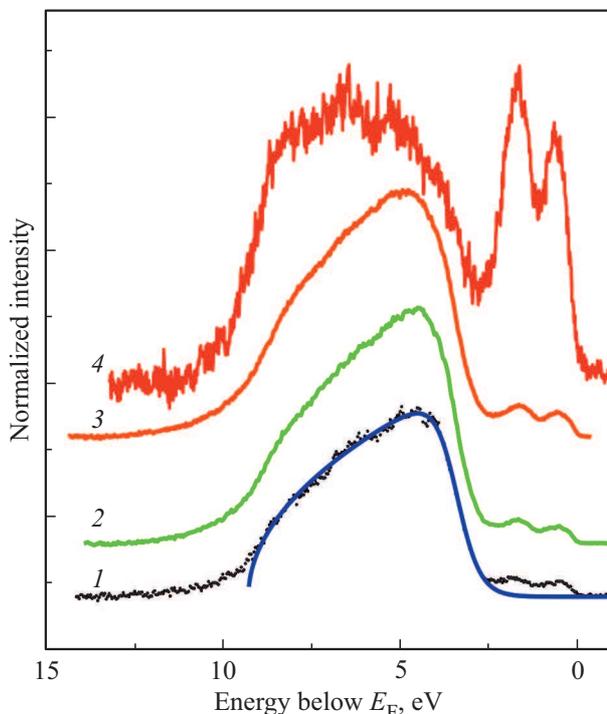
## 2. Эксперимент

Молибденовая фольга толщиной 200  $\mu m$  была окислена при давлении кислорода 1 Torr и температуре 1000 K в течение 1 h. Перед фотоэмиссионными измерениями окисленная молибденовая фольга была прикреплена к подложке из нержавеющей стали, с которой она была в омическом контакте. 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  $45^\circ$ . До измерений образец был прогрет в сверхвысоком вакууме при температуре  $\sim 900$  K. Исследования окисленной тонкой пленки молибдена и с напыленным натрием 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  $O\ 2s$ ,  $Mo\ 3d$ ,  $Mo\ 3p$  и  $Na\ 2p$ . Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных ниже спектров

фон был вычтен по методу Ширли. Атомарно-чистый Na напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой (ML) Na принимается концентрация  $1.0 \cdot 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, при которой формируется укомплектованный слой атомов Na. Покрытие атомов натрия определялось по ослаблению остоного пика Fe 3s нержавеющей подложки, при энергии возбуждения фотоэмиссии  $h\nu = 600$  eV по известным значениям глубины выхода фотоэлектронов Na из работы [30].

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны окисленного молибдена представлены на рис. 1 для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 eV. Спектры нормированы на максимальную интенсивность фотоэмиссии в валентной зоне для каждой энергии возбуждения и приведены к уровню Ферми  $E_F$ , который определялся линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра валентной зоны подложки из нержавеющей стали. Для всех энергий возбуждения характерно наличие широкой валентной зоны окисла молибдена при энергиях связи 2.5–10 eV и двух максимумов вблизи уровня Ферми при энергиях



**Рис. 1.** Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для чистой поверхности окисленного молибдена при различных энергиях возбуждения  $h\nu$ : 1 — 80 eV, 2 — 100 eV, 3 — 120 eV, 4 — 600 eV. Сплошной линией приведена аппроксимация валентной зоны окисла молибдена при энергии возбуждения  $h\nu = 80$  eV.

связи 0.5 и 1.6 eV, связанных с Mo 4d состояниями (см., например, [8,12]). Форма спектра указывает на полупроводниковый характер окисла. Видно, что спектры валентной зоны при энергии возбуждения в диапазоне  $h\nu = 80–120$  eV близки друг к другу. Форма спектра в этой области очень напоминает распределение Ферми, что позволило провести аппроксимацию зарегистрированных спектров следующей функцией:

$$g(E) = \sqrt{\frac{E_0 - E}{E_{VBM}}} \left( \frac{a}{\exp\left(\frac{E_0 - E - E_{VBM}}{kT} + 1\right)} \right), \quad (1)$$

где  $a$  — нормировочный коэффициент,  $E_0$  — сдвиг по энергии,  $E_{VBM}$  — энергия уровня максимума валентной зоны относительно дна валентной зоны,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Слагаемое  $E_0 - E$  отражает тот факт, что уровень Ферми отсчитывается от дна валентной зоны, знак минус перед  $E$  необходим для зеркального отображения спектров, приведенных на рис. 1. Также мы провели очевидную замену в  $E_F$  на  $E_{VBM}$ , что кажется нам разумным, исходя из вида зарегистрированных спектров. Как видно из рис. 1, где приведена аппроксимация зарегистрированного спектра при энергии возбуждения  $h\nu = 80$  eV, модельная кривая хорошо согласуется с экспериментальной. В качестве подгоночных параметров использовались следующие величины:  $E_{VBM} = 5.8$  eV и  $kT = 0.31$  eV. Большее значение  $kT$  можно связать с приборным уширением линий, а расхождение между модельной и экспериментальной кривыми при энергиях связи больше 9.2 eV очевидно объяснить разницей между идеализированным распределением и реальным энергетическим распределением электронной плотности для окисла молибдена на молибдене. Аналогичные значения были получены и для энергий возбуждения 100 и 120 eV. Для энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV спектр отличается от вышеописанных: существенно выше интенсивность для Mo 4d состояний вблизи уровня Ферми, а также изменилась форма спектра валентной зоны, со сдвигом его максимума на 1.5 eV в сторону больших энергий связи. Здесь следует отметить, что чем больше энергия возбуждения фотоэмиссии, тем с большей глубины образца происходит выход фотоэлектронов. Таким образом, при энергии возбуждения  $h\nu = 80$  eV происходит зондирование с минимальной глубины (около 1.5 nm), т.е. поверхностная фотоэмиссия, а вот для энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV фотоэлектроны вылетают также и с более удаленных от поверхности слоев, т.е. в этом случае наблюдается объемная фотоэмиссия. Отметим также, что чем больше энергия возбуждения, тем больше интенсивность пика Mo 4d. Такие спектры могут указывать на то, что в приповерхностной области валентная зона сформирована в основном окислом MoO<sub>3</sub> с небольшой примесью MoO<sub>2</sub>. А в глубине основным окислом является MoO<sub>2</sub> с небольшой примесью MoO<sub>3</sub>. Это следует из логики процесса окисления, что чем дальше от поверхности, тем меньше атомов молибдена реагирует

с кислородом и, следовательно, будет формироваться окисел с меньшей степенью окисления. На поверхности же логично ожидать формирование окисла с наибольшей степенью окисления. Форма спектра отличается от спектров окисла молибдена, полученного при окислении молибдена на воздухе, исследованного нами ранее [29]. Так, для окисла молибдена, окисленного на воздухе, не наблюдается  $Mo\ 4d$  состояний вблизи уровня Ферми и сами спектры валентной зоны невозможно описать формулой (1). Спектр для энергии возбуждения  $h\nu = 600\text{ eV}$  почти симметричны относительно максимума в спектре валентной зоны. Однако спектры валентной зоны при энергии возбуждения  $h\nu = 600\text{ eV}$  совпадают в [29] и в настоящей работе, за исключением очевидной области вблизи уровня Ферми, где наблюдаются пики  $Mo\ 4d$  состояний, что означает, что при окислении Mo на воздухе образуется окисел  $MoO_3$ .

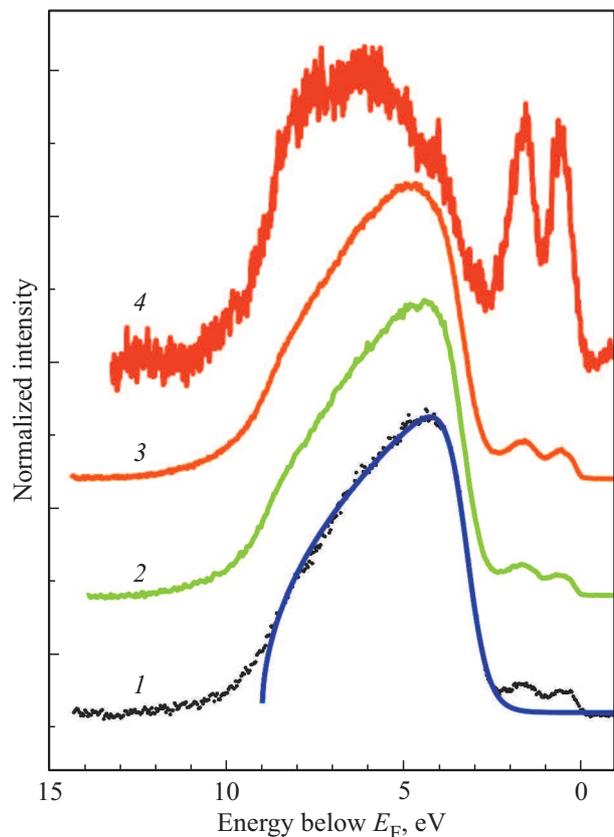
Исследованные спектры валентной зоны для энергий возбуждения  $h\nu = 80\text{--}120\text{ eV}$  хорошо совпадают со спектрами валентной зоны различных окислов молибдена [12,28,31,32]. В [12] было показано, что по мере восстановления  $MoO_3$  до  $MoO_2$  происходит рост пиков  $Mo\ 4d$  состояний и незначительное изменение формы спектра валентной зоны в области энергий связи  $3\text{--}10\text{ eV}$ . В [31] показано, что с увеличением температуры прогрева до  $T = 623\text{ K}$  вблизи уровня Ферми появляется пик, что свидетельствует о начале процесса восстановления состояний  $Mo^{6+}$ . Полученный нами спектр валентной зоны и, в частности в области  $Mo\ 4d$  состояний, при энергии возбуждения  $h\nu = 600\text{ eV}$  совпадает с [8].

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны окисленного молибдена при дозе напыления  $10\text{ MLs}$  атомов Na, представлены на рис. 2 для энергий возбуждения в диапазоне от  $80$  до  $600\text{ eV}$ . Каждый спектр нормирован на максимальную интенсивность фотоэмиссии в валентной зоне для соответствующей энергии возбуждения для чистой поверхности окисла молибдена. Напыление атомов натрия не приводит к изменениям формы спектра валентной зоны. В то же время интенсивность в области валентной зоны уменьшается с ростом дозы напыленного натрия: в 2 раза для энергии возбуждения  $h\nu = 80\text{ eV}$ , на 12% для энергий возбуждения  $h\nu = 100$  и  $120\text{ eV}$  по сравнению с чистой поверхностью. Не найдено разницы в форме и интенсивности спектров валентной зоны при дозе напыления  $5$  и  $10\text{ MLs}$  атомов Na для энергий возбуждения  $h\nu = 80\text{--}120\text{ eV}$ . Для энергии возбуждения  $h\nu = 600\text{ eV}$  спектр валентной зоны остается неизменным с напылением атомов натрия. Такое поведение свидетельствует об экранировке выхода фотоэлектронов из валентной зоны окисла молибдена в приповерхностной области, вызванной напылением атомов натрия. В случае же фотоэмиссии при энергии возбуждения  $h\nu = 600\text{ eV}$  напыление атомов натрия не сказывается на общей интенсивности фотоэлектронов, так как вклад в фотоэмиссию вносит значительное число слоев подложки. Интенсивность  $Mo\ 4d$  состояний остается

неизменной вплоть до  $5\text{ MLs}$  натрия, а затем, к  $10\text{ MLs}$ , возрастает на треть. Увеличение пика  $Mo\ 4d$  следует связать с восстановлением  $Mo^{6+}$  до  $Mo^{4+}$ . Причины восстановления окисла и процессы, происходящие при напылении атомов натрия, будут рассмотрены ниже.

Известно, что адсорбция атомов натрия на поверхности  $MoO_3$  не приводит к изменениям в спектрах валентной зоны [29]. Похожие результаты были получены в [33], где была исследована адсорбция атомов калия на поверхность  $MoO_3$ , и также не было обнаружено влияние адсорбции атомов калия на спектр валентной зоны. Однако заметные изменения в спектре валентной зоны наблюдались при электрохимической интеркаляции  $MoO_3$  атомами лития в [7].

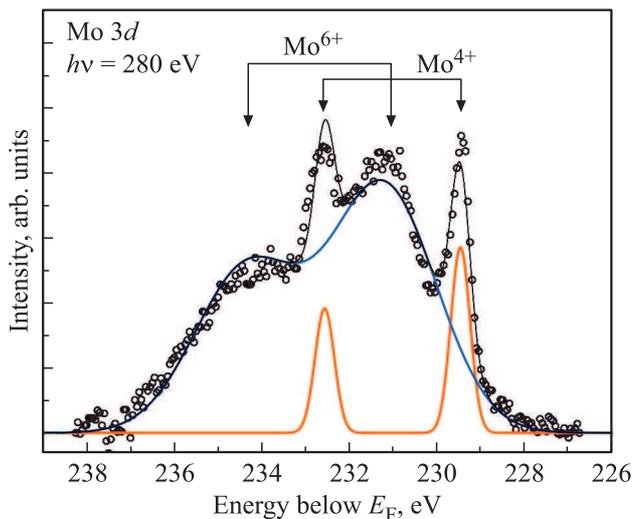
На рис. 3 приведен спектр фотоэмиссии основного уровня дублета  $Mo\ 3d$  для чистой поверхности окисленного молибдена при энергии возбуждения  $h\nu = 280\text{ eV}$ . При данной энергии возбуждения фотоэмиссии достигается минимальная глубина выхода фотоэлектронов. В спектре видно 4 пика: 2 узких и 2 широких пика с максимумами при энергиях связи:  $\sim 234$ ,  $232.6\text{ eV}$ ,  $\sim 231$  и  $229.4\text{ eV}$ . Расстояние между уровнями в дублете —  $3.1\text{ eV}$ . Для металлического молибдена  $Mo\ 3d_{5/2}$



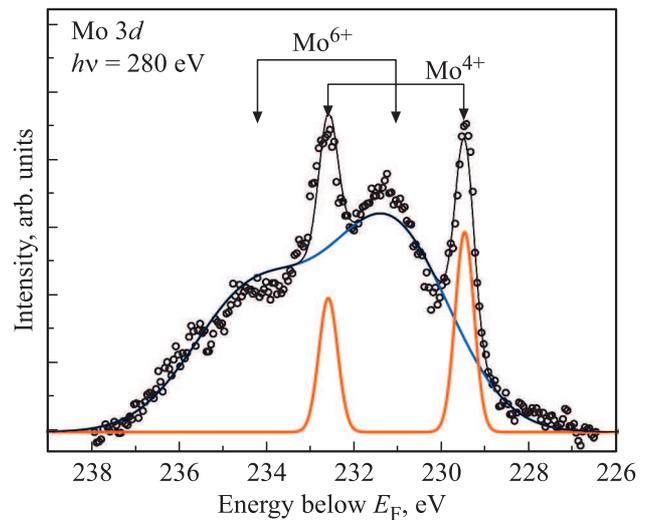
**Рис. 2.** Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности окисленного молибдена при дозе напыления  $10\text{ MLs}$  атомов Na при различных энергиях возбуждения  $h\nu$ : 1 —  $80\text{ eV}$ , 2 —  $100\text{ eV}$ , 3 —  $120\text{ eV}$ , 4 —  $600\text{ eV}$ . Сплошной линией приведена аппроксимация валентной зоны при энергии возбуждения  $h\nu = 80\text{ eV}$ .

пик находится при 228.0 eV и в полученных спектрах не наблюдается. Если в поверхностных слоях были бы вкрапления металлического молибдена, тогда должен был наблюдаться металлический край зоны вблизи уровня Ферми, а не два небольших пика, которые приписываются состояниям Mo 4d, как это следует из теоретических и экспериментальных данных, например, [8,12]. Наблюдаемые пики логично связать с окислами молибдена со степенями окисления молибдена  $4^+$  и  $6^+$  с энергиями связи 229.5 и 231.2 eV для уровня Mo  $3d_{3/2}$ . Было проведено разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса с спектральным расщеплением равным 3.1 eV и соотношением интенсивностей 3 : 2. Результаты разложения также приведены на рис. 3. Параметры разложения, такие как: положение максимумов интенсивности — энергия связи ( $E_b$ ) относительно уровня Ферми, полная ширина на полувысоте пика ( $\Gamma$ ) и относительная площадь ( $A$ ) под пиком в процентах приведены в таблице. Как видно из анализа спектра, на поверхности присутствуют окислы MoO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> с преобладанием последнего. Ширина пика Mo<sup>4+</sup> в несколько раз меньше, чем Mo<sup>6+</sup>, аналогичный результат был получен в [22] при восстановлении Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>4+</sup>.

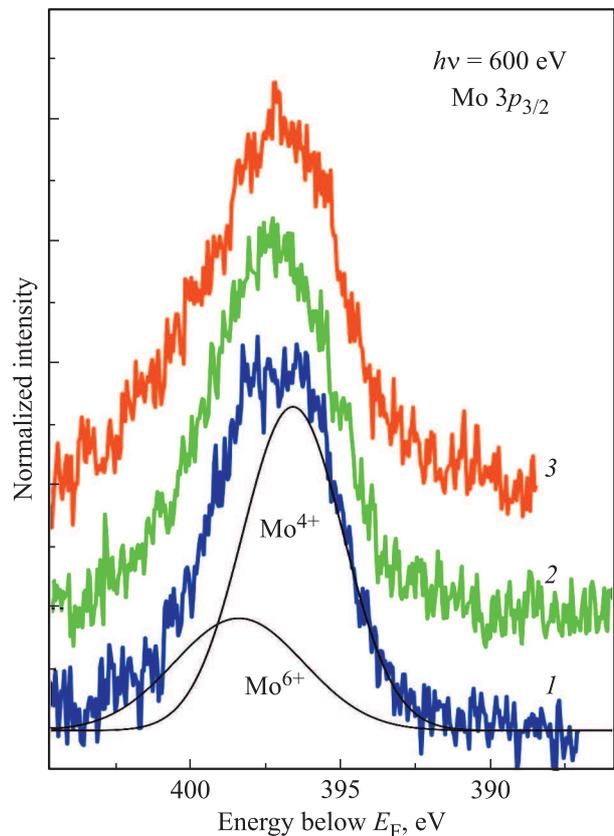
Анализ работ по термическому окислению пленок молибдена показывает, что при похожих на наши условиях окисления, может формироваться окисел MoO<sub>3</sub>, а наличие различных окислов объясняется, как восстановлением Mo<sup>6+</sup>, так и более низкой температурой окисления. В [25] исследовано окисление молибденовой фольги в кислороде при температуре 673 K в течение 1 h, которое приводит к формированию аморфной пленки окисла MoO<sub>3</sub> толщиной более 11 nm без дополнительных примесей. Преобладание двух окислов



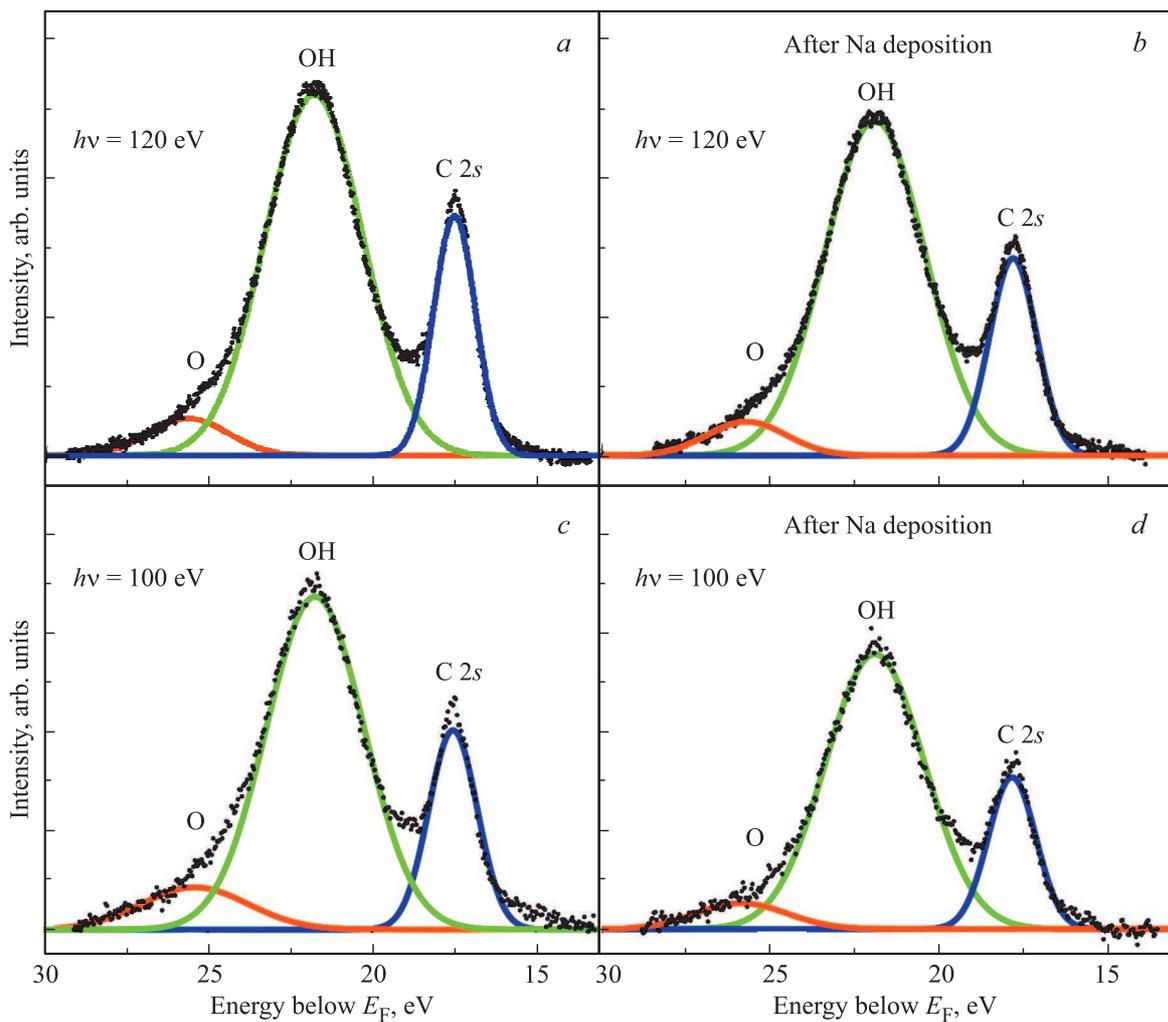
**Рис. 3.** Анализ спектра фотоэмиссии основного уровня Mo 3d для чистой поверхности окисленного молибдена при энергии возбуждения  $h\nu = 280$  eV. Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад Mo<sup>6+</sup>- и Mo<sup>4+</sup>-состояний, сплошной тонкой линией приведена общая сумма пиков.



**Рис. 4.** Анализ нормированного спектра фотоэмиссии основного уровня Mo 3d для поверхности окисленного молибдена при дозе напыления 10 MLs атомов Na при энергии возбуждения  $h\nu = 280$  eV. Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад Mo<sup>6+</sup>- и Mo<sup>4+</sup>-состояний, тонкой сплошной линией приведена общая сумма пиков.



**Рис. 5.** Нормированные спектры фотоэмиссии основного уровня Mo  $3p_{3/2}$  для чистой поверхности окисленного молибдена (1), при дозе напыления 5 MLs атомов Na (2), при дозе напыления 10 MLs атомов Na (3). Энергия возбуждения  $h\nu = 600$  eV.



**Рис. 6.** Спектры фотоэмиссии остовных уровней O 2s и C 2s для чистой поверхности окисленного молибдена (a и c) и для поверхности окисленного молибдена при дозе напыления 5 MLs атомов Na (b и d) для энергий возбуждения  $h\nu = 100$  eV и  $h\nu = 120$  eV. Точки — экспериментальные данные, сплошными линиями приведены аппроксимации спектров остовных уровней O 2s и C 2s функциями Гаусса.

MoO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> с небольшой примесью Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в пленках окислов, полученных не при термическом окислении, наблюдалось, например, в [34,35].

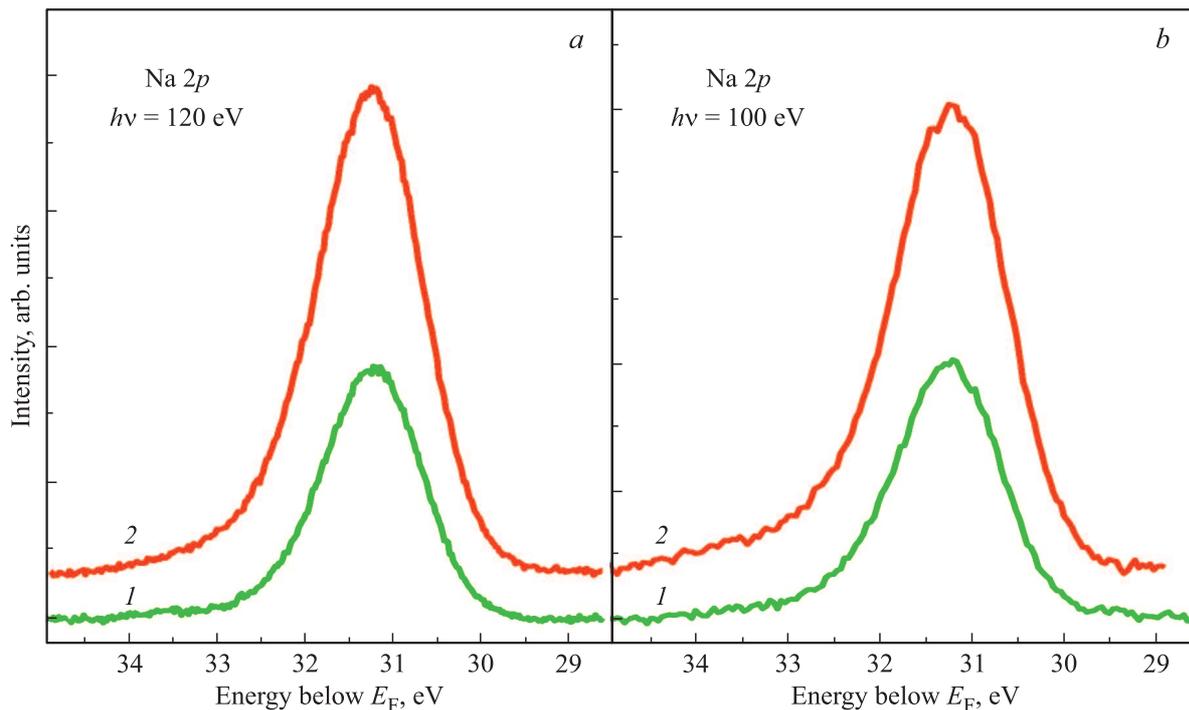
После напыления дозы в 10 MLs атомов Na форма спектра фотоэмиссии остовного уровня Mo 3d при энер-

Энергия связи уровней Mo 3d<sub>5/2</sub> ( $E_b$ ), ширина пика на полувысоте ( $\Gamma$ ) и относительная площадь (AA), занимаемая пиком для чистой поверхности молибдена и при дозе напыления 10 MLs атомов Na.

	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>6+</sup>
	До напыления Na	После напыления Na	До напыления Na	После напыления Na
$E_b$ , eV	229.5	229.5	231.2	231.2
$\Gamma$ , eV	0.5	0.51	2.8	3.2
A, %	12	13	88	87

гии возбуждения  $h\nu = 280$  eV качественно не поменялась. Экспериментальные результаты, а также разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса со спектральным расщеплением равным 3.1 eV и соотношением интенсивностей 3 : 2 приведено на рис. 4. Результаты анализа разложения спектра Mo 3d на составляющие приведены в таблице. Ширина линий увеличилась незначительно, и также незначительно изменилась доля площадей для разных окислов. Этот результат показывает, что напыление атомов натрия на окисленный молибден не приводит к изменению спектра Mo 3d, что может означать слабое взаимодействие атомов натрия с поверхностью окисла молибдена. Это возможно в случае интеркаляции атомов натрия в решетку окисла MoO<sub>3</sub> с расположением атомов натрия между слоев октаэдров MoO<sub>6</sub>, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса и образующих элементарную ячейку MoO<sub>3</sub>.

Наши результаты коррелируют с работой [6], где исследовано изменение спектра уровня Mo 3d окисла



**Рис. 7.** Спектры фотоэмиссии остовных уровней Na 2*p* для поверхности окисленного молибдена: 1 — при дозе напыления 5 MLs атомов Na, 2 — при дозе напыления 10 MLs атомов Na при энергиях возбуждения  $h\nu = 120$  eV (a) и 100 eV (b).

MoO<sub>3</sub> от концентрации калия в соединении K<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> и показано, что увеличение доли калия до  $x = 0.075$  приводит к появлению в спектре Mo 3*d*-пиков, соответствующих Mo<sup>5+</sup> и Mo<sup>4+</sup>, что указывает на восстановление Mo<sup>6+</sup>. Восстановление Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>5+</sup> и Mo<sup>4+</sup> при электрохимической интеркаляции MoO<sub>3</sub> атомами лития наблюдались в [7], в которой найдено увеличение до двух раз ширины компонентов спектра уровня Mo 3*d*, соответствующих различным степеням окисления молибдена.

На рис. 5 приведены спектры фотоэмиссии остовного уровня Mo 3*p*<sub>3/2</sub> при энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV, с большей кинетической энергией фотоэлектронов, чем при энергии возбуждения  $h\nu = 280$  eV и, соответственно, с большей глубиной зондирования. Спектр уровня Mo 3*p*<sub>1/2</sub> не приведен, так как на него наложен Оже-пик MNV. Для чистой поверхности окисленного молибдена наблюдается широкий без особенностей пик, ширина которого в 1.6 раза больше, чем пика Mo 3*d*<sub>5/2</sub>. Отсутствие видимых особенностей в пике Mo 3*p*<sub>3/2</sub> не позволяет провести корректного анализа, как и для пика Mo 3*d*<sub>5/2</sub>, однако, как следует из экспериментальных данных приведенных выше, логично пик Mo 3*p*<sub>3/2</sub> разложить на два, соответствующие состояниям Mo<sup>4+</sup> и Mo<sup>6+</sup>. Доля площади пика, соответствующая окислу MoO<sub>2</sub> возрастает до 70%. Увеличение доли MoO<sub>2</sub> свидетельствует об уменьшении концентрации кислорода в процессе окисления с увеличением расстояния от поверхности. Данный результат коррелирует с изменением формы спектра валентной зоны от энергии возбуждения. Напыление натрия на окисел молибдена не оказывает

заметного влияния ни на интенсивность фотоэмиссии, ни на форму спектра пика Mo 3*p*<sub>3/2</sub>.

Спектры фотоэмиссии остовных уровней O 2*s* и C 2*s* для чистой поверхности окисленного молибдена приведены на рис. 6, a и c для двух энергий возбуждения  $h\nu = 120$  и  $h\nu = 100$  eV соответственно. Кроме широкого пика остовного уровня O 2*s* в спектре виден пик остовного уровня C 2*s*. Пик углерода связан с поверхностными загрязнениями. Стоит здесь отметить, что пик C 1*s* при энергии возбуждения  $h\nu = 600$  eV лишь слегка превышает фон. Анализ пика O 2*s* позволяет разделить его на два пика с энергиями связи 21.7 и 25.5 eV, соответствующая аппроксимация функциями Гаусса приведена на рис. 5. Как и в [29], эти пики приписаны гидроксилу OH<sup>-</sup> при энергии связи 21.7 eV и состоянию кислорода O<sup>2-</sup> при энергии связи 25.5 eV. Полная ширина пиков на полувысоте при энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV равна 1.91 и 1.75 eV для гидроксила и кислорода соответственно. Для энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV ширина пика кислорода в составе гидроксила меньше на 0.55 eV по сравнению с энергией возбуждения  $h\nu = 100$  eV.

Напыление 5 MLs атомов натрия приводит к изменению остовных уровней O 2*s* и C 2*s*, спектры которых для двух энергий возбуждения  $h\nu = 120$  eV и  $h\nu = 100$  eV приведены на рис. 6, b и d соответственно. Как видно, происходит уменьшение интенсивности линий при сохранении неизменной ширины пиков. Площадь пика кислорода в составе окислов молибдена для энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV после адсорбции натрия уменьшается в 2 раза, что в несколько раз больше, чем для

энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV, что может указывать на предпочтительную адсорбцию атомов натрия на кислороде в составе окислов, а не на реакцию с гидроксидом [29]. Спектры при напылении 5 и 10 MLs натрия идентичны, что указывает на диффузию атомов натрия вглубь окисла, т.е. на интеркаляцию. При этом стоит отметить, что если определять покрытие по подавлению пиков  $O 2s$  и  $C 2s$ , то получится, что на поверхности адсорбировано всего 0.5 ML атомов натрия, что указывает на диффузию основного количества напыленного натрия в окисел молибдена.

В качестве дополнительного подтверждения рассмотрим спектры фотоэмиссии основных уровней  $Na 2p$ , приведенные на рис. 7 для доз напыления 5 и 10 MLs атомов Na, для двух энергий возбуждения  $h\nu = 100$  eV и  $h\nu = 120$  eV. Ширина пика на полувысоте составляет 1.42 eV. Площадь под пиком  $Na 2p$  для энергии возбуждения  $h\nu = 100$  eV возрастает в 1.90 раза и в 1.94 раза для энергии возбуждения  $h\nu = 120$  eV при неизменности пиков  $O 2s$  и  $C 2s$ . Это прямо указывает на диффузию атомов натрия в приповерхностную область окисла.

#### 4. Заключение

Анализ экспериментальных данных спектров валентной зоны и основных состояний ( $Mo 3d$ ,  $Mo 3p_{3/2}$ ,  $O 2s$  и  $Na 2p$ ) для чистой поверхности окисла молибдена, полученного при термическом окислении молибденовой фольги, и после напыления на нее атомов натрия позволяет сделать следующие выводы. На поверхности и ближайших к поверхности слоях образуется окисел  $MoO_3$  с небольшой примесью окисла  $MoO_2$ , что находит отражение в спектре валентной зоны с небольшим вкладом  $Mo 4d$  состояний вблизи уровня Ферми. В спектре основных состояний также преобладает вклад  $Mo^{6+}$ -состояний с небольшой долей примеси  $Mo^{4+}$ -состояний. Кислород на поверхности находится в двух состояниях: в составе окисла и гидроксила. С увеличением расстояния от поверхности доля  $Mo^{4+}$  состояний возрастает, что следует из спектров  $Mo 3d$  и  $Mo 3p_{3/2}$ -состояний. Это может быть вызвано двумя причинами: во-первых, частичным восстановлением  $Mo^{6+}$  до  $Mo^{4+}$  в процессе прогрева образца перед исследованиями и, во-вторых, дефицитом кислорода в процессе формирования окисла. Дальнейшее увеличение расстояния от поверхности приводит к регистрации уже спектров валентной зоны, соответствующей  $MoO_2$ .

Напыление большой дозы атомов натрия (5–10 MLs) приводит к тому, что на поверхности формируется небольшое покрытие атомов натрия  $\sim 0.5$  ML, а остальной натрий диффундирует в слой окисла, т.е. происходит интеркаляция атомами натрия окисленной пленки. Разное изменение интенсивности спектра валентной зоны для энергий возбуждения  $h\nu = 80$ – $120$  eV можно объяснить тем, что количество интеркалированного натрия также уменьшается с удалением от поверхности. Рост

$Mo 4d$  состояний вблизи уровня Ферми в глубине образца может свидетельствовать о дополнительном восстановлении до  $Mo^{4+}$ . Удивительным фактом является то, что не произошло изменений спектров валентной зоны после напыления натрия, что свидетельствует о слабом взаимодействии атомов натрия с окислом молибдена в пленке и является дополнительным доказательством интеркаляции натрия окисла молибдена.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370. Этот 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. Liu, X. Liu, S. Wang, H.-K. Liu b, L. Li. *Energy Storage Mater.* **28**, 122 (2020).
- [2] J. Warner. *Lithium-Ion Battery Chemistries*. Elsevier (2019). 353 p.
- [3] P. Zhang, S. Guo, J. Liu, C. Zhou, S. Li, Y. Yang, J. Wu, D. Yu, L. Chen. *J. Colloid Interface Sci.* **563**, 318 (2020).
- [4] Y. Dong, X. Xu, S. Li, C. Han, K. Zhao, L. Zhang, C. Niu, Z. Huang, L. Mai. *Nano Energy* **15**, 145 (2015).
- [5] S. Li, H. Hou, Z. Huang, H. Liao, X. Qiu, X. Ji. *Electrochim. Acta* **245**, 949 (2017).
- [6] Z. Hu, X. Zhang, C. Peng, G. Lei, Z. Li. *J. Alloys Comp.* **826**, 154055 (2020).
- [7] J. Światowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus. *J. Phys. Chem. C* **112**, 11050 (2000).
- [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] W. Xia, F. Xu, C. Zhu, H.L. Xin, Q. Xu, P. Sun, L. Sun. *Nano Energy* **27**, 447 (2016).
- [10] A.D. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, C. Mathieu. *Chem. Phys.* **316**, 72 (2005).
- [11] R. Tokarz-Sobieraj, K. Hermann, M. Witko, G. Mestl, R. Schlögl. *Surf. Sci.* **489**, 107(2001).
- [12] Q. Qu, W.B. Zhang, K. Huang, H.M. Chen. *Comput. Mater. Sci.* **130**, 242 (2017).
- [13] 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).
- [14] A.Borgschulte, O. Sambalova, R. Delmelle, S. Jenatsch, R. Hany, F. Nüesch. *Sci. Rep.* **7**, 40761(2017).
- [15] P.C. Kao, Z.H. Chen, H.E. Yen, T.H. Liu, C.L. Huang. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03DA04 (2018).
- [16] A.T. Martí-Luengo, H. Köstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni. *AIP Adv.* **7**, 015034 (2017).
- [17] H.-S. Kim, J.B. Cook, S.H. Tolbert, B. Dunn. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5083 (2015).

- [18] J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley. *Appl. Surf. Sci.* **326**, 151 (2015).
- [19] O. Mohamed, J. Kappertz, T. Ngaruiya, L. Pedersen, R. Drese, M. Wuttig. *Thin Solid Films* **429**, 135 (2003).
- [20] S.T. Nishanthi, A. Baruah, K.K. Yadav, D. Sarker, S.G.A.K. Ganguli, M. Jha. *Appl. Surf. Sci.* **467–468**, 1148 (2019).
- [21] A. de Castro, R.S. Datta, J.Z. Ou, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh. *Adv. Mater.* **29**, 1701619 (2017).
- [22] P.A. Spevack, N.S. McIntyre. *J. Phys. Chem.* **96**, 9029 (1992).
- [23] V. Madhavi, P. Kondaiah, S.S. Rayudu, O.M. Hussain, S. Uthanna. *Mater. Exp.* **3**, 135 (2013).
- [24] N.S. McIntyre, D.D. Johnston, L.L. Coatsworth, R.D. Davidson. *Surf. Interface Anal.* **15**, 265 (1990).
- [25] R. Chalamala, R.H. Reuss, Y. Wei, J.M. Bernhard, E.D. Sosa, D.E. Golden, S. Aggarwal, R. Ramesh. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **685E**, D14.2.1 (2001).
- [26] A. Galtyaries, S. Wisniewski, J. Grimblot. *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **87**, 31 (1997).
- [27] J. Badovinac, I.K. Piltaver, I. Sarlic, R. Peter, M. Petracic. *Mater. Technol.* **51**, 617 (2017).
- [28] P. Reddy, N.B. Mhamane, M.K. Ghosalaya, C.S. Gopinath. *J. Phys. Chem. C* **122**, 23034 (2018).
- [29] П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, Д.А. Смирнов, С.Н. Тимошнев. *ФТТ* **61**, 2024 (2019).
- [30] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1994).
- [31] A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Ppapaefthimiou, P. Yianoulis. *Surf. Sci.* **482–485**, 294 (2001).
- [32] K. Inzani, M. Nematollahi, F. Vullum-Bruer, T. Grande, T.W. Reenaas, S.M. Selbach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9232 (2017).
- [33] M. Sing, R. Neudert, H. von Lips, M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, R. Claessen, J. Muecke, H. Schmitt, S. Huefner, B. Lommel, W. Abmus, Ch. Jung, C. Hellwig. *Phys. Rev. B* **60**, 8559 (1999).
- [34] A. Katrib, J.W. Sobczak, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Benadda, A. Jablonski, G. Maire. *Surf. Interface Anal.* **34**, 225 (2002).
- [35] R.K. Sahoo. *Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Syngas*, PhD Thesis. Lehigh University, Bethlehem (2015). 295 p.

*Редактор К.В. Емцев*