

[通 讯]

## MoO<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面扩散的研究\*

严京峰 吴念祖 张宏霞 谢有畅 唐有祺 朱永法<sup>1</sup> 姚文清

(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871; <sup>1</sup>清华大学分析中心,北京 100084)

关键词: 氧化物, 表面扩散, 扫描俄歇电子能谱, 荧光元素分析

学科代码: B030301, B030102

氧化物和盐类在高比表面载体上的单层分散现象已被大量实验所证实<sup>[1]</sup>. MoO<sub>3</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等高比表面载体上的分散已经研究很多,近来的研究证实 MoO<sub>3</sub> 等在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等小比表面载体上也能自发单层分散<sup>[2]</sup>,但是分散的过程仍然缺乏直接的观察研究. 本工作通过多种表面分析方法首次研究了 MoO<sub>3</sub> 在平整无定形的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜上的扩散过程以及影响因素. 发现除温度升高外,水汽的存在对该扩散过程也有促进作用.

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备

采用 SS-3200 真空磁控溅射镀膜机,通入 Ar-O<sub>2</sub> 作为反应气,直流磁控溅射 Al 靶材,在 Si 基片上制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜. 在真空蒸发镀膜机上用一定质量的 MoO<sub>3</sub> 作为蒸发源,使之通过一狭缝为 40mm × 0.17mm 的掩膜,蒸发沉积到镀有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的基片上,作为扩散源.

#### 1.2 样品的热处理

分别在不同气氛和温度下对样品加热. 气体经过 5A 分子筛干燥后分成两路. 一路进入样品加热装置;另一路经过温度约为 60℃ 的水浴(60℃ 的饱和水蒸汽),再进入样品加热装置.

#### 1.3 样品分析

在 VG ESCA-LAB5 电子能谱仪上采集 XPS(X 射线光电子能谱)数据. 以 Al K $\alpha_{1,2}$  作为激发源作用于样品,产生的光电子经减速场后,通过能量为 50eV. 以 C1s 峰位置 284.80eV 校正荷电位移,由峰位确定化学价态,用 Mo、Al 峰面积计算强度比  $I_{Mo}/I_{Al}$  计算表面元素的相对浓度. 在 PHI-610SAM(扫描俄歇微探针)上采集 AES(俄歇电子能谱)数据:Ar<sup>+</sup> 离子枪溅射样品表面,分析元素随深度的分布,溅射速率以热氧化制备的 SiO<sub>2</sub> 校准,约为 30nm · min<sup>-1</sup>;以聚焦 1 $\mu$ m<sup>2</sup> 的电子束,沿垂直于扩散源的方向进行线扫描,即逐点采集窄谱(步长 0.1eV)求算峰面积,得到元素的线分布. 在 JEOL JSM-6301F 电子扫描微探针上分别得到 SEM(二次电子像)显

1999-04-20 收到初稿,1999-06-03 收到修改稿. 联系人:吴念祖.  
资助项目

\*国家自然科学基金(29733080)及攀登计划基金

示样品表面形貌和 BEM(背散射电子像)显示重元素分布像;利用其微探针和 OXFORD 多通道能量探测器,可以对表面元素进行 EDS(能量分布分析).以 BSRF(北京同步辐射装置)的同步辐射白色光源作为激发源,通过  $20\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$  的狭缝,进行 TRSRF(全反射同步辐射荧光分析)实验<sup>[3]</sup>,移动样品,沿垂直于扩散源方向取点收集数据,对样品表面的元素进行分析,确定样品表面元素的分布状况.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 热处理前样品的分析

利用 AES 的深度剖析,可以确定所得到样品有三个层次.表面层为约 10nm 厚的钼氧化物, XPS 测定  $\text{Mo}3p_{1/2}$ 、 $\text{Mo}3p_{3/2}$  的结合能分别为 235.75、232.60eV,与  $\text{MoO}_3$  的结合能相符,说明形成了  $\text{MoO}_3$ . SEM 和 AES 线扫描表明,扩散源宽度为  $200\mu\text{m}$ ,对 BEM 所示存在重元素的位置用 EDS 确定为 Mo,其分布不连续.次表面层为 27nm 厚的氧化铝, XPS 测得  $\text{Al}2p$  结合能为 74.15eV,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}2p$  结合能相符;利用 SEM 在放大 20,000 倍下发现其表面平整、致密,没有微孔结构. XRD 显示其为无定形存在.最下层为硅基片.

### 2.2 热处理后样品的分析

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面上,通过 AES、TRSRF 等方法分析了在 573K 和 673K 温度下,在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、空气以及  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中加热后的样品,研究了温度和气氛因素对扩散的影响.

#### (1) $\text{MoO}_3$ 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜表面上的表面扩散

573K 在  $\text{N}_2$  中加热样品,发现  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面缓慢扩散.如图 1 所示,未加热时,在 AES 线分析结果中可以看到扩散源的 Mo 信号有明显的边界,宽度约  $200\mu\text{m}$ ;加热 12h 后,中间扩散源的信号减弱,边界向两侧展开,虽然 Mo 的信号很弱,但是很明显  $\text{MoO}_3$  扩散的范围已经超过了  $800\mu\text{m}$ .

为了克服 AES 灵敏度不够高,扩散区信号弱造成地信号起伏,实验又采用了灵敏的 TRSRF 分析技术,进一步在更大范围内研究了  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面上的扩散.在此实验中,适当增加了扩散源  $\text{MoO}_3$  物质的量,使样品在 673K 空气中加热 24h. TRSRF 分析结果表明,未加热的样品扩散源以外的区域没有发现 Mo 元素.样品在 673K 空气中加热 24h 后的结

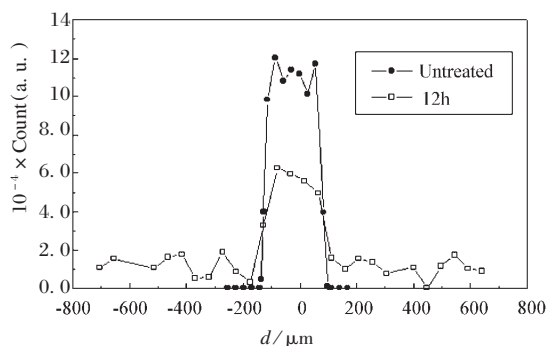


图 1 未加热和在  $\text{N}_2$  中 573K 加热 12h 的样品 AES 线扫描图

Fig. 1 AES line scanning of untreated sample and sample heated in  $\text{N}_2$  at 573K for 12h

$d$ : distance

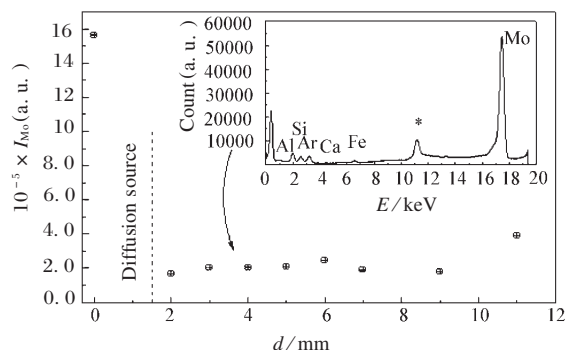


图 2 673K 空气中加热 24h 样品的 TRSRXRF 分析 Mo 强度随距离 ( $d$ ) 的变化

Fig. 2 Mo intensity of TRSRXRF vs distance ( $d$ ) of sample heated in air at 673K for 24h

果如图 2 所示,在扩散源以外约 10mm 的范围内检测到了 Mo 的存在,Mo 信号强度近似相等. 这说明  $\text{MoO}_3$  已经扩散到离开扩散源 10mm 以上的范围. 利用 XPS 测得扩散源以外区域  $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}} = 1.2$ . 文献[2]曾报导  $\text{MoO}_3$  在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面单层分散时对应  $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}} = 1.4 - 1.5$ , 与我们的数据相近,表明  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面上也是单层分散.

## (2) 影响扩散的主要因素

根据在扩散源两侧 AES 能否检测到 Mo 信号,确定扩散是否已经发生;根据达到同等效果所用时间的多少,判断扩散速率快慢. 实验在  $\text{N}_2$  中不同温度下加热样品,在 573K 加热 6.5h 以上才能观察到扩散发生. 但在 673K 时经过 6h 扩散的范围已经在  $800\mu\text{m}$  以上,而在 573K 下需要大约 10h. 温度升高,分子的热运动速度增大,有利于克服扩散的势垒,扩散的速度提高是很自然的.

样品经过相同时间加热,根据扩散源边界的位置可以比较扩散的速率. 实验发现在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  以及空气中  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面上均发生扩散. 但扩散的速度有明显差异,样品分别在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中于 673K 加热 0.5h, AES 线扫描分析结果如图 3 所示. 在空气中和在  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中加热的结果是相似的,扩散源处 Mo 的信号强度明显下降,甚至目视可以看到扩散源的明显减少;扩散源的两侧  $800\mu\text{m}$  的范围内都可以检测到有起伏的 Mo 信号. 而在干燥的  $\text{O}_2$  中加热 0.5h,仅在扩散源两侧  $300\mu\text{m}$  的范围内有 Mo 元素存在;干燥的  $\text{N}_2$  中

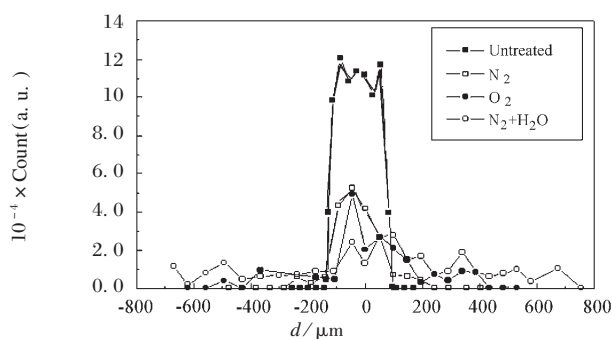


图 3 样品在不同气氛中 673K 加热 0.5h 的 AES 线扫描  
Fig. 3 AES line scanning of samples heated under different atmosphere at 673K for 0.5 h

*d*: distance

$\approx \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) > \text{O}_2 > \text{N}_2$ . 水汽可以明显促进  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面上的扩散.

加热的样品只能在扩散源两侧  $100\mu\text{m}$  的范围内检测到 Mo 元素的存在. 说明在含有水的气氛中加热  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面速度比在干燥  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  中加热快得多,扩散速率有如下顺序:空气  $\approx \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) > \text{O}_2 > \text{N}_2$ .

## 3 结论

研究发现在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和空气等气氛中加热,  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面发生扩散. 同种气氛中,升高温度扩散速率增加很快;在不同气氛中加热,  $\text{MoO}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的扩散速率有如下顺序:空气

致谢 本工作得到中科院北京高能物理所同步辐射实验室(BSRF)的黄宇营、吴应荣、李光成、胡天斗老师,清华大学分析中心的赵梅娟老师,北京钢铁研究总院的田丽萍、杨宏栋的大力支持,在此表示感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Xie Youchang, Tang Youqi. *Advance in Catalysis*, **1990**, **37**: 1
- 2 Zhang Bin (张 斌), Wu Nianzu (吴念祖), Xie Youchang (谢有畅), Tang Youqi (唐有祺). *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), **1998**, **14**(4): 358

## Study of MoO<sub>3</sub> Surface Diffusion on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film\*

Yan Jingfeng   Wu Nianzu   Zhang Hongxia   Xie Youchang   Tang Youqi

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Zhu Yongfa   Yao Wenqing

(*Analysis Center of Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract**    A flat and compact Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film of 20nm in thickness was prepared on the substrate of Si wafer by magnetic controlled sputtering Al reaction with O<sub>2</sub> in Ar. A small amount of MoO<sub>3</sub> was vaporized in vacuum and deposited onto a slot in a covering film on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. The samples were heated in dry or wet N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and air respectively, characterized by TRSRF, AES, XPS, XRD and SEM to study the surface diffusion of MoO<sub>3</sub> on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. The results show that MoO<sub>3</sub> can diffuse on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film by heating the samples at 573K or 673K. The diffusion rate increases with the heating temperature. Moisture can accelerate the diffusion rate of MoO<sub>3</sub> on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords:**    Oxide,    Surface diffusion,    AES,    TRSRF

---

Received 1999-04-20, revised 1999-06-03. Correspondent: Wu Nianzu.

\*The Project Supported by NSFC and the Climbing Program.