

На правах рукописи



Максумова Абай Маликовна

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА МОЛИБДЕНА,
СМЕШАННЫХ ТИТАН-МОЛИБДЕНОВЫХ И АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ
ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Абдулагатов Ильмутдин Магомедович
Официальные оппоненты:	Васильев Владислав Юрьевич , доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», профессор Морозов Павел Евгеньевич , кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Ведущая организация	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится 20 февраля 2024 г. в 15⁴⁵ ч. на заседании диссертационного совета 24.2.383.03 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/469>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 19 декабря 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Малков Анатолий Алексеевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Наноструктурированные материалы оксида молибдена, смешанные титан-молибденовые оксидные и алюминий-молибденовые оксидные тонкие пленки имеют широкий спектр применений. Наноматериалы MoO_3 перспективные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, используются в устройствах фотодетектирования, в автоэмиссионных устройствах, а также в газовых сенсорах. Тонкие пленки MoO_x находят применение в катализе и в качестве антибактериальных покрытий. Титан-молибденовые оксидные ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонкие пленки успешно используются в фотокатализе. В данной работе впервые исследуется процесс легирования оксида титана молибденом методом термического МН. Помимо фотокатализа пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ могут найти применение в литий-ионных аккумуляторах, газовых сенсорах и т.д. Алюминий-молибденовые смешанные оксиды $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, их гетерогенные смеси/наноламинаты Al_2O_3 - MoO_x , молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах, катализаторов, при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов, а также в качестве красящих пигментов для керамики. Другой потенциальной областью применения $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ покрытий является сухие смазки.

Для практического применения и внедрения таких наноструктур при их синтезе требуется высокая воспроизводимость параметров и свойств образцов, и соответственно, необходимо фундаментальное понимание процессов их образования, а также надежный способ их синтеза. Этим требованиям удовлетворяет метод молекулярного наслаивания (МН), известный за рубежом как «atomic layer deposition (ALD)». Принципы метода МН, базирующиеся на «остовой гипотезе» член-корреспондента АН СССР В. Б. Алесковского, были впервые изложены им совместно с доктором наук С. И. Кольцовым в начале шестидесятых годов двадцатого века [1]. Одной из особенностей данной технологии является возможность на атомарном уровне контролировать состав и толщину получаемых нанопленок. Прецизионность данного метода достигается за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, в результате которых формируются монослойные и субмонослойные атомарные слои материала [2]. Методом МН можно получать высококонформные покрытия сложных оксидов типа $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами.

В данной работе предлагается технология молекулярного наслаивания оксида молибдена (MoO_3), смешанных титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) и алюминий-молибденовых оксидных ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок с использованием в качестве прекурсоров молибдена двух галогенидов - оксотетрахлорида молибдена VI (MoOCl_4) и ранее не использованного в МН диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2). Предлагаемые в данной работе способы роста титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) и алюминий-молибденовых оксидных ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок можно представить как объединение двух МН процессов в одном - TiO_2 и MoO_3 в случае

$Ti_xMo_yO_z$; Al_2O_3 и MoO_3 в случае $Al_xMo_yO_z$. Для МН TiO_2 в работе предложен классический процесс с использованием тетрахлорида титана ($TiCl_4$) и воды (H_2O) [1], а для МН Al_2O_3 в качестве прекурсоров используются триметилалюминий ($Al(CH_3)_3$, ТМА) и вода (H_2O) [3]. Процессы МН TiO_2 и Al_2O_3 хорошо изучены и известно, что полученные с использованием приведенных выше методик МН пленки оксидов титана и алюминия не содержат примесей. В сравнении с часто используемыми в МН металлоорганическими (МО) прекурсорами, галогениды обладают достаточным давлением паров при комнатной температуре или могут быть относительно легко переведены в газовую фазу нагревом. Синтез галогенидов менее экономически затратен по сравнению с МО прекурсорами. В связи с этим, в данной работе для МН MoO_3 и TiO_2 в качестве прекурсоров выбраны галогенидные соединения. Согласно литературным данным $MoOCl_4$ считается более термически стабильным в сравнении с MoO_2Cl_2 . В качестве прекурсора алюминия использован ТМА, ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности.

Степень разработанности темы исследования. В связи с тем, что МН процессы оксидов с использованием $TiCl_4$ и ТМА хорошо изучены в литературе, более важным является выбор прекурсора молибдена. Ранее тонкие пленки $Al_xMo_yO_z$ получали методом плазменно-стимулированного молекулярного напыления (ПС-МН) с использованием ТМА, бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибдена (VI) ($Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$) и плазмы O_2 . В отличие от ПС-МН в предложенном нами процессе рост пленки осуществляется за счет термически стимулированных поверхностных реакций без использования дорогостоящего источника плазмы. Использование в ПС-МН оксидов O_2 плазмы может привести к неконтролируемому окислению подложки и модификации границы раздела пленка/подложка из-за потока высокореакционных радикалов кислорода. Для получения оксида молибдена тонких пленок в МН были использованы гексакарбонил молибдена ($Mo(CO)_6$); бис-этилбензол молибдена ($MoC_{16}H_{20}$); диоксобис-(N,N'-диизопропилацетоамидинат) молибдена ($MoO_2(iPr_2amd)_2$); бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламинат) молибдена ($Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$); оксотетрахлорид молибдена (VI) ($MoOCl_4$) и др. в комбинации с H_2O , O_3 и $H_2O + O_3$. Пленки, полученные с использованием МО прекурсоров, как правило, имеют примеси углерода или азота и являются аморфными даже при высоких температурах МН. Также в пленках, полученных с использованием МО прекурсоров молибдена в степени окисления +6, часто обнаруживается Mo^{+5} и Mo^{+4} , что говорит о процессах восстановления в пленке и/или разложения прекурсора при нагревании. Содержание примесей и частично восстановленного молибдена влияет на свойства пленок.

Цели и задачи работы. Целью данной работы является синтез тонких пленок на основе оксидов молибдена, титана и алюминия методом молекулярного напыления и подтверждение применимости выбранных прекурсоров на основании исследования процесса протекания поверхностных реакций, состава и структуры получаемых пленок.

Для достижения цели автором решены следующие научно-технические задачи:

1. Исследование процесса МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ); уточнение механизма МН с использованием квантово-химического моделирования; характеристика полученных пленок методами рентгеновской рефлектометрии (РР), рентгенодифракционного анализа (РДА), спектроскопической эллипсометрии (СЭ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ);
2. Исследование процесса МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ тонких пленок с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O ; КПМ исследование процесса МН; характеристика полученных пленок методами РР, РДА, СЭ, РФЭС и АСМ;
3. Исследование процесса МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием ТМА, $(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)$, MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O ; КПМ исследование процесса МН; характеристика полученных пленок методами РР, РДА, СЭ, РФЭС и АСМ.

Научная новизна работы.

1. Впервые исследован процесс термического МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O с привлечением кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания и квантово-химического моделирования;
2. Впервые методом термического МН получены пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием комбинации прекурсоров TiCl_4 , MoOCl_4 , H_2O , а также пленки $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием ТМА, MoOCl_4 и H_2O в качестве прекурсоров;
3. Впервые исследована реакционная способность и возможность использования MoO_2Cl_2 в комбинации с H_2O для термического МН MoO_3 , $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Методика МН тонких пленок MoO_3 , разработанная в данной работе, может быть использована при получении электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, при изготовлении устройств фотодетектирования, автоэмиссионных устройств, газовых сенсоров, катализаторов, оптических коммутаторов и т.д.;
2. Исследование процесса МН пленок MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O вносит уточнение в предыдущие работы по МН MoO_3 с использованием тех же прекурсоров. В предыдущих работах [4] было заявлено об отсутствии роста пленок MoO_3 на кремниевой подложке ($\text{Si}(100)$), кремнеземе, Na_2CO_3 , CaCO_3 , Li_3PO_3 или Li_2SiO_3 , а рост пленки MoO_3 наблюдался на известково-натриевом стекле и LiF , благодаря диффузии элементов подложки. В данной работе [4] получены пленки MoO_3 на кремниевой подложке, поверхность которой подготовлена предварительным нанесением Al_2O_3 и предложены схемы поверхностных реакций МН роста;
3. Результаты исследований методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания процессов МН с использованием MoO_2Cl_2 в комбинации с H_2O , ранее не применявшегося в процессах МН, демонстрируют ограниченность его использования для получения МН MoO_3 , но высокую реакционную способность в процессах роста смешанных оксидных пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и перспективность его использования для получения других смешанных оксидов. Полученные результаты

важны с точки зрения пополнения базы данных прекурсоров пригодных для использования в процессах МН;

4. Разработка активного в видимой области света диоксида титана является одной из ключевых задач в области фотокатализа полупроводников. Смешанные титан-молибденовые оксидные пленки ($Ti_xMo_yO_z$), впервые полученные в данной работе, предположительно, имеют сниженную по сравнению с TiO_2 ширину запрещенной зоны и, соответственно, могут быть использованы как эффективные в видимой области света фотокатализаторы. Кроме этого, пленки $Ti_xMo_yO_z$ могут найти применение в литий-ионных аккумуляторах в качестве электродных материалов, а также в газовых сенсорах для обнаружения CO и NO_2 и т.д.;

5. Алюминий-молибденовые смешанные оксидные пленки ($Al_xMo_yO_z$), полученные в данной работе, имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах, катализаторов, фотоэлектрических элементов и в качестве сухих смазок, в частности для микроэлектромеханических систем (МЭМС);

6. Выявленные в данной работе закономерности формирования пленок могут служить для более детального анализа ростовых характеристик процессов МН многокомпонентных оксидных пленок. Обнаруженные закономерности во время наслаивания титан-молибденовых оксидных пленок на поверхности кремниевой подложки могут служить для более глубокого понимания процессов «конверсии» в термическом МН, а также в процессах травления, а закономерности, выявленные при МН алюминий-молибденовых оксидных пленок - для понимания окислительно-восстановительных процессов в росте смешанных оксидов, связанных с реакционной способностью прекурсоров.

Результаты диссертационной работы получены в рамках научных проектов Фонда Содействия Инновациям (№ 15221ГУ/2020 и № 17351ГУ/2022) и в рамках Государственного Задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ FZNZ-2020-0002).

Методология и методы исследования. Молекулярное наслаивание пленок проводили в вакуумной установке с нагреваемыми камерой и линиями подачи прекурсоров. Исследование поверхностной химии процессов во время МН и определение линейности роста пленок проводили в режиме реального времени (*in situ*) методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ). Для уточнения механизма роста пленок MoO_3 применяли квантово-химическое моделирование с использованием неэмпирического метода теории функционала плотности PBE/DFT с функциональным базисом def2-TZVP. Для *ex situ* анализа пленки получали на кремниевых подложках (Si (100)) с естественным оксидом кремния. Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) была получена информация о толщине, плотности и среднеквадратичной (RMS) шероховатости полученных пленок, а методом рентгенодифракционного анализа (РДА) - информация об их кристаллической структуре. Для определения толщины полученных пленок дополнительно использовали метод спектроскопической эллипсометрии (СЭ). Методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определяли элементный состав пленок и химическое состояние элементов в них. Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты молекулярного наслаивания молибденосодержащих тонких пленок (MoO_3) с использованием MoOCl_4 и H_2O ;
2. Результаты молекулярного наслаивания смешанных титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O ;
3. Результаты молекулярного наслаивания смешанных алюминий-молибденовых оксидных пленок ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием ТМА, MoOCl_4 и H_2O ;
4. Результаты исследования возможности молекулярного наслаивания молибденосодержащих пленок с использованием MoO_2Cl_2 в комбинации с H_2O ;
5. Результаты исследования возможности молекулярного наслаивания $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ тонких пленок с использованием MoO_2Cl_2 в качестве прекурсора молибдена.

Степень достоверности и апробация результатов. Все результаты, представленные в работе, воспроизводимы и апробированы на практике. Достоверность результатов обеспечило использование современных независимых физико-химических методов исследования полученных материалов и комплексный анализ полученных данных. Основные результаты работы представлены и получили высокую оценку на следующих конференциях: IV Международный семинар «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2023» (г. Махачкала, 2023 г.), 9 Научная конференция «ЭКБ и микроэлектронные модули» Российского Форума «Микроэлектроника» (г. Зеленоград, 2023 г.), XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи, Сириус, 2022 г.), Всероссийская конференция «Химия твердого тела 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 2022 г.), IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (г. Москва, 2022 г.), III Международный семинар «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021» (Санкт-Петербург, 2021 г.), VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и Гибридные материалы» (Иваново, 2021 г.), XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2020 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» и «Ломоносов-2020» (Москва, 2019 и 2020 гг.). За работы на основе диссертационных исследований, представленные на конкурсах научно-исследовательских работ, было получено три диплома, одна грамота и медаль.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и входящих в перечень ВАК, 1 глава в монографии, 1 патент на изобретение и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Научно-квалификационная работа изложена на 173 стр. печатного текста (в том числе 55 рисунка, 6 таблиц), состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 211 наименований.

Личный вклад автора состоял в поиске, изучении и систематизации литературных данных по теме исследования, разработке программ синтеза материалов, в выполнении экспериментов по исследованию процесса молекулярного наслаивания методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ), получении образцов пленок для дальнейшей характеристики, в обработке и интерпретации всех экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

Основное содержание работы

Во введении показана актуальность выбранной темы исследования, определены цель и задачи научно-квалификационной работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, описана методология выполнения работы и дана оценка научно-практической значимости работы.

Первая глава носит обзорный характер. В пункте 1 приведены основные положения и краткий обзор развития метода МН. В пункте 2 приведены области применения тонких пленок оксида молибдена и смешанных титан-молибденовых оксидных и алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок. В пункте 3 приведен обзор комбинаций прекурсоров, ранее использованных для МН оксида молибдена, оксида алюминия и оксида титана. В пункте 4 приведен обзор работ, посвященных МН смешанных оксидов и закономерностям поверхностных химических реакций во время этих процессов.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части работы. Приведено подробное описание вакуумной установки, где проводилось молекулярное наслаивание тонких пленок. Приведена методика исследования процесса МН пленок в режиме реального времени методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ). Приведены методики исследования полученных тонких пленок методами рентгеновской рефлектометрии и рентгенодифракционного анализа (РР и РДА), спектроскопической эллипсометрии (СЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение представлены в **третьей, четвертой и пятой главах.**

В **третьей главе** представлены результаты МН молибденооксидных пленок (MoO_3) с использованием оксотетрахлорида молибдена VI (MoOCl_4) или диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2) и H_2O . МН пленки MoO_3 предлагается осуществлять за счет поверхностных реакций паров MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O . Термохимические расчеты для газофазных реакций $\text{MoOCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{г})$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G = -72.14\text{ кДж/моль}$) и $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{HCl}(\text{г})$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G = -22.90\text{ кДж/моль}$) показывают, что данные реакции могут протекать самопроизвольно. Процесс МН MoO_3 основан на циклически чередующихся реакциях

функционалов положки с MoOCl_4 (или MoO_2Cl_2) и H_2O , где после напуска MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 на поверхности образуется монослой молибденосхлоридных групп, а напуск паров H_2O приводит к замещению хлор-ионов на гидроксильные группы, что приводит к регенерации поверхностных функциональных групп, благодаря которым происходит дальнейший рост пленки.

В разделе 3.1 схематично представлены схемы МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O и обоснован выбор данных прекурсоров молибдена.

В разделе 3.2 представлены результаты КПМ мониторинга роста пленок MoO_3 в диапазоне температур 115-180 °С. При 150 и 180 °С наблюдали линейный рост пленки с количеством МН циклов и высокую повторяемость поверхностных процессов от цикла к циклу. Поверхностные реакции имели самоограничивающийся характер. На рисунке 1а) представлен наблюдаемый при 150 °С приближенный вид сигнала КПМ в ходе МН MoO_3 . Прирост массы составил 7.0 нг/см² за цикл. Расчеты с использованием КПМ данных указывает на высокую вероятность монодентатного присоединения MoOCl_4 к поверхности с образованием структур, соединенных между собой кислородными мостиками (Mo-O-Mo).

На рисунке 1б) представлены наблюдаемые при 150 и 180 °С сигналы КПМ в процессе МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O , начиная с первого цикла на затравочном слое МН Al_2O_3 толщиной ~ 50 Å. Из рисунка 1б) видно, что при 150 °С во время МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O за первые 7 циклов наблюдается заметный прирост массы, равный ~166.0 нг/см². Прирост массы для одного цикла после 7 первых МН циклов на затравочном Al_2O_3 устанавливается на значении ~2.0 нг/см² при 150 °С. Примерно такая же картина для первых нескольких МН циклов данного процесса на затравочном Al_2O_3 наблюдается при повышении температуры МН до 180 °С, а после нуклеационного периода заметны признаки ХОГФ, где наблюдается непрерывный прирост массы. Таким образом, в процессе МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O не удается добиться воспроизводимого и линейного роста MoO_3 .

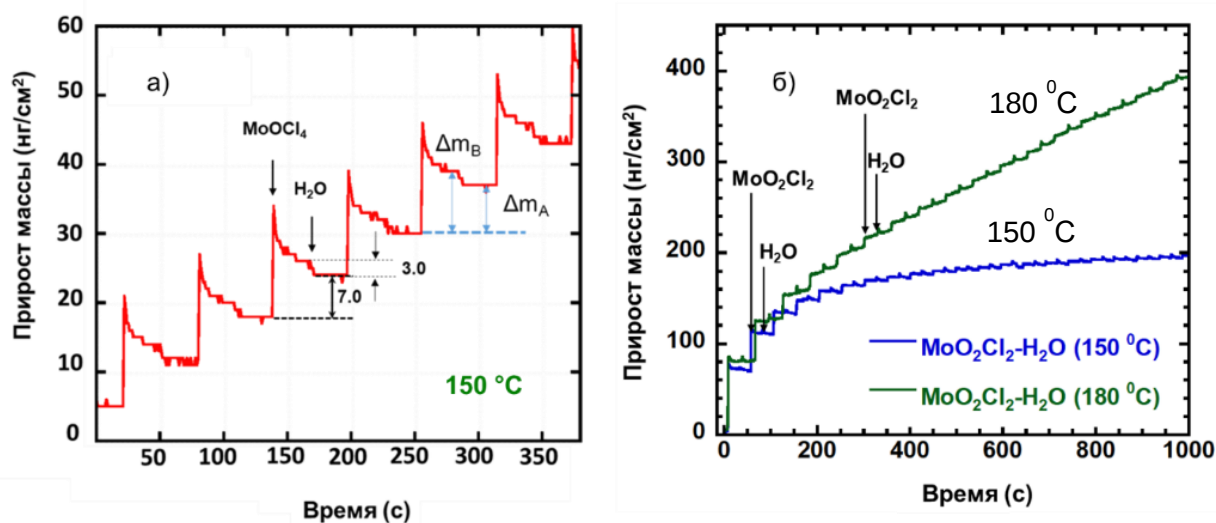


Рисунок 1 – а) Прирост массы, наблюдаемый в процессе МН MoO_3 а) с использованием MoOCl_4 и H_2O при 150 °С; б) с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O при 150 и 180 °С

В разделе 3.3 представлены результаты квантово-химического моделирования процесса роста пленки MoO_3 , проведенного с целью уточнения механизма роста МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O . Квантово-химические расчеты показали, что первая полуреакция с монодентатным присоединением MoOCl_4 к поверхности протекает с 100% выходом ($\Delta G (150^\circ\text{C}) = -49.5$ кДж/моль), а для второй полуреакции с H_2O выход реакции составляет 83% ($\Delta G (150^\circ\text{C}) = -9.4$ кДж/моль). Таким образом, согласно данным квантово-химического моделирования термодинамически наиболее выгодно образование монодентатных структур, соединённых между собой кислородными мостиками, образованными дегидратацией соседних Мо-гидроксильных групп, что согласуется с экспериментальными КПМ данными (рис. 2).

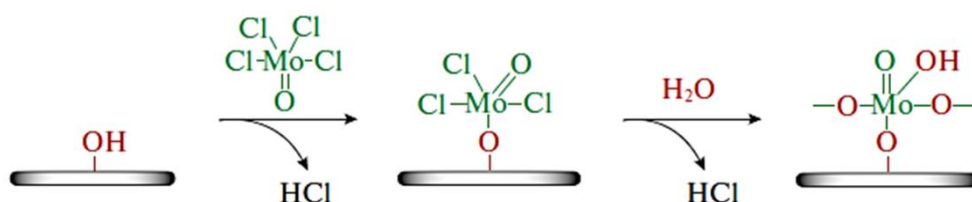


Рисунок 2 - Схема МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O с образованием Мо-О-Мо мостиковых связей

В разделе 3.4. приведен анализ полученных MoO_3 пленок с использованием MoOCl_4 и H_2O при 150°C на кремниевых подложках $\text{Si} (100)$ с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50 \text{ \AA}$), служащим для улучшения нуклеации пленок.

В разделе 3.4.1 приведены результаты РФЭС анализа пленок MoO_3 . Анализ пленки показал содержание атомов хлора в пленках ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат.%), что говорит о полноте реакций гидролиза. На рисунке 3 приведен РФЭС спектр линии Мо 3d для МН пленки MoO_3 . Позиция Мо 3d_{5/2} пика с энергией связи 233.2 эВ, а также позиция Мо 3d_{3/2} пика с энергией связи 236.3 эВ находятся в пределах литературных значений Мо в степени окисления +6, что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор (MoOCl₄). Это говорит о стабильности прекурсора при нагревании в контейнере и отсутствии восстановительных процессов в процессе роста пленки.

В разделе 3.4.2 приведены результаты анализа пленок методами РР и РДА. РДА показал, что полученные пленки имели аморфную структуру.

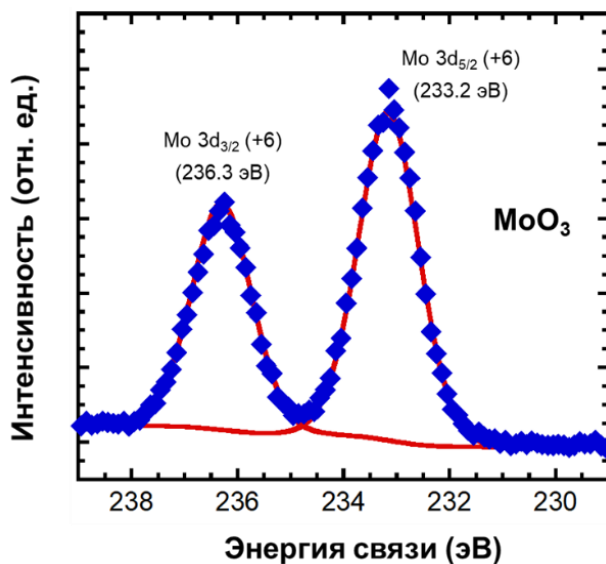


Рисунок 3 - РФЭС спектр линии Мо 3d высокого разрешения с моделями для МН пленки MoO_3 , полученной при 150°C с использованием MoOCl_4 и H_2O

Постоянная роста (ПР) пленки MoO_3 составила $0.2 \text{ \AA/цикл}$, что согласуется с значением ПР из КПМ данных ($0.18 \text{ \AA/цикл}$), плотность – 3.9 г/см^3 , а шероховатость – $9\text{--}10 \text{ \AA}$. Полученное значение ПР для МН MoO_3 близко к значению $0.1 \text{ \AA/цикл}$, ранее полученному для МН MoO_3 при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием тех же прекурсоров [4].

В разделе 3.4.3 приведены данные СЭ зависимости толщины МН пленки от количества циклов, полученные для пленок MoO_3 . По результатам СЭ наблюдается линейное увеличение толщины и тенденция уменьшения ПР с увеличением количества МН циклов с установлением на значении $0.15 \text{ \AA/цикл}$. Это объясняется тем, что на этапе нуклеации на затравочном слое Al_2O_3 ПР выше, а по мере образования монослоя MoO_3 на поверхности при установившемся режиме формирования пленки стабилизируется на одном уровне. Такой тип роста МН пленок ранее характеризовали как поверхностно–стимулированный.

В четвертой главе представлены результаты МН титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$). Для МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ использовали восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров TiCl_4 , H_2O , MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 , H_2O и продувок между ними (рис. 4), где рост пленки осуществляется за счет реакций гидролиза хлоридов. В разделе 4.1 представлены программа синтеза $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок и результаты КПМ мониторинга роста в диапазоне температур $115\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием TiCl_4 , H_2O , MoOCl_4 или H_2O . Полученные пленки обозначили как $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле.

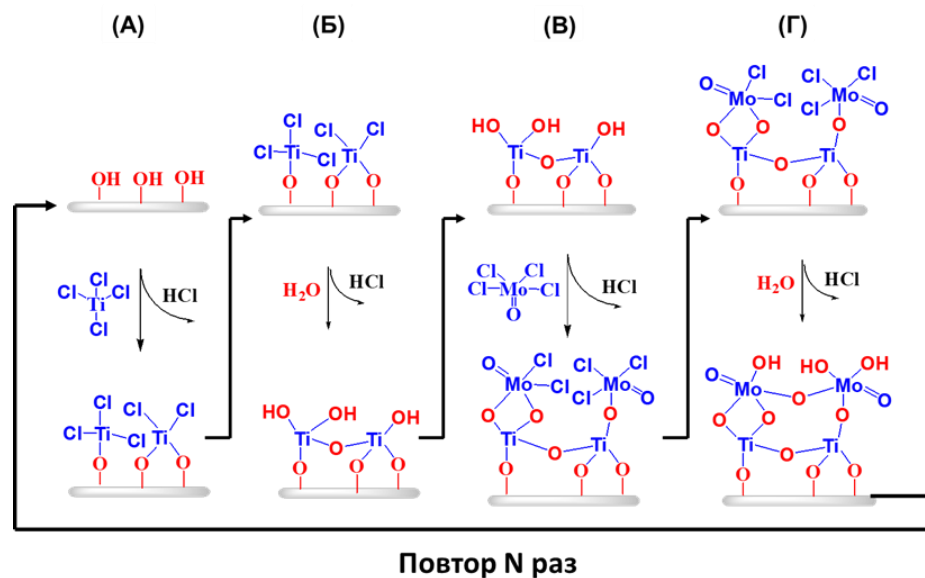


Рисунок 4 - Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$)

Для всех полученных пленок наблюдалась линейность роста пленок с количеством МН циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Поверхностные реакции имели самоограничивающийся характер. На рис. 5 приведены КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке паров реагентов в процессе

роста пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$ при 150°C . Прирост массы после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикла составил 17.0 нг/см^2 , что ниже значения прироста массы в процессе МН TiO_2 (20.2 нг/см^2), полученного при схожих условиях роста. Прирост массы после $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикла составил 20.0 нг/см^2 , что значительно выше значения, полученного в процессе МН MoO_3 ($\sim 7.0\text{ нг/см}^2$, рис. 1а). Увеличение прироста массы за субцикл $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ говорит о повышении количества реакционноспособных поверхностных групп после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла. Для увеличения относительного содержания молибдена в $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленке МН проводили с использованием 1 субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и 7 субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки $1\text{Ti}7\text{MoO}$). После субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ для $1\text{Ti}7\text{MoO}$ (рис. 5б) наблюдается общая потеря массы, равная $\sim 11.0\text{ нг/см}^2$. Примечательно, что потеря массы наблюдается как после напуска H_2O , так и после TiCl_4 , что говорит о процессах травления пленки. Прирост массы после 7 субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ составил 56.0 нг/см^2 . Общий прирост массы за один суперцикл составил $\sim 45.0\text{ нг/см}^2$. С каждым последующим $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклом в процессе МН $1\text{Ti}7\text{MoO}$ прирост массы постепенно снижается.

В разделе 4.1.2 приведен анализ полученных пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$ с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O при 150°C на кремниевых подложках $\text{Si}(100)$ с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50\text{ \AA}$), служащим для улучшения нуклеации пленок.

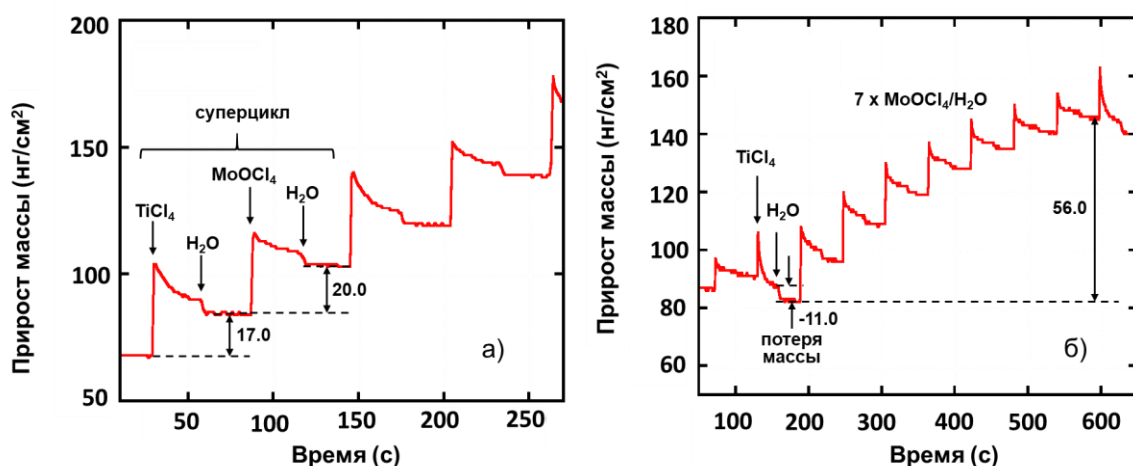


Рисунок 5 – Изменение массы в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ при 150°C для пленки:

а) $1\text{Ti}1\text{MoO}$, б) $1\text{Ti}7\text{MoO}$

В разделе 4.1.2.1 приведены результаты РФЭС анализа пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$. РФЭС анализ пленки $1\text{Ti}1\text{MoO}$ показал следующий состав: $\text{Ti } 2p$ (27.12 ат.%), $\text{Mo } 3d$ (0.24 ат.%), $\text{O } 1s$ (48.94 ат.%), $\text{Al } 2p$ (4.11 ат.%), $\text{C } 1s$ (19.6 ат.%), а пленки $1\text{Ti}7\text{MoO}$ – $\text{Ti } 2p$ (20.61 ат.%), $\text{Mo } 3d$ (4.02 ат.%), $\text{O } 1s$ (50.72 ат.%), $\text{Al } 2p$ (4.24 ат.%), $\text{C } 1s$ (20.41 ат.%). Содержание атомов хлора в пленках ниже чувствительности инструмента ($<0.5\text{ ат.}\%$). Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН и РФЭС анализом. Увеличение количества субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ от одного ($1\text{Ti}1\text{MoO}$) до семи ($1\text{Ti}7\text{MoO}$) привело к увеличению концентрации молибдена примерно в 16.8 раз. Для обоих типов МН пленок содержание титана превышает содержание молибдена.

Среди причин такого поведения систем называют эффект “конверсии”, который в общем виде ранее представляли, как $\text{MO}_z + \text{NL}_x(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_y + \text{ML}_z(\text{г})$, где М - металл исходного оксида, а N и L – металл и лиганд напускаемого прекурсора, соответственно. Предположили, что процесс конверсии в данном случае протекает при взаимодействии TiCl_4 с поверхностным оксидом молибдена и удалением Мо в виде оксихлоридов по схеме: $\text{MoO}_3 + \text{TiCl}_4(\text{г}) \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{MoOCl}_4(\text{г})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -23.0$ кДж/моль и/или $2\text{MoO}_3 + \text{TiCl}_4(\text{г}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -26.8$ кДж/моль (в перерасчете на один атом молибдена $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -13.4$ кДж/моль). Данными процессами также объясняется наблюдаемая на КПМ потеря массы после дозирования TiCl_4 в процессе МН 1Ti7MoO. Из данных РФЭС становится ясным, что процессы конверсии происходят и в процессе МН 1Ti1MoO, хоть и на КПМ не наблюдалось явной потери массы во время напуска TiCl_4 . Вероятность травления пленки выделяющимся в процессе поверхностных реакций HCl или Cl_2 низкая, так как ΔG для реакций $\text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{г}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = 75.4$ кДж/моль) и $\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = 135.0$ кДж/моль) положительны. Таким образом, процесс конверсии (травления) позволяет объяснить отклонение $\chi_{\text{КПМ}}$ от $\chi_{\text{РФЭС}}$.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Мо 3d для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO показали, что для пленки 1Ti1MoO наблюдаются две позиции Мо 3d_{5/2} пика с энергиями связи 232.7 эВ и 231.8 эВ, что находится в пределах литературных значений для Mo^{+6} и Mo^{+5} , соответственно. Также для данной пленки наблюдаются две позиции Мо 3d_{3/2} пика с энергиями связи 235.9 эВ (Mo^{+6}) и 234.9 эВ (Mo^{+5}). Относительное содержание Mo^{+6} в данной пленке выше содержания Mo^{+5} . Для пленки 1Ti7MoO позиции Мо 3d_{5/2} пика с энергиями связи 233.05 эВ и 232.2 эВ, а также позиции Мо 3d_{3/2} пика с энергиями связи 235.35 эВ и 236.15 эВ находятся в пределах литературных значений характерных Mo^{+6} . Относительная концентрация Mo^{+6} для обоих типов плёнок может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе верхних слоев пленок. Таким образом, выбранная для МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ реакционная система способствует частичному восстановлению Mo^{+6} в пленке.

В разделе 4.1.2.2 приведены результаты анализа пленок методами РР и РДА. Полученные пленки имели аморфную структуру. Постоянная роста для пленки, полученной из процесса 1Ti1MoO, составила 0.5 Å/суперцикл, плотность – 4.11 г/см³, шероховатость – 7-8 Å. Постоянная роста для пленки, полученной из процесса 1Ti7MoO, составила 1.55 Å/суперцикл, плотность – 4.47 г/см³, шероховатость – 8-9 Å. Увеличение плотности пленок с 4.11 до 4.47 г/см³ при повышении количества $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклов объясняли увеличением концентрации молибдена.

По результатам СЭ, приведенных в разделе 4.1.2.3, для полученных пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов.

Из полученных АСМ сканов (раздел 4.1.2.4) пленки характеризуются относительно гладкой поверхностью и аморфной структурой, среднеквадратичная шероховатость пленки 1Ti1MoO составила 5-6 Å, а 1Ti7MoO - 8-9 Å.

В разделе 4.2 представлена программа синтеза $Ti_xMo_yO_z$ пленок с использованием $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O , а также результаты КПМ мониторинга роста в диапазоне температур 115-180 °С. Из полученных КПМ данных потеря массы, наблюдаемая для процессов МН $1Ti1MoO$ и $1Ti7MoO$ после $TiCl_4/H_2O$ -субцикла, составила 7.0 и 34.0 нг/см², соответственно, что выше значений, наблюдаемых в процессе МН $Ti_xMo_yO_z$ с $MoOCl_4$. Прирост массы после MoO_2Cl_2/H_2O -субцикла для МН $1Ti1MoO$ составил 42.0 нг/см², что свидетельствует о том, что несмотря на свою неэффективность при попытке получить MoO_3 , MoO_2Cl_2 может быть использован для МН смешанных титан-молибденовых оксидных пленок.

В разделе 4.2.1 приведен анализ полученных при 150 °С на кремниевых подложках пленок $1Ti1MoO$ и $1Ti7MoO$. В разделе 4.2.2.1 приведены результаты РФЭС анализа пленки $1Ti1MoO$, где наблюдается аналогичное процессу МН $1Ti1MoO$ с $MoOCl_4$ отклонение от правила смесей, в пленках обнаружен только Mo^{+6} . В разделе 4.2.2.2 приведены результаты СЭ для полученных пленок, где наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов.

В пятой главе представлены результаты МН алюминий-молибденовых оксидных пленок ($Al_xMo_yO_z$) с использованием триметилалюминия ($Al(CH_3)_3$, ТМА), оксотетрахлорида молибдена VI ($MoOCl_4$) или диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2) и H_2O .

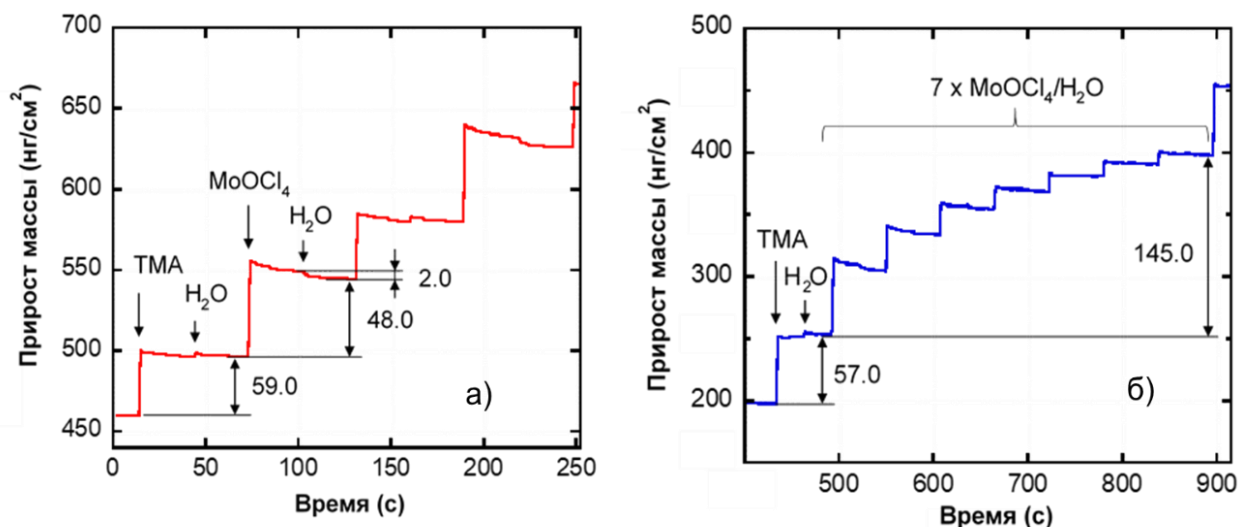


Рисунок 6 - Изменение массы в процессе МН $Al_xMo_yO_z$ при 150 °С для пленки:
а) $1Al1MoO$, б) $1Al7MoO$

В разделе 5.1 приведен процесс МН пленок $Al_xMo_yO_z$ с использованием ТМА ($Al(CH_3)_3$), $MoOCl_4$ и H_2O . На рисунке 6а) показаны КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процессе МН $1Al1MoO$ пленок при 150 °С. Прирост массы после $Al(CH_3)_3/H_2O$ -субцикла составил 59.0 нг/см², что почти вдвое выше прироста массы, наблюдаемого в процессе МН Al_2O_3 (~38.0 нг/см²) с использованием ТМА и H_2O при схожих условиях. Прирост массы после $MoOCl_4/H_2O$ -субцикла составил 48.0 нг/см², что на ~41.0 нг/см² выше значения прироста массы, наблюдаемого в процессе МН MoO_3 (7.0 нг/см², рис. 1а) с использованием $MoOCl_4$ и

H_2O . Для увеличения относительного содержания молибдена в получаемых пленках МН проводили с использованием одного субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и семи субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$). На рисунке 6б) приведены данные КПМ для одного МН суперцикла $1\text{Al}7\text{MoO}$. Прирост массы после субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ составил 57.0 нг/см^2 , а после семи $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субциклов – 145.0 нг/см^2 . Как видно из рисунка 6б), включение одного субцикла ТМА/ H_2O после 7 субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ позволяет значительно регенерировать реакционность поверхности и стимулировать рост слоя MoO_x , который в противном случае имеет затухающий характер, как и на первых циклах в процессе МН MoO_3 на подложке Al_2O_3 . Для всех полученных пленок наблюдалась линейность роста пленок с количеством МН суперциклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Поверхностные реакции имели самоограничивающийся характер.

В разделе 5.1.2 приведен анализ полученных пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ с использованием ТМА, MoOCl_4 и H_2O при 150°C на кремниевых подложках $\text{Si}(100)$ с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50 \text{ \AA}$). В разделе 5.1.2.1 приведены результаты РФЭС анализа пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$. Анализ пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$ показал следующий состав: $\text{Al } 2p$ (20.07 ат. %), $\text{Mo } 3d$ (5.79 ат. %), $\text{O } 1s$ (42.82 ат. %), $\text{C } 1s$ (31.32 ат. %), а пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$ – $\text{Al } 2p$ (14.67 ат. %), $\text{Mo } 3d$ (8.66 ат. %), $\text{O } 1s$ (50.93 ат. %), $\text{C } 1s$ (25.74 ат. %) до Ar^+ травления. После Ar^+ травления состав пленок был следующий: $\text{Al } 2p$ (26.00 ат. %), $\text{Mo } 3d$ (8.15 ат. %), $\text{O } 1s$ (65.85 ат. %) для пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $\text{Al } 2p$ (19.76 ат. %), $\text{Mo } 3d$ (11.66 ат. %), $\text{O } 1s$ (68.58 ат. %) для $1\text{Al}7\text{MoO}$. Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности инструмента. Увеличение количества субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ от одного ($1\text{Al}1\text{MoO}$) до семи ($1\text{Al}7\text{MoO}$) привело к увеличению содержания молибдена примерно в 1.4 раза. Для обоих типов МН пленок содержание алюминия превышает содержание молибдена. Сниженное содержание молибдена в пленках, возможно, обусловлено травлением пленки при напуске паров ТМА в суперцикле и удалением молибдена (конверсией) в газовую фазу в виде его метилпроизводных. Среди легколетучих метилпроизводных молибдена более известен термически устойчивый гексаметилмолибден $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$, и было предположено, что конверсия MoO_3 в данном процессе может протекать по схеме $\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}(\text{CH}_3)_6(\text{г})$, однако ввиду отсутствия в литературе термодинамических параметров для $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ вычислить ΔG для данной реакции без осуществления квантово-химических расчетов представляется сложным.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках провели РФЭС сканирование высокого разрешения в области спектральных линий 3d-уровня Mo (рис. 7).

Спектральные данные и модели линий основного уровня $\text{Mo } 3d$ для $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ представлены на рисунках 7а) и 7б), соответственно. Для пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ появляются новые пики по сравнению с пленкой MoO_3 (рис. 2). Для пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$ (рис. 7а) два новых пика $\text{Mo } 3d_{5/2}$ с энергиями связи 231.4 и 229.9 эВ отнесли к молибдену со степенями окисления +5 и +4, соответственно. Для пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$ (рис. 7б) два новых пика $\text{Mo } 3d_{5/2}$ с энергиями связи 231.6 и 230.2 эВ также отнесли к

молибдену со степенями окисления +5 и +4, соответственно. Частичное восстановление Mo^{+6} до Mo^{+4} и Mo^{+5} в процессе роста $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок связано с восстановительной способностью ТМА. Таким образом, ТМА помимо образования связей Mo-O-Al может способствовать восстановлению Mo^{+6} . Термодинамические расчеты процессов восстановления MoO_3 до MoO_2 с участием CH_4 , являющегося побочным продуктом

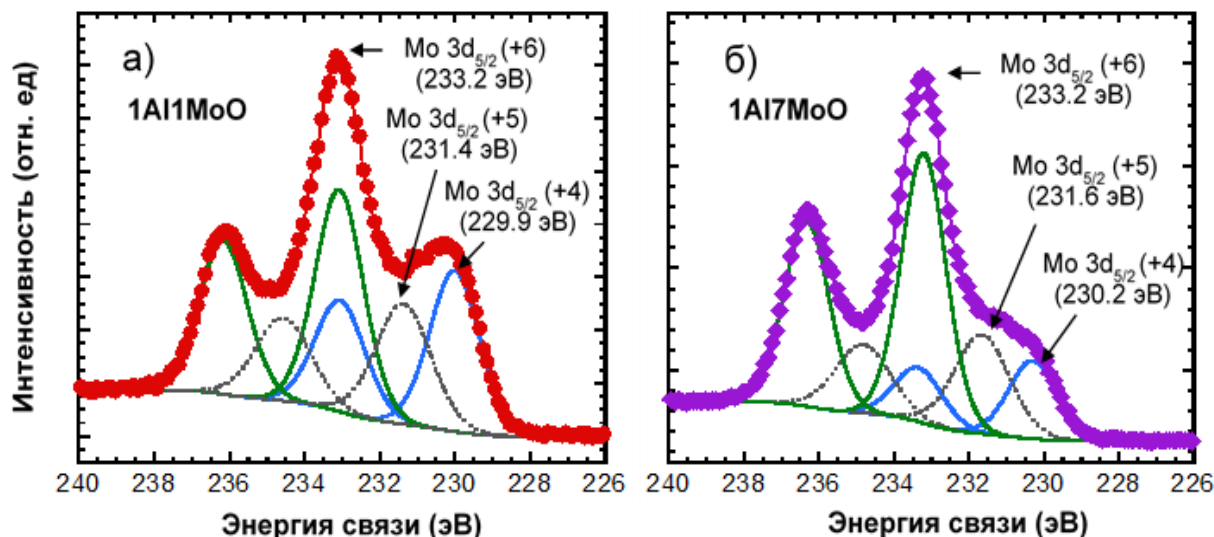


Рисунок 7 - РФЭС спектр линии $\text{Mo } 3d$ высокого разрешения с моделями для пленок:
а) $1\text{Al}1\text{MoO}$ и б) $1\text{Al}7\text{MoO}$, полученных при 150°C

поверхностных реакций ТМА и H_2O , дали следующий результат: $4\text{MoO}_3 + \text{CH}_4(\text{г}) \rightarrow 4\text{MoO}_2 + \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -300.2$ кДж/моль и/или $3\text{MoO}_3 + \text{CH}_4(\text{г}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -178.8$ кДж/моль. Данные расчеты показывают, что эти процессы возможны, однако, более термодинамически выгодным путем восстановления MoO_3 , связанного с присутствием триметилалюминия в системе, является реакция $3\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -1260.6$ кДж/моль, что указывает на более выраженные восстановительные свойства ТМА по сравнению с CH_4 . Предположительно, восстановление Mo^{+6} до Mo^{+4} в результате реакции с ТМА осуществляется за счет параллельно происходящих процессов: образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму между терминальным кислородом Mo=O : и атомом алюминия в ТМА, отщепления поверхностной $-\text{OH}$ группы от молибдена и ее присоединения к Al , отщепления $-\text{CH}_3$ лигандов ТМА и их рекомбинации в молекулы C_2H_6 . Схема реакции дополняется

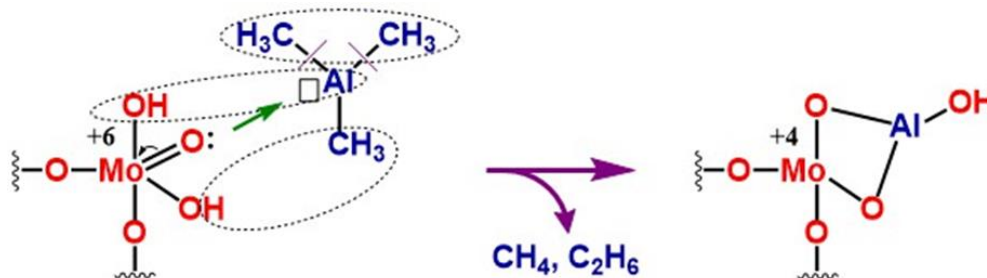


Рисунок 8 – Предлагаемая схема восстановления Mo^{+6} до Mo^{+4} в пленках $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

реакцией замещения между ТМА и поверхностными -ОН группами с выделением CH_4 (рис. 8). По предложенной схеме во время стадии напуска ТМА может появиться -ОН группа, которая открывает возможность обеспечить хемосорбцию дополнительной молекулы ТМА, за счет чего почти вдвое может увеличиться прибавка массы, что и наблюдалось на КПМ (рис. 6).

В разделе 5.1.2.2 приведены результаты анализа пленок методами РР и РДА. Полученные пленки имели аморфную структуру. РР для пленки, полученной из процесса $1\text{Al}1\text{MoO}$, составила $3.0 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$, плотность – 3.6 г/см^3 , шероховатость – $16\text{-}18 \text{ \AA}$. РР для пленки, полученной из процесса $1\text{Al}7\text{MoO}$, составила $5.7 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$, плотность – 3.9 г/см^3 , шероховатость – $20\text{-}21 \text{ \AA}$.

Из приведенных в разделе 5.1.2.3 данных СЭ зависимости толщины МН пленки от количества суперциклов, полученных для пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$, наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов.

В разделе 5.1.2.4 представлены результаты АСМ пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$, полученных на кремниевой подложке $\text{Si}(100)$ с затравочным МН слоем Al_2O_3 толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$. Среднеквадратичная шероховатость пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$ толщиной $413 \text{ \AA}$ составила $18\text{-}20 \text{ \AA}$, а пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$ толщиной $294.5 \text{ \AA}$ – $14\text{-}15 \text{ \AA}$.

В разделе 5.2 приведен процесс МН пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), MoO_2Cl_2 и H_2O . В разделе 5.2.1 приведены результаты КПМ мониторинга роста $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. Для исследования возможности получения пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием частично безводных и безводных реакционных систем провели процесс МН с использованием суперцикла ТМА- H_2O - MoO_2Cl_2 , где после напуска паров MoO_2Cl_2 в камеру МН установки не напускали пары H_2O . Также исследовали процесс МН с использованием реакционной системы, состоящей из последовательного напуска ТМА- MoO_2Cl_2 , что составляло один МН цикл.

В разделе 5.2.2 приведен анализ полученных пленок с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O . В разделе 5.2.2.1 приведены РФЭС данные состава полученных пленок. В разделе 5.2.2.2 приведены результаты анализа пленок методами РР и РДА. В разделе 5.2.2.3 приведены данные СЭ для пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием суперцкла ТМА- MoO_2Cl_2 - H_2O . РР для пленки, полученной из процесса $1\text{Al}1\text{MoO}$, составила $5.39 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$, а для $1\text{Al}7\text{MoO}$ – $7.62 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$, что выше по сравнению с процессом МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с MoOCl_4 . РР для пленки, полученной из процесса МН ТМА- H_2O - MoO_2Cl_2 , составила $3.79 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$, а для пленки, полученной из процесса ТМА- MoO_2Cl_2 – $3.94 \text{ \AA}/\text{цикл}$.

Заключение

1. Разработаны методики МН молибденооксидных (MoO_3) тонких пленок, смешанных титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) и алюминий-молибденовых оксидных ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок методом молекулярного наслаивания с использованием TiCl_4 или ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O в качестве прекурсоров. Использование MoO_2Cl_2 в процессах МН продемонстрировано впервые. Продemonстрирован линейный рост и самоограничивающееся поведение

поверхностных реакций для пленок, полученных с использованием разработанных МН программ синтеза. Экспериментально измеренные значения постоянной роста и плотности полученных пленок имели значения близкие к ожидаемым. Все полученные пленки имели аморфную структуру;

2. КПМ мониторинг процесса МН с использованием MoOCl_4 и H_2O в диапазоне температур 115-180 °С позволил установить, что рост пленки MoO_3 происходит в субмонослойном режиме, а также в комбинации с квантово-химическим моделированием выяснено, что в процессе реакции MoOCl_4 с гидроксильной поверхностью в основном наблюдается монодентатное присоединение и образование Mo-O-Mo мостиковых связей. РФЭС анализ пленок показал присутствие только Mo^{+6} , что свидетельствует об образовании MoO_3 . С помощью КПМ мониторинга процесса МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O в диапазоне температур 115-180 °С установлено, что с использованием данной комбинации прекурсоров не удастся добиться линейного и воспроизводимого МН роста MoO_3 ;

3. В процессе роста пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 (или MoO_2Cl_2) и H_2O после субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ наблюдается потеря массы вместо ожидаемого прироста, что объясняли процессами «конверсии», вследствие перехода хлор-лигандов TiCl_4 на поверхностные оксомолибденовые группы и удалением Mo в газовую фазу в виде оксохлоридов. РФЭС анализ состава полученных пленок показал сниженное содержание молибдена в пленках, что косвенно подтверждает предположение о потере массы, вследствие процессов «конверсии», а также восстановление молибдена с +6 до +5 в некоторых пленках, что связывали с формированием поверхностных комплексов $(-\text{O})_x\text{Ti} \leftarrow :\text{O}=\text{MoCl}_4$;

4. В процессе роста пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием ТМА, MoOCl_4 (или MoO_2Cl_2) и H_2O после ТМА/ H_2O и MoOCl_4 (или MoO_2Cl_2)/ H_2O -субциклов было отмечено значительное увеличение прироста массы в сравнении с индивидуальными МН процессами Al_2O_3 и MoO_3 , благодаря образованию связей по донорно-акцепторному механизму за счет оксогрупп молибдена. Продемонстрирован рост $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием суперцикла ТМА- H_2O - MoO_2Cl_2 и цикла ТМА- MoO_2Cl_2 . РФЭС анализ состава всех полученных пленок показал сниженное содержание молибдена в пленках, а также признаки восстановления молибдена с +6 до +5 и +4, что связывали с восстановительными свойствами ТМА.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи:

1. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием триметилалюминия, оксотетрахлорида молибдена и воды / А.М. Максумова, И.С. Бодалев, С.И. Сулейманов, Н. М-Р. Алиханов, И.М. Абдулагатов, М.Х. Рабаданов, А.И. Абдулагатов // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. - № 4. – С. 384-393.

2. Максумова, А.М. Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого

пьезоэлектрического микровзвешивания / А. М. Максумова, И. М. Абдулагатов, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов // Журнал Физической Химии. - 2022. - Т. 96. - № 10. - С. 1490-1498.

3. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок / А.И. Абдулагатов, А.М. Максумова, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, И.М. Абдулагатов // Журнал Общей Химии. - 2022. - Т. 92. - № 8. - С. 1310-1324.

4. Abdulagatov, I.M. ALD coated polypropylene hernia meshes for prevention of mesh-related post-surgery complications: an experimental study in animals / I.M. Abdulagatov, R.M. Ragimov, M.A. Khamidov, A.M. Maksumova, N.M. Abdullaeva // Biomedical Materials. – 2022. – V. 17. – ID. 015006.

5. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок / А. И. Абдулагатов, А. М. Максумова, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, И. М. Абдулагатов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. - №7. – С. 835-848.

Глава в монографии:

6. Абдулагатов, А.И. Получение неорганических и гибридных нанопленок с заданными свойствами для различных областей применения методами атомно- и молекулярно-слоевого осаждения / А. И. Абдулагатов, Кр. Н. Ашурбекова, Р. Р. Амашаев, А. М. Максумова, М. Х. Рабаданов, Д. К. Палчаев, И. М. Абдулагатов // Нанотехнологии и перспективные наноматериалы : Монография / Отв. ред. М.Х.Рабаданов.– Махачкала: Дагестанский ГУ, 2019.– С.80-117.– ISBN 978-5-9913-0191-6.

Патенты:

7. Патент RU 2802043 С1. МПК В82У99/00; В82В1/00; С01Г23/047. Способ получения нанопленок диоксида титана, легированного молибденом, с использованием технологии атомно-слоевого осаждения / А.М. Максумова, И.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов. - № 2022134785, заяв. 28.12.2022, опубл. 22.08.2023 // Изобретения. Полезные модели. – 2023 - № 24. - 12 с.

Тезисы докладов:

1. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O / А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, М.Х. Рабаданов, А.И. Абдулагатов // Сборник тез. докл. IV Междунар. семинара «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2023». Махачкала. – 2023. – С. 44.

2. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение пленок оксида титана, легированного молибденом, с использованием TiCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O / А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов // Сборник тез. докл. IV Междунар. семинара «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2023». Махачкала. – 2023. – С. 83.

3. Максумова, А.М. Исследование физико-химических закономерностей роста титан-молибденовых оксидных пленок, полученных методом атомно-слоевого осаждения / А.М. Максумова, И.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов // Матер. Всеросс. конф. «Химия твердого тела 2022». Екатеринбург. – 2022. – С. 224.

4. Максумова, А.М. Химия поверхности и атомно-слоевое осаждение пленок $Ti_xMo_yO_z$ с использованием $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O / А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов // Сборник тез. докл. III Междунар. семинара «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021». Санкт-Петербург. – 2021. – С. 68.

5. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение титан-молибденовых оксидных пленок с использованием $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O / А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов // Сборник матер. IX Всеросс. научн. молодежной школы-конференции "Химия, физика, биология: пути интеграции". Москва. – 2022. – С. 105.

6. Максумова, А.М. Молекулярно-слоевое осаждение алюминий-титановых гибридных органо-неорганических тонких пленок / А.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов // Матер. VIII Всеросс. школы-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Иваново. – 2021. – С. 146.

7. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение титан-ванадиевых оксидных тонких пленок и их термические превращения / А.М. Максумова // Материалы XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. – 2020. – С. 209.

8. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок / А.М. Максумова // Материалы XXVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020». Москва. – 2020. - [Электронный ресурс].

Список цитируемой литературы

1. Кольцов, С.И. Некоторые закономерности реакций МН / Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Тез. докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. - 1965. - С. 67.
2. Малыгин, А.А. Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин // Журнал общей химии. - 2002. - Т. 72, № 4. - С. 617-632.
3. George, S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview / S.M. George // Chemical Reviews. - 2010. - V. 110, № 1. - P. 111-131.
4. Kvalvik, J.N. Area-selective atomic layer deposition of molybdenum oxide / Kvalvik J.N., Borgersen J., Hansen P., Nilsen O. // J. Vac. Sci. Technol. - 2020. - V. A38. – ID. 042406.