

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Дагестанский государственный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Абдулагатов Ильмутдин Магомедович

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	16
1.1 Основные положения метода молекулярного наслаивания.....	16
1.2 Применение тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок.....	24
1.3 Обзор химии поверхности МН пленок MoO_3 , TiO_2 и Al_2O_3	30
1.3.1 Обзор химии поверхности пленок MoO_3	30
1.3.2 Обзор химии поверхности пленок TiO_2	33
1.3.3 Обзор химии поверхности пленок Al_2O_3	39
1.4 Молекулярное наслаивание смешанных оксидов.....	46
Заключение к Главе 1.....	52
Глава 2. Экспериментальная часть.....	55
2.1 Экспериментальная установка для молекулярного наслаивания тонких пленок.....	55
2.2 Реагенты и подложки.....	56
2.3 Методика молекулярного наслаивания пленок.....	58
2.4 Кварцевое пьезоэлектрическое микровзвешивание (КПМ).....	59
2.5 Исследование пленок микроскопическими и спектроскопическими методами анализа.....	61
2.5.1 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия.....	61
2.5.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	62
2.5.3 Спектроскопическая эллипсометрия	62
2.5.4 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	63
Глава 3. Молекулярное наслаивание молибденооксидных пленок (MoO_3).....	65
3.1 Обоснование выбора прекурсоров молибдена и программа МН синтеза MoO_3 с использованием MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O	65
3.2 <i>In situ</i> мониторинг роста пленки: данные КПМ	67

3.3 Квантово-химическое моделирование процесса роста пленки MoO_3	76
3.4 Анализ полученных MoO_3 пленок.....	80
3.4.1 РФЭС анализ для MoO_3 пленок.....	80
3.4.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия MoO_3 пленок	83
3.4.3 Спектроскопическая эллипсометрия	83
3.4.4 Атомно-силовая микроскопия MoO_3 пленок.....	85
Глава 4. Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$).....	88
4.1 Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O	88
4.1.1 <i>In situ</i> мониторинг роста пленки: данные КПМ	88
4.1.2 Анализ полученных $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	95
4.1.2.1 РФЭС анализ $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	95
4.1.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	101
4.1.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия	102
4.1.2.4 Атомно-силовая микроскопия $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	103
4.2 Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием TiCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O	104
4.2.1 <i>In situ</i> мониторинг роста пленки: данные КПМ	105
4.2.2 Анализ полученных $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	110
4.2.2.1 РФЭС анализ $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	110
4.2.2.2 Спектроскопическая эллипсометрия	114
Глава 5. Молекулярное наслаивание алюминий-молибденовых оксидных пленок ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$).....	116
5.1 МН алюминий-молибденовых оксидных пленок ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), MoOCl_4 и H_2O	116
5.1.1 Мониторинг роста с помощью <i>in situ</i> КПМ: экспериментальные данные и анализ.....	116

5.1.2 Анализ полученных $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	121
5.1.2.1 РФЭС анализ $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	121
5.1.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	127
5.1.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия	128
5.1.2.4 Атомно-силовая микроскопия $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	129
5.2. МН алюминий-молибденовых оксидных 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	130
5.2.1 Мониторинг роста с помощью <i>in situ</i> КПМ: экспериментальные данные и анализ.....	131
5.2.2 Анализ полученных $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	138
5.2.2.1 РФЭС анализ $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	138
5.2.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок.....	144
5.2.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия	145
Заключение.....	147
Список сокращений и условных обозначений.....	149
Список литературы.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Наноструктурированные материалы оксида молибдена, смешанные титан-молибденовые оксидные и алюминий-молибденовые оксидные тонкие пленки имеют широкий спектр применений.

Триоксид молибдена (MoO_3), являясь широкозонным полупроводником n-типа с высокой ионной проводимостью [1], обладает интересными оптическими и электрическими свойствами, что делает его востребованным материалом электроники [2-4]. Благодаря своим свойствам наноматериалы MoO_3 известны как перспективные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, используются в устройствах фотодетектирования, в автоэмиссионных устройствах, а также в газовых сенсорах [5]. За счет электрохромных свойств тонкие пленки MoO_3 [6, 7] перспективны при изготовлении смарт-окон, автомобильных зеркал заднего вида, оптических коммутаторов, а также для энергосбережения в зданиях. Также тонкие пленки MoO_x находят применение в катализе [8, 9] и в качестве антибактериальных покрытий [10].

Титан-молибденовые оксидные ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонкие пленки успешно используются в фотокатализе [11, 12]. Одним из подходов к модификации оптических свойств TiO_2 является легирование ионами переходных металлов [13]. Это позволяет снизить ширину запрещенной зоны TiO_2 , который проявляет свои фотокаталитические свойства только при ультрафиолетовом свете, и сместить область активации в видимую часть спектра. В прошлом для легирования АСО TiO_2 были успешно использованы ванадий [14], углерод [15], азот [16-18], ниобий [19], сера [20], цинк [21], фтор [22], тантал [23] и т.д. 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 [24], газовых сенсорах [25] 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 [26], пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах [27, 28],

катализаторов [29, 30], при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов [31], а также в качестве красящих пигментов для керамики [32]. Другой потенциальной областью применения $Al_xMo_yO_z$ покрытий является сухие смазки. Как и в случаях с твердыми растворами $CuO-MoO_3$, $ZnO-MoO_3$, Cs_2O-MoO_3 и др., пленки $Al_xMo_yO_z$ могут обеспечивать значительное снижение трения и износа при высоких температурах [33, 34].

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» В. Б. Алесковского, были впервые изложены им совместно с С. И. Кольцовым в начале шестидесятых годов двадцатого века [35, 36]. Одной из особенностей данной технологии является возможность на атомарном уровне контролировать состав и толщину получаемых нанопленок. Основным движущим фактором развития данной технологии в мире является уменьшение размеров компонентной базы микроэлектроники. Прецизионность данного метода достигается за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, в результате которых формируются монослойные и субмонослойные атомарные слои нанопленки. Методом МН можно получать высококонформные покрытия сложных оксидов типа $A_xB_yO_z$ с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами [37].

На сегодняшний день продемонстрировано молекулярное наслаивание большого количества различных типов неорганических, органических и органо-неорганических тонких пленок [38], которые успешно применяются в повседневной жизни. Помимо получения материалов прикладного назначения, в технологии МН актуальными остаются такие направления исследований, как:

- 1) Фундаментальные вопросы химии поверхности и размерные эффекты;

- 2) Выявление преимуществ химико-технологических подходов к синтезу многокомпонентных материалов методом МН;
- 3) Физико-химические подходы к выбору прекурсоров и режимов процесса МН;
- 4) Закономерности синтеза новой фазы в зависимости от последовательности циклов МН, температуры осаждения и постконденсационной обработки;
- 5) Зависимость свойств, структуры и химического состава от выбранной химии поверхности тонких пленок;
- 6) Обсуждение эффектов зародышеобразования в процессе роста пленок многокомпонентных материалов.

В данной работе предлагается разработка программ 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. В качестве прекурсоров молибдена предложено использование двух галогенидов - оксотетрахлорида молибдена VI (MoOCl_4) и ранее не использованного в МН диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2). Оксотетрахлорид молибдена привлекателен тем, что относительно легко переходит в газовую фазу сублимацией. В качестве альтернативного прекурсора молибдена (VI) в данной работе предлагается использование более термически стабильного диоксидхлорида молибдена MoO_2Cl_2 [39, 40] с более высокой температурой плавления, равной 175°C [41]. MoO_2Cl_2 в качестве прекурсора молибдена для получения МН оксидов в данной работе используется впервые. 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 процессов в одном - МН TiO_2 и MoO_3 в случае $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$; МН Al_2O_3 и MoO_3 в случае $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. Для МН TiO_2 в работе предложен классический процесс с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4) и воды (H_2O) [35], а для МН Al_2O_3 в качестве прекурсоров используются триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ТМА) и вода (H_2O) [38]. 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. В качестве прекурсора алюминия использован триметилалюминий, ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности.

Несмотря на то что в основе метода МН лежат принципы, гарантирующие формирование на поверхности твердых тел в процессе получения моно- и полислоев заданного состава и строения, а толщина образующегося нанопокрyтия определяется не временем подачи реагентов при прочих равных условиях, а произведением постоянной роста на количество МН циклов, необходима идентификация состава и строения целевого продукта с использованием физико-химических методов [42]. Для исследования процесса роста пленок *in situ* (в режиме реального времени) в диапазоне температур 115-180 °C в работе использован метод кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания, а для *ex situ* характеристики пленок – комплекс рентгеновских и оптических методов исследования. Поскольку в низкотемпературном МН получаемые пленки, как правило, аморфны и имеют толщины менее 50 нм, необходимы высокочувствительные методы для их анализа. Развитие теории обработки спектральных данных и внедрение доступной вычислительной техники позволили для оценки толщины и оптических характеристик покрытия использовать спектроскопическую эллипсометрию [43-45]. Среди рентгеновских методов в МН наиболее востребованы рентгеновская рефлектометрия (РР), которая дает информацию о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости получаемых тонких пленок [46-48], а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), позволяющая определить элементный состав пленок и

химическое состояние атомов с разрешением по глубине 3–5 нм [49, 50]. Комплексное исследование полученных пленок позволит выявить закономерности их формирования в зависимости от условий МН и использованной поверхностной химии, а в случае смешанных оксидов $Ti_xMo_yO_z$ и $Al_xMo_yO_z$ - выявить преимущества химико-технологических подходов к синтезу многокомпонентных материалов методом МН.

Степень разработанности темы исследования. Хотя МН MoO_3 , TiO_2 и Al_2O_3 посвящено не мало исследований, описание процессов термического МН смешанных оксидов $Ti_xMo_yO_z$ и $Al_xMo_yO_z$ в литературе отсутствует. Ранее тонкие пленки $Al_xMo_yO_z$ получали методом плазменно-стимулированного молекулярного наслаивания (ПС-МН) с использованием триметилалюминия $Al(CH_3)_3$, бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибдена (VI) $(Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2)$ и плазмы O_2 [51]. 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 [52].

Ранее для получения молибденооксидных (MoO_3) тонких пленок в МН были использованы гексакарбонил молибдена ($Mo(CO)_6$) [53]; бис-этилбензол молибдена ($MoC_{16}H_{20}$) [54]; диоксобис-(N,N'-диизопропилацетоамидинат) молибдена ($MoO_2(iPr_2amd)_2$) [55]; бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден ($Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$) [56]; диоксобис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден ($MoO_2(thd)_2$) [57]; диоксобис-(N,N'-третбутилацетоамидинато)молибден ($MoO_2(tBuamd)_2$) [58] и оксотетрахлорид молибдена (VI) ($MoOCl_4$) [59] в комбинации с H_2O , O_3 и $H_2O + O_3$. В работе [59] был получен оксид молибдена с примесями натрия в количестве примерно 6.0 ат. %, а также продемонстрирован рост пленки MoO_3 на известково-натриевом стекле и LiF и заявлено отсутствие роста на кремниевой подложке (Si(100)), кремнеземе, Na_2CO_3 , $CaCO_3$, Li_3PO_3 или Li_2SiO_3 .

МН TiO_2 было продемонстрировано с использованием множества различных типов прекурсоров. Ниже приведены только некоторые из них: тетрахлорид титана (TiCl_4) [60]; изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) [61]; тетракисдиметиламинотитан ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$) [62]; бис-(изопропоксид)-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) титана ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{thd})_2$) [63] и др. в комбинации с такими окислителями как H_2O , O_3 , H_2O_2 и т.д. [64].

Для МН Al_2O_3 в качестве прекурсора алюминия в основном применяли хлорид алюминия (AlCl_3), бромид алюминия (AlBr_3), хлорид диметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), триэтилалюминий ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), триэтоксид алюминия ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), триизопропилоксид алюминия ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$) в комбинации с O_2 , H_2O или O_3 [65]. Наиболее привлекательным и часто используемым прекурсором алюминия является триметилалюминий.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является подтверждение применимости выбранных прекурсоров для молекулярного наслаивания тонких пленок на основе оксидов молибдена, титана и алюминия на основании исследования процесса протекания поверхностных реакций, состава и структуры полученных 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.

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).

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 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 получены пленки MoO_3 на кремниевой подложке, поверхность которой подготовлена предварительным

нанесением Al_2O_3 , впервые методом *in situ* КПМ исследованы процессы МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O , также уточнен механизм поверхностной реакции с привлечением квантово-химического моделирования, впервые исследована возможность использования MoOCl_4 в качестве прекурсора для осаждения $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок и показана его высокая эффективность;

3. Результаты исследований *in situ* кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания процессов МН с использованием MoO_2Cl_2 в комбинации с H_2O , ранее не применявшегося в процессах МН оксидов, демонстрируют ограниченность его использования для получения МН MoO_3 , но высокую реакционноспособность 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 ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$), 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 $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ 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 ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$), 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 закономерности, выявленные при МН алюминий-молибденовых оксидных пленок - для понимания окислительно-восстановительных процессов в росте смешанных оксидов, связанных с реакционной способностью прекурсоров.

Методология и методы исследования. Молекулярное наслаивание пленок проводили в вакуумной установке с нагреваемой камерой и линиями подачи прекурсоров. Исследование поверхностной химии процессов во время МН и определение линейности роста пленок проводили *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ). Для уточнения некоторых механизмов процессов роста пленок 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 поверхностной среднеквадратичной шероховатости (RMS) 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.), NERNIA 2021 (Копенгаген, 2021 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.).

Работы на основе диссертационных исследований, представленные на конкурсах научно-исследовательских работ, награждались дипломами и грамотами:

1. Диплом от редакции «Журнала неорганической химии» за лучший устный доклад в секции «Новые неорганические материалы: методы получения, химическая диагностика и области применения» на XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 4-7 апреля 2023 г.),
2. Серебряная медаль на Международном Салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2022»,
3. Диплом III степени за лучший доклад в секции «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы» XXVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2020 года (г. Москва, 2020 г.),
4. Диплом победителя программы «УМНИК» Фонда Содействия Инновациям (2020 г.),
5. Грамота (2 место) за лучший доклад в секции «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы» XXVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2019 года (г. Москва, 2019 г.).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и входящих в перечень ВАК [66-72], 1 монография [73], 1 патент на изобретение [74] 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.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Основные положения метода молекулярного наслаивания

В настоящее время существуют такие методы получения высококачественных тонких пленок, как молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), физическое осаждение из газовой фазы (ФОГФ) и относительно новый метод – молекулярное наслаивание (МН) известный за рубежом, как “atomic layer deposition” (ALD).

Метод МН разработан в начале 60х годов прошлого столетия советскими учеными Валентином Борисовичем Алесковским и Станиславом Ивановичем Кольцовым. В 1952 г. В.Б. Алесковским в своей докторской диссертации предложена «остовная» гипотеза, согласно которой независимо от того, получено ли твердое тело путем соединения или химического извлечения, в его строении всегда можно различить остов и облекающие его атомы и группы атомов [36]. Химическая модель твердого вещества в остовной гипотезе уже предполагает, что в химическом составе твердого вещества различают атомы остова и атомы функциональных групп и вследствие этого возможны два типа реакций твердых веществ – с участием только функциональных групп и с участием всего твердого вещества в целом.

На рисунке 1 представлена схема химической классификации реакций твердых веществ, включающая и реакции молекулярного наслаивания как особый вид реакций, обладающий своими специфическими признаками. Если функциональные реакции, основанные на использовании различия в реакционной способности структурных атомов остова и функционалов, затрагивают только последние, а остовные реакции связаны главным образом с превращением структурных единиц, то основной отличительный признак реакций МН заключается в том, что за счет химически определенной последовательности функциональных реакций замещения или присоединения происходит образование

новых структурных единиц остова, увеличивающих массу последнего. Таким образом, под реакциями молекулярного наслаивания понимают химически определенную последовательность циклически чередующихся реакций функциональных групп твердой матрицы с соответствующим компонентом из газовой или жидкой фазы, сопровождающихся направленным присоединением атомов или атомных группировок с образованием химически связанного с матрицей монослоя структурных единиц, из которых при многократном повторении цикла послойно наращивается твердое вещество [75].



Рисунок 1 - Химическая классификация реакций твердых веществ [75].

Среди химических реакций твердых веществ, рассмотренных выше, реакции МН занимают особое положение, являясь связующим звеном между двумя основными типами их химических превращений: остовными и функциональными реакциями.

Для проведения синтеза твердого вещества методом МН необходимо, чтобы экспериментально выполнялись следующие условия:

- каждая последующая реакция должна начинаться после завершения предыдущей и удаления образовавшихся побочных продуктов реакции, непрореагировавших исходных веществ. В отличие от МН при химическом

осаждении из газовой фазы (ХОГФ) подложка помещается в пары одного или нескольких прекурсоров, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимую пленку;

- максимальная температура синтеза определяется температурой разложения прекурсоров. Синтез всегда проводится при температуре не выше температуры термического разложения реагентов. Также рекомендуется проводить осаждение оксидов при температуре не ниже 180 °С. При этой температуре поверхностные ОН-группы фактически еще не вступают в реакцию внутримолекулярной конденсации;

- необходимо поддерживать избыточную постоянную концентрацию паров хлорида или воды с использованием газа-носителя. Избыток хлорида обеспечивает практически полное замещение функциональных групп на поверхности твердого вещества. Удаление газообразных продуктов после каждой стадии синтеза препятствует протеканию деструкции твердого вещества под действием низкомолекулярных продуктов реакции и ускоряет процесс [76].

Обязательным условием для химических процессов в МН является их самонасыщаемость, т.е. когда процесс определяется состоянием поверхности и природой реагента и слабо зависит от таких параметров, как давление, расход и время подачи реагента, что позволяет получать беспрецедентно однородные и конформные тонкие пленки на больших площадях с высокой воспроизводимостью [38, 77].

В качестве примера химической сборки материала из газовой фазы методом МН на рисунке 2 приведена схема одного цикла TiO_2 с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4) и воды (H_2O), который является первым осуществленным в области МН слоев оксида на поверхности силикагеля [35]. Благодаря выявленным закономерностям в процессе МН TiO_2 , впоследствии стало возможным применять реакции молекулярного наслаивания для синтеза оксидных, нитридных, халькогенидных и других многослойных структур различных элементов II-VIII групп ПСХЭ.

Итак, один цикл МН TiO_2 состоит из следующих этапов:

1. Напуск TiCl_4 в реакционную камеру, где молекулы реагируют с гидроксильной поверхностью подложки и образуется оксотитанхлоридный слой (A);
2. Продувка - удаление из реакционной камеры молекул непрореагировавших исходных веществ и продуктов поверхностной реакции потоком УВЧ N_2 ;
3. Напуск паров H_2O в реакционную камеру, приводящий к регенерации поверхностных гидроксильных групп и образованию титаноксидного слоя (B);
4. Продувка продуктов поверхностной реакции и не прореагировавших паров воды.

Количество МН циклов определяет толщину получаемой пленки.

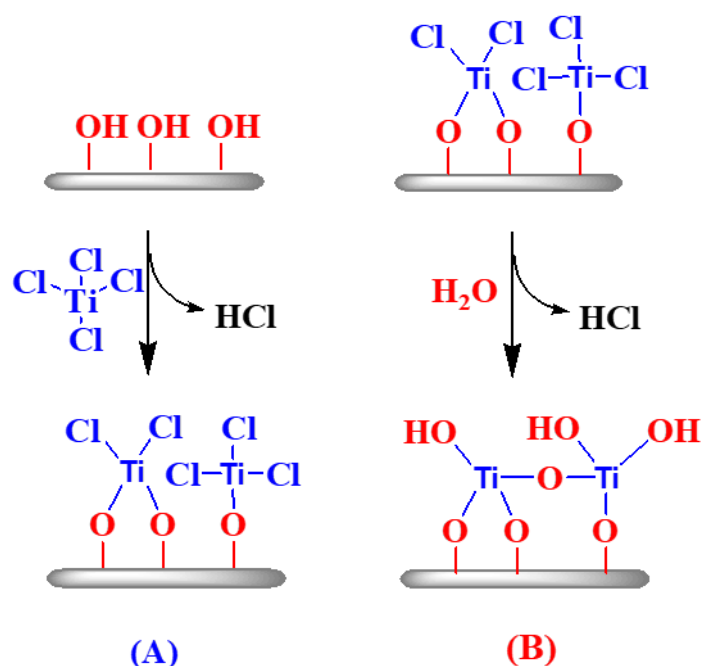


Рисунок 2 - Схема одного МН цикла TiO_2 с использованием TiCl_4 и H_2O .

Помимо выше перечисленных условий для проведения синтеза твердого вещества методом МН, необходимо также учитывать ранее выявленные структурно-размерные эффекты, связанные с количеством проводимых циклов МН [78-80]:

- эффект монослоя, под которым понимается резкое изменение свойств материала при нанесении слоев после 1-4 циклов МН;
- эффект перекрывания подложки, характеризующий полное физическое перекрывание поверхности матрицы после проведения не менее 4-6 циклов МН;

- эффект многокомпонентной системы, обусловленный возможностью формирования в МН многокомпонентных наноструктур практически любого состава и строения;

- эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя, обусловленный химическим взаимодействием атомов используемого низкомолекулярного реагента и функциональных групп исходной матрицы, в результате которого происходит согласование формирующихся структур на границе сопряжения веществ различной природы.

Универсальным способом выразить количество присоединяемого к поверхности материала по механизму МН является постоянная роста за цикл. Для теоретического расчета постоянной роста за цикл в реакциях МН необходимо понимать определения термина «монослой». Под монослоем понимается исходная поверхность, полностью заполненная единицами молекул прекурсора с учетом стерических затруднений. При предельной степени заполнения поверхности молекулами прекурсора образуется химически плотный монослой, отражающий тот факт, что в данном процессе все химические возможности поверхности по созданию новых функционалов исчерпаны.

В МН толщина монослоя структурных единиц данной химической природы определяется размерами полиэдров, формирующих монослой, и зависимость толщины синтезированного слоя от числа циклов имеет линейный вид, причем $\tan$ угла наклона прямой соответствует толщине одного монослоя.

Но, как правило, в процессах МН постоянная роста за цикл ниже теоретически рассчитанной массы монослоя. Наиболее близкое к действительности значение постоянной роста за цикл удастся рассчитать, используя подход, предложенный в работах [81-83], где расчет ведется с учетом посадочной площадки молекул прекурсора. В данном подходе вводится допущение, что молекулы как в конденсированной фазе, так и в адсорбционной плёнке упакованы плотнейшим образом, т. е. гранецентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной решёткой, а для расчета посадочной площадки молекулы прекурсора используется значение его плотности.

Постоянная роста за цикл (ПР) также значительно зависит от температуры МН. Постоянная роста за цикл может уменьшаться с увеличением температуры МН, что в литературе объясняют уменьшением количества реакционноспособных функциональных групп на поверхности. ПР может увеличиваться с увеличением температуры МН, что связано с протеканием на поверхности новых реакций, вследствие преодоления молекулами энергетических барьеров. Также ПР может быть неизменной с увеличением температуры, благодаря тому что, вследствие стерических затруднений, изменение количества реакционноспособных центров поверхности не влияет на массу адсорбировавшегося вещества. Возможен вариант, когда ПР может сначала увеличиваться и затем уменьшаться с повышением температуры, вследствие того что сначала с повышением температуры активируются некоторые реакции на поверхности, после чего происходит уменьшение количества реакционноспособных поверхностных групп, что ведет к уменьшению значения ПР. Температурный диапазон МН, в котором ПР имеет неизменное значение, в зарубежной литературе известен, как «ALD window (АСО окно)», но наличие такого диапазона не является обязательным. Выше описаны типичные случаи, когда процесс МН может быть хорошо воспроизводимым, но при этом отсутствует температурный диапазон с постоянной ПР.

Постоянная роста за цикл также зависит от количества МН циклов. Рост пленки считается линейным при неизменном значении ПР с увеличением числа циклов МН. Но, как правило, линейному росту в установившемся режиме пленки предшествует нуклеационный период, где ПР может отличаться. Это связано с тем, что первые несколько МН циклов реакций начинаются на исходной подложке, где поверхность имеет один химический состав, а с каждым последующим МН циклом до окончания нуклеационного периода данный состав меняется. Различают “поверхностно-стимулированный” и “поверхностно-ингибированный” механизмы нуклеации пленок на поверхности подложки, когда ПРЦ сначала выше или ниже, соответственно, прежде чем установится постоянное значение [77].

В последние годы помимо математических расчетов теоретически ожидаемого значения постоянной роста за цикл, а также количества

поверхностных функциональных групп, вступающих в реакцию и др., стали активно привлекать квантово-химические подходы для прогнозирования состава, строения и свойств систем, полученных методом МН в различных условиях. Квантово-химический анализ позволяет более глубоко изучить закономерности протекающих в процессе молекулярного наслаивания процессов, что особенно важно в связи с развитием исследований в области наноматериалов и нанотехнологий, к которым относится и процесс МН. Кроме того, безусловный интерес представляет оценка возможности квантово-химического анализа локальных физико-химических превращений на поверхности твердых тел в процессах МН, в том числе, характер влияния температурных и концентрационных факторов синтеза методом МН на число связей функциональных групп с поверхностью, их устойчивость к воздействию паров исходных реагентов при разных температурах, роль латеральных взаимодействий на поверхности подложки и др. Учет указанных факторов позволит с большей надежностью прогнозировать и оптимизировать условия синтеза для получения методом МН материалов с заданными составом и строением.

В последние десятилетия достижения в области квантово-химического моделирования, основанные на теории функционала плотности (DFT), а также быстрое улучшение вычислительных ресурсов ПК резко расширили его применимость в МН. Ранее было показано, что DFT является бесценным инструментом для определения реакционной способности прекурсоров в МН, понимания соотношения «структура-свойство», выяснения подробностей о механизмах и особенностях процесса роста пленки, надежно предсказывая энергетику реакции с точностью, сравнимой с экспериментальными измерениями [84].

Важнейшей проблемой построения квантово-химических моделей процессов в МН является выбор уровня теории – метода расчета и базисного набора атомных орбиталей. На данный момент все модели строятся с применением метода теории функционала плотности в различных его вариантах: B3LYP, BP86, PBE. Базис атомных орбиталей также варьируется в диапазоне от 3-21G до 6-31G и TZVP.

Поэтому отмечаемый большой разброс результатов моделирования может быть обусловлен выбором как метода расчета, так и модели поверхности подложки [85].

На сегодняшний день известно большое количество работ в области квантово-химического моделирования классического процесса МН Al_2O_3 с использованием триметилалюминия и воды, оксидов переходных металлов, а также смесей оксидов, металлов, пленок на основе кремнийорганических соединений и др. [86-89].

В настоящее время молекулярное наслаивание стало важным методом получения тонких пленок для различных применений. Методом МН можно получать оксидные, сульфидные, нитридные, углеродные, органические, органо-неорганические и многие другие наноструктурированные тонкие пленки [90]. Необходимость получения материалов, пригодных для изготовления полупроводников, была одной из главных причин развития МН. Тенденция миниатюризации полупроводников привела к требованию высокой конформности получаемых тонких пленок. В МН данное требование выполняется благодаря последовательным и самоограничивающимся поверхностным реакциям [38].

Уникальная химия метода молекулярного наслаивания обеспечивает контроль толщины и состава пленки на атомарном уровне и превосходную конформность на сложных трехмерных (3D) подложках. Эти ключевые преимущества делают МН оптимальной технологией для разного вида производств. Применение данного метода первоначально было ограничено осаждением материалов, используемых в электролюминесцентных плоскопанельных дисплеях. Актуальность МН возросла в связи с тенденцией миниатюризации размеров электронных устройств и гаджетов, исследования в этой области активизировались в 1990-х годах, что привело к крупному коммерческому прорыву в отрасли полупроводниковой промышленности. С начала 2000-х годов все большее число исследователей осваивают технологию МН для получения многих видов наноструктур, как показано в ряде недавних обзорных работ [91-93]. Катализ является важной потенциальной областью применения технологии МН [94]. Метод молекулярного наслаивания явился эффективным методом осаждения

конформных покрытий в нанопорах SiO_2 [95, 96] и нанопорах анодного Al_2O_3 [97, 98]. Тем не менее ясно, что достижение хорошей конформности требует тщательной оптимизации параметров процесса МН, особенно в случае, когда оно применяется к нанопористым материалам с большой площадью поверхности [99].

1.2 Применение тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых оксидных и алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок

Триоксид молибдена (MoO_3), являясь широкозонным полупроводником n-типа с высокой ионной проводимостью [1], обладает интересными оптическими и электрическими свойствами, что делает его востребованным материалом электроники [2-4]. Благодаря своим свойствам наноматериалы MoO_3 известны как перспективные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, используются в устройствах фотодетектирования, в автоэмиссионных устройствах, а также в газовых сенсорах [5]. За счет электрохромных свойств тонкие пленки MoO_3 [6, 7] перспективны при изготовлении смарт-окон, автомобильных зеркал заднего вида, оптических коммутаторов, а также для энергосбережения в зданиях. Также тонкие пленки MoO_x находят применение в катализе [100, 101] и в качестве антибактериальных покрытий [102].

В работе [103] сообщается о получении анизотропных катодных материалов на основе $\alpha\text{-MoO}_3$ для литий-ионных аккумуляторов. Обратимая емкость такого электрода составила $140 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в течение более 50 циклов зарядки-разрядки при плотности тока 200 мА/г , электрод показал улучшенные скоростные характеристики с реверсивной емкостью до $320 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при плотности тока 50 мА/г . Аморфный MoO_3 является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов [104]. В работе [105] изготовили тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы с катодными пленками MoO_{3-x} , которые имели большую удельную емкость по сравнению с другими катодными пленками (например, LiMn_2O_4).

Выяснено, что при плотности разрядного тока $10 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ аккумуляторы имели разрядную емкость $290 \text{ } \mu\text{A}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ на единицу площади, и это значение является самым высоким среди тонкопленочных аккумуляторов, о которых сообщалось на сегодняшний день. В работе [104] в качестве анодного материала Li-аккумуляторов был исследован аморфный пористый гибридный материал на основе оксидов ванадия и молибдена. Обратимая емкость анода на основе полученного материала достигла до $1380 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{g}$ в течение более 50 циклов зарядки-разрядки при плотности тока $200 \text{ mA}/\text{g}$. Li-аккумулятор на основе синтезированного материала демонстрирует значительно улучшенные характеристики удельной емкости, циклической стабильности и скоростной способности по сравнению с однокомпонентными $\alpha\text{-VO}_x$, $\alpha\text{-MoO}_y$ и гибридным материалом VO_x/MoO_y ($\text{c-VO}_x/\text{MoO}_y$) с кристаллической структурой.

Помимо применения в литий-ионных аккумуляторах MoO_3 также перспективен как электрод для суперконденсаторов с высокой плотностью энергии [106], благодаря своей слоистой структуре, которая облегчает внедрение/удаление небольших ионов. В работе [106] сообщается об изготовлении электрода для суперконденсатора на основе композита MoO_3/C , который демонстрирует замечательные электрохимические характеристики ($432.5 \text{ Ф}/\text{г}$ при плотности тока $0.5 \text{ A}/\text{г}$ и примерно 100% сохранение емкости после 10000 циклов).

Кроме того, в электронике оксид молибдена (MoO_3) используется в качестве промежуточного слоя в различных целях. В работе [107] MoO_3 использован как промежуточный слой между пентаценом и ИТО в прозрачных гибких органических инверторах с целью уменьшения контактного сопротивления. В изготовленном инверторе подвижность носителей заряда пентацена составила $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ с V_{th} 3.79 В , коммутационная способность была около 3 В , а коэффициент усиления достиг 17.1.

В работе [108] сообщается об изготовлении тонкопленочного газового датчика на основе MoO_3 с низким энергопотреблением для обнаружения NO_2 . Полученные датчики показали превосходную механическую стабильность в диапазоне температур $200\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Время повышения температуры с 200°C до

500°C составило 35 мс. Время электрического отклика слоя MoO_3 на NO_2 , измеренного в интервале температур 100–450 °C при относительной влажности 30%, оставалось постоянным и низким (около 50с) во всем диапазоне температур. В работе [109] исследована возможность использования тонкопленочного газового датчика на основе MoO_3 для обнаружения NH_3 и CO при концентрациях ниже 10 ppm в сухом воздухе. Выяснено, что наиболее выраженный электрический отклик для сенсора наблюдался при температурах 357 °C для CO и 427 °C для NH_3 . Было обнаружено, что тонкие пленки MoO_3 более чувствительны с низким временем отклика и восстановления к NH_3 , чем к CO .

В работе [110] показан способ получения многослойных пленок $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, которые могут служить как прозрачными электродами, так и электрохромными материалами, при создании высокоэффективных гибких электрохромных устройств, не содержащих оксида индия и олова (ITO). При использовании данных многослойных пленок было достигнуто более быстрое время отклика, более высокая эффективность окрашивания, а также лучшие электрохимические и механические свойства по сравнению с MoO_3 на ITO.

Тонкопленочные материалы на основе MoO_3 обладают превосходными каталитическими свойствами. В работе [100] исследованы каталитические свойства монослоя MoO_3 на Al_2O_3 и композита $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза пиридина. Было обнаружено, что для синтезированных катализаторов скорость дегидрирования, рассчитанная на единицу массы MoO_3 , является постоянной. Гидрогенолиз пиридина при высоких давлениях водорода с использованием катализаторов $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ показал, что оба катализатора обладают одинаковой активностью и селективностью. В работе [101] исследована роль MoO_3 и реакционная способность в реакциях селективного каталитического восстановления катализаторов на основе оксида молибдена в смеси с оксидом ванадия на носителе – диоксиде титана ($\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$). Выяснено, что одновременное присутствие V и Mo усиливает окислительно-восстановительные свойства катализатора и более высокая реакционная способность тройных катализаторов при низкой температуре связана

с их превосходными окислительно-восстановительными свойствами. Такие выводы согласуются с результатами исследований, указывающих на существование электронных взаимодействий с участием поверхностных оксидов V и Mo и, возможно, приводящих к модификации окислительно-восстановительных свойств катализатора.

В работе [102] сообщается о высокой антибактериальной активности MoO_3 по отношению к патогенным микроорганизмам. Объясняется, что антибактериальная активность поверхностей, на которые нанесен MoO_3 , связана с их поверхностной кислотностью, вследствие промежуточного образования молибденовой кислоты. Это приводит к ухудшению роста и пролиферации клеток микроорганизмов. В работе [102] подтверждается, что поверхность с MoO_3 проявляет высокоэффективную антимикробную активность в отношении таких микроорганизмов, как *S.Aureus* и *P.Aeruginosa*, а также выяснено, что модифицированные введением MoO_3 поверхности не обладали цитотоксичностью.

Титан-молибденовые оксидные ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) наноматериалы успешно используются в фотокатализе [11, 12]. В работе [11] синтезированные золь-гель методом наночастицы TiO_2 , легированного молибденом, с содержанием Mo в полученных образцах 0.5 ат. %, 1.0 ат. %, 2.0 ат. % и 3.5 ат. % продемонстрировали высокую фотокаталитическую (ФК) активность в реакциях разложения красителя метиленового синего. Авторы работы [111] методом магнетронного распыления получили пленки TiO_2 , легированного молибденом, и изучили фотокаталитические свойства полученных пленок в процессах фоторазложения метиленового синего. Было обнаружено, что для пленки TiO_2 с содержанием Mo 4 ат. %, достигается разложение ~59.6% красителя, тогда как для нелегированного TiO_2 значение фотодегградации красителя составило ~15%. В работе [12] гетероструктурные нанокомпозиты - наноленты TiO_2 /нанолисты MoO_3 , полученные гидротермальным методом, проявили высокую фотокаталитическую активность в реакциях фоторазложения родамина В. Такая высокая ФК активность для данных структур объясняется образованием Ti-O-Mo связи на границе раздела гетероструктурных композитов, где ширина запрещенной зоны TiO_2 составляет 2.61 эВ, что

способствует повышенной способности поглощения света и более высокой эффективности разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар.

Кроме этого, диоксид титана, легированный молибденом, может найти применение в литий-ионных аккумуляторах [24]. Полученные в работе [24] наночастицы диоксида титана, легированного молибденом, проявляют высокую обратимую емкость, равную 408 мА·ч/г в течение более 200 циклов зарядки-разрядки при плотности тока 60 мА/г, что более чем в два раза превышает емкость нелегированного TiO_2 .

Также известно об использовании газовых сенсоров на основе смешанных оксидов титана и молибдена [25]. В работе [25] сообщается о разработке тонкопленочного газового сенсора на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ золь-гель методом для обнаружения O_2 , CO и NO_2 . Присутствие в данном сенсоре MoO_3 способствует снижению рабочей температуры сенсора до 370 °С. В диапазоне температур 370-400 °С отклик сенсора был стабильным и воспроизводимым.

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды имеют перспективы применения в качестве пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах [27, 28]. В целях формирования дырочно-селективных контактов к Si в кремниевых однопереходных солнечных элементах используются слои оксидов переходных металлов, среди которых наилучшие результаты были получены для солнечных элементов на основе $\text{MoO}_x/n\text{-SiO}_2$. В работе [27, 28] было выяснено, что при нанесении Al_2O_3 слоя между MoO_x и $n\text{-SiO}_2$ скорость рекомбинации снизилась с ~10000 см/с для непассивированного прямого контакта $n\text{-SiO}_2/\text{MoO}_x$ до ~500 см/с при сохранении контактного сопротивления на уровне 0.1 Ом·см² или ниже. Эти данные демонстрируют способность ультратонкого Al_2O_3 слоя улучшать свойства контакта $n\text{-SiO}_2/\text{MoO}_x$ и могут представлять интерес для создания будущих гетеропереходов Si.

Также известны алюмомолибденовые катализаторы [29, 30], которые применяются в реакциях дегидрирования углеводородов и прежде всего в процессах гидрообессеривания. Известно, что при нанесении MoO_3 на Al_2O_3 на

последнем генерируются сильные кислотные центры, что влияет на его каталитические свойства.

Молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) имеет перспективы применения в качестве твердофазного электролита [26], благодаря схожести кристаллической структуре $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, который является известным ионным проводником трехвалентных катионов в твердых электролитах. В кристаллической структуре типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ оксид-ионы вольфрамовых прочно связаны с ионами вольфрама и взаимодействие между трехвалентными катионами и оксидными анионами уменьшается.

Гетерогенные смеси/наноламинаты Al_2O_3 - MoO_x используются при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов [31], вследствие большой разницы показателей преломления. Изготовленные цветные стекла показали желаемые оптические свойства с максимальным коэффициентом пропускания, превышающим 80%. Для многослойной пленки $\text{MoO}_3(80\text{нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(80\text{нм})/\text{MoO}_3(100\text{нм})$ при 428 нм коэффициент пропускания составлял 82%, а коэффициент отражения был равен 23% при 590 нм. Синтезированная в работе [32] Al_2O_3 - MoO_x гетерогенная смесь может быть использована в качестве серовато-синего красящего пигмента для керамики и заменить дорогостоящие кобальтсодержащие керамические пигменты, имеющие аналогичный цвет.

Другой потенциальной областью применения $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ покрытий является сухие смазки. В последние годы создание сверхтвердых покрытий с самосмазывающимися свойствами стало одной из самых актуальных тем исследований в области трибологических покрытий. Из предложенной кристаллохимической модели известно, что оксиды с высокими ионными потенциалами оксидообразующего элемента обладают низким значением прочности на сдвиг и, следовательно, высокой смазывающей способностью, а в случае двойных или смешанных оксидов необходимо выбирать из оксидов, у которых наблюдается высокая разница ионных потенциалов оксидообразующих элементов. Как и в случаях с твердыми растворами CuO - MoO_3 , ZnO - MoO_3 , Cs_2O -

MoO₃ и др., пленки Al_xMo_yO_z могут обеспечивать значительное снижение трения и износа при высоких температурах [33, 34].

1.3 Обзор химии поверхности МН пленок MoO₃, TiO₂ и Al₂O₃

1.3.1 Обзор химии поверхности пленок MoO₃

Ранее для получения молибденооксидных тонких пленок в МН были использованы гексакарбонил молибдена (Mo(CO)₆) [53]; бис-этилбензол молибдена (MoC₁₆H₂₀) [54]; диоксобис-(N,N'-диизопропилацетоамидинат) молибдена (MoO₂(iPr₂amd)₂) [55]; бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден (Mo(NtBu)₂(NMe₂)₂) [56]; диоксобис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден (MoO₂(thd)₂) [57]; диоксобис-(N,N'-третбутилацетоамидинато)молибден (MoO₂(tBuamd)₂) [58], оксотетрахлорид молибдена (VI) (MoOCl₄) [59] и MoCl₅ [112] в комбинации с H₂O, O₃ и H₂O + O₃.

В работе [53] показано МН MoO₃ с использованием гексакарбонила молибдена (Mo(CO)₆) в комбинации с O₃+H₂O в диапазоне температур 150-170 °С. *In situ* КПМ анализ показал, что постоянная роста составила 0.75 Å/цикл при 163 °С. РФЭС анализ показал образование MoO₃ без примесей углерода. Полученные пленки имели аморфную структуру и были кристаллизованы в α-MoO₃ путем отжига на воздухе при 600 °С.

МН MoO₃ исследовано с использованием бис-этилбензола молибдена (MoC₁₆H₂₀) и H₂O в диапазоне температур 135-160 °С в работе [54]. Постоянная роста для данного процесса при 150 °С составила 0.08 Å/цикл. В этой же работе методом КПМ исследованы процессы роста МН MoO₃ с использованием бис(ацетилацетонато)диоксомолибдена (VI) (MoO₂(acac)₂) с H₂O и изопропоксида молибдена (V) (Mo(OⁱPr)₅) с H₂O, где были замечены низкие приросты масс, что говорит о неэффективности этих процессов при выбранных условиях.

В работе [55] синтезированы такие прекурсоры молибдена, как диоксобис-(N,N'-диизопропилацетоамидинат) молибдена (MoO₂(iPr₂amd)₂) и диоксо-(N,N'-

дициклогексиламинат) молибдена ($\text{MoO}_2(\text{Cy}_2\text{amd})_2$), также исследована возможность МН MoO_3 с их использованием в комбинации с O_3 . Термогравиметрический анализ синтезированных прекурсоров показал, что их температура сублимации составляет $\sim 120^\circ\text{C}$, а разложение начинает происходить только по достижении температуры реакционной среды $260\text{--}270^\circ\text{C}$. КПМ исследование процесса МН $\text{MoO}_2(\text{Cy}_2\text{amd})_2/\text{O}_3$ показало незначительный прирост массы в диапазоне температур $120\text{--}225^\circ\text{C}$, а для процесса с использованием $\text{MoO}_2(\text{iPr}_2\text{amd})_2$ и O_3 наблюдался воспроизводимый линейный прирост массы при $150\text{--}175^\circ\text{C}$, равный $\sim 4.3 \text{ нг/см}^2$, что соответствует $\sim 0.07 \text{ \AA/цикл}$. Полученные пленки имели аморфную структуру и среднеквадратичную поверхностную шероховатость, равную $2\text{--}3 \text{ \AA}$. РФЭС анализ показал наличие в полученных пленках только Mo^{+6} , что свидетельствует об образовании пленок MoO_3 , а также наличие примесей азота. Таким образом, в данной работе получены частично азотированные пленки оксида молибдена (MoON_x), что влияет на свойства полученных пленок.

В работе [56] показано плазменно-стимулированное МН (ПС-МН) пленок оксида молибдена с использованием бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибдена ($\text{Mo}(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2$) и O_2 плазмы в диапазоне температур $50\text{--}350^\circ\text{C}$. Пленки, выращенные в диапазоне температур $50\text{--}200^\circ\text{C}$ имели аморфную структуру. Постоянная роста в этом диапазоне температур составляла $\sim 0.8 \text{ \AA/цикл}$. При температуре процесса МН 250°C и выше преимущественно образовывались пленки с кристаллической структурой с постоянной роста $1.88 \text{ \AA/цикл}$. В пленках были обнаружены примеси азота на уровне 9 ат. %, а присутствие примесей углерода и водорода составляло примерно 1 ат. %. Также РФЭС анализ показал смещение $\text{Mo } 3d$ пиков, характерных молибдену в степени окисления $+6$, что связано с частичным восстановлением Mo^{+6} до Mo^{+5} .

В работе [57], где для МН MoO_3 использован β -дикетонат молибдена (диоксобис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден ($\text{MoO}_2(\text{thd})_2$)) в комбинации с O_3 сообщается, что основной примесью в полученной пленке являлся

водород (2-7 ат.%), а содержание С и N составляло менее 1 ат.%. Предпочтительной температурой роста пленок являлось 250 °С. Постоянная роста для полученных при этой температуре пленок составляла $\sim 1.0 \text{ \AA/цикл}$. Полученные пленки имели кристаллическую структуру. В пленках помимо Mo^{+6} также обнаружен Mo^{+5} примерно в количестве 10% от общего содержания молибдена.

В работе [58] синтезировано новое соединение - диоксобис-(N,N'-третбутилацетоамидинато)молибден (VI) $(\text{MoO}_2(\text{tBuamd})_2)$ и исследована возможность МН с использованием синтезированного соединения в комбинации с O_3 . Температура сублимации синтезированного прекурсора равна $\sim 120 \text{ °C}$, а «АСО окно» находится в пределах 120-270 °С. При температуре процесса ниже 200 °С прирост массы за цикл составил $\sim 8.0 \text{ нг/см}^2$, что соответствует $\sim 0.29 \text{ \AA/цикл}$. Пленка содержала примеси азота и углерода. РФЭС анализ показал образование оксинитрида молибдена $(\text{MoO}_{2.48}\text{N}_{0.18})$. После высокотемпературной обработки (500 °С) полученных пленок на воздухе в течение 6 часов на РФЭС спектрах заметно смещение Mo 3d пиков, характерных Mo^{+6} и обнаружены пики, характерные Mo^{+5} и Mo^{+4} .

В работе [113] исследован процесс МН MoO_3 с использованием соединения - $\text{Mo}(\text{CpSiMe}_3)(\text{CO})_2$ (2-метилаллил) – в комбинации с O_3 в диапазоне температур 250-350 °С. Толщина полученных пленок составила 35 Å при температуре процесса 250 °С и 48 Å при 300 °С. Положение Mo 3d пиков на РФЭС спектрах пленок, полученных при температуре МН 250 и 300 °С свидетельствуют об образовании MoO_3 . Обнаруженные примеси углерода исчезают после травления пленок Ar^+ .

В работе [112] представлен способ получения молибден(V) содержащего кремнезема путем последовательной обработки гидратированной поверхности кремнезема раствором MoCl_5 в безводном CCl_4 и парами воды.

В источнике [59] представлено исследование, посвященное МН оксиду молибдена с использованием MoOCl_4 в комбинации с H_2O , O_3 и $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ в диапазоне 200-350 °С. В работе продемонстрирован рост пленки MoO_3 на известково-натриевом стекле и LiF за счет диффузии ионов натрия или лития; и заявлено отсутствие роста на кремниевой подложке (Si(100)) с естественным SiO_2 ,

кремнеземе, Na_2CO_3 , CaCO_3 , Li_3PO_3 или Li_2SiO_3 . Постоянная роста для пленок МН MoO_3 , полученных на стеклянной подложке при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием $\text{MoOCl}_4/\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ составила $0.72\text{ \AA/цикл}$, $\text{MoOCl}_4/\text{O}_3 - 0.12\text{ \AA/цикл}$, $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O} - 0.10\text{ \AA/цикл}$. В пленках обнаружены примеси натрия в количестве примерно 6.0 ат. %. Во всех пленках обнаружен только Mo^{+6} , что говорит о стабильности MoOCl_4 в процессах МН. РДА анализ полученных в диапазоне температур $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ пленок MoO_3 показал, что они имели кристаллическую структуру.

Ранее отмечалось, что MoOCl_4 термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [114], в сравнении с ним более термически устойчивым считается диоксидхлорид молибдена (VI) - MoO_2Cl_2 . Температура плавления MoO_2Cl_2 составляет $175\text{ }^\circ\text{C}$ [115]. MoO_2Cl_2 в качестве прекурсора молибдена для получения МН оксидов не применялся ранее.

1.3.2 Обзор химии поверхности пленок TiO_2

МН TiO_2 ранее было продемонстрировано с использованием множества различных типов прекурсоров: тетрахлорид титана (TiCl_4); изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$); тетракисдиметиламинотитан ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$); бис-(изопропоксид)-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) титана ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{thd})_2$) и др. в комбинации с такими окислителями как H_2O , O_3 , H_2O_2 и т.д. [77]. В таблице 1 приведены известные МН процессы получения пленок TiO_2 с температурами процесса и значениями постоянной роста.

Таблица 1 - Некоторые известные процессы для МН TiO_2

№	Реагент 1	Реагент 2	Подложка	Температура, $^\circ\text{C}$	Постоянная роста	Источник
1.	TiCl_4	H_2O	Кремниевая (Si 111)	$\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$	0.4 $\text{\AA/цикл}$	[75]
2.	TiCl_4	H_2O	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$	2.5 $\text{\AA/цикл}$	[116]

3.	TiCl_4	H_2O	Кремниевая (Si 100)	500 °C	0.4 Å/цикл	[117, 118]
4.	TiCl_4	H_2O	GaAs (100) Мусковит Плавленный кварц	150 °C	0.6 Å/цикл 0.5 Å/цикл 0.4 Å/цикл	[119]
5.	TiCl_4	H_2O_2	Кремниевая (Si 100)	340-490 °C	0.65 Å/цикл	[120]
6.	TiCl_4	O_3	Кремниевая (Si 100)	250 °C	0.5 Å/цикл	[121]
7.	TiCl_4	H_2O^+ O_2 плазма	Кремниевая (Si 111)	110-200 °C	~ 1.35 Å/цикл	[122]
8.	TiI_4	H_2O	Кремниевая (Si 100)	300 °C	~ 1.15 Å/цикл	[123]
9.	TiI_4	H_2O_2	Натриево- известковое стекло	300 °C	~ 0.6 Å/цикл	[124]
10 .	TiI_4	O_2	Кремниевая (Si 100)	230 °C	~ 0.6 Å/цикл	[125]
11 .	TiF_4	H_2O	Натриево- известковое стекло Боросиликатн ое стекло	300 °C 500 °C	0.6-0.7 Å/цикл 1.0-1.7 Å/cycle	[22]

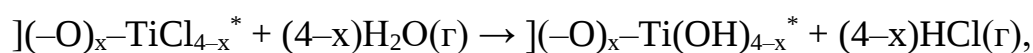
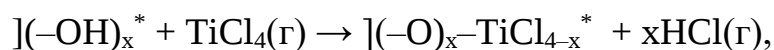
12 .	Ti(O ⁱ Pr) ₄	H ₂ O	Натриево- известковое стекло	200 °С	~ 0.15 Å/цикл	[82]
13 .	Ti(O ⁱ Pr) ₄	H ₂ O ₂	Кремниевая (Si 100)	100 °С	1.2 Å/цикл	[126]
14 .	Ti(O ⁱ Pr) ₄	O ₂ плазма	Кремниевая (Si 100)	250 °С	0.42 Å/цикл	[127]
15 .	Ti(OEt) ₄	H ₂ O	Натриево- известковое стекло	100-300 °С	0.35-0.8 Å/цикл	[81]
16 .	Ti(OMe) ₄	H ₂ O	Натриево- известковое стекло	250-300 °С	0.5 Å/цикл	[128]
17 .	Ti(NEt ₂) ₄	H ₂ O	Кремниевая (Si 100)	125-225 °С	0.25 Å/цикл	[129]
18 .	Ti(NEt ₂) ₄	O ₃	Кремниевая (Si 100)	125-225 °С	0.4 Å/цикл	[129]
19 .	Ti(NEtMe) ₄	H ₂ O	Кремниевая (Si 100)	125-225 °С	0.4 Å/цикл	[129]
20 .	Ti(NEtMe) ₄	O ₃	Кремниевая (Si 100)	125-225 °С	0.55 Å/цикл	[129]
21 .	Ti(O ⁱ Pr) ₂ (thd) ₂	H ₂ O	Кремниевая (Si 111)	390 °С	0.46 Å/цикл	[130]
22 .	Ti(NMe ₂) ₃ (Cp Me)	O ₂ плазма	c-Si (100)	100-300 °С	~0.9 Å/цикл	[131]
23 .	Ti(NMe ₂) ₂ (O ⁱ Pr) ₂	O ₃	Кремниевая (Si 100)	325 °С	0.9 Å/цикл	[132]

Чаще всего МН TiO₂ осуществляют с использованием галогенидных прекурсоров (TiCl₄). В целом, преимущество галогенидных прекурсоров заключается в существовании летучих галогенидов для многих металлов, их

термической стабильности и высокой реакционной способности. В дополнение к высокой реакционной способности, галогенидные лиганды имеют небольшие размеры, что минимизирует помехи, связанные со стерическими эффектами. Однако несмотря на эти факторы, ПР для реакционных систем с использованием галогенидных прекурсоров и воды находится в пределах небольшой доли монослоя выращиваемого материала. Это больше может быть связано с уменьшением количества реакционноспособных центров поверхности, чем с стерическими затруднениями. Несмотря на все достоинства, галогенидные прекурсоры также имеют и определенные недостатки, вследствие того, что продуктом реакции являются галогенводороды, которые могут травить образующуюся пленку и вызывать коррозию реакционной камеры и других узлов МН установки. Также выделяющиеся галогенводородные соединения могут реадсорбироваться на поверхности пленки, блокируя реакционноспособные центры и тем самым вызывая нежелательный градиент толщины. Часть галогенидных лигандов может оставаться в пленках в виде примесей, что влияет на свойства получаемых материалов [77].

Процесс МН TiO_2 с использованием TiCl_4 и H_2O является одним из первых осуществленным в области МН слоев оксида на поверхности кремнезема [35] [133]. Благодаря выявленным закономерностям в процессе МН TiO_2 , впоследствии стало возможным применять реакции молекулярного наслаивания для синтеза пленок различного состава.

Схема МН роста TiO_2 с TiCl_4 и H_2O приведена на рисунке 2. МН процесс роста пленки TiO_2 состоит из повторяющихся полуреакций между тетрахлоридом титана и H_2O , что можно представить следующим образом:



где $]$ – поверхность, $*$ – поверхностные реакционные группы, x – количество Cl-лигандов, высвобождаемых после напуска TiCl_4 или доля OH-групп, реагирующих с одной молекулой тетрахлорида титана. По представленной схеме (рисунок 2) после первой полуреакции происходит образование

оксотитанхлоридного слоя, а последующий напуск паров H_2O (вторая полуреакция) приводит к регенерации поверхности.

Процесс взаимодействия TiCl_4 с H_2O является термодинамически выгодным процессом ($\text{TiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}(\text{г})$; $\Delta G (150^\circ\text{C}) = -92.0$ кДж/моль) и часто данный процесс используется в реакциях МН для получения титаноксидных слоев.

В источнике [75] рассмотрены особенности формирования титаноксидных слоев в процессе МН. При воздействии на гидроксильрованную поверхность кремнезема парами TiCl_4 в зависимости от концентрации участвующих в реакции ОН-групп молекулы TiCl_4 реагируют с различным числом ОН-групп, в результате чего на поверхности могут образоваться функционалы разного типа: $\equiv\text{SiOTiCl}_3$, $\equiv\text{Si}_2\text{O}_2\text{TiCl}_2$, $\equiv\text{Si}_3\text{O}_3\text{TiCl}$. Состав этих групп, их соотношение оказывает влияние на структуру образующегося на начальных стадиях синтеза (1-4 монослоя). В результате взаимодействия TiCl_4 с ОН-группами по реакции А (рисунок 2) при полном использовании исходных функционалов синтезируется монослой титаноксохлоридных группировок, а сплошность этого монослоя определяется степенью заполнения исходной поверхности гидроксилами и их доступностью для молекулы TiCl_4 . При предельной степени заполнения поверхности ОН-группами образуется химически плотный монослой, отражающий тот факт, что в этом процессе все химические возможности поверхности по созданию новых функционалов исчерпаны. Атомы хлора, связанные с атомами титана и не использованные в реакции А (рисунок 2), блокируют поверхность и защищают ее от дальнейшего воздействия TiCl_4 , однако введение паров воды в реакционную систему приводит к активному взаимодействию хлор-функционалов с молекулами H_2O и образованию монослоя титаноксогидроксидных групп, стабилизированного по отношению к парам воды поверхностными гидроксилами. В реакции А МН цикла TiO_2 (рисунок 2) в синтезируемый слой вводятся атомы титана, которые образуют моноатомный слой, а во время реакции Б при напуске паров H_2O к поверхности присоединяется моноатомный слой кислорода, связанный в гидроксильных группах. Таким образом, на каждой стадии цикла наслаиваются

моноатомные слои титана и кислорода, которые химически связаны между собой и формируют монослой структурных единиц $[\text{TiO}_{4/2}]$ – квазимолекул синтезируемого оксида титана [75].

Последующие исследования процесса МН TiO_2 с использованием TiCl_4 и H_2O методами *in situ* квадрупольной масс-спектрометрии и кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания позволили сделать выводы о схеме протекания данных реакций на поверхности [134]. При повышении температуры процесса МН с 150 до 250 °С, количество –Cl лигандов, высвобождаемых во время напуска TiCl_4 , уменьшается примерно с двух до одного. Однако при температурах МН выше 250 °С высвобождается менее одного –Cl лиганда, что указывает на вклад диссоциативной хемосорбции TiCl_4 на кислородных мостиков в первую полуреакцию. Это связано с образованием большого числа кислородных мостиков в процессах дегидроксиляции ОН-групп, которые интенсивно протекают при более высоких температурах [134].

Впоследствии исследования, посвященные МН TiO_2 , привели к выводу, что данный процесс отклоняется от идеальных процессов в МН, которым присущи высокоэкзотермические реакции хемосорбции, отсутствие реадсорбции побочных продуктов реакции и реакции травления прекурсоров с образовавшимися слоями материала [77, 135]. В работе [135] при увеличении температуры процесса с 200 °С до 300 °С постоянная роста увеличивается с 0.42 до 0.75 Å/цикл. Подобное anomальное увеличение постоянной роста наблюдалось также в работе [136] в диапазоне температур 175-225 °С для пленки, полученной с использованием 3000 МН циклов. Эту аномалию авторы объяснили процессами кристаллизации пленки при таких больших значениях толщин. Однако подобная аномалия замечена и для пленок толщиной менее 20-25 нм с аморфной структурой, полученных при 250 °С. Постоянная роста для этой пленки составляет 0.53 Å/цикл. Таким образом, подобное увеличение постоянной роста нельзя объяснить только процессами кристаллизации или увеличением площади поверхности МН [136].

Для случаев, когда субстрат, на который наносится пленка, неустойчив к воздействию окислителей и влаги (неустойчивые к влаге и/или склонные к

коррозии субстраты, особенно в полупроводниковой промышленности) становится актуальным подбор реагентов для получения пленок необходимого состава без использования перечисленных источников атомов кислорода, процессы с использованием подобных реакционных систем носят название «waterless atomic layer deposition (безводное атомно-слоевое осаждение)». Одним из известных в литературе способов избежать использования H_2O или других дополнительных источников кислорода является использование галогенида металла в комбинации с алкоксидом металла [137]. Источником кислорода в такой реакционной системе является кислород алкоксида металла, а рост оксида металла осуществляется с отщеплением алкилгалогенида. Ранее возможность «безводного атомно-слоевого осаждения» оксида титана TiO_2 с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4) и изопропоксида титана (ТТИР) в диапазоне температур 125-300 °С была исследована в работе [138]. Рост пленки TiO_2 в этой работе осуществляется за счет реакций замещения между TiCl_4 и ТТИР с выделением побочного продукта $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$. Постоянная роста для данного процесса при 250 °С составила 0.55 Å/цикл. Содержание хлора в пленках было менее 1 ат.%. Подобный подход также известен для получения смешанных оксидных пленок. В работе [139] сообщается о получении титан-алюминиевых оксидных пленок на поверхности чувствительного к воздействию влаги и окислителей графена с использованием изопропоксида титана (ТТИР) и триметилалюминия (ТМА). Процесс МН в данной работе проводили при температуре 110 °С, постоянная роста составила 0.5 Å/цикл.

1.3.3 Обзор химии поверхности пленок Al_2O_3

Для МН Al_2O_3 в качестве прекурсора алюминия в основном применяли хлорид алюминия (AlCl_3), бромид алюминия (AlBr_3), хлорид диметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), триэтилалюминий ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), триэтоксид алюминия ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), триизопропилоксид алюминия ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$) в комбинации с O_2 , H_2O или O_3 [65]. В таблице 2 приведены некоторые известные

МН процессы получения пленок Al_2O_3 с температурами процесса и значениями постоянной роста.

Таблица 2 - Некоторые известные процессы для МН Al_2O_3

№	Реагент 1	Реагент 2	Подложка	Температура, °C	Постоянная роста	Источник
1.	AlCl_3	H_2O	GaAs	250 °C	~ 5.0-6.0 Å/цикл	[140]
2.	AlMe_2Cl	H_2O	Натриево-известковое стекло	300 °C	0.7 Å/цикл	[141]
3.	AlCl_3	H_2O	Натриево-известковое стекло	500 °C	0.4 Å/цикл	[142]
4.	AlBr_3	H_2O	Кремниевая (Si 100)	250 °C	~ 4.5 Å/цикл	[143]
5.	AlCl_3	O_2	сапфировая	~ 600 °C	0.9 Å/цикл	[144]
6.	AlMe_3	H_2O	Кремниевая (Si 100)	177 °C	1.25 Å/цикл	[145, 146]
7.	AlMe_3	H_2O_2	Кремниевая (Si 100)	150 °C	1.13 Å/цикл	[147]
8.	AlMe_3	O_3	Кремниевая (Si 100)	30 °C 300 °C	2.0 Å/цикл 0.8 Å/цикл	[148]
9.	AlMe_3	O_2 плазма	Кремниевая (Si 100)	300 °C	0.8 Å/цикл	[149]
10.	AlMe_3	N_2O	Кремниевая (Si 100)	300 °C	~ 0.3 Å/цикл	[150]
11.	AlMe_2Cl	H_2O	Кремниевая (Si 100)	180-250 °C	~ 0.8 Å/цикл	[141]

12.	AlEt_3	H_2O	Кремниевая (Si 111)	$< 600\text{ }^\circ\text{C}$	рост отсутствует	[151]
13.	$\text{Al}(\text{OiPr})_3$	H_2O	Кремниевая (Si 100)	$150\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 1.8\text{ \AA/цикл}$	[152]
14.	$\text{Al}(\text{mmp})_3$	H_2O	p-Si	$250\text{ }^\circ\text{C}$	$0.6\text{ \AA/цикл}$	[153]

Наиболее привлекательным и часто используемым прекурсором алюминия является триметилалюминий, ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности. На рисунке 4 приведена схема одного МН цикла оксида алюминия с использованием триметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ТМА) и воды (H_2O).

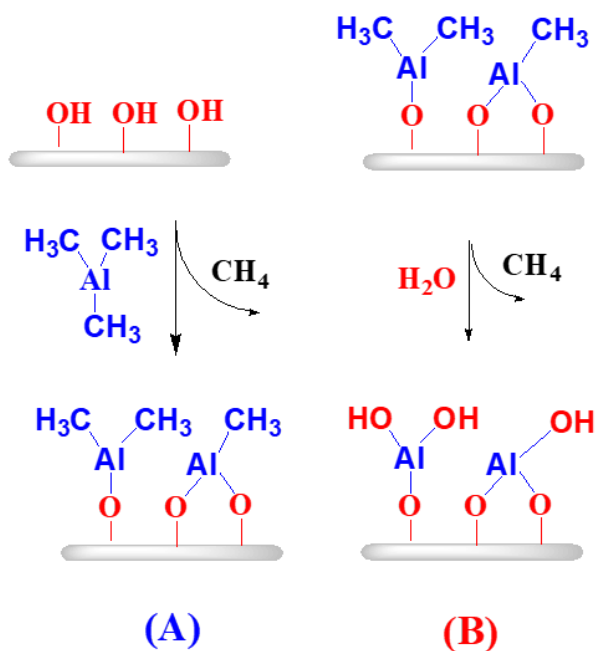
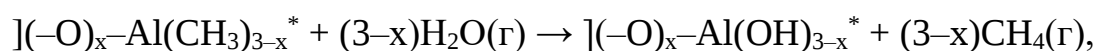
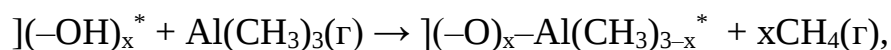


Рисунок 3 - Схема одного МН цикла оксида алюминия с использованием ТМА и H_2O .

МН процесс роста пленки Al_2O_3 состоит из повторяющихся полуреакций между триметилалюминием и H_2O , что можно представить следующим образом:



где $\text{]} -$ поверхность, $^* -$ поверхностные реакционные группы, $x -$ количество CH_3 -лигандов, высвобождаемых после напуска триметилалюминия или доля OH-

групп, реагирующих с одной молекулой триметилалюминия. В предложенных реакциях предполагается формирование стехиометрического Al_2O_3 при $x=1.5$, и CH_4 является единственным газофазным продуктом реакции [146]. По представленной схеме после первой полуреакции происходит образование алюминийметилированной поверхности, а последующий напуск паров H_2O (вторая полуреакция) приводит к регенерации поверхности.

Процесс взаимодействия триметилалюминия с H_2O является термодинамически очень выгодным процессом ($3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_4(\text{г})$; $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -1179.9$ кДж/моль) и часто данный процесс используется в реакциях МН для получения алюминийоксидных слоев. В работах [154-156] был показан линейный и конформный рост МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O . В работе [154] исследована зависимость толщины МН пленок Al_2O_3 , полученных на кремниевых подложках (Si 100) при 177°C , от количества циклов (в диапазоне 20-750 МН циклов). По полученным данным постоянная роста для всех образцов составила $1.1 \text{ \AA}/\text{цикл}$, а с увеличением количества МН циклов происходило линейное увеличение толщины полученных пленок. АСМ-изображения пленок Al_2O_3 , полученных путем МН 20, 100 и 500 циклов показали образование конформных пленок на поверхности Si 100 с среднеквадратичной поверхностной шероховатостью $\sim 3 \text{ \AA}$. Измеренная постоянная роста за один МН цикл ($1.1 \text{ \AA}/\text{цикл}$) оказалась меньше расчетного значения толщины монослоя, равной $3.64 \text{ \AA}$. Линейность роста пленок с одинаковым значением постоянной роста за МН цикл указывает на то, что количество реакционноспособных центров на поверхности Al_2O_3 не меняется в зависимости от роста пленки, а также на то, что площадь поверхности не увеличивается во время роста пленки Al_2O_3 . Кроме того, неизменное значение постоянной роста, начиная с 20-50 МН циклов, указывает на влияние на процесс роста пленки поверхности подложки только в течение первых 10-15 МН циклов. К тому же по данным АСМ образование конформной пленки начинается уже после 20 МН циклов Al_2O_3 .

Позже в работе [157] были приведены данные КПМ для первых 100 МН циклов Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O при 177°C . Из этих данных можно

заметить, что процесс характеризуется коротким нуклеационным периодом, рост пленки происходит линейно с постоянной роста $1.07 \text{ \AA/цикл}$ (для расчета использована плотность Al_2O_3 , равная 3.5 г/см^3). Однако позже, когда плотность аморфной МН пленки Al_2O_3 была измерена более точными методами и составила 3.06 г/см^3 [145], постоянная роста для этого процесса была пересчитана и с учетом данных КПМ составила $1.24 \text{ \AA/цикл}$, что согласуется и с данными спектроскопической эллипсометрии ($1.25 \text{ \AA/цикл}$) пленок, полученных на кремниевой подложке (Si 100). Согласование этих значений указывает на то, что рост МН Al_2O_3 происходит практически одинаково как на кварцевом кристалле КПМ, так и на кремниевой подложке с естественным SiO_2 . Ранее в работе [147], где на разных подложках получен МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O_2 , отмечалось, что рост пленки практически не зависит от коэффициентов адсорбции и поверхности подложки за исключением первых нескольких слоев. Действительно, на кварцевом КПМ кристалле в течение первых ~ 10 МН циклов Al_2O_3 (ТМА/ H_2O) при 177°C наблюдается увеличение приростов масс за цикл, начиная с $\sim 27 \text{ нг/см}^2$ до 35 нг/см^2 , а к ~ 15 МН циклу устанавливается на уровне 38 нг/см^2 [157]. Такие низкие приросты масс на первых циклах объясняются низким содержанием поверхностных функциональных групп на поверхности КПМ датчика.

Экспериментально нуклеация Al_2O_3 в процессе МН на кремниевой подложке Si 100 при температуре 300°C исследована в работе [158]. Путем анализа пленок Al_2O_3 , полученных с использованием 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 150 и 200 МН циклов ТМА/ H_2O , методами ПЭМ и РФЭС выяснено, что получения конформной пленки на Si 100 и постоянного значения постоянной роста можно добиться после 25 МН циклов при 300°C , что хорошо согласуется с ранее полученными результатами [154]. Таким образом, можно заключить, что нуклеационный период в процессе МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O происходит примерно одинаково как на КПМ датчике, так и на кремниевой подложке Si 100.

Процесс МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O исследован в широком интервале температур, начиная с комнатной. В работе [145] представлено

исследование процесса МН Al_2O_3 (ТМА/ H_2O) в диапазоне температур 33-177 °С. Прирост массы за цикл на КПМ при 33 °С составлял 28.0 нг/см² (1.11 Å/цикл), а при 177 °С – 38.0 нг/см² (1.25 Å/цикл). Максимальный прирост массы за цикл (39.0 нг/см² соответствует 1.34 Å/цикл) наблюдался при 125 °С. Плотность полученных при температуре МН 33 °С пленок равнялась 2.46 г/см³, а при 177 °С – 3.06 г/см³, пленки имели аморфную структуру. Среднеквадратичная шероховатость равнялась примерно 4.0 Å. Соотношение О/Аl было близко к значению 1.5, а основной примесью являлся водород с содержанием 6.9% при 177°С и 21.7% при 33°С. На основании полученных результатов можно заключить, что в диапазоне температур МН 33-177 °С вполне можно добиться линейного и конформного роста стехиометрического Al_2O_3 без примесей углерода. Основная трудность для низкотемпературного МН Al_2O_3 заключается в медленной десорбции H_2O со стенок реакционной зоны и требуется длительное время продувки H_2O (более 30с), что является причиной содержания в полученных пленках примеси водорода. Уменьшение времени одного цикла может быть достигнуто с помощью модифицированной конструкции реакционной зоны или использования других источников кислорода (N_2O , NO_2 , алкоксиды и др.). Разработка низкотемпературного МН Al_2O_3 важна при нанесении покрытий на полимерные материалы и подложки органического происхождения.

Позже в работе [146] подробно исследован процесс МН Al_2O_3 (ТМА/ H_2O) при 125 °С. Было выяснено, что ни реакции ТМА, ни реакции H_2O не являются полностью самоограничивающимися. Это становится заметным с увеличением времени дозирования прекурсоров. Такое поведение может быть связано с более медленной кинетикой реакции для поверхности ТМА и H_2O при более низкой температуре и/или необходимостью более длительной продувки после напуска прекурсоров.

С увеличением температуры МН Al_2O_3 наблюдается снижение постоянной роста. В работе [159] исследована возможность нанесения пленок Al_2O_3 на разные подложки, включая Au, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, NiFe, NiMn, Pt, PtMn, Si 100, нержавеющую сталь, W и ZnO, в диапазоне температур 125-425 °С. Постоянная

роста на кремниевой подложке с естественным оксидом кремния (Si 100) при температуре МН 300 °С составила $\sim 1.0 \text{ \AA/цикл}$. Уменьшение постоянной роста для данного процесса с повышением температуры МН, возможно, связано с уменьшением количества поверхностных гидроксильных групп [77].

Для объяснения поверхностной химии процесса МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O были разработаны различные модели и предположен островковый рост пленки, который был подтвержден методом ПЭМ и путем моделирования [77, 160]. Для данного процесса на сегодняшний день известно, что ТМА реагирует с почти всеми поверхностными гидроксильными группами с выделением CH_4 . Реакция ТМА с гидроксильной поверхностью самопроизвольно завершается из-за стерических затруднений метильных групп, однако концентрация ОН-групп на поверхности влияет на тип и количество адсорбированных частиц. Также выяснено, что пары H_2O реагируют путем лигандного обмена практически со всеми поверхностными метильными группами, высвобождая метан. Когда реакция H_2O прекращается, концентрация гидроксильных групп на поверхности устанавливается на определенном постоянном значении. Это значение зависит от температуры МН и химической природы поверхности [38, 77].

Для МН Al_2O_3 известны также безводные процессы в случаях, когда подложка неустойчива к воздействию окислителей и влаги. Ранее МН Al_2O_3 было показано с использованием хлорида алюминия (AlCl_3) и изопропоксида алюминия ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$), постоянная роста при 300 °С составляла $0.8 \text{ \AA/цикл}$ [161]; с использованием ТМА и изопропоксида алюминия ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$), постоянная роста при 300 °С составляла $1.3 \text{ \AA/цикл}$ [162]; с использованием хлорида алюминия (AlCl_3) и этоксида алюминия ($\text{Al}(\text{OEt})_3$), постоянная роста при 400 °С составляла $0.7 \text{ \AA/цикл}$ [162].

Более этого известны работы в области получения смешанных оксидов методом безводного МН. В работе [163] получен хром-алюминиевый смешанный оксид с использованием в качестве прекурсоров ТМА и CrO_2Cl_2 за счет окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Процесс исследован в диапазоне температур 25-200 °С, «АСО окно» находилось в интервале температур 100-200 °С.

Как было выяснено *in situ* спектроскопической эллипсометрией, МН рост в данной реакционной системе происходил линейно. Состав полученного продукта соответствовал формуле – CrAl_2O_5 , в поверхностных слоях полученных пленок обнаружен хлор на уровне 3.0-4.0 ат.%. Данная работа представляет интерес для получения смешанных оксидов в МН, так как в ней представлен подход с использованием оксохлорида в качестве одновременно источника и атомов металла, и атомов кислорода.

1.4 Молекулярное наслаивание смешанных оксидов

Смешанные оксиды - интересное семейство материалов, находящее технологическое применение в самых разных областях от микроэлектроники и нанoeлектроники до катализа, преобразования и хранения энергии и др. [164]. За последние десятилетия с момента открытия высокотемпературных сверхпроводников и обнаружения новых физических явлений на границах раздела в тонких пленках экспоненциально растет доля оксидной электроники [165]. Смешанные оксиды проявляют большое количество интересных свойств, такие как колоссальное магнитосопротивление и (анти)ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность, мультиферроичность и др. [37]. Проявляемые смешанными оксидами уникальные свойства чрезвычайно чувствительны к изменению их химического состава и строения. Чтобы в полной мере использовать на практике перечисленные уникальные свойства, необходимы методы, позволяющие синтезировать данные оксиды с контролем толщины и состава на нанометровом уровне. Метод МН является одним из совершенных методов получения высококонформных сложных оксидов типа $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами [37].

Как было упомянуто выше, состав впервые полученных по технологии МН материалов был бинарным (двухэлементным) и чаще это были оксиды металлов [166]. Следующим этапом стало получение смешанных оксидов, включая

легированные соединения, а также материалы с трех- и четырехэлементными составами. Наиболее распространенным подходом для синтеза легированных или трехэлементных материалов по технологии МН является чередование нескольких циклов (субциклов), посредством которых получают материалы с бинарным составом, в одном суперцикле. Выполнив k количество МН циклов процесса AC_x и l количество МН циклов процесса BC_y , позволяющих получить материалы с бинарным составом, можно получить пленку состава AB_wC_z , где C — атом неметалла (например, O, H, C). Такой подход позволяет заранее задавать состав конечной пленки путем регулирования соотношения циклов $k/(k+l)$. Легирование с использованием данного подхода осуществляется выполнением суперциклов с $k \gg l$ таким образом, что в процессе AC_x происходит молекулярное наслаивание основного материала, а процесс BC_y сопровождается внесением легирующей примеси. Используя данный подход, можно также синтезировать материалы с четырех- или пятиэлементными составами путем объединения трех или более бинарных МН процессов в один суперцикл. Однако исследования в области МН смешанных оксидов показывают, что процессы роста гомогенных трехэлементных или легированных пленок сложнее, чем просто чередование бинарных МН процессов, объединенных в суперцикл. В идеале состав смешанного оксида должен подчиняться правилу смесей и постоянная роста для процесса МН данного оксида должна складываться из значений постоянной роста бинарных процессов [167]. Однако постоянная роста в процессе МН трехэлементных материалов часто ниже (иногда выше) ожидаемого значения, а состав обычно отклоняется от заданного из-за множества побочных процессов, включая эффект зародышеобразования, а также взаимодействия прекурсора с поверхностными слоями осажденной пленки в процессе МН. Еще один важный аспект, который следует учитывать при МН смешанных оксидов — это пространственное распределение атомов в осаждаемых слоях. Например, часто желательно синтезировать трехэлементный материал со структурой типа перовскита [168, 169]. На первый взгляд, это лучше всего, так как можно чаще переключаться между двумя бинарными процессами и достаточно хорошо смешать компоненты пленки, однако это также означает, что любой из

эффектов зародышеобразования или другие побочные процессы, из-за которых происходит отклонение от заданного состава, описанные выше, усиливаются. Кроме того, при типичных температурах МН 100–400 °С обычно происходит образование аморфных материалов [94], в то время как для многих приложений требуются кристаллические материалы. Поэтому часто требуется проводить отжиг пленок после МН с целью обеспечения достаточного смешивания атомов и/или кристаллизации.

Самым распространенным способом для МН легированных, трех- и четырехэлементных материалов является комбинирование нескольких бинарных МН процессов в одном суперцикле. В этом способе используются обычные МН циклы, где последовательно в реакционную камеру напускаются прекурсор с сореагентом для каждого цикла бинарного процесса, и затем данные бинарные МН процессы объединяются в суперциклы, как показано на рисунке 4.

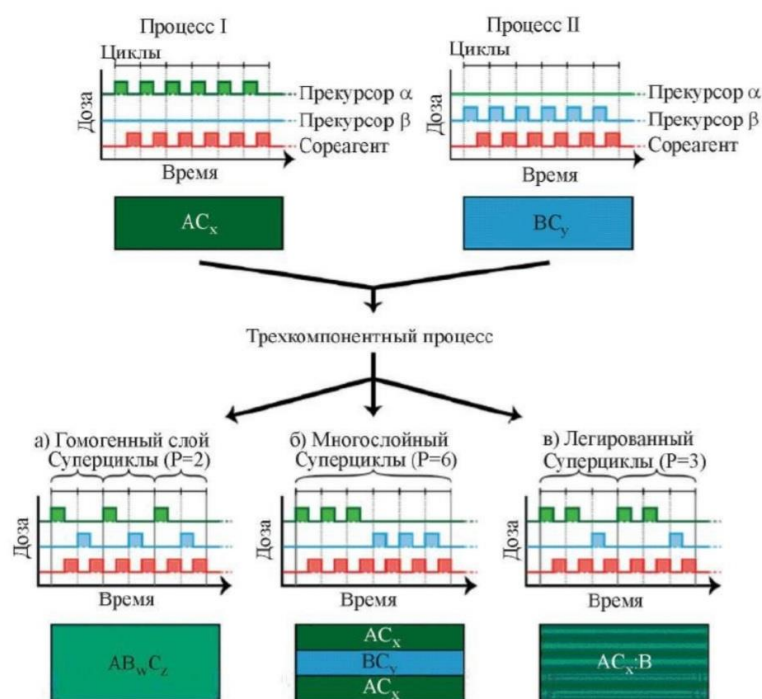


Рисунок 4 - Схематическое изображение получения по технологии молекулярного наслаивания: а) однородной трехэлементной пленки; б) пленки с многослойной структурой; в) легированной пленки [37, 42].

При МН трехкомпонентных тонких пленок постоянная роста и состав пленки теоретически определяются в соответствии с правилом смесей [94]:

Постоянная роста за суперцикл $= CR_I g_I + CR_{II} g_{II} = CR_I g_I + (1 - CR_I) g_{II}$,

где g_I и g_{II} — постоянные роста для бинарных процессов I и II, соответственно, а CR_I и CR_{II} — соотношение субциклов, определяемое как отношение количества субциклов процесса МН I или МН II, соответственно, к общему количеству субциклов ($k/(k+l)$).

Следуя правилу смесей [94], состав пленки рассчитывается по уравнению:

Атомный состав (% материала A) $= \rho_I g_I CR_I / (\rho_I g_I CR_I + \rho_{II} g_{II} CR_{II}) \cdot 100\%$,

где ρ_I и ρ_{II} — плотности бинарных материалов I и II, соответственно.

Побочные явления, приводящие к отклонению реакционной системы от идеализированной схемы МН, рассмотрим на примере смешанных алюминий-цинковых оксидных пленок (ZnO/Al_2O_3), полученных с использованием триметилалюминия, диэтилцинка и воды в качестве прекурсоров [170]. Рост пленки осуществлялся посредством суперциклов, состоящих из субциклов ТМА- H_2O и $Zn(CH_2CH_3)_2-H_2O$ при 177 °С. Результаты *in situ* КПМ исследований показали, что прирост массы в процессе МН ZnO/Al_2O_3 был меньше суммы приростов масс, характерных для МН процессов Al_2O_3 и ZnO с использованием тех же прекурсоров по отдельности. Авторы исследования связывают это с затрудненным нуклеационным периодом вследствие того, что для зародышеобразования Al_2O_3 или ZnO на пленке оксида алюминия, легированного цинком, требуется немного больше циклов, нежели чем один субцикл ТМА- H_2O или $Zn(CH_2CH_3)_2-H_2O$. Выяснено, что в процессе МН ZnO/Al_2O_3 после одного или нескольких ТМА- H_2O -субциклов требуется провести 4-6 МН субциклов $Zn(CH_2CH_3)_2-H_2O$ для достижения прироста массы, характерного для МН ZnO (~ 113 нг/см²/цикл), а после субциклов $Zn(CH_2CH_3)_2-H_2O$ требуется 2-3 МН субцикла ТМА- H_2O для достижения прироста массы, характерного для МН Al_2O_3 (~ 37.6 нг/см²/цикл). Постоянная роста для индивидуальных МН процессов ZnO и Al_2O_3 составляет 2.01 и 1.29 Å/цикл, соответственно. Анализ АЭС данных показал, что состав полученных пленок отклоняется от правила смесей, вследствие низкого содержания цинка в полученных пленках. Проведенные *in situ* КПМ исследования процесса МН показали, что при каждом напуске ТМА во время суперцикла ТМА-

$\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ наблюдается существенная потеря массы, равная ~ 62 нг/см². Предположительно, это связано с процессом травления цинка триметилалюминием во время субцикла ТМА- H_2O и его удалением в газовую фазу в виде диэтилцинка ($3\text{ZnO} + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{r}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}_3)_2(\text{r})$, $\Delta G_{177^\circ\text{C}} = -686.2$ кДж/моль). По этому уравнению реакции травления ожидаемая потеря массы составляет ~ 40.0 нг/см², что не так сильно отличается от экспериментально наблюдаемого значения. Дополнительной движущей силой травления пленки и удаления Zn в газовую фазу может быть формирование локализованных областей термодинамически стабильной шпинели ZnAl_2O_4 по реакции $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ($\Delta H = -179.9$ кДж/моль) с содержанием Zn, равным 33%.

Подобное отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих МН процессах [70, 164, 171, 172]. Таким образом, основной причиной такого поведения систем называют процесс травления, который в общем виде ранее представляли, как $\text{MO}_w + \text{NL}_x(\text{r}) \rightarrow \text{NO}_y + \text{ML}_z(\text{r})$, где М - металл исходного оксида, а N и L – металл и лиганд напускаемого прекурсора, соответственно [173]. Данное явление, распространенное в процессах термического атомно-слоевого травления, получило название - эффект “конверсии” [173, 174]. Как отмечалось ранее, необходимым условием “конверсии” является возможность оксида металла образовывать летучие комплексные соединения с лигандами напускаемого газофазного прекурсора [170, 173].

Помимо процессов конверсии, в реакционных системах МН смешанных многокомпонентных оксидов при взаимодействии газофазного прекурсора со слоями образовавшейся пленки, в некоторых случаях также наблюдаются процессы восстановления атомов, также ведущие к отклонению от правила смесей. К примеру, в реакционных системах, где в качестве прекурсора алюминия используется триметилалюминий, наблюдается восстановление катионов оксидов металлов [70, 174-176]. Так, восстановление Si^{+4} в составе SiO_2 при реакции с газофазным ТМА в работе [174] связывали с тем, что метильные группы ТМА имеют меньшее значение электроотрицательности по сравнению с атомами кислорода, связанными с Si.

Многие эффекты и закономерности, возникающие при МН многокомпонентных моно- и полислоев на поверхности твердофазных матриц, а также подходы для их получения подробно рассмотрены в работе [177] на примере многозонных оксидных наноструктур с определенными функциональными группами с использованием хлоридов и оксохлоридов TiCl_4 , PCl_3 , POCl_3 , VOCl_3 и CrO_2Cl_2 :

1. Синтез двухкомпонентных оксидных слоев на поверхности с использованием окислительно-восстановительных реакций, например PV-кремнеземов, за счет окислительно-восстановительного процесса, протекающего между функциональными группами поверхности и газообразными реагентами [178, 179];
2. Экранирование части гидроксильных групп, вследствие добавления новых слоев к поверхности, следствием чего является снижение степени замещения гидроксидов с каждым новым МН циклом [180, 181];
3. Образование связей по донорно-акцепторному механизму в процессе МН многокомпонентных оксидных структур, что может привести к снижению реакционной способности оксидообразующих элементов в реакциях электрофильного замещения [182], а также к процессам восстановления, вследствие переноса электронной плотности с одного атома на другой [183];
4. Замещение элементсодержащих группировок на кремнеземе при взаимодействии с галогенидами разной химической природы. Например, при обработке Ti-кремнезема парами POCl_3 на поверхности протекала реакция замещения титансодержащих групп на фосфорноксохлоридные [184];
5. Влияние выделяющихся побочных продуктов на направление протекания поверхностной реакции. К примеру, выделяющийся при взаимодействии VOCl_3 с хромсодержащим гидроксидированным кремнеземом хлороводород способен частично восстанавливать Cr^{+6} до Cr^{+3} на поверхности с образованием групп, устойчивых к воздействию HCl ;
6. Избирательная хемосорбция из смеси паров галогенидов при формировании двухкомпонентного монослоя на кремнеземе [177];

7. Эффект индукционного влияния. Например, в РТi-кремнеземах присоединение титансодержащих групп происходит по гидроксилам, расположенным рядом с фосфорсодержащими группировками, вследствие индукционного влияния поверхностных $\equiv\text{PO}$ и $=\text{POCl}$ групп. Результатом данного эффекта является повышение реакционной способности гидроксидов в реакциях электрофильного замещения.

Многие вышеперечисленные эффекты и закономерности наблюдались и в наших ранее проведенных исследованиях в области МН смешанных оксидных тонких пленок [69, 70, 185, 186]. К примеру, в работе [70], где проведено МН двухкомпонентных алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок ($\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$) с использованием ТМА, VOCl_3 и H_2O , наблюдается восстановление ванадия $\text{V}^{+5} \rightarrow \text{V}^{+4}$, а также повышение значения постоянной роста за цикл в сравнении с индивидуальными МН процессами Al_2O_3 и V_2O_5 с использованием тех же прекурсоров, что связывали с образованием связей по донорно-акцепторному механизму между атомами алюминия и ванадия, а в работе [69], где получены титан-ванадиевые оксидные ($\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$) тонкие пленки с использованием TiCl_4 , VOCl_3 и H_2O , наблюдается явно-выраженное явление травления пленки (конверсии), вследствие реакции замещения TiCl_4 с ванадийоксидными структурами на поверхности.

Заключение к Главе 1. Постановка задач

Обзор литературных данных позволяет сделать вывод об актуальности молекулярного наплавления тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок. Данные материалы имеют широкий спектр применений в электронике, энергетике, медицине и др. Тонкие пленки оксида молибдена востребованы для получения анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, при изготовлении устройств фотодетектирования, автоэмиссионных устройств, газовых сенсоров, а также при изготовлении смарт-окон, автомобильных зеркал заднего вида и оптических

коммутаторов. Смешанные титан-молибденовые оксидные пленки могут быть использованы в качестве эффективных фотокатализаторов, в литий-ионных аккумуляторах в качестве анодных материалов, газовых сенсорах для обнаружения CO и NO₂ и т.д. Алюминий-молибденовые смешанные оксидные пленки имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах, катализаторов, при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов, в качестве красящих пигментов для керамики, а также потенциальной областью применения этих покрытий является сухие смазки, данные пленки могут обеспечивать значительное снижение трения и износа при высоких температурах, вследствие ярко выраженной анизотропии механических свойств.

Обзор поверхностной химии МН оксидов молибдена, титана и алюминия показывает, что чаще в качестве прекурсоров молибдена используются металлоорганические (МО) соединения. В качестве прекурсоров алюминия и титана часто используются триметилалюминий и тетрахлорид титана, соответственно, ввиду их высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности.

В отличие от МО прекурсоров хлориды молибдена коммерчески доступнее и легко переходят в газовую фазу при незначительном нагревании, что немаловажно для их практического применения в МН. Более того, термическая стабильность МО прекурсоров молибдена для проведения МН при высоких температурах вызывает сомнения, так как эти прекурсоры в прошлом разрабатывались для применения при низкотемпературных процессах осаждения из газовой фазы (ХОГФ) путем их термического разложения.

В связи с необходимостью синтеза выше перечисленных оксидных тонких пленок с высокой воспроизводимостью параметров и свойств, а также с целью фундаментального понимания процессов их образования в данной работе поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Исследование процесса МН MoO₃ с использованием MoOCl₄ или MoO₂Cl₂ и H₂O 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 $Ti_xMo_yO_z$ 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 $Al_xMo_yO_z$ с использованием ТМА, $(Al(CH_3)_3)$, $MoOCl_4$ или MoO_2Cl_2 и H_2O ; КПМ исследование процесса МН; характеристика полученных пленок методами РР, РДА, СЭ, РФЭС и АСМ.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Экспериментальная установка для молекулярного наплаивания тонких пленок

В данной работе все оксидные тонкие плёнки получены в вакуумной установке для МН с горячими стенками, поставленном компанией «АСО НаноТех» (г. Махачкала, Россия). Упрощенная принципиальная схема установки приведена на рисунке 5. Прекурсоры ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), TiCl_4 , MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O напускаются в реакционную камеру цилиндрической формы диаметром 3.7 см, продуваются азотом высокой чистоты (УВЧ, 99.99%). Температура в реакционной камере регулируется нагревателями, а давление контролируется датчиком давления. Процесс МН плёнок полностью автоматизирован.

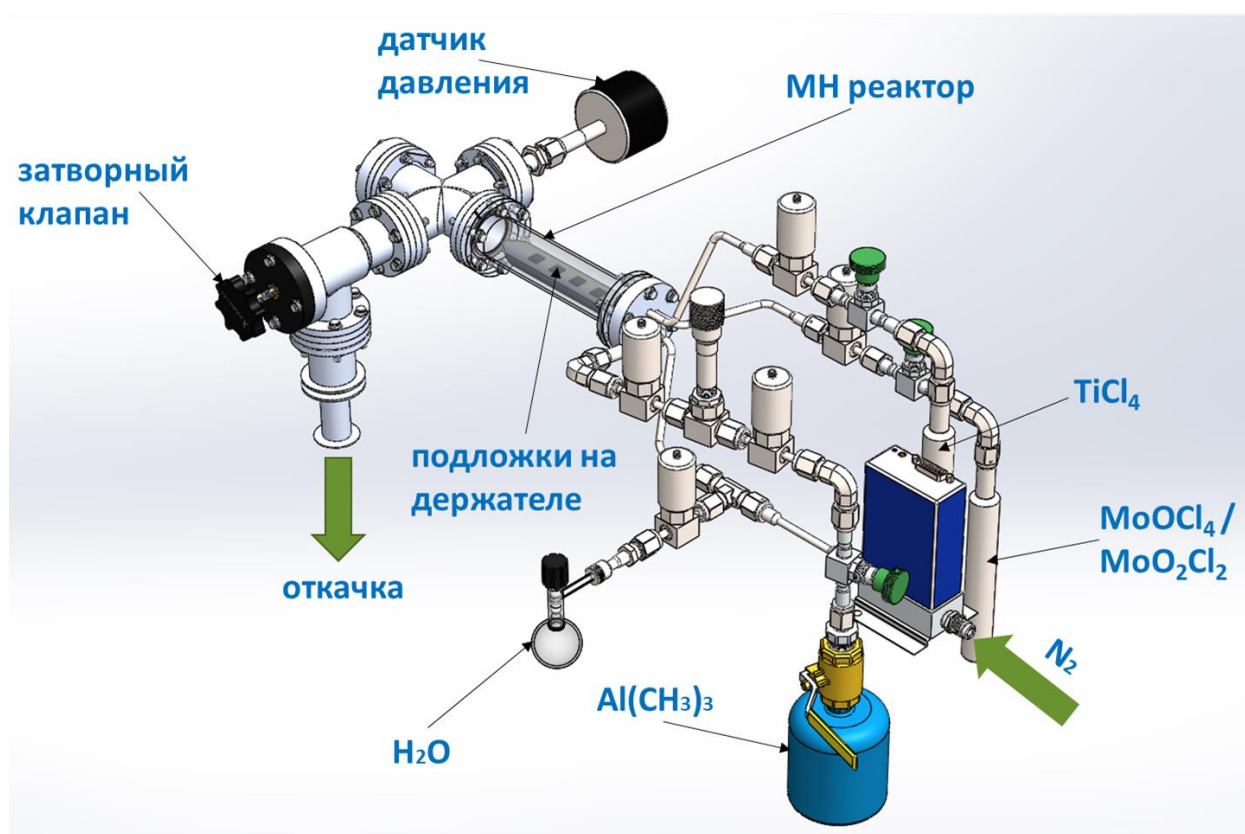


Рисунок 5 - Принципиальная схема МН реактора с горячими стенками

Вакуумная МН установка подсоединена к ПК. Параметры осаждения: время дозирования реагентов, число циклов, давление, температура задаются в программе «LabView».

МН установка снабжена четырьмя дозирующими линиями-конструкциями для напуска прекурсоров, которые включают в себя стальной контейнер (Swagelok) с прекурсором, дозирующий клапан (Swagelok) и пневматический клапан (Swagelok). Две линии использовались для напуска ТМА и H_2O , третья – для $TiCl_4$, а четвертая линия использовалась для напуска $MoOCl_4$ или MoO_2Cl_2 .

Температуру реакционной камеры варьировали в пределах 90-200 °С. Вакуум в реакционной камере создавался пластинчато-роторным насосом, соединенным с МН установкой через форвакуумную ловушку. Давление в реакционной камере в процессе МН поддерживали на уровне 0.9 Торр подачей азота. Поток азота установили на 100 sccm (стандартный кубический сантиметр в минуту).

Установка оборудована кварцевыми пьезоэлектрическими микровесами (КПМ) для *in situ* исследования поверхностной химии МН тонких пленок (на схеме не показано). Изменение массы в процессе напуска реагентов регистрировалось программой на ПК.

2.2 Реагенты и подложки

Основные характеристики прекурсоров (чистота, температура нагревания, давление паров и агрегатное состояние при н.у.), использованные для МН тонких пленок в работе, приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Реагенты, использованные для МН пленок

Прекурсор	Чистота	$T_{нагр}, ^\circ C$	Агрегатное состояние при н.у.
Триметилалюминий (ТМА, $Al(CH_3)_3$)	~ 97.0 % (Sigma-Aldrich,	25	Бесцветная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе

	кат. номер 75241)		
Тетрахлорид титана (TiCl ₄)	≥ 99.0 % (Sigma- Aldrich, кат. номер 7550450)	25	Бесцветная дымящая жидкость
Оксотетрахлорид молибдена VI (MoOCl ₄)	~ 97.0% (Sigma- Aldrich, кат. номер 13814750)	60	Зелёные гигроскопичные кристаллы
Диоксидхлорид молибдена VI (MoO ₂ Cl ₂)	~99.0 % (Ereztech LLC, кат. номер 13637688)	60	Светло-жёлтые гигроскопичные кристаллы
Вода хроматографического класса чистоты (H ₂ O)	Fisher Chemical, кат. номер W5-1	25	Бесцветная жидкость

Азот высокой чистоты (99.9999%) использовался для продувки продуктов реакции и непрореагировавших реагентов, а также для транспортировки прекурсоров в реакционную камеру.

Пленки при *in situ* КПМ мониторинге осаждались на полированный кварцевый КПМ кристалл АТ-среза, покрытый МН Al₂O₃ пленкой толщиной 45-50 Å.

Плётки для *ex situ* анализа получали на кремниевых подложках ориентации <100> со слоем естественного оксида кремния толщиной ~ 20-25 Å. Поверхность

кремниевых подложек предварительно готовили путем МН пленки Al_2O_3 толщиной 45-50 Å.

2.3 Методика молекулярного наслаивания пленок

Для того чтобы запустить установку электронный бокс и насос подключали к сети. Открывали газовый баллон с азотом и доводили редуктором давление до 70-90 Торр. Затем задавали время дозировки прекурсоров, число циклов, нужное давление и температуры в программе на ПК. После установления нужной температуры нажимали «Start». До начала МН пленок для исключения влияния примесей внутри реакционной камеры на процесс получения пленок проводили на всей внутренней поверхности реакционной камеры МН оксида алюминия (Al_2O_3) (~200 циклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$).

Для *ex situ* анализа полученных пленок в качестве подложек использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si <100> размером 1.5×1.5 см. Подложки очищены ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой, высушены в потоке чистого азота и до начала осаждения выдерживались в реакционной камере в течение 30 минут. Все использованные кремниевые пластины имели естественный слой оксида кремния толщиной ~25 Å.

Тонкие пленки осаждались в МН установке, оснащенной металлическими контейнерами, в которые в инертной атмосфере загружены прекурсоры TiCl_4 , MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 . После того как заданы параметры МН в соответствующей программе и процесс запущен, каждый прекурсор периодически напускается в реакционную камеру инертным газом – азотом, который «толкает» пары реагента в реакционную камеру для его взаимодействия с поверхностью подложки.

Для получения титан (алюминий)-молибденовых оксидных МН плёнок на поверхности заранее помещенных в реакционную камеру подложек использовался восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска в реакционную камеру TiCl_4 (ТМА), H_2O , MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 , H_2O в определённой последовательности и контролем количества субциклов.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла молекулярного наслаивания TiO_2 , Al_2O_3 или MoO_3 обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 — время напуска галогенидов или ТМА; t_2 , t_4 — время продувки; t_3 — время напуска H_2O . Один суперцикл при МН смешанных оксидных пленок обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 — время напуска TiCl_4 или ТМА; t_2 , t_4 , t_6 , t_8 — время продувки; t_3 , t_7 — время напуска H_2O ; t_5 — время напуска MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 . Содержание молибдена в МН смешанных оксидов регулировали изменяя количество $t_5/t_6/t_7/t_8$ субциклов в суперцикле. Парциальные давления ТМА, TiCl_4 , MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O при времени напуска 1 с составляли ~20; 15; 5; 2,5; 70 мТорр, соответственно.

Обозначение полученных образцов проводилось следующим образом: титан-молибденовые оксидные МН пленки ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$), где соотношение субциклов составляло 1:1, обозначили как 1Ti1MoO; МН пленки, где соотношение субциклов составляло 1:7 обозначили как 1Ti7MoO. Алюминий-молибденовые оксидные МН пленки ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$), где соотношение субциклов составляло 1:1, обозначили, как 1Al1MoO; МН пленки, где соотношение субциклов составляло 1:7 обозначили, как 1Al7MoO.

Все термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (Version 10.0).

2.4 Кварцевое пьезоэлектрическое микровзвешивание (КПМ)

Для исследования процесса и оптимизации параметров роста пленки использовали *in situ* мониторинг методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ).

Кварцевые микровесы — один из приборов для измерения изменения массы, принцип его действия основан на зависимости частоты колебаний кварцевого резонатора от массы вещества, попадающего на его поверхность:

$$\Delta f = 2f_0^2 \Delta m / A \sqrt{\mu_r} = -C \Delta m \quad (1),$$

где Δf - изменение резонансной частоты кристалла кварца (Гц), f_0 - собственная частота вибрации кварцевого резонатора, Δm - изменение массы, A - площадь поверхности электродов, μ - модуль сдвига АТ - резаного кварца ($\sim 2.947 \times 10^{11}$ дин/см²), ρ - плотность кварца ~ 2.648 г/см³.

Основу кварцевых пьезоэлектрических микровесов составляет кварцевая пластина, вырезанная из монокристалла кварца под углом $35^\circ 15'$. Сверху и снизу этой пластины находятся напыленные золотом электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного пьезоэффекта. При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс. В процессе МН на поверхности этого устройства происходит изменение резонансной частоты пластины, на основании которого рассчитывается масса осажденного вещества.

КПМ измерения выполнялись с использованием электронного модуля STM-2 (Inficon). Корпус КПМ выполнен компанией Inficon. Полированный позолоченный кварцевый кристалл АТ-срезы резонансной частоты 6 МГц изготовлен компанией Phillip Tech. Отполированные кристаллы имеют минимальную шероховатость поверхности, что увеличивает точность измерений.

Разрешение КПМ по массе составляет примерно 0.3 нг/см² при стабильной температуре с точностью 0.1 °С. Для сравнения постоянная роста за 1 цикл для МН пленок Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O составляет ~ 38.0 нг/см². В данном случае чувствительность КПМ гораздо ниже массы одного монослоя синтезируемой пленки.

Погрешности КПМ для каждой из точек кривых насыщения прекурсоров рассчитывались по стандартным отклонениям 10 – 15 измерений.

Также КПМ позволяет выявить утечку и проверить правильность работы МН установки. С этой целью проводят КПМ измерения для хорошо изученного в литературе МН процесса с высокой воспроизводимостью с использованием ТМА и H_2O .

2.5 Исследование пленок микроскопическими и спектроскопическими методами анализа

Методы, описанные ниже, используются для *ex situ* анализа пленок после их получения на кремниевых подложках Si (100) с естественным оксидом кремния толщиной $\sim 25 \text{ \AA}$.

2.5.1 Рентгеновская рефлектометрия и рентгенодифракционный анализ

Данные рентгеновской рефлектометрии и рентгенодифракционного анализа получены с помощью дифрактометра (Bruker D8 Discover), снабженного медным анодом с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Ток нити накала составлял 40 мА при напряжении 40 кВ. Для моделирования слоев в составе пленок для анализа рентгеновской рефлектометрии использован пакет программ Bruker Diffrac.Suite, где задавалась структура: Si/SiO₂/МН пленка.

Методом рентгеновской рефлектометрии была получена информация о толщине, плотности и поверхностной среднеквадратичной шероховатости (RMS) полученных пленок. Данный метод основан на явлении полного внешнего отражения пучка рентгеновских лучей с плоской поверхности образца, которое измеряется в пределах критического угла, и последующем измерении интенсивности излучения. При полном внешнем отражении ниже критического угла глубина проникновения пучка рентгеновских лучей в толщу пленки составляет несколько нм. При повышении критического угла глубина проникновения луча растет. На каждой границе раздела, при которой меняется электронная плотность, отражается часть рентгеновских лучей, интерференция которых создает колебания на экспериментальных кривых, на основе которых определяются параметры слоев.

Методом рентгенодифракционного анализа была получена информация о структуре пленок.

2.5.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определяли атомный состав и энергию связей элементов в пленке. РФЭС данные получены с использованием комплексного спектрометра ThermoFisher Scientific Escalab 250Xi, снабженного монохроматическим Al K α рентгеновским источником (1486.6 эВ), с энергией пропускания 100.0 эВ для обзорных спектров и 50.0 эВ для спектров высокого разрешения. Размер шага сканирования составлял 0.5 эВ для обзорных спектров и 0.1 эВ для спектров высокого разрешения. Все спектры были откалиброваны по пику C 1s с центром при 284.8 эВ. Глубина выхода фотоэлектрона составляла ~ 100 Å. Разложение спектральных фотоэлектронных линий провели функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами Ar⁺ проводили после снятия спектров из-за возможной модификации химического состава пленок.

2.5.3 Спектроскопическая эллипсометрия (СЭ)

Спектроскопический эллипсометр (СЭ) Film Sense использовали для определения толщины полученных тонких пленок, для моделирования оптических свойств использовали базу данных эллипсометра. Эллипсометрические измерения проводили после определения состава пленок методом РФЭС и определения толщины, плотности и среднеквадратичной шероховатости пленок методом рентгеновской рефлектометрии. Эллипсометрические измерения проводили следующим образом. Задавали «сэндвич»-модель: подложка – Si, первый слой – естественный оксид кремния толщиной 25 Å, второй слой – аморфный оксид алюминия толщиной 50 Å, третий слой – оксид титана с толщиной x в случае пленок Ti _{x} Mo _{y} O _{z} ; оксид алюминия с толщиной x в случае пленок Al _{x} Mo _{y} O _{z} и оксид молибдена с толщиной x в случае пленок MoO₃. Слои выбирали из имеющейся у эллипсометра базы данных. В используемой базе данных при длине волны света 630 нм для естественного SiO₂ на кремнии показатель преломления составляет 1.46;

для Al_2O_3 – 1.65; для TiO_2 – 2.59; для MoO_3 – 2.19. В случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ввиду отсутствия точных данных о структуре пленок и низкого содержания молибдена в пленках, его содержанием пренебрегли. Толщины естественного оксида кремния на кремниевой подложке (~ 25 Å) и затравочного слоя оксида алюминия (~ 50 Å) были определены в предварительных экспериментах.

2.5.4 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Анализ пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на микроскопе Integra Spectra в полуконтактном режиме. Во время сканирования регистрировали два сигнала: амплитудно-частотную характеристику и фазо-частотную характеристику. Амплитудное детектирование основано на измерении фактического отклонения консоли кантилевера. Фазовая регистрация связана со слежением за запаздыванием по фазе между сигналом, вызывающим колебания кантилевера, и выходным сигналом оптической системы. Таким образом получали информацию о топологии поверхности пленки.

Для исследований использовали кантилеверы с резонансной частотой 302–354 кГц и жесткостью 25–42 Н/м.

Для анализа использовали тонкие пленки, полученные на кремниевых подложках (Si 100) с естественным оксидом кремния размером 1.5×1.5 см².

На рисунке 6 представлено 2D АСМ изображение кремниевой подложки Si (100) с естественным оксидом кремния толщиной 20-25 Å. Значение среднеквадратичной шероховатости (R_{RMS}) для участка 1×1 микрон составило 2-3 Å.

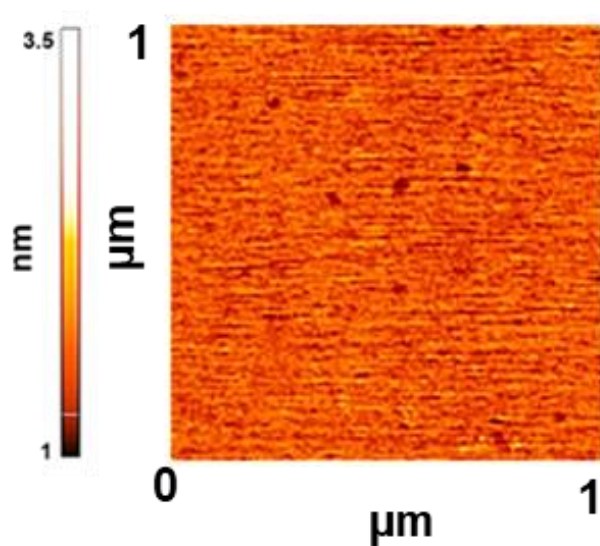


Рисунок 6 – 2D АСМ-изображение кремниевой (100) подложки с естественным оксидом кремния

Глава 3. Молекулярное наслаивание молибденооксидных пленок (MoO_3)

3.1 Обоснование выбора прекурсоров молибдена и программа МН синтеза MoO_3 с использованием MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и H_2O

Обзор литературных данных позволяет сделать вывод о целесообразности использования галогенидов молибдена в качестве его прекурсоров. В отличие от металлоорганических (МО) прекурсоров, галогениды молибдена более дешёвые и доступные. Данные реагенты обладают значительным давлением паров при комнатной температуре, что важно для их практического применения в МН. Результаты литературного поиска прекурсоров-галогенидов молибдена, наиболее подходящих для использования в МН MoO_3 , с их некоторыми физическими характеристиками и термодинамическими параметрами их реакций с H_2O приведены в таблице 4:

Таблица 4 - Термодинамические параметры реакций гидролиза и физические характеристики некоторых галогенидных прекурсоров молибдена

Реакция	$\Delta G_{(150^\circ\text{C})}$, ккал/моль	t кипения, °C	t плавления, °C
$\text{MoF}_6 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 6\text{HF} (\text{г})$	-44.9	34	17.5
$\text{MoOF}_4 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 4\text{HF} (\text{г})$	-19.8	186	97.2
$\text{MoOCl}_4 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 4\text{HCl} (\text{г})$	-17.23	253	105
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{HCl} (\text{г})$	-5.47	357	175
$\text{MoCl}_5 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{MoOCl}_3 + 2\text{HCl} (\text{г})$	-19.7	268	194

В качестве прекурсоров молибдена в данной работе предложено использование двух галогенидов - оксотетрахлорида молибдена VI (MoOCl_4) и ранее не использованного в МН диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2). Хлориды менее коррозионные по сравнению с фторидами и экономически доступнее. Оксотетрахлорид молибдена привлекателен тем, что относительно

легко переходит в газовую фазу сублимацией (60 °С), однако, известно, что данный прекурсор медленно начинает разлагаться при комнатной температуре и термически устойчив до ~ 250 °С [40, 187]. В качестве альтернативного прекурсора молибдена (VI) в данной работе предлагается использование более термически стабильного диоксидхлорида молибдена MoO_2Cl_2 [39, 40] с более высокой температурой плавления, равной 175 °С [41], который термически устойчив до ~ 500 °С.

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 °С ($\Delta G = -72.1$ 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 °С ($\Delta G = -22.9$ кДж/моль) показывают, что данные реакции могут протекать самопроизвольно.

Схематично данные процессы можно представить в виде циклически повторяющихся поверхностных полуреакций А и Б (рисунок 7а и 7б).

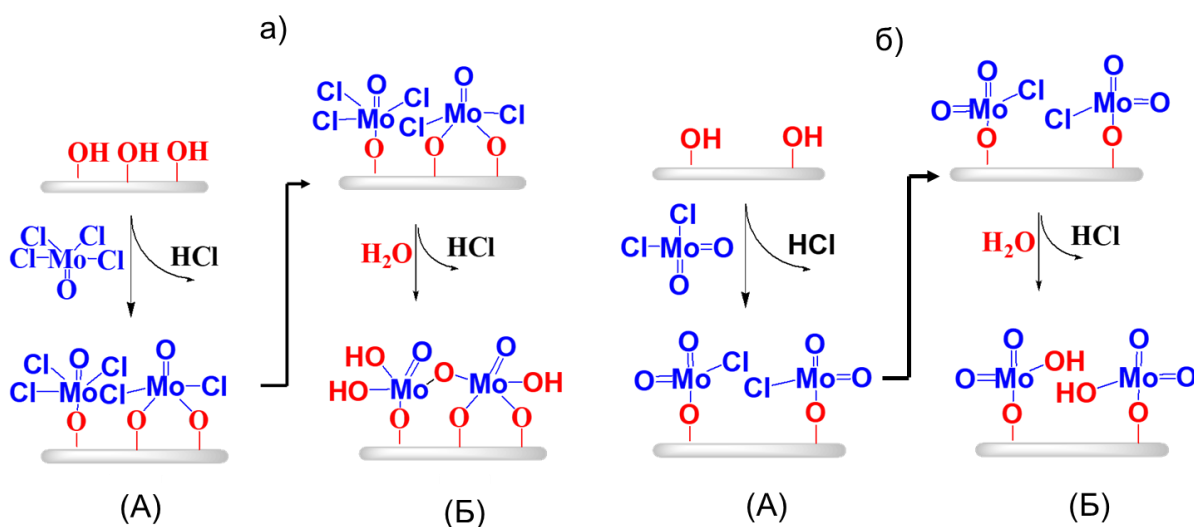
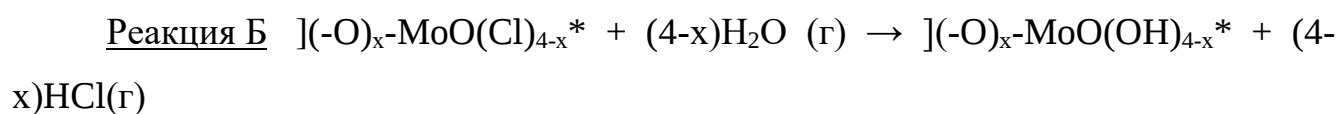
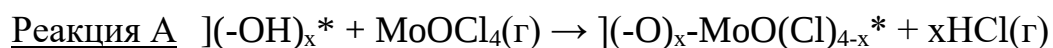
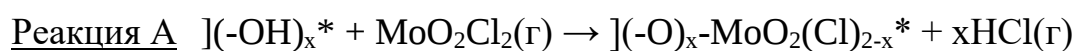


Рисунок 7 - Последовательность подачи реагентов в цикле процесса МН MoO_3 с использованием: а) MoOCl_4 и H_2O , б) MoO_2Cl_2 и H_2O .



или



Реакция Б $[(\text{-O})_x\text{-MoO}_2(\text{Cl})_{2-x}]^* + (2-x)\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow [(\text{-O})_x\text{-MoO}(\text{OH})_{2-x}]^* + (2-x)\text{HCl}(\text{г})$,

где * – поверхностные реакционные группы,] – поверхность, x – количество прореагировавших гидроксильных групп (-OH), HCl – газообразный продукт поверхностных реакций. По представленной выше схеме после напуска MoOCl₄ или MoO₂Cl₂ на поверхности образуется монослой молибденоксохлоридных групп, а напуск паров H₂O приводит к замещению хлор-ионов на гидроксильные группы, что приводит к регенерации поверхностных функциональных групп, благодаря которым происходит дальнейший рост пленки.

3.2 *In situ* мониторинг роста пленки: данные КПМ

На рисунке 8 представлены КПМ данные зависимости прироста массы от времени (рисунок 8а) и толщины от количества циклов (рисунок 8б) в процессе МН с использованием цикла, состоящего из последовательного попеременного напуска паров MoOCl₄ и H₂O при 115, 150 и 180 °C в устоявшемся режиме формирования пленки.

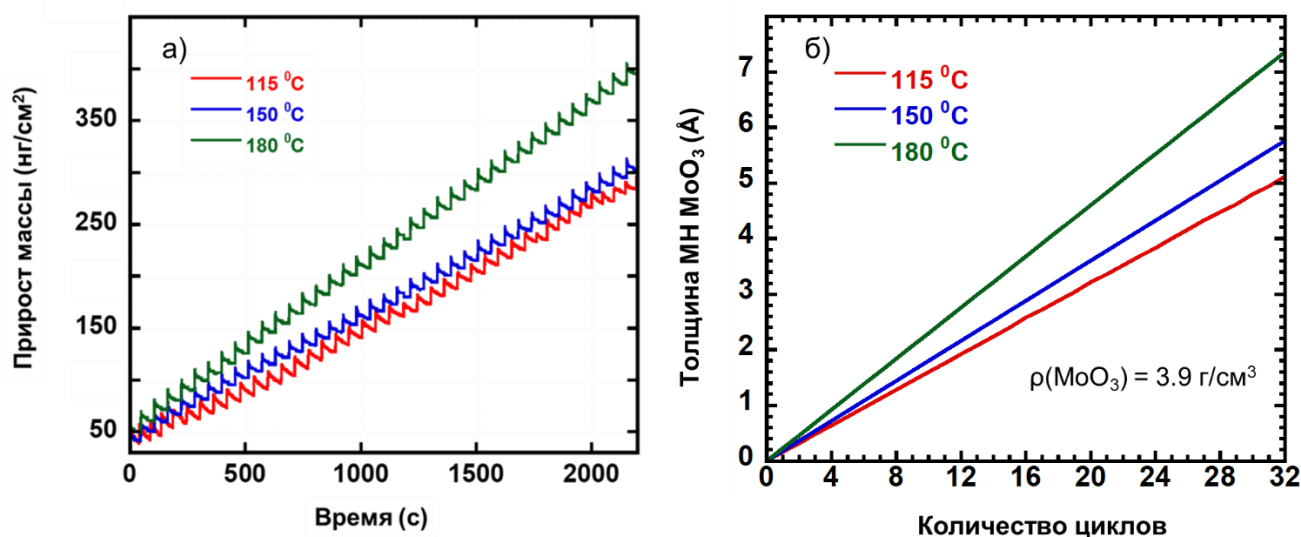


Рисунок 8 – КПМ данные процесса МН MoO₃ с использованием MoOCl₄ и H₂O при 115, 150 и 180 °C в устоявшемся режиме формирования пленки: а)

зависимость прироста массы от времени, б) зависимость толщины пленки от количества МН циклов.

Процесс проводили с временными параметрами напуска и продувки 1/30/1/30. При температуре МН 115 °С постоянная роста имела наименьшее значение (0.16 Å/цикл), максимальное значение ПР (0.23 Å/цикл) наблюдалось при 180 °С. Значения ПР при 150 (0.18 Å/цикл) и 115 °С (0.16 Å/цикл) имели близкие значения. При 150 и 180 °С наблюдали линейный рост пленки с количеством МН циклов и высокую повторяемость поверхностных процессов от цикла к циклу. Повторяемость процесса и линейность роста пленки из КПМ сигнала зависимости прироста массы от времени (рисунок 8а) была хуже при 115 °С.

Зависимость прироста массы, приходящегося на один цикл МН MoO_3 , от продолжительности напуска MoOCl_4 и H_2O при температуре МН 150 °С приведена на рисунке 9. Данные эксперименты были проведены для определения самонасыщаемости поверхностных полуреакций А и Б. Результаты для MoOCl_4 были получены, используя временные параметры одного цикла $\alpha/30/1/30$, где α – варьируемое время напуска паров MoOCl_4 , 1с – фиксированное время напуска паров H_2O и 30с – время продувки прекурсоров. Результаты для H_2O были получены, используя временные параметры одного цикла 1/30/ α /30, где α – варьируемое время напуска паров H_2O , 1с – фиксированное время напуска паров MoOCl_4 .

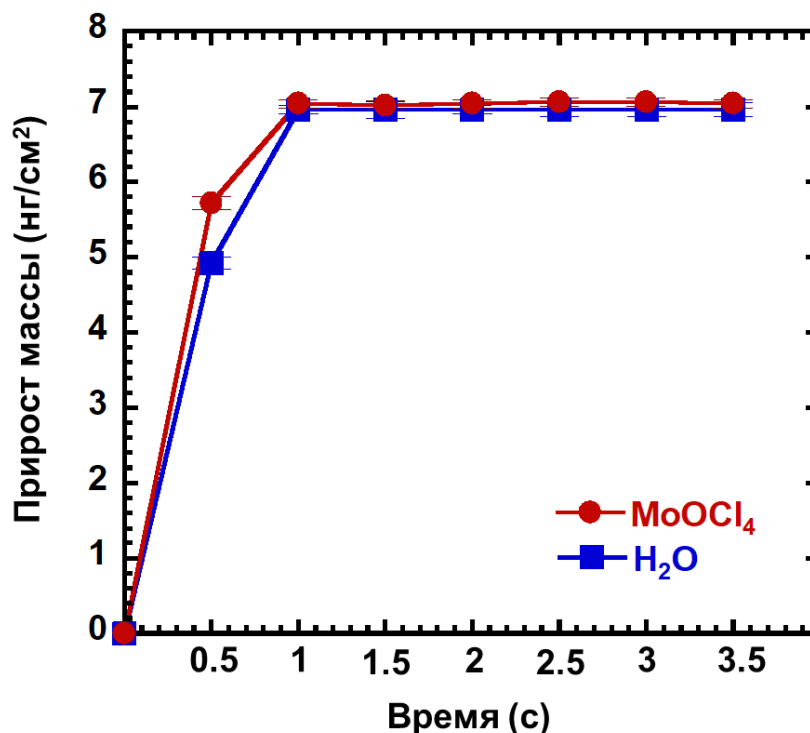


Рисунок 9 - Зависимость прироста массы от длительности напуска паров MoOCl_4 и H_2O в процессе МН MoO_3 при 150°C .

Из рисунка 9 прирост массы за цикл достигает насыщения уже при времени напуска паров MoOCl_4 в течение 1.0с. Кривая насыщения для H_2O также имеет самоограничивающийся характер.

На рисунке 10 представлен наблюдаемый при 150°C приближенный вид сигнала КПМ в ходе МН MoO_3 с параметрами цикла 1/30/1/30. При напуске MoOCl_4 результирующий прирост массы после напуска MoOCl_4 и шага продувки составил примерно 10 нг/см^2 . На стадии продувки наблюдается некоторое снижение массы, что говорит о нестабильности поверхностных комплексов и/или о медленной десорбции продуктов реакции. Напуск H_2O привел к резкому снижению массы на 3.0 нг/см^2 , при этом результирующий прирост массы составил 7.0 нг/см^2 за цикл. Постоянную роста в Ангстремах за цикл можно получить из уравнения $\text{GPC} = \Delta m_A \times \rho^{-1}$, где Δm_A прирост массы за один цикл (7.0 нг/см^2), ρ - плотность MoO_3 из данных рентгеновской рефлектометрии (3.9 г/см^3). Постоянная роста составила $\sim 0.18 \text{ \AA/цикл}$, что близко к значению $0.1 \text{ \AA/цикл}$, полученному ранее для МН MoO_3 при 300°C с использованием тех же прекурсоров [59].

Теоретический прирост массы для одного монослоя MoO_3 рассчитанный из уравнения:

$$\Delta m(\text{MoO}_3) = M/(\sigma \cdot N_A) \quad (2),$$

где M – молярная масса MoO_3 ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), σ – эффективная посадочная площадка для молекул MoOCl_4 (нм^2) и N_A – число Авогадро ($\text{ат} \cdot \text{моль}^{-1}$), составил 78.1 нг/см^2 . Эффективную посадочную площадку рассчитали по формуле Брунауэра-Эмметта:

$$\sigma = 1.09(M/(\rho \cdot N_A))^{2/3} \quad (3),$$

где M – молярная масса MoOCl_4 ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), ρ – плотность MoOCl_4 ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$). Из уравнения (3) посадочная площадка оксотетрахлорида молибдена равна 0.306 нм^2 .

Из этого следует, что МН пленки оксида молибдена в данном случае происходит в субмонослойном режиме. Прирост массы при напуске MoOCl_4 и ее снижение при дозировании H_2O соответствует предложенной химии осаждения. Отношение общего прироста массы за один МН цикл $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Δm_A) к приросту массы после напуска MoOCl_4 (Δm_B) составляет $R_{\text{MoO}_3} = 7.0/10.0 = 0.7$. Из уравнения $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoOCl}_4) - xM(\text{HCl})]$, где M – молярная масса, можно рассчитать долю прореагировавших ($-\text{OH}$) групп (x). Полученное значение x , равное 1.3, соответствует случаю, когда взаимодействие MoOCl_4 происходит в основном с одной гидроксильной группой.

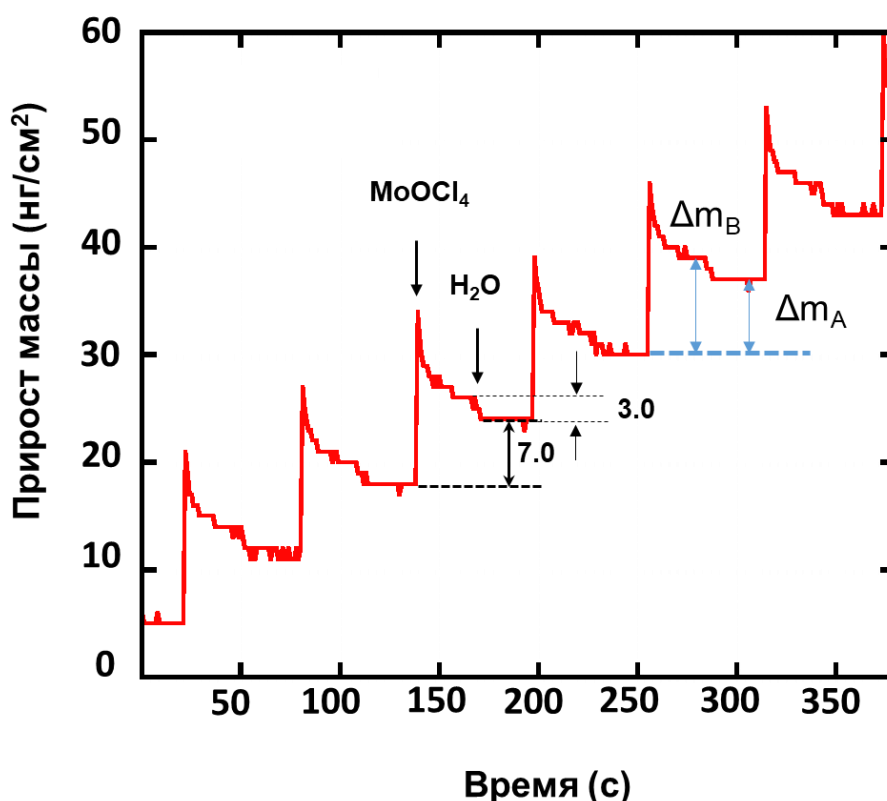


Рисунок 10 - Изменение прироста массы в процессе попеременного напуска паров MoOCl_4 и H_2O при 150 °С для МН MoO_3 .

В таблице 5 рассмотрены три случая, когда рост MoO_3 осуществляется с участием 1, 2, или 3^x поверхностных гидроксильных групп. При этом идеальным является случай, где $x = 2$, при котором количество регенерированных гидроксильных групп после напуска H_2O (реакция Б) равно количеству прореагировавших (реакция А). Однако экспериментально полученное значение x равно 1.3, что указывает на высокую вероятность монодентатного присоединения MoOCl_4 ($x = 1$), однако в этом случае количество прореагировавших в реакции А гидроксильных групп становится меньше полученных в результате реакции Б. Как было показано ранее, поверхностные реакции VOCl_3 [188] или ТМА [189] с H_2O могут протекать поликонденсацией (дегидратацией) соседних металгидроксильных групп с возникновением мостиковых связей. Такой вариант для системы $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ представлен на рисунке 11.

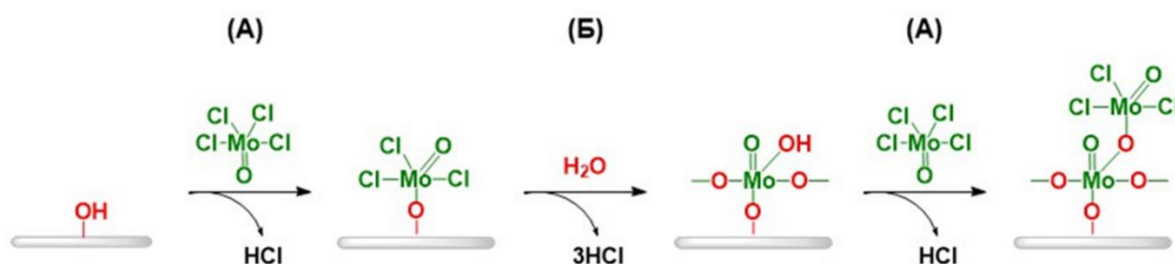


Рисунок 11 - Схема возможных поверхностных процессов взаимодействия паров MoOCl₄ и H₂O в процессе МН MoO₃ с использованием MoOCl₄ и H₂O при 150 °С.

Для этого случая расчетное значение R равно 0.7, что совпадает с экспериментальными данными.

Таблица 5 - Возможные механизмы роста MoO₃ с расчетными значениями R ($\Delta m_A/\Delta m_B$).

х	Реакции:	R, ($\Delta m_A/\Delta m_B$)
1	$] - \text{OH}^* + \text{MoOCl}_4(\text{г}) \rightarrow] - \text{O} - \text{MoOCl}_3^* + \text{HCl}(\text{г})$ $] - \text{O} - \text{MoOCl}_3^* + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow](-\text{O}) - \text{MoO} - (\text{OH})_3^* + 3\text{HCl}(\text{г})$	0.71
2	$] - (\text{OH})_2^* + \text{MoOCl}_4(\text{г}) \rightarrow](-\text{O})_2 - \text{MoOCl}_2^* + 2\text{HCl}(\text{г})$ $](-\text{O})_2 - \text{MoOCl}_2^* + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow](-\text{O})_2 - \text{MoO} - (\text{OH})_2^* + 2\text{HCl}(\text{г})$	0.80
3	$] - (\text{OH})_3^* + \text{MoOCl}_4(\text{г}) \rightarrow](-\text{O})_3 - \text{MoOCl}^* + 3\text{HCl}(\text{г})$ $](-\text{O})_3 - \text{MoOCl}^* + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow](-\text{O})_3 - \text{MoO} - \text{OH}^* + \text{HCl}(\text{г})$	0.87

Все представленные расчеты предполагают рост MoO₃ без примесей хлора.

Вследствие обратимости поверхностных химических реакций получаемые оксиды могут быть переведены в газовую фазу в результате хемосорбции продукта реакции – HCl [190, 191]. Согласно термодинамическим расчетам процессы травления оксида молибдена в процессе реадсорбции продукта реакции – HCl или продукта разложения прекурсора MoOCl₄ в контейнере – Cl₂, маловероятны, так как ΔG для реакций $\text{MoO}_3 + 4\text{HCl}(\text{г}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ($\Delta G(150\text{ °C}) = 75.4$ кДж/моль) и $\text{MoO}_3 + 2\text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{MoOCl}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ ($\Delta G(150\text{ °C}) = 135.0$ кДж/моль)

положительны. Это говорит о том, что поверхностные реакции не обратимы, поэтому продукты реакции на стенках реактора не должны влиять на процессы, происходящие на КПМ. Также энергии Гиббса имели положительные значения и для случаев, когда возможным продуктом реакции являлся MoO_2Cl_2 .

Приведенные выше экспериментальные данные указывают на то, что процесс МН с использованием цикла $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ может быть использован как для получения пленки MoO_3 , так и для МН смешанных оксидов $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

На рисунке 12 представлены наблюдаемые при 150 и 180 °С сигналы КПМ в процессе МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O с параметрами цикла 1/30/1/30, начиная с первого цикла на затравочном слое Al_2O_3 толщиной ~ 50 Å.

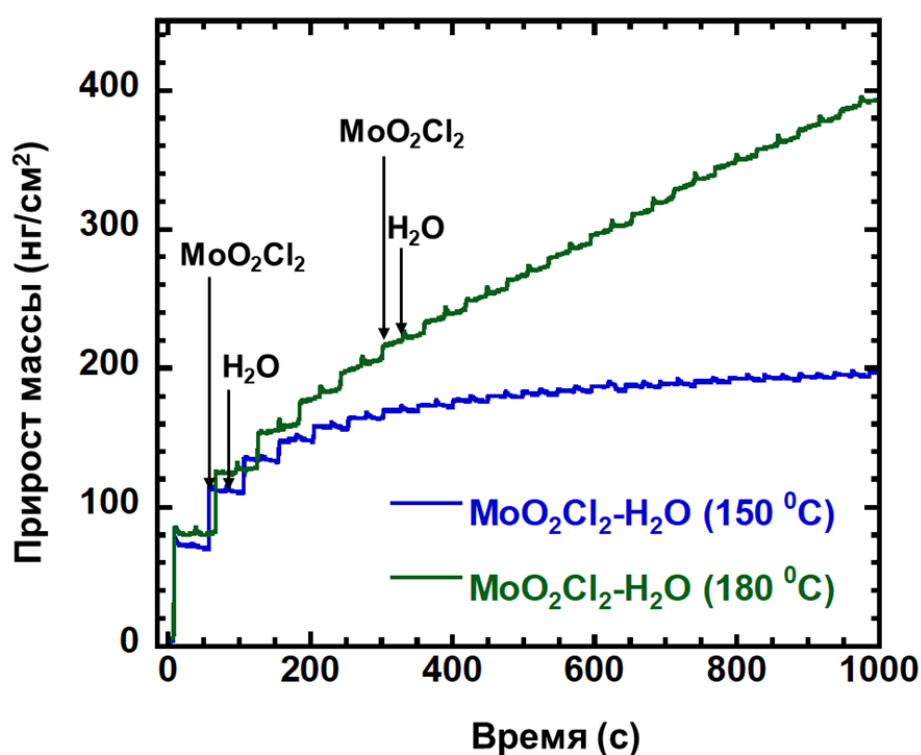


Рисунок 12 - Изменение прироста массы в процессе попеременного напуска паров MoO_2Cl_2 и H_2O при 150 и 180 °С на затравочном МН Al_2O_3 .

Из рисунка 12 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. Поверхностные комплексы, образованные после напуска MoO_2Cl_2 , неустойчивы, а напуск H_2O вместо ожидаемого снижения массы за счет замещения $-\text{Cl}$ на $-\text{OH}$ не приводит к каким-либо заметным изменениям. Несмотря на то, что

теоретически рассчитанная из уравнения (2) масса монослоя MoO_3 с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O составляет 102.5 нг/см^2 (для MoO_2Cl_2 $\sigma = 0.234 \text{ нм}^2$), прирост массы для одного МН цикла после прохождения 7 первых МН циклов на затравочном Al_2O_3 установился на значении $\sim 2.0 \text{ нг/см}^2$ при 150°C . Полученные данные в 3.5 раза ниже прироста массы, наблюдаемого во время МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O при 150°C (7.0 нг/см^2).

Примерно такая же картина для первых нескольких МН циклов данного процесса на затравочном Al_2O_3 наблюдается при повышении температуры МН до 180°C , общий прирост массы за цикл после нуклеационного периода на Al_2O_3 составил $\sim 12.0 \text{ нг/см}^2$ за цикл.

На рисунке 13 показаны приближенные КПМ сигналы в установившемся режиме во время МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O при 150 и 180°C .

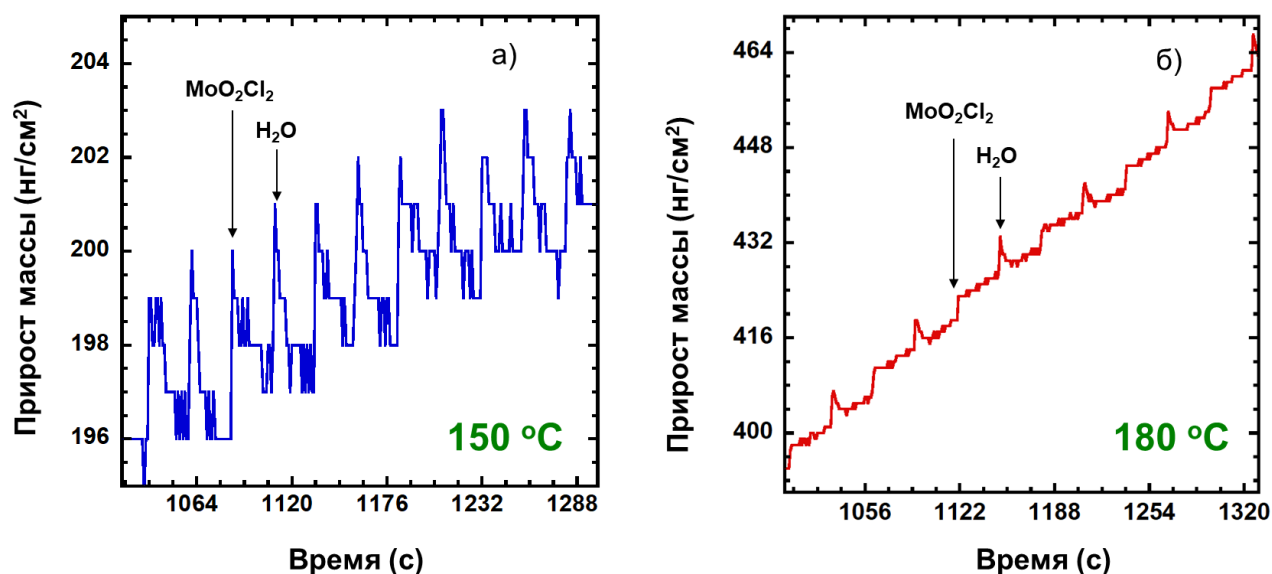


Рисунок 13 - Приближенный вид КПМ сигнала изменения массы в результате попеременного напуска MoO_2Cl_2 и H_2O : а) при 150°C и б) при 180°C .

Из рисунка 13а видно, что прирост массы для МН процесса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 150°C образуется только за счет напуска паров хлорида, а напуск паров воды не приводит к изменениям. При повышении температуры МН до 180°C (рисунок 13б) наблюдается увеличение прироста массы с 2.0 до 12.0 нг/см^2 . Из КПМ сигнала (рисунок 13б) можно увидеть, что во время стадии продувки наблюдается воспроизводимое увеличение массы как после напуска паров MoO_2Cl_2 , так и после

напуска паров H_2O . Также напуск паров H_2O по-прежнему не приводит к каким-либо изменениям, а результирующий прирост массы складывается из прироста за время напуска паров хлорида и стадий продувок после напуска паров MoO_2Cl_2 и H_2O . Таким образом, в процессе МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O не удастся добиться линейного и воспроизводимого роста MoO_3 .

После наблюдаемой для процесса МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O картины был проведен следующий эксперимент. На гидроксированную после нанесения $\sim 50 \text{ \AA}$ МН Al_2O_3 поверхность КПМ кристалла в течение 1 секунды напускали MoO_2Cl_2 с последующей продувкой в течение 30 секунд после каждого напуска хлорида и фиксировали изменение массы. Данный эксперимент проводили при температурах МН 150 и 180 °С. Для сравнения подобный эксперимент провели и с MoOCl_4 . На рисунке 14 приведены КПМ сигналы, наблюдаемые во время ~ 40 таких напусков MoOCl_4 и MoO_2Cl_2 при температурах 150 и 180 °С.

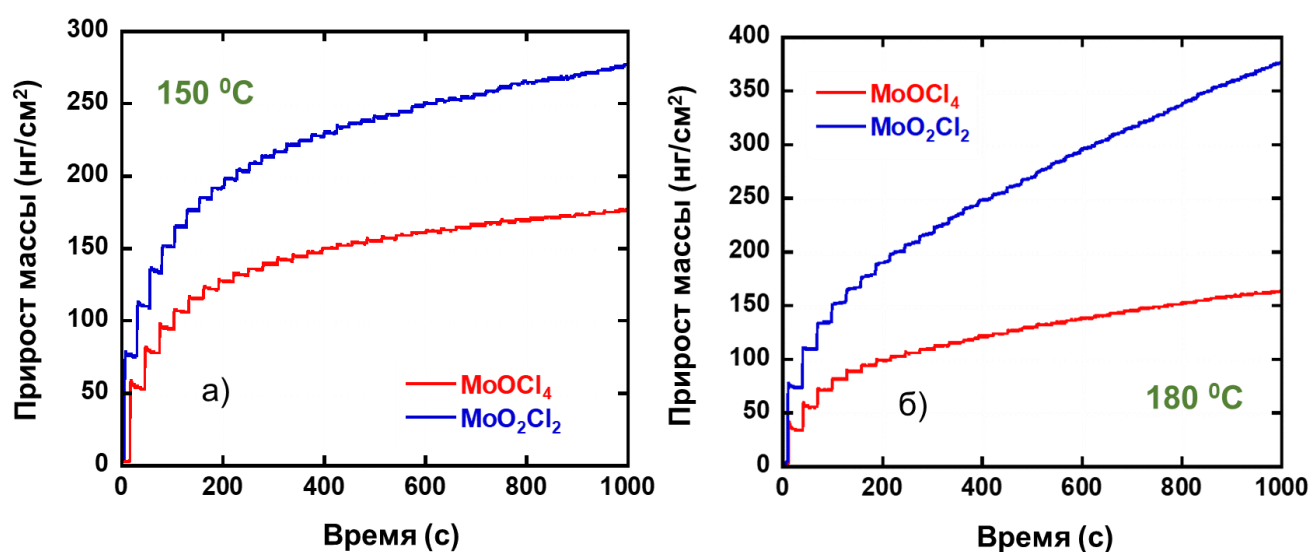


Рисунок 14 - Изменение массы при напуске MoOCl_4 и MoO_2Cl_2 на затравочном МН Al_2O_3 : а) при 150 °С, б) при 180 °С.

Из рисунка 14а и 14б видно, что тенденция увеличения массы с каждым напуском MoO_2Cl_2 сохраняется. Более того такая тенденция наблюдается и для MoOCl_4 , но в менее выраженной степени. Результирующий прирост массы за 7 напусков MoO_2Cl_2 при 150 °С ($\sim 166.0 \text{ нг/см}^2$) (рисунок 14а) составил практически такое же значение ($\sim 170.0 \text{ нг/см}^2$), как и в случае МН с использованием MoO_2Cl_2 и

H₂O (рисунок 12). После 7 первых напусков MoO₂Cl₂ при 150 °C прирост массы за один напуск установился на значении ~ 2.0 нг/см², а при 180 °C – на ~ 12.0 нг/см².

Таким образом, наблюдаемые во время первых циклов приросты масс при напуске MoO₂Cl₂ на гидроксильированную поверхность дали нам основание считать его перспективным прекурсором для получения смешанных Ti_xMo_yO_z и Al_xMo_yO_z МН оксидов.

3.3 Квантово-химическое моделирование процесса роста пленки MoO₃

Уточнение механизма роста МН MoO₃ с использованием MoOCl₄ и H₂O было проведено с привлечением квантово-химического моделирования.

Квантово-химические неэмпирические расчеты выполняли с помощью программы Orca 5.0.2 методом теории функционала плотности PBE/DFT с функциональным базисом def2-TZVP. Построение квантовохимических моделей поверхности кремниевой подложки осуществляли на основе кластерного подхода, при этом разорванные связи насыщали псевдоатомами водорода. Кластерные модели поверхности кремниевой подложки с различным содержанием функциональных OH-групп составлены с параметрами сечения <100> β-кристобалита. Термодинамические параметры поверхностных реакций определяли в диапазоне температур 115-180 °C.

Для расчета была использована структура кремниевой подложки, предполагающая предельно гидроксильированную поверхность, содержащую только вицинальные OH-группы. Данная структура, приведенная на рисунке 15, наиболее точно описывает поверхность кремниевой подложки с естественным оксидом кремния [88]. Как видно из рисунка 15, выбранная кластерная модель содержит три OH-группы, и в этих условиях функциональность (дентатность) может принимать значение от 1 до 3, что будет определяться только реакционной способностью MoOCl₄ и условиями МН.

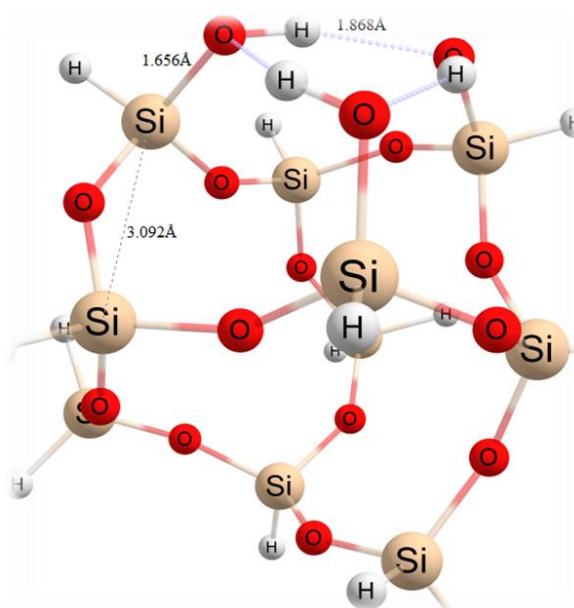
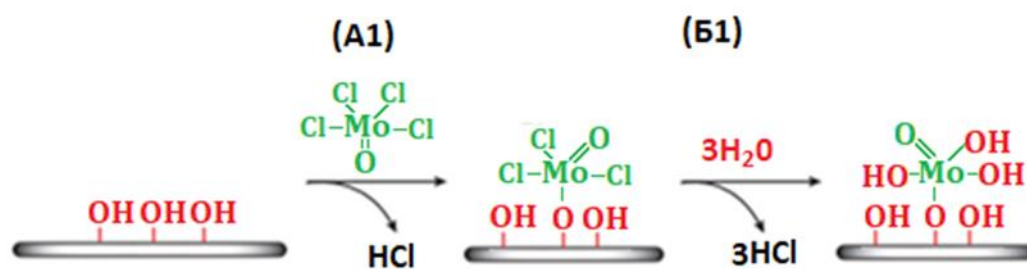


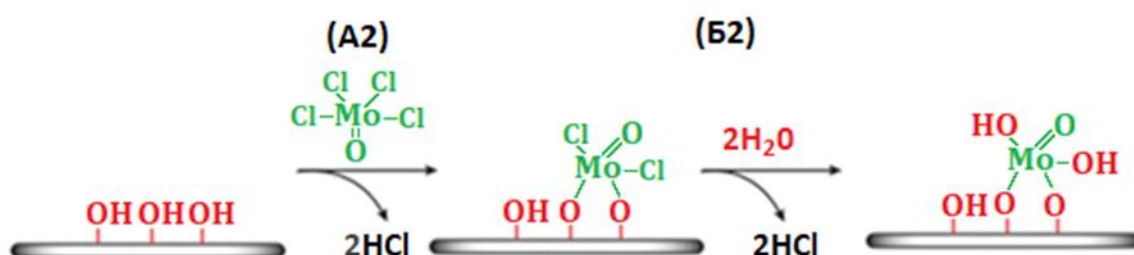
Рисунок 15 – Кластерная модель поверхности оксида кремния на основе сечения 100 с параметрами β -кristобалита.

С целью получения термодинамических параметров процесса МН MoO_3 использовали кластерные модели молибденсодержащих структур различной функциональности, формируемых на поверхности кремниевой подложки. Как и в таблице 5, рассматривали три варианта присоединения MoOCl_4 к поверхности:

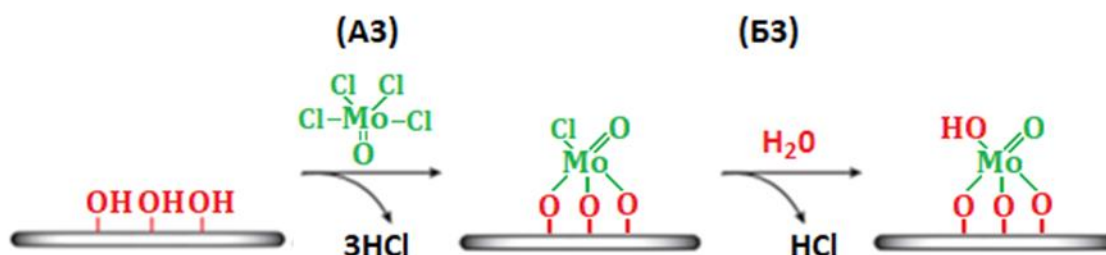
1. Монодентатное присоединение:



2. Бидентатное присоединение:



3. Тридентатное присоединение:



В таблице 6 приведены значения энергии Гиббса для реакций А, в процессе которых происходит образование молибденоксохлоридного слоя, и реакций Б, где происходит замещение хлор-ионов на гидроксильные группы.

Таблица 6 - Термодинамические параметры реакций МН МоО₃ с использованием МоОСl₄ и Н₂О

Т, °С	А1 (монодентатное присоединение)		Б1 (монодентатное присоединение)	
	ΔG, кДж/моль	Выход, %	ΔG, кДж/моль	Выход, %
115	-29.727	99.97	13.6753	0.0000014
150	-26.102	99.82	13.3763	0.0000022
180	-23.001	99.34	13.1178	0.000003
	А2 (бидентатное присоединение)		Б2 (бидентатное присоединение)	
	ΔG, кДж/моль	Выход, %	ΔG, кДж/моль	Выход, %
115	-56.191	100	40.6185	0.0004
150	-58.175	100	41.5764	0.0007
180	-59.878	100	42.3878	0.0013
	А3 (тридентатное присоединение)		Б3 (тридентатное присоединение)	
	ΔG, кДж/моль	Выход, %	ΔG, кДж/моль	Выход, %
115	-36.797	99.996	6.00951	13.449
150	-45.291	99.9995	6.52025	13.549
180	-52.593	99.9996	6.95658	13.63

По полученным данным во всех случаях реакция присоединения МоОСl₄ к поверхности (реакция А) протекает с 100% выходом при всех исследованных

температурах, и термодинамическая вероятность формирования моно-, би- или тридентатных структур в процессе реакции А одинакова. Для реакций Б напротив наблюдается очень низкий выход и положительные энергии Гиббса, что указывает на низкую термодинамическую вероятность реакций гидролиза. Это противоречит полученным методом РФЭС результатам состава пленок, где содержание атомов хлора было ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат.%).

Следующим этапом были рассчитаны термодинамические параметры для реакций MoOCl_4 с поверхностными OH -группами с последующим образованием мостиковых связей на стадии гидролиза (Реакции А4 и Б4), как и было предположено по результатам расчетов с использованием КПМ данных.

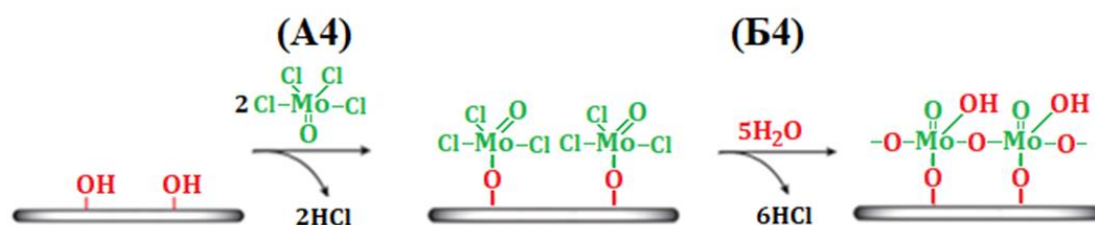


Рисунок 16 - Схема МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O с образованием мостиковых связей на поверхности кремниевой подложки с естественным SiO_2 .

При температуре синтеза пленок MoO_3 (150°C) первая полуреакция (А4) протекает с 100% выходом ($\Delta G (150^\circ\text{C}) = -82.1$ кДж/моль), а для второй полуреакции (Б4) выход реакции составляет 98% ($\Delta G (150^\circ\text{C}) = -17.5$ кДж/моль). Таким образом, при образовании Mo-O-Mo мостиковых связей термодинамическая вероятность реакции поверхностного гидролиза заметно повышается.

Для определения адекватности проведенных расчетов и их согласования с КПМ данными необходимо максимально приблизить теоретически построенные кластерные модели к условиям КПМ измерений. Отметим, что для расчета дентатности MoOCl_4 с использованием КПМ данных взяли значение прироста массы уже в устоявшемся режиме формирования пленки. Предполагается, что в данном режиме рост пленки MoO_3 происходит на молибденосидном монослое. Поэтому следующим шагом повторили квантово-химический расчет термодинамических параметров реакции, в ходе которой MoOCl_4 взаимодействует

с поверхностными OH-группами с последующим образованием мостиковых связей при напуске паров H_2O , на молибденоксидном монослое (Реакции А5 и Б5, рисунок 17).

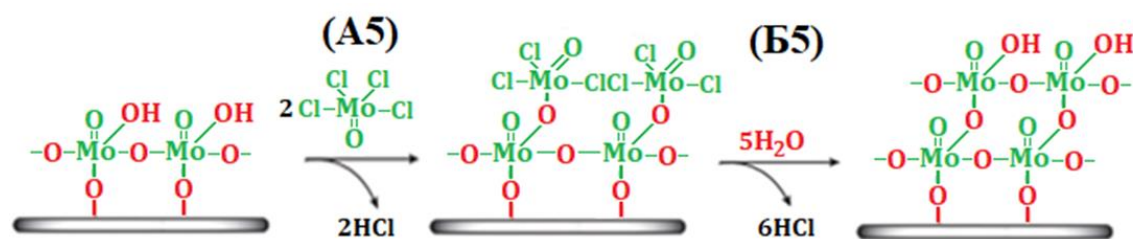


Рисунок 17 - Схема МН MoO_3 с использованием MoOCl_4 и H_2O с образованием мостиковых связей на молибденоксидном монослое.

Расчеты показывают, что первая полуреакция (А5) протекает с 100% выходом (ΔG (150 °С) = -49.5 кДж/моль), а для второй полуреакции (Б5) выход реакции составляет 83% (ΔG (150 °С) = -9.4 кДж/моль). Полученные данные согласуются с термодинамическими параметрами реакций А4 и Б4, а также не противоречат данным КПМ и состава пленок, полученного РФЭС методом.

Таким образом, согласно данным квантово-химического моделирования термодинамически наиболее выгодно образование монодентантных структур, соединённых между собой кислородными мостиками, образованными дегидратацией соседних Мо-гидроксильных групп, что согласуется с экспериментальными КПМ данными.

3.4 Анализ полученных MoO_3 пленок

Пленки MoO_3 для анализа получали при 150°С на кремниевых подложках Si (100) с затравочным МН слоем Al_2O_3 (~ 50 Å), служащим для улучшения нуклеации пленок. Продолжительность напуска MoOCl_4 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с.

3.4.1 РФЭС анализ для MoO_3 пленок

Элементный состав полученных на затравочном слое Al_2O_3 пленок MoO_3 определяли из обзорных РФЭС спектров. Анализ пленки толщиной 40 Å показал следующий состав: Mo 3d (3.00 ат.%), Al 2p (24.44 ат.%), O 1s (51.57 ат.%), C 1s (20.99 ат.%). Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности инструмента (~0.5 ат.%), что говорит о полноте реакций гидролиза. Присутствие атомов алюминия обусловлено тем, что Al_2O_3 осаждался на поверхность подложки в качестве затравочного и также, что толщина MoO_3 меньше глубины пробы РФЭС, составляющей ~100 Å. Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН и РФЭС анализом. То есть отсутствуют примеси, связанные с неполнотой поверхностной реакции, по сравнению с металлоорганическими прекурсорами [55, 58], где для МН MoO_3 в качестве прекурсора молибдена использованы оксоамидинаты Mo (VI), в комбинации с O_3 или $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ и сообщается об образовании частично азотированного оксида молибдена (MoON_x) из-за примесей азота. В работе [57], где для МН MoO_3 использован β-дикетонат молибдена ($\text{MoO}_2(\text{thd})_2$) в комбинации с O_3 сообщается, что основной примесью в полученной пленке являлся водород (2-7 ат.%), а содержание C и N составляло менее 1 ат.%. В работе [192] РФЭС анализ МН пленок оксида молибдена, полученного с использованием $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ и O_3 , показал присутствие примесей азота на уровне 9 ат. %, а присутствие примесей углерода и водорода составляло примерно 1 ат. %. Присутствие примесей может влиять на свойства полученных пленок.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках провели РФЭС сканирование высокого разрешения в области спектральных линий 3d-уровня Mo. На рисунке 18 приведен РФЭС спектр для МН пленки MoO_3 (на Al_2O_3), полученной при температуре 150°C с использованием MoOCl_4 и H_2O . В спектре основных уровней Mo 3d преобладает спин-орбитальный дублет Mo 3d_{3/2} – Mo 3d_{5/2}. Позиция Mo 3d_{5/2} пика с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO_3 , где Mo имеет степень окисления +6 [193]. Позиция Mo 3d_{3/2} пика с энергией связи 236.3 эВ [194] также

находится в пределах литературных значений для Mo +6, что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор (MoOCl₄).

Из литературных данных РФЭС анализ пленок оксида молибдена, полученных с использованием (NtBu)₂(NMe₂)₂Mo(VI) [56], MoO₂(tBuAMD)₂(VI) [58], Mo(ethylbenzene)₂(II) и H₂O [54], MoO₂(thd)₂(VI) и O₃ [57] указывают на смещение Mo 3d пиков, связанное с частичным восстановлением молибдена (для (NtBu)₂(NMe₂)₂Mo, MoO₂(tBuAMD)₂ и MoO₂(thd)₂(VI)) и частичным окислением (для Mo(ethylbenzene)₂(II)) до степени окисления +4, +5, что говорит о неидеальности выбранной в этих работах комбинации прекурсоров для МН MoO₃.

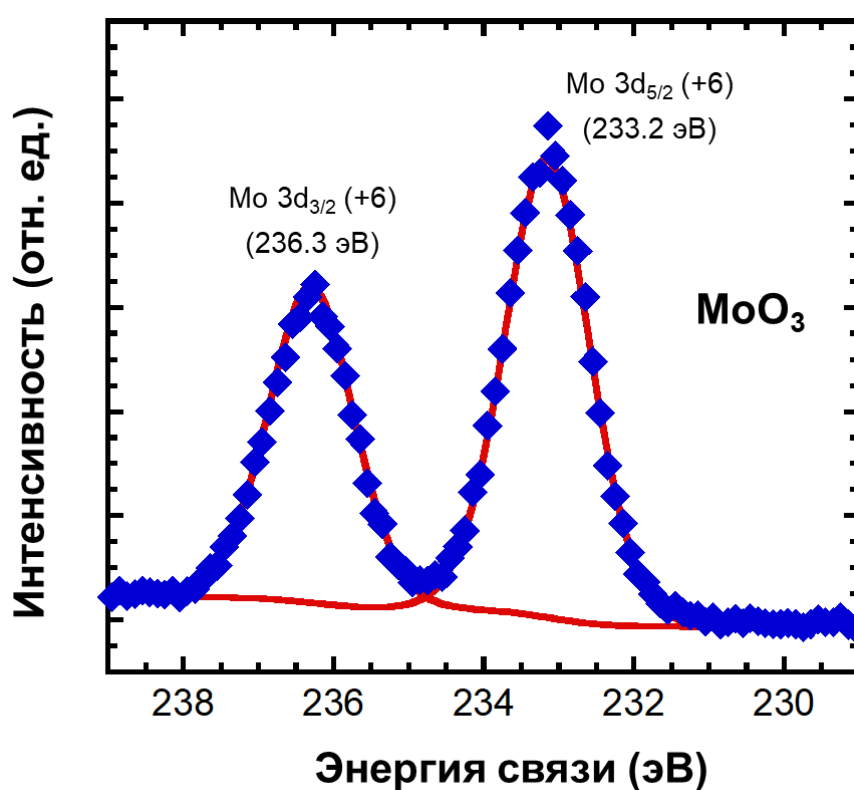


Рисунок 18 - РФЭС спектр линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для МН пленки MoO₃, полученной при 150 °С с использованием MoOCl₄ и H₂O.

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов кислорода (O 1s) для пленок MoO₃, показали синглетный пик с энергией связи 531.5 эВ, что можно отнести к связи Al-OH, пик для которой из литературных данных наблюдается при энергии 531.3-531.4 эВ [195], а также к адсорбированной молекулярной воде и/или связи O-H [196].

3.4.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия

Методом рентгеновской рефлектометрии определили постоянную роста, среднеквадратичную шероховатость и плотность пленок MoO_3 , полученных на Si подложке со слоем Al_2O_3 с использованием 200 МН $\text{MoOCl}_4\text{--H}_2\text{O}$ циклов. Постоянная роста пленки MoO_3 составила 0.2 Å/цикл, плотность – 3.9 г/см³, а шероховатость – 9-10 Å. Для сравнения плотность кристаллического MoO_3 составляет 4.69 г/см³ [197]. Полученное значение постоянной роста для МН MoO_3 методом РР практически совпадает с расчетным значением, полученным с использованием плотности пленки и прироста массы за цикл из КПМ (7.0 нг/см²) [66], которое составляет 0.18 Å/цикл. Постоянные роста, полученные с использованием MoOCl_4 и H_2O , ниже значений, полученных с использованием металлоорганических (МО) прекурсоров, которые для термического МН составляют 0.3–1.0 Å/цикл [53, 57, 58]. Это может быть связано с тем, что МО прекурсоры термически менее стабильны и/или с неполным протеканием реакции замещения органического лиганда из состава привитой металлоорганической группировки, о чем свидетельствует присутствие в пленках примесей углерода и азота [55, 58]. Плотность полученной в данной работе MoO_3 пленки близка к значению для пленки аморфного MoO_3 , полученной в работе [56] с использованием плазменно–стимулированного МН (ПС–МН) при температуре 150°C (4.2 г/см³) с использованием $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ и плазмы O_2 .

3.4.3 Спектроскопическая эллипсометрия

На рисунке 19 приведены данные спектроскопической эллипсометрии (СЭ) зависимости толщины пленки от количества МН циклов, полученные для пленок MoO_3 .

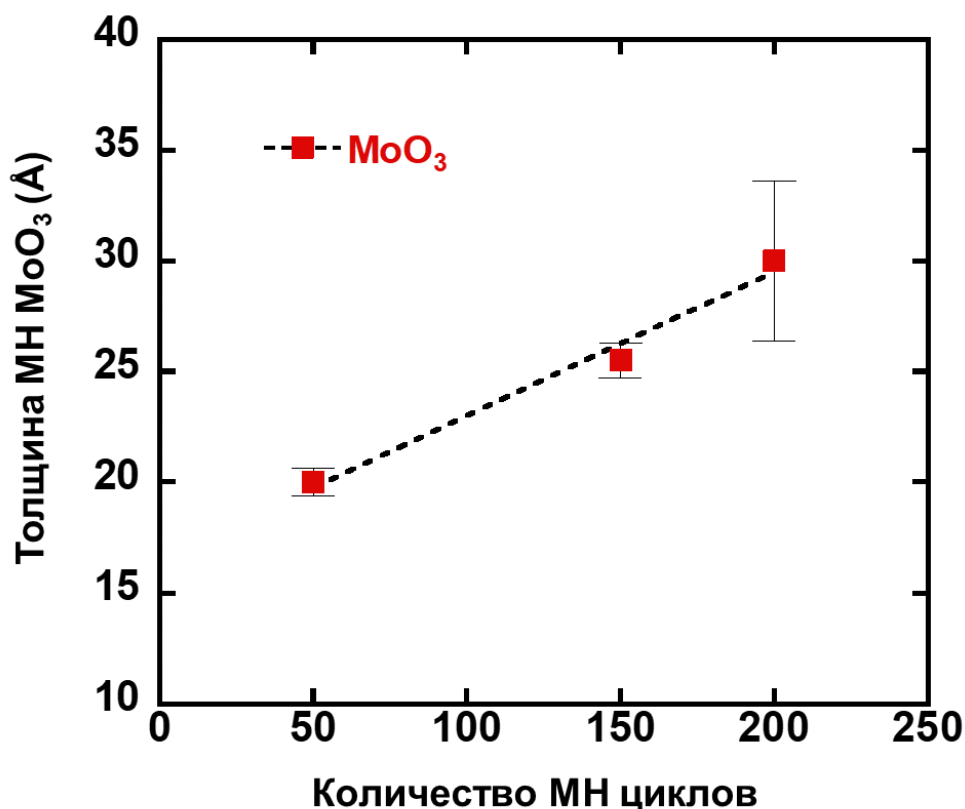


Рисунок 19 - СЭ данные зависимости толщины MoO₃ пленок от числа МН циклов.

На графике приведены данные толщин для пленок, полученных с использованием 50, 150 и 200 МН циклов. Погрешности рассчитаны для трех образцов, полученных одновременно для каждого количества циклов. Точки на рисунке 19 соединены линией только для того, чтобы зрительно показать читателю линейное направление кривой, которую можно построить, исходя из полученных точек. Как видно из рисунка 19, наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН циклов, постоянная роста для пленки, полученной с использованием 200 МН циклов, составила 0.15 Å/цикл. Для пленки, полученной из процесса с использованием 150 МН циклов, постоянная роста составила 0.17 Å/цикл, а при количестве МН циклов, равном 50, значение постоянной роста составило 0.4 Å/цикл. Таким образом, для данного процесса наблюдается тенденция уменьшения постоянной роста с увеличением количества МН циклов и установления на значении 0.15 Å/цикл, что объяснимо тем, что на этапе нуклеации на затравочном слое Al₂O₃ постоянная роста выше, а по мере образования монослоя

MoO₃ на поверхности при установившемся режиме формирования пленки значение постоянной роста стабилизируется на одном уровне. Такой тип роста МН пленок ранее характеризовали как поверхностно–стимулированный [198].

3.4.4 Атомно-силовая микроскопия MoO₃ пленок

Для исследования влияния подложки на процесс МН пленок MoO₃ с использованием MoOCl₄ и H₂O получили 3 типа пленок: MoO₃ на кремниевой подложке Si (100) с естественным оксидом кремния; MoO₃ на кремниевой подложке Si (100) с предварительно нанесенным при температуре 150 °С МН слоем Al₂O₃ с использованием 50 циклов ТМА и H₂O; MoO₃ на кремниевой подложке Si (100) с предварительно нанесенным при температуре 150 °С МН слоем TiO₂ с использованием 50 циклов TiCl₄ и H₂O. Временные параметры для МН MoO₃, Al₂O₃ и TiO₂ составляли 1/30/1/30. Результаты исследований рельефа поверхности полученных пленок MoO₃ методом атомно-силовой микроскопии приведены на рисунке 20.

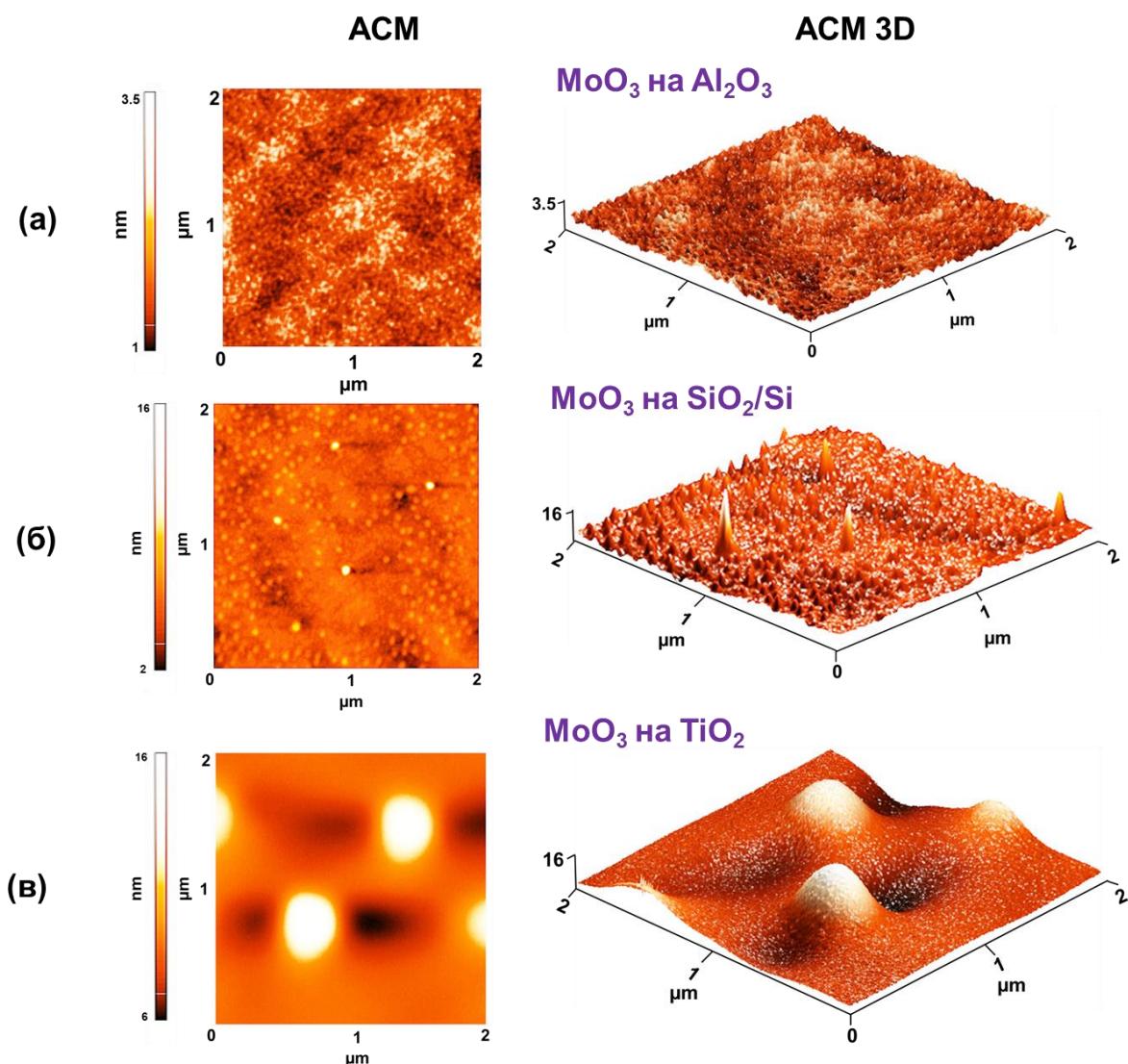


Рисунок 20 - АСМ изображения МН пленок MoO_3 , полученных с использованием MoOCl_4 и H_2O на кремниевой подложке Si (100) а) с предварительно нанесенной пленкой МН Al_2O_3 , б) с естественным SiO_2 , в) с предварительно нанесенной пленкой МН TiO_2 .

Для пленки MoO_3 , полученной на кремниевой подложке с естественным оксидом кремния (рисунок 20б), значение R_{RMS} составило в пределах 8-9 Å, на АСМ сканах замечено неполное перекрывание поверхности синтезированными наноструктурами и наблюдается четко выраженная «островковая» структура, что согласуется с ранее полученными данными для МН MoO_3 с MoOCl_4 и H_2O . Для пленки MoO_3 , полученной на кремниевой подложке с МН слоем TiO_2 (рисунок 20в), где среднеквадратичная шероховатость составила в пределах 25-27 Å, наблюдается образование неравномерного по толщине покрытия с формированием частиц

овальной формы высотой до 16 нм. Наблюдаемая картина (рисунок 20б и 20в) указывает на затрудненный нуклеационный период для данных МН процессов.

Для пленки MoO_3 , полученной на кремниевой подложке с МН слоем Al_2O_3 (рисунок 20а), замечена самая наименьшая среднеквадратичная шероховатость в пределах 4-5 Å и наблюдается образование монослоя с полным перекрыванием подложки. Об образовании монослоя также можно судить по изменению морфологии поверхности кремниевой подложки до и после МН процесса. Отметим, что среднеквадратичная шероховатость подложки Si (100) составляла 2-3 Å (рисунок 6). Значение среднеквадратичной шероховатости для пленки MoO_3 , полученной на кремниевой подложке с МН слоем Al_2O_3 , согласуется с значением, полученным методом рентгеновской рефлектометрии (9-10 Å). Из рисунка 20а видно, что пленки MoO_3 , полученные на кремниевых подложках, где поверхность была подготовлена предварительным нанесением МН Al_2O_3 , характеризуются относительно гладкой поверхностью и аморфной структурой, вследствие чего пленки MoO_3 , а также смешанные $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ оксидные пленки для *ex situ* характеристики получены с предварительным нанесением МН затравочного Al_2O_3 на кремниевую подложку.

Глава 4. Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$)

4.1 Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O

4.1.1 *In situ* мониторинг роста пленки: данные КПМ

МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как $1\text{Ti}1\text{MoO}$, $1\text{Ti}7\text{MoO}$ и $2\text{Ti}7\text{MoO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле. Для МН $1\text{Ti}1\text{MoO}$ использовали восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров TiCl_4 , H_2O , MoOCl_4 , H_2O и продувок между ними (рисунок 21).

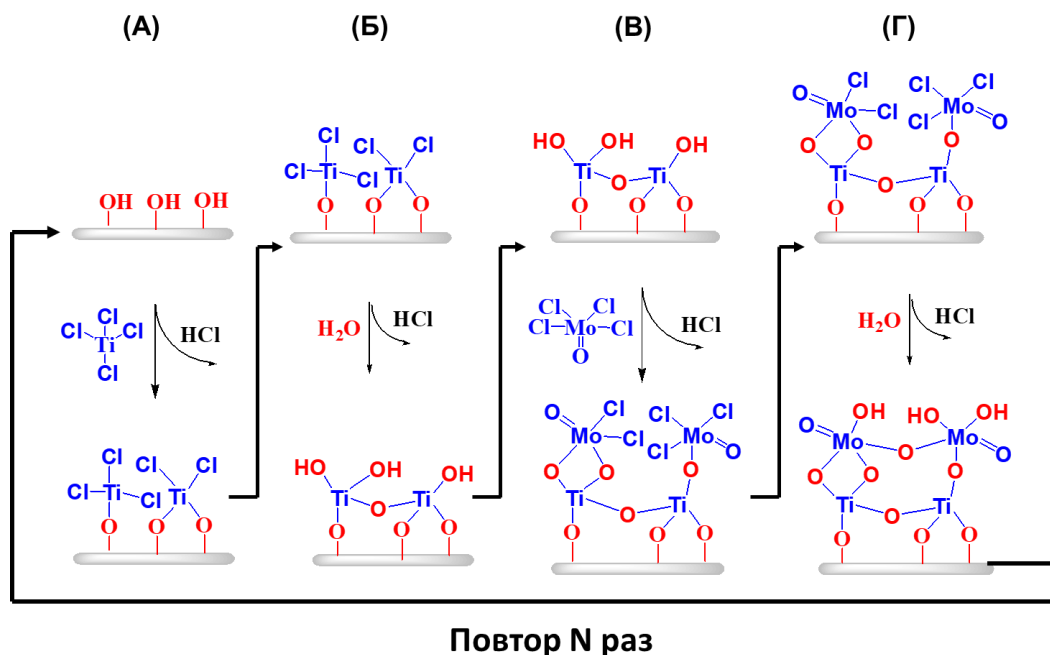


Рисунок 21 - Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$).

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$), от продолжительности напуска паров TiCl_4 , MoOCl_4 , H_2O при температуре МН 150°C приведена на рисунке 22.

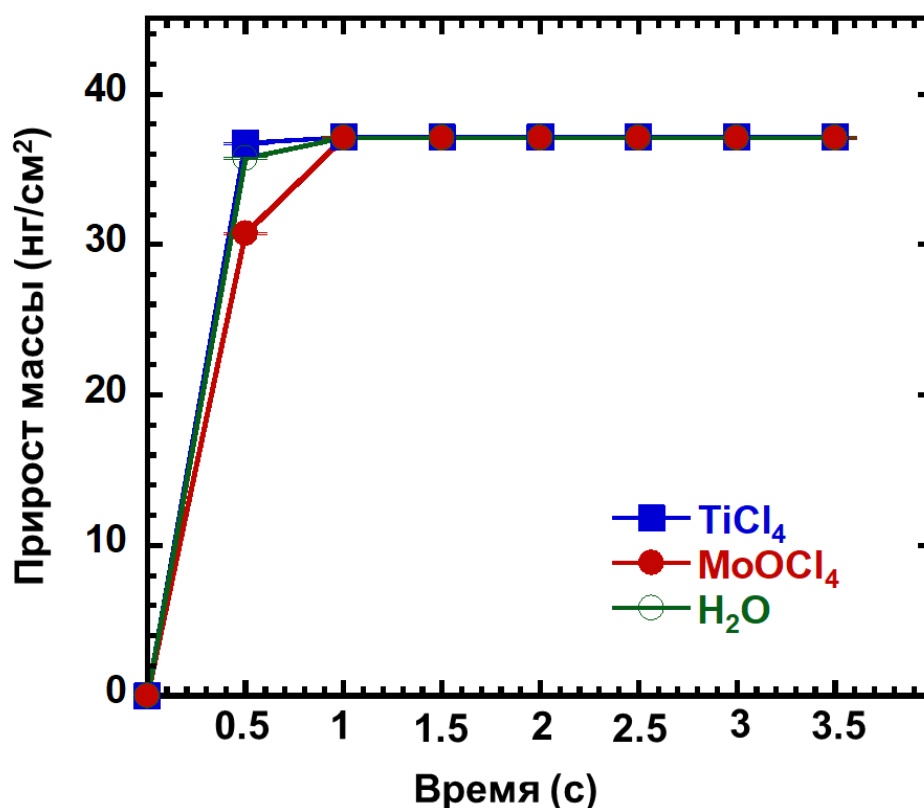


Рисунок 22 - Зависимость прироста массы от длительности напуска паров TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$) при 150°C .

Для определения самонасыщаемости реакции TiCl_4 использовали временные параметры одного суперцикла $\alpha/30/2/30/1.5/30/2/30$, где α – варьируемое время напуска паров TiCl_4 , 1.5с – фиксированное время напуска паров MoOCl_4 , 2с – время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров, а для самонасыщаемости реакции MoOCl_4 – $1.5/30/2/30/\alpha/30/2/30$, где 1.5с – время напуска паров TiCl_4 , α – варьируемое время напуска паров MoOCl_4 , 2с – время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров. Из рисунка 22 видно, что насыщение достигалось при времени напуска паров галогенидов в течение 1.0с. На рисунке также представлены результаты по самонасыщаемости реакции H_2O , полученные для времени напуска и продувки в суперцикле $1.5/30/\alpha/30/1.5/30/\alpha/30$, где пары TiCl_4 и MoOCl_4 напускали в течение 1.5с, α – варьируемое время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров. Из вышеизложенного следует, что поверхностные реакции в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ имеют самоограничивающийся характер.

На рисунке 23 приведены КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке паров реагентов в процессе роста пленки $1\text{Ti}1\text{MoO}$ при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рост пленки осуществлялся с использованием временных параметров одного суперцикла $1/30/1/30/1/30/1/30$. 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, а также это значение ниже теоретически рассчитанного из уравнения 2 прироста массы для одного монослоя TiO_2 , равного 37.9 нг/см^2 ($\text{TiCl}_4\text{ } \sigma = 0.351\text{ нм}^2$). Это может указывать на то, что рост TiO_2 в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ может происходить в субмонослойном режиме и/или напускаемый TiCl_4 участвует в других реакциях, протекающих не по механизму МН. 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 ($\sim 7.0\text{ нг/см}^2$, рисунок 10). Однако данное значение (20 нг/см^2) существенно меньше массы теоретического монослоя, рассчитанного из уравнения 2, и равного $\Delta m(\text{MoO}_3) = 78.1\text{ нг/см}^2$ ($\text{MoOCl}_4\text{ } \sigma = 0.320\text{ нм}^2$), что говорит об субмонослойном режиме роста. Увеличение прироста массы за субцикл $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ говорит о повышении содержания реакционноспособных поверхностных групп после добавления $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла.

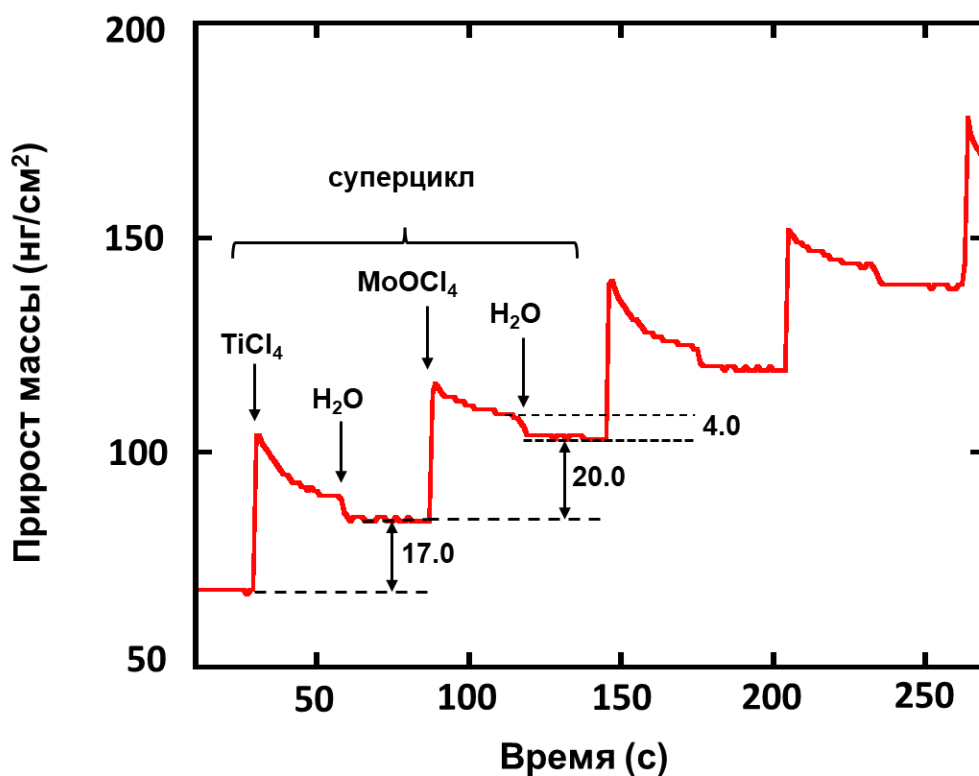


Рисунок 23 - Прирост массы в процессе МН титан-молибденовой оксидной пленки ($1\text{Ti}1\text{MoO}$) в зависимости от роста.

Из отношения общего прироста массы за субцикл (20.0 нг/см^2) к приросту массы при напуске MoOCl_4 (24.0 нг/см^2), используя уравнение $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoOCl}_4) - xM(\text{HCl})]$, рассчитали количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции гидролиза, равное 2.2, что говорит о бидентатном присоединении MoOCl_4 к поверхностным функциональным группам в процессе роста $1\text{Ti}1\text{MoO}$.

Для увеличения относительного содержания молибдена в титан-молибденовой оксидной пленке МН проводили с использованием одного субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и 7 субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки $1\text{Ti}7\text{MoO}$). На рисунке 24 приведены данные КПМ, наблюдаемые в процессе МН, проводимого с временными параметрами суперцикла $1/30/1/30/((1/30/1/30) \times 7)$ при 150°C .

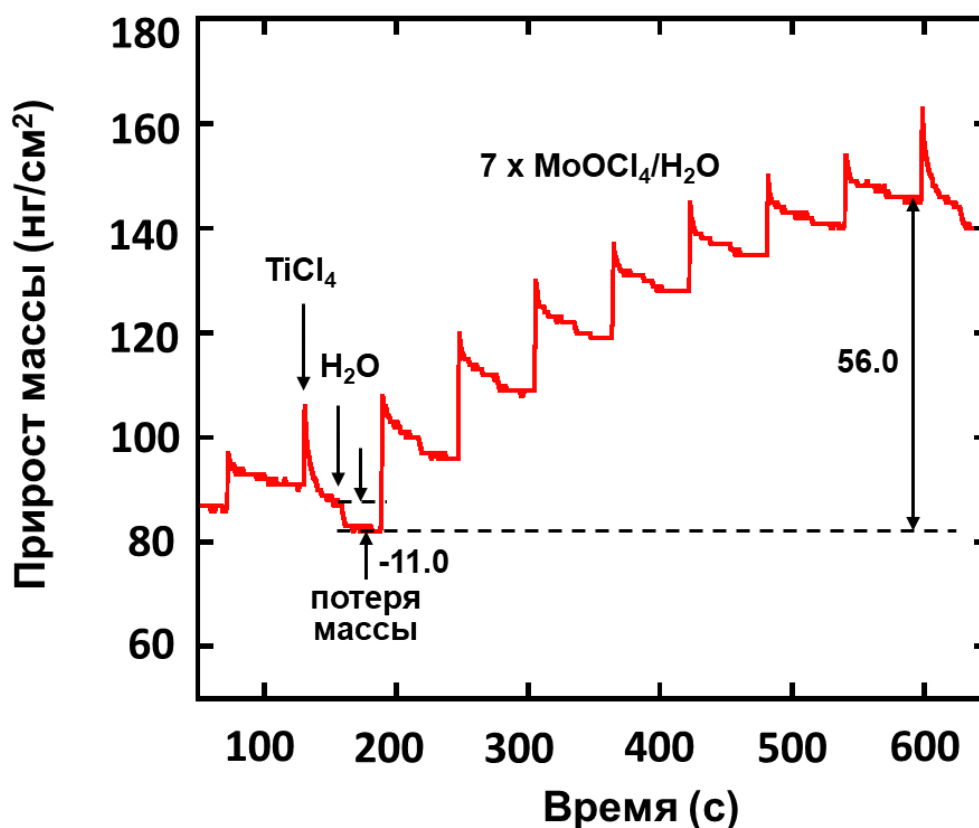


Рисунок 24 - Изменение массы для одного суперцикла в процессе МН титан-молибденовой оксидной пленки ($1Ti7MoO$) с семью субциклами $MoOCl_4/H_2O$.

После субцикла $TiCl_4/H_2O$ наблюдается общая потеря массы, равная ~ 11.0 нг/см². Примечательно, что потеря массы наблюдается как после напуска H_2O , так и после $TiCl_4$, что говорит о процессах травления пленки. Прирост массы после семи субциклов $MoOCl_4/H_2O$ составил 56.0 нг/см². Общий прирост массы за один суперцикл составил ~ 45.0 нг/см². С каждым последующим $MoOCl_4/H_2O$ субциклом прирост массы постепенно снижается.

После наблюдаемой потери массы в процессе МН $1Ti7MoO$, увеличили количество $TiCl_4/H_2O$ -субциклов до двух и провели КПМ исследование процесса $2Ti7MoO$. На рисунке 25 приведены данные КПМ, наблюдаемые в процессе МН, проводимого с временными параметрами суперцикла $((1/30/1/30) \times 2)/((1/30/1/30) \times 7)$ при $150^\circ C$.

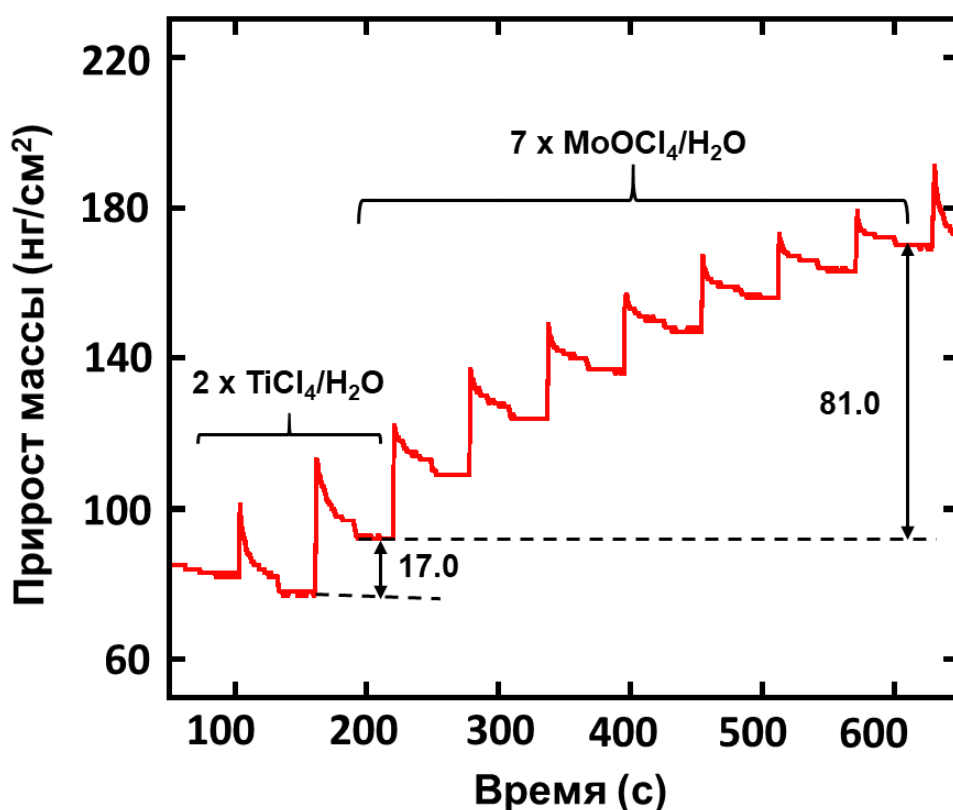


Рисунок 25 - Изменение массы для одного суперцикла в процессе МН титан-молибденовой оксидной пленки ($2\text{Ti}7\text{MoO}$) с двумя субциклами $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и семью субциклами $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$.

Из рисунка 25 видно, что введение второго $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикла приводит к восстановлению равновесия в данной реакционной системе и такому же приросту массы, которое наблюдалось после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикла в процессе МН $1\text{Ti}1\text{MoO}$ (рисунок 23). Прирост массы после семи $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклов составил 81 нг/см^2 , что выше значения наблюдавшегося в процессе МН $1\text{Ti}7\text{MoO}$ (56 нг/см^2 , рисунок 24). Это может указывать на то, что с увеличением количества $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субциклов повышается и содержание реакционноспособных поверхностных групп.

Потерю массы, наблюдаемую после напуска TiCl_4 , можно объяснить его взаимодействием с поверхностным оксидом молибдена и удалением Mo в виде оксихлоридов по схемам: $(-\text{O}-)_x\text{-MoO}_3 + \text{TiCl}_4 \rightarrow (-\text{O}-)_x\text{-TiO}_2 + \text{MoOCl}_4$ и/или $2(-\text{O}-)_x\text{-MoO}_3 + \text{TiCl}_4 \rightarrow (-\text{O}-)_x\text{-TiO}_2 + 2\text{MoO}_2\text{Cl}_2$. ΔG для молекулярных реакций имеют отрицательные значения ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = -23.0 \text{ кДж/моль}$ – для первой реакции и $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -26.8 \text{ кДж/моль}$ – для второй реакции), что говорит о том, что они

термодинамически разрешимы при 150 °С. Из справочных данных температура сублимации MoO_2Cl_2 составляет 157 °С [199], что близко к температуре МН. Согласно расчетам, удаление титана в газовую фазу в результате перехода хлор-лигандов MoOCl_4 по схеме $(-\text{O}-)_x\text{-TiO}_2 + \text{MoOCl}_4 \rightarrow (-\text{O}-)_x\text{-MoO}_3 + \text{TiCl}_4$ является термодинамически невыгодным процессом ($\Delta G(150^\circ\text{C}) = 19.7$ кДж/моль), что свидетельствует об устойчивости Ti-O связи к воздействию прекурсора молибдена.

Сопутствующие реакции травления могут способствовать снижению содержания молибдена в получаемой пленке (отклонение от правила смесей), что наблюдалось ранее при осаждении других многокомпонентных МН пленок [14, 171]. Процессы «конверсии» оксидов молибдена и титана могут быть схожи с процессами изоморфного замещения. Данные процессы можно объяснить [200] более низким значением стандартной энтальпии образования TiO_2 (анатаз, -938.7 кДж/моль) в сравнении с MoO_3 (-744.6 кДж/моль). Потеря массы после напуска H_2O в субцикле TiO_2 объясняется реакциями замещения Cl-лигандов поверхностных оксититанхлоридных и/или оксимолибденхлоридных групп. Формирование связей Mo-Cl возможно, вследствие перехода части Cl-лигандов TiCl_4 на не полностью удалённые с поверхности атомы молибдена. Возможно, что схожие процессы протекают также и при МН пленок 1Ti1MoO, где процесс «конверсии» после напуска TiCl_4 проявляется в меньшей степени.

На рисунке 26 приведены КПМ данные процессов МН 1Ti1MoO и 1Ti7MoO с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O при 150 °С в устоявшемся режиме формирования пленки. При МН пленок пары прекурсоров металлов и воды напускались в течение 1с и продувались в течение 30с.

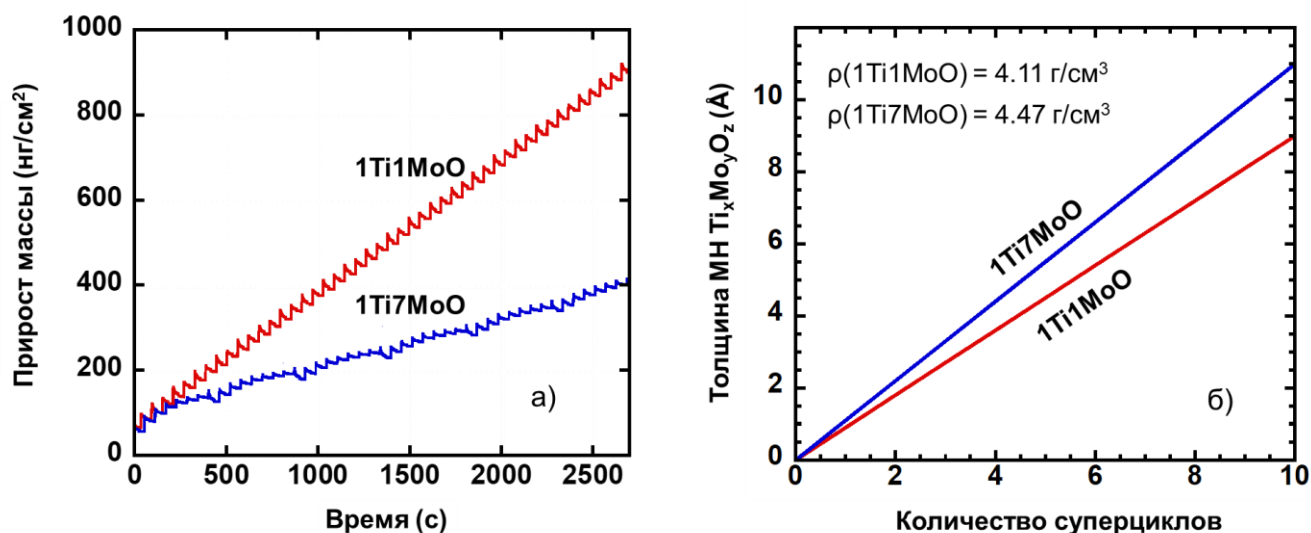


Рисунок 26 – КПМ данные процессов МН 1Ti1MoO и 1Ti7MoO с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O при 150°C в устоявшемся режиме формирования пленки: а) зависимость прироста массы от времени, б) зависимость толщины пленки от количества МН суперциклов.

На рисунке видна линейность роста пленок с количеством МН циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для 1Ti1MoO процесса выше (рисунок 26а) и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1Ti7MoO.

4.1.2 Анализ полученных $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

Пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ для анализа получали при 150°C на кремниевых подложках Si (100) с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50 \text{ Å}$), служащим для улучшения нуклеации пленок. Продолжительность напуска TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с.

4.1.2.1 РФЭС анализ $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

РФЭС анализ пленки 1Ti1MoO толщиной 75 Å показал следующий состав: Ti 2p (27.12 ат.%), Mo 3d (0.24 ат.%), O 1s (48.94 ат.%), Al 2p (4.11 ат.%), C 1s (19.6 ат.%), а пленки 1Ti7MoO толщиной 108.5 Å – Ti 2p (20.61 ат.%), Mo 3d (4.02 ат.%),

О 1s (50.72 ат.%), Al 2p (4.24 ат.%), С 1s (20.41 ат.%). Для обоих типов пленок содержание титана превышает содержание молибдена. Увеличение количества субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ от одного (1Ti1MoO) до семи (1Ti7MoO) привело к увеличению содержания молибдена примерно в 16.8 раз. Содержание атомов хлора в пленках ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат.%). Присутствие атомов алюминия обусловлено предварительным МН на подложку Al_2O_3 , служившего в качестве затравочного слоя.

Исходя из полученных РФЭС данных, вычислили расчётную плотность плёнок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ по правилу смесей:

$$\rho_{\text{см}} = 1/(w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2) \quad (4),$$

где w_1 и w_2 – массовые доли TiO_2 и MoO_3 в пленках, соответственно, полученные методом РФЭС; ρ_1 и ρ_2 – плотности МН пленок оксидов титана и молибдена, соответственно. Из уравнения 4 получили значения 3.7 и 3.75 г/см³ для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO пленок, соответственно.

Используя основанное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [201]:

$$\chi_{\text{РФЭС}} = n_{\text{Mo}}/(n_{\text{Ti}} + n_{\text{Mo}}) = 1/(1 + (M_{\text{MoO}_3}/M_{\text{TiO}_2}) \cdot (\Delta m_{\text{sub, Ti-O}}/\Delta m_{\text{sub, Mo-O}})) \quad (5),$$

где Δm_{sub} (нг/см²) –прирост массы за субцикл, M – молярная масса, рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{\text{КПМ}}$) молибдена в 1Ti1MoO, равное 0.566, что отличается от РФЭС данных для 1Ti1MoO (0.009). Таким образом, по РФЭС данным можно заметить отклонение от правила смесей в данной реакционной системе, которое, вероятнее всего, связано с процессами конверсии (травления) пленки и потерей массы после дозирования TiCl_4 (вместо ожидаемого прироста). Из данных РФЭС можно предположить, что процессы конверсии происходят и в процессе МН 1Ti1MoO, хоть и на КПМ не наблюдалось явной потери массы во время напуска TiCl_4 .

Расчетным путем оценили количество удаляемого в газовую фазу MoO_3 во время субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в процессе МН 1Ti1MoO и 1Ti7MoO. Если предположить, что на $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикле наряду с присоединением оксида титана

происходит травливание оксида молибдена в количестве $\Delta m_{etch, Mo-O}$, нг/см², то массу последнего можно вычислить по уравнению (6):

$$\chi_{РФЭС} = 1/(1 + (M_{MoO_3}/M_{TiO_2}) \cdot (\Delta m_{sub, Ti-O} + \Delta m_{etch, Mo-O})/(\Delta m_{sub, Mo-O} - \Delta m_{etch, Mo-O})) \quad (6),$$

где $\chi_{РФЭС}$ – относительная концентрация Мо из РФЭС (0.009 для 1Ti1MoO и 0.163 для 1Ti7MoO).

Для 1Ti1MoO $\Delta m_{etch, Mo-O} = 19.4$ нг/см², что равно 97 % от общего количества присоединённого молибдена на субцикле $MoOCl_4/H_2O$, а для 1Ti7MoO $\Delta m_{etch, Mo-O} = 44.3$ нг/см² (79 % от общего количества). Согласно уравнению реакции травления ($MoO_3 + TiCl_4(г) \rightarrow TiO_2 + MoOCl_4(г)$), травливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида титана, масса которого составит 10.8 нг/см² в случае 1Ti1MoO и 24.6 нг/см² для 1Ti7MoO. Общий же прирост массы за суперцикл $TiCl_4/H_2O$ складывается из массы оксида титана, образовавшегося после процесса конверсии, и массы оксида титана, осажденного по МН механизму, за вычетом травленного оксида молибдена: $\Delta m_{sub, Ti-O} = \Delta m_{conv, sub, Ti-O} + \Delta m_{MH, sub, Ti-O} - \Delta m_{etch, Mo-O}$. Таким образом, за счёт традиционного МН в случае 1Ti1MoO осаждается 25.6 нг/см² TiO_2 , а в случае 1Ti7MoO – 8.7 нг/см². Как видим, процесс конверсии (травления) наблюдается как в случае МН 1Ti1MoO, так и в случае пленки 1Ti7MoO. Таким образом, процесс конверсии (травления) позволяет объяснить отклонение $\chi_{КПМ}$ от $\chi_{РФЭС}$.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Мо 3d для пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO представлены на рисунках 27а и 27б, соответственно. Для пленки 1Ti1MoO Мо 3d_{5/2} можно разложить на два пика с энергиями связи 232.7 эВ и 231.8 эВ, что согласуется с литературными данными для Mo^{+6} [193] и Mo^{+5} [193], соответственно. Также для данной пленки Мо 3d_{3/2} разложили на два пика с энергиями связи 235.9 эВ (Mo^{+6}) [202] и 234.9 эВ (Mo^{+5}) [203]. Проведенный для пленки 1Ti1MoO анализ пиков 3d-уровня Мо с учетом их площади и ширины позволяет сделать вывод о том, что соотношение Mo^{+6} и Mo^{+5} примерно составляет 1.5:1, но относительная концентрация Mo^{+6} может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [203] верхних слоев пленок.

Для пленки $1\text{Ti}7\text{MoO}$ позиции $\text{Mo } 3d_{5/2}$ пика с энергиями связи 233.05 эВ [193] и 232.2 эВ [203], а также позиции $\text{Mo } 3d_{3/2}$ пика с энергиями связи 235.35 эВ [203] и 236.15 эВ [204] находятся в пределах литературных значений характерных для Mo^{+6} . Признаков восстановления молибдена в плёнке $1\text{Ti}7\text{MoO}$ не обнаружено (возможно, из-за предела чувствительности инструмента). С увеличением количества $\text{MoOCl}_4\text{--H}_2\text{O}$ субциклов процессы восстановления в пленках $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ становятся менее выраженными.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что процесс восстановления молибдена не связан с возможностью разложения прекурсора MoOCl_4 ($2\text{MoOCl}_4 \rightarrow 2\text{MoOCl}_3 + \text{Cl}_2$, $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -4.6$ кДж/моль).

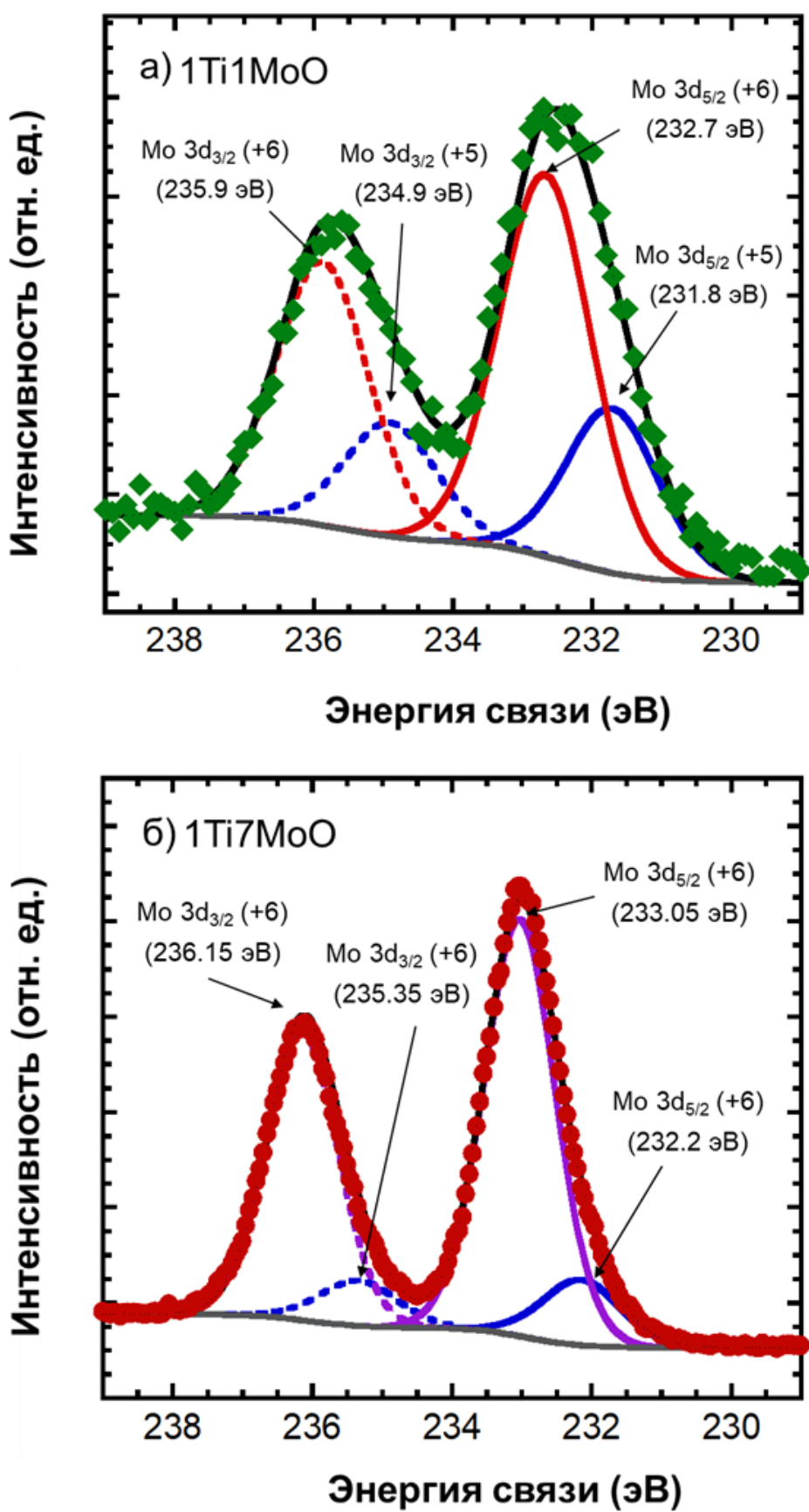


Рисунок 27 - РФЭС спектр линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок: а) 1Ti1MoO и б) 1Ti7MoO, полученных при 150 °С.

РФЭС сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов титана (450-480 эВ, Ti 2p) для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO, показали синглетный пик с энергией связи 458.8 эВ, что находится в пределах литературных значений, имеющих для пленок TiO₂ и соответствует Ti⁺⁴ в TiCl₄ [205].

РФЭС сканы высокого разрешения атомов кислорода пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO показали синглетные пики с энергиями связи 530.2 и 530.4 эВ, соответственно. Это соответствует O⁻², связанному с атомами молибдена (530.3 эВ) [53] и/или титана (529.9 эВ) [196]. Полученные данные также согласуются с энергиями связи Al-O (530.3-530.4 эВ) для МН пленок Al₂O₃, полученных с использованием тех же прекурсоров [195].

Отклонение схемы поверхностных реакций от идеализированной схемы [66], сопровождающееся восстановлением молибдена, может быть связано с формированием поверхностных комплексов $(-O)_xTi + :O=MoCl_4 \rightarrow (-O)_xTi \leftarrow :O=MoCl_4$ (рисунок 28), вследствие образования ковалентной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле MoOCl₄ с вакантными d-орбиталями атомов Ti ([Ar]3d²4s²) по донорно-акцепторному механизму. При образовании подобной связи при МН 1Ti1MoO есть вероятность переноса электронной плотности с атома кислорода на атом молибдена, что может привести к восстановлению Mo с +6 до +5. Подобные эффекты ранее в МН рассмотрены на примере $P=O \rightarrow Ti$ и $P=O \rightarrow V$ поверхностных донорно-акцепторных комплексов и подробно описаны в работе [177].

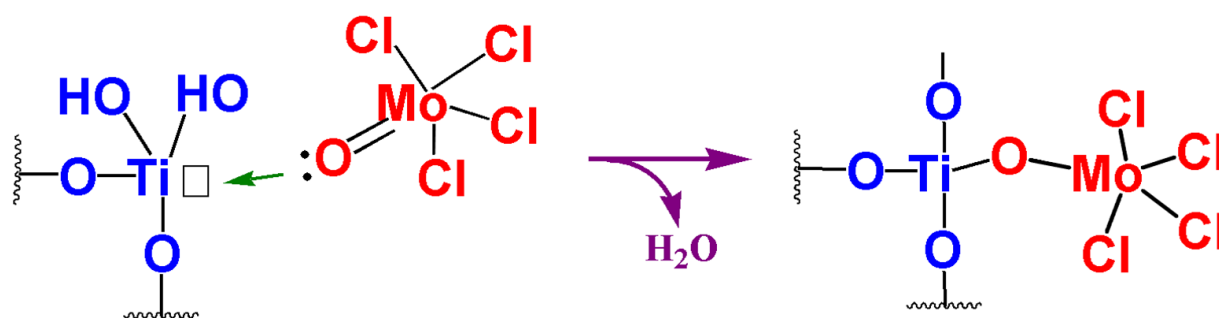


Рисунок 28 – Предлагаемая схема образования связи по донорно-акцепторному механизму в пленках Ti_xMo_yO_z.

По предложенной выше схеме во время стадии напуска MoOCl_4 в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ открывается возможность замещения еще двух хлор-лигандов (с учетом того, что два из четырех хлор-лигандов MoOCl_4 , хемосорбированного по донорно-акцепторному механизму, вступают в реакцию замещения с парами H_2O , а два расходуются на образование мостиковых связей), можно объяснить наблюдаемое на КПМ увеличение прироста массы в процессе МН MoO_3 с 7.0 нг/см^2 до 20.0 нг/см^2 во время МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

4.1.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

Методом рентгеновской рефлектометрии определили постоянную роста, среднеквадратичную шероховатость и плотность полученных $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$) МН пленок. Постоянная роста для пленки, полученной из процесса $1\text{Ti}1\text{MoO}$ с использованием 150 МН суперциклов, составила $0.5 \text{ \AA/суперцикл}$, плотность – 4.11 г/см^3 , шероховатость – $7\text{-}8 \text{ \AA}$. Расчетное значение постоянной роста с использованием значения плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (37.0 нг/см^2) составило $0.9 \text{ \AA/суперцикл}$.

Постоянная роста для пленки, полученной из процесса $1\text{Ti}7\text{MoO}$ с использованием 70 МН суперциклов, составила $1.55 \text{ \AA/суперцикл}$, плотность – 4.47 г/см^3 , шероховатость – $8\text{-}9 \text{ \AA}$. Ожидаемое значение постоянной роста для процесса $1\text{Ti}7\text{MoO}$, полученное с использованием плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (45.0 нг/см^2), составило $1.01 \text{ \AA/суперцикл}$.

Таким образом, для пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$ ожидаемые значения, рассчитанные с использованием КПМ данных, немного ниже данных постоянной роста, полученных методом РР, что может быть связано с тем, что для расчета используется только прирост массы в устоявшемся режиме без учета нуклеационного периода на Al_2O_3 .

Увеличение плотности пленок с 4.11 до 4.47 г/см^3 при повышении количества $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субциклов объясняли увеличением содержания молибдена. Для сравнения, плотность аморфной МН TiO_2 пленки, полученной при схожих

условиях с использованием TiCl_4 и H_2O , составляет 3.7 г/см^3 [69], а плотность пленки MoO_3 равна 3.9 г/см^3 .

Рентгенодифракционный анализ (РДА) показал, что полученные пленки имели аморфную структуру.

4.1.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия

Пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ получали на кремниевых подложках Si (100) с затравочным слоем Al_2O_3 при 150°C , где продолжительность напуска TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с. Для СЭ получали образцы пленок 1Ti1MoO с использованием 50, 100 и 150 МН суперциклов, а пленок 1Ti7MoO – 30, 50 и 70 МН суперциклов.

На рисунке 29 приведены СЭ зависимости толщины полученных $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ МН пленок от количества суперциклов.

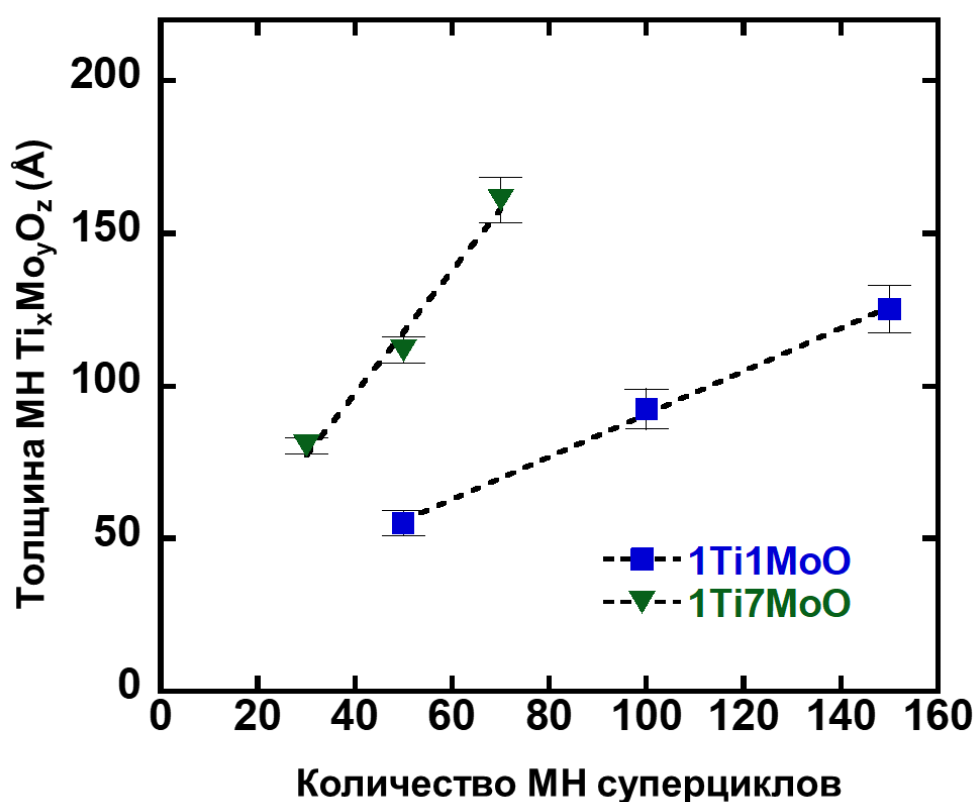


Рисунок 29 - СЭ данные зависимости толщины $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (1Ti1MoO и 1Ti7MoO) пленок от числа МН суперциклов.

Точки на рисунке 29 соединены пунктирной линией для того, чтобы зрительно продемонстрировать линейное направление кривой. Погрешности рассчитаны для трех образцов, полученных одновременно для каждого количества суперциклов.

Наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов. Данные постоянной роста из СЭ составляли 0.83 и 2.3 Å/суперцикл для 1Ti1MoO (150 суперциклов) и 1Ti7MoO (70 суперциклов) пленок, соответственно. Так как интерполяционные линии не проходят через начало координат, как и в случае МН MoO₃ на Al₂O₃, можно предположить поверхностно–стимулированный механизм роста [198].

4.1.2.4 Атомно-силовая микроскопия Ti_xMo_yO_z пленок

Для исследований рельефа поверхности полученных пленок методом атомно-силовой микроскопии получили пленки 1Ti1MoO и 1Ti7MoO на кремниевой подложке Si (100) с естественным SiO₂ с предварительным нанесением затравочного Al₂O₃.

Пленки 1Ti1MoO были получены с использованием 150 МН суперциклов TiCl₄/H₂O/MoOCl₄/H₂O с временными параметрами 1/30/1/30/1/30/1/30, а пленки 1Ti7MoO - с использованием 70 МН суперциклов TiCl₄/H₂O/(MoOCl₄/H₂O x 7) с временными параметрами 1/30/1/30/(1/30/1/30 x 7) при температуре МН 150 °С. Затравочный Al₂O₃ предварительно на подложку Si (100) осаждали с использованием 50 МН циклов ТМА/H₂O с временным параметром 1.5/30/1/30 при температуре 150 °С.

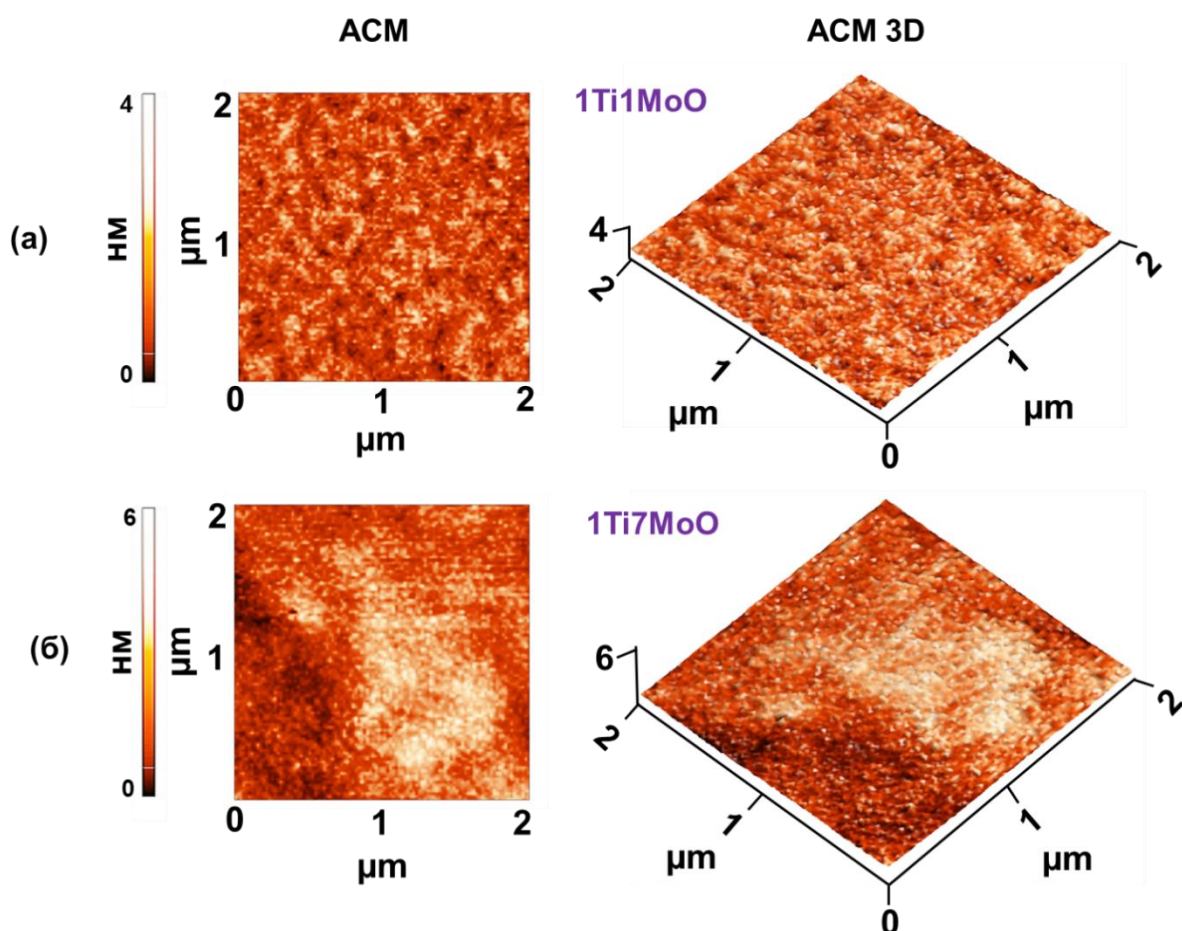


Рисунок 30 - АСМ изображения пленок $Ti_xMo_yO_z$: а) 1Ti1MoO, б) 1Ti7MoO.

Среднеквадратичная шероховатость пленки 1Ti1MoO толщиной 75 Å и 1Ti7MoO толщиной 108.5 Å составила в пределах 5-6 Å и 8-9 Å, соответственно, что согласуется с данными рентгеновской рефлектометрии (7-8 Å и 8-9 Å, соответственно). Из рисунка 30 видно, что пленки $Ti_xMo_yO_z$ характеризуются относительно гладкой поверхностью и аморфной структурой, наблюдается образование равномерного по толщине покрытия с полным перекрыванием подложки в обоих случаях, а также для пленки 1Ti7MoO (рисунок 30б) наблюдается более однородная структура в сравнении с пленкой 1Ti1MoO (рисунок 30а).

4.2 Молекулярное наслаивание титан-молибденовых оксидных пленок ($Ti_xMo_yO_z$) с использованием $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O

4.2.1 *In situ* мониторинг роста пленки: данные КПМ

МН $Ti_xMo_yO_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как 1Ti1MoO и 1Ti7MoO, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $TiCl_4/H_2O$ и MoO_2Cl_2/H_2O в суперцикле. Для осаждения 1Ti1MoO использовали восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров $TiCl_4$, H_2O , MoO_2Cl_2 , H_2O и продувок между ними (рисунок 31).

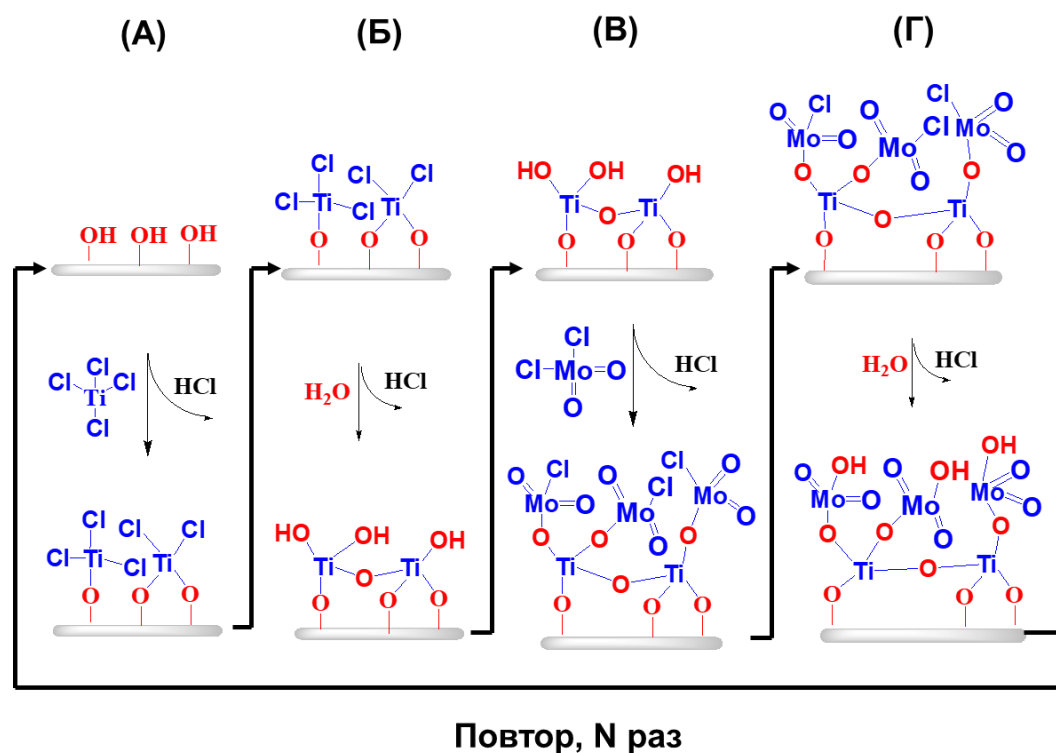


Рисунок 31 - Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса МН $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO).

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл МН $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO), от продолжительности напуска паров $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 , H_2O при температуре МН 150 °С приведена на рисунке 32.

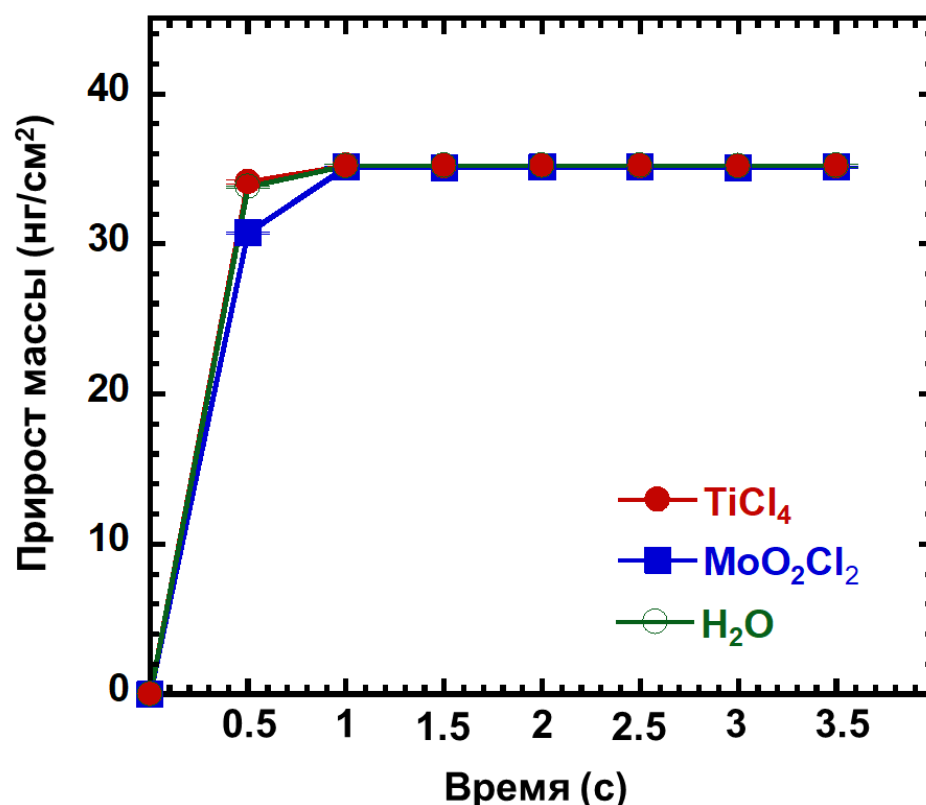


Рисунок 32 - Зависимость прироста массы от длительности напуска паров TiCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Ti}1\text{MoO}$) при 150°C .

Для определения самонасыщаемости реакции TiCl_4 использовали временные параметры одного суперцикла $\alpha/30/2/30/1.5/30/2/30$, где α – варьируемое время напуска паров TiCl_4 , 1.5с – фиксированное время напуска паров MoO_2Cl_2 , 2с – время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров, а для самонасыщаемости реакции MoO_2Cl_2 – $1.5/30/2/30/\alpha/30/2/30$, где 1.5с – время напуска паров TiCl_4 , α – варьируемое время напуска паров MoO_2Cl_2 , 2с – время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров. Из рисунка 32 видно, что насыщение достигалось при времени напуска паров галогенидов в течение 1.0с. На рисунке также представлены результаты по самонасыщаемости реакции H_2O , полученные для времени напуска и продувки в суперцикле $1.5/30/\alpha/30/1.5/30/\alpha/30$, где пары TiCl_4 и MoO_2Cl_2 напускали в течение 1.5с, α – варьируемое время напуска паров H_2O , 30с – время продувки прекурсоров. Из вышеизложенного следует, что поверхностные реакции галогенидов имеют самоограничивающийся характер.

На рисунке 33 приведены КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке паров реагентов в процессе роста пленки 1Ti1MoO при 150 °С. Рост пленки осуществлялся с использованием временных параметров одного суперцикла 1/30/1/30/1/30/1/30. После $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикла наблюдается потеря массы, равная 7.0 нг/см², как и в случае процесса 1Ti7MoO с использованием MoOCl_4 . Прирост массы после $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ субцикла 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. Однако данное значение ниже теоретически рассчитанной по уравнению 2 массы монослоя, равной 102.5 нг/см² (MoO_2Cl_2 $\sigma = 0.234$ нм²), что может свидетельствовать о субмонослойном режиме роста MoO_3 во время МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

Во время субцикла $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ в процессе МН 1Ti1MoO после дозирования H_2O нет ожидаемого снижения массы, вследствие реакции замещения Cl-лигандов на OH-группы. Расчет, проведенный с использованием отношения общего прироста массы за MoO_3 -субцикл к приросту массы при напуске MoO_2Cl_2 , используя уравнение $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoO}_2\text{Cl}_2) - xM(\text{HCl})]$, показывает количество OH-групп (x), принявших участие в реакции гидролиза после напуска MoO_2Cl_2 , равное ~ 1.5 , что говорит практически о бидентатном присоединении MoO_2Cl_2 к поверхностным OH-группам в процессе роста 1Ti1MoO. Таким образом, можно предположить, что снижения массы после дозирования H_2O не наблюдается, вследствие отсутствия доступных поверхностных функциональных групп после взаимодействия MoO_2Cl_2 с гидроксiliрованной поверхностью.

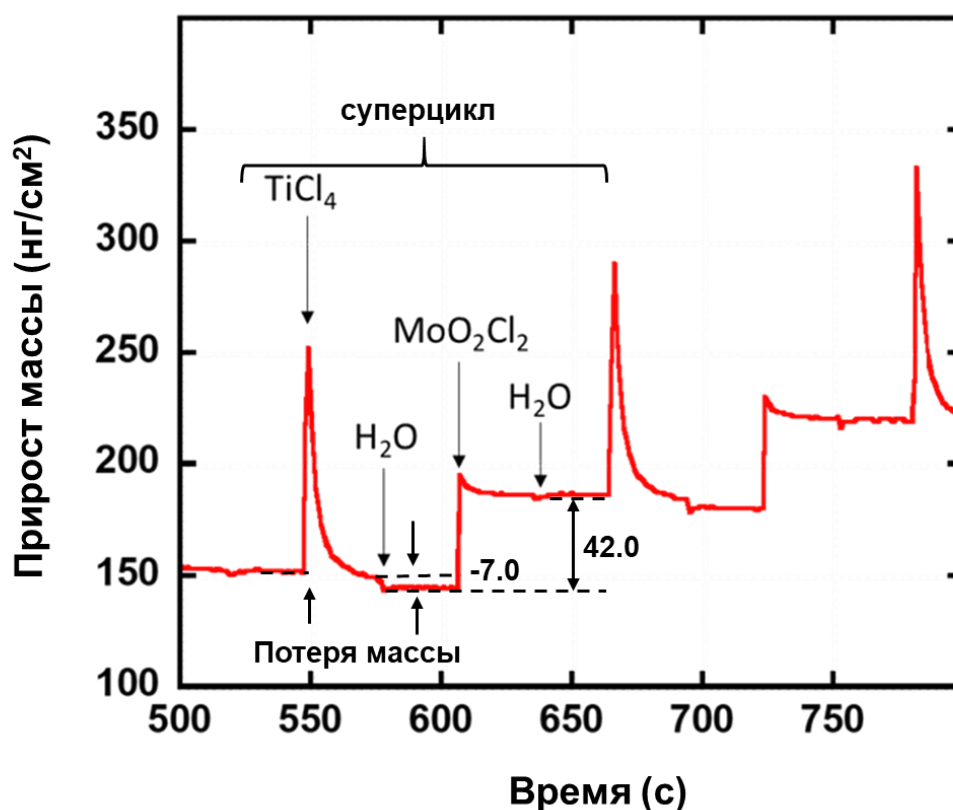


Рисунок 33 - Прирост массы в процессе МН титан-молибденовой оксидной пленки (1Ti1MoO) в зависимости от роста.

Изменение схемы поверхностных реакций также может быть связано с формированием поверхностных донорно-акцепторных комплексов $(-O)_xTi \leftarrow :O=MoOCl_2$, вследствие образования координационной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле MoO_2Cl_2 с вакантными d-орбиталями атомов титана [206].

Для увеличения относительного содержания молибдена в титан-молибденовой оксидной пленке МН проводили с использованием одного субцикла $TiCl_4/H_2O$ и 7 субциклов MoO_2Cl_2/H_2O в суперцикле (пленки 1Ti7MoO). На рисунке 34 приведены данные КПМ, наблюдаемые в процессе МН, проводимого с временными параметрами суперцикла 1/30/1/30/((1/30/1/30) × 7) при 150 °С.

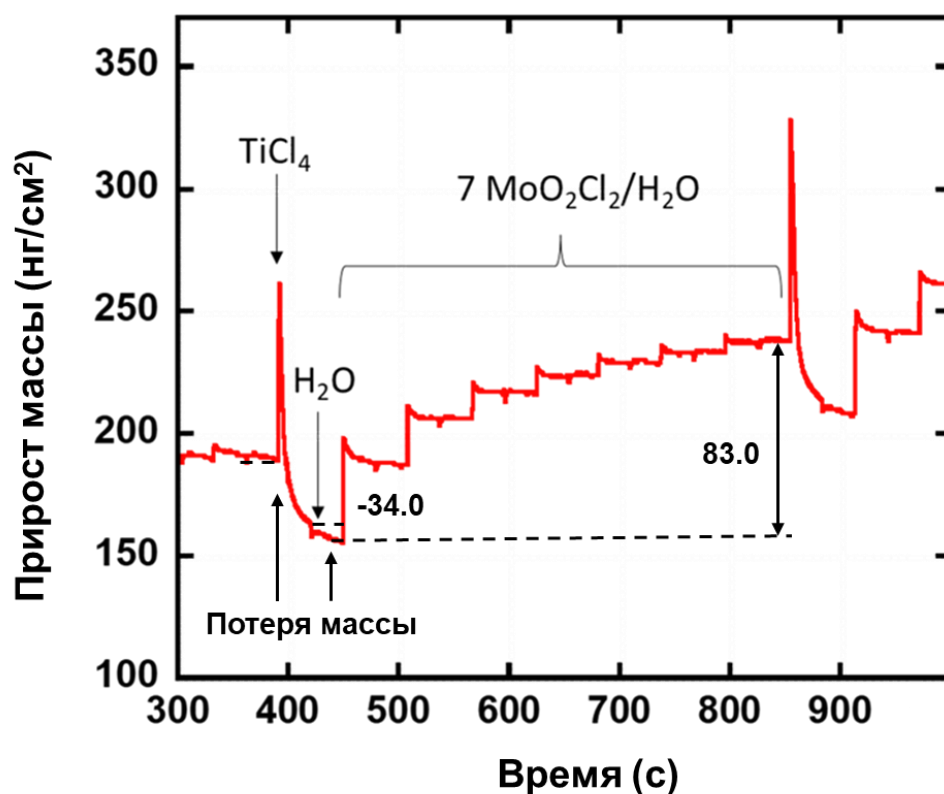


Рисунок 34 - Изменение массы для одного суперцикла в процессе МН титан-молибденовой оксидной пленки ($1\text{Ti}7\text{MoO}$) с семью субциклами $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$.

После субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ наблюдается общая потеря массы, равная ~ 34.0 нг/см^2 . Как и в случае МН $1\text{Ti}7\text{MoO}$ с использованием MoOCl_4 (рисунок 24), потеря массы наблюдается как после напуска H_2O , так и после TiCl_4 , что говорит о процессах травления пленки. Прирост массы после семи субциклов $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ составил 83.0 нг/см^2 . Общий прирост массы за один суперцикл составил ~ 49.0 нг/см^2 . С каждым последующим $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ субциклом прирост массы постепенно снижается, вследствие истощения поверхностных гидроксильных групп, образующихся после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла.

На рисунке 35 показаны КПМ данные при 150°C в процессе МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с разными соотношениями субциклов. При МН пленок пары прекурсоров металлов и воды напускались в течение 1с и продувались в течение 30с.

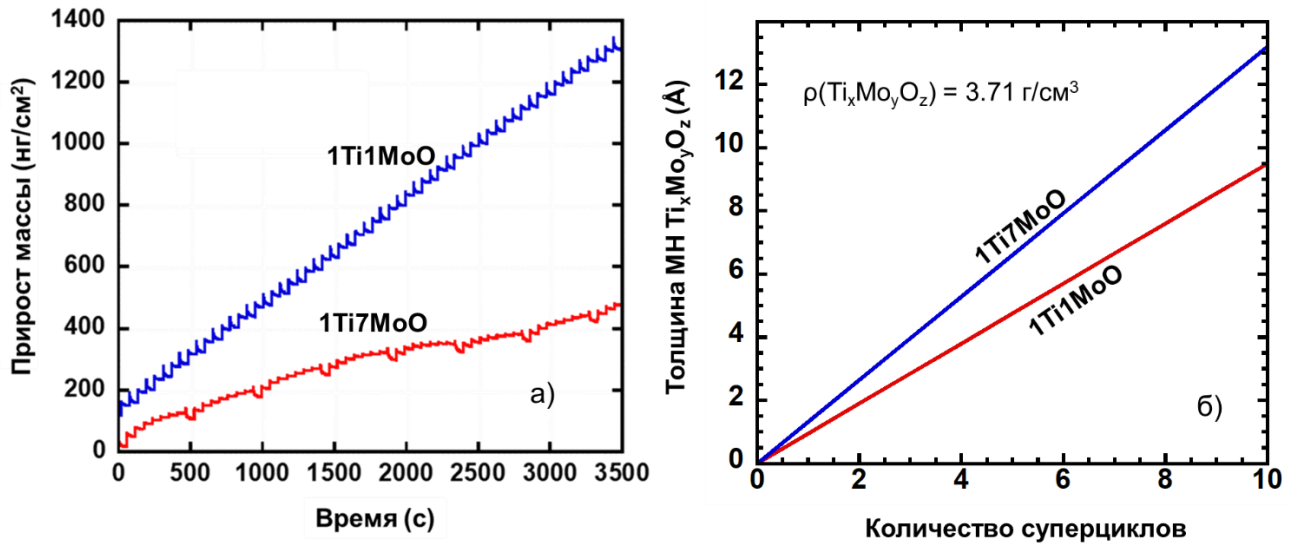


Рисунок 35 – КПМ данные процессов МН 1Ti1MoO и 1Ti7MoO с использованием $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O при 150 °С в устоявшемся режиме формирования пленки: а) зависимость прироста массы от времени, б) зависимость толщины пленки от количества МН суперциклов.

На рисунке видна линейность роста пленок с количеством МН циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для 1Ti1MoO процесса выше (рисунок 35а) и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1Ti7MoO.

4.2.2 Анализ полученных $Ti_xMo_yO_z$ пленок

Пленки $Ti_xMo_yO_z$ для анализа получали при 150 °С на кремниевых подложках Si (100) с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50 \text{ Å}$), служащим для улучшения нуклеации пленок. Продолжительность напуска $TiCl_4$, MoO_2Cl_2 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с.

4.2.2.1 РФЭС анализ $Ti_xMo_yO_z$ пленок

РФЭС анализ пленки 1Ti1MoO толщиной 217.5 Å показал следующий состав: Ti 2p (23.58 ат.%), Mo 3d (0.18 ат.%), O 1s (49.95 ат.%), Cl 1s (0.61 ат.%), C 1s (25.68 ат.%) до травления высокоэнергетическими ионами аргона и Ti 2p (34.35 ат.%), Mo

3d (0.11 ат.%), O 1s (65.55 ат.%) после Ag^+ травления. Содержание молибдена в пленках практически такое же, как и в случае пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$, полученных с использованием MoOCl_4 (0.24 ат.%). После Ag^+ травления пленки становятся ясным, что присутствие углерода в РФЭС-спектрах обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН и РФЭС анализом.

Исходя из полученных РФЭС данных, рассчитанная по уравнению 4 плотность плёнки $1\text{Ti}1\text{MoO}$ составила 3.71 г/см^3 .

В полученной пленке концентрация молибдена намного ниже концентрации титана, наблюдается отклонение от правила смесей, которое, вероятнее всего, как и в случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, полученных с использованием MoOCl_4 , связано с процессами конверсии (травления) пленки и удалением молибдена в газовую фазу в виде оксохлоридов.

Расчетным путем по уравнению 6 аналогично процессу МН $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с MoOCl_4 оценили количество удаляемого в газовую фазу MoO_3 во время субцикла $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в процессе МН $1\text{Ti}1\text{MoO}$. Она составила 41.5 нг/см^2 ($\chi_{\text{РФЭС}} - 0.008$), что практически равно 99 % от общего количества присоединённого молибдена на субцикле $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. Стравливание такого количества оксида молибдена должно привести к образованию оксида титана, масса которого составит 23.0 нг/см^2 . Исходя из этого, за счёт традиционного МН в данном процессе осаждается $11.5 \text{ нг/см}^2 \text{ TiO}_2$.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Мо 3d для пленки $1\text{Ti}1\text{MoO}$ до и после Ag^+ травления представлены на рисунках 36а и 36б, соответственно. Для пленки $1\text{Ti}1\text{MoO}$ до травления Ag^+ позиция Мо 3d_{5/2} пика с энергией связи 232.2 эВ [203], а также позиция Мо 3d_{3/2} пика с энергией связи 235.25 эВ [203] находятся в пределах литературных значений характерных для Мо +6. Признаков восстановления молибдена в плёнке $1\text{Ti}1\text{MoO}$ не обнаружено (возможно, из-за предела чувствительности инструмента) или по причине того, что относительная концентрация Mo^{+6} может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [203] верхних слоев пленок. После Ag^+ травления для пленки

1Ti1MoO обнаружены новые пики, характерные восстановленному молибдену (рисунок 366). Mo $3d_{5/2}$ можно разложить на два пика с энергиями связи 230.7 эВ и 229.25 эВ, что согласуется с литературными данными для Mo⁺⁴ [193]. Также для данной пленки Mo $3d_{3/2}$ разложили на два пика с энергиями связи 232.6 эВ (Mo⁺⁴) [202] и 233.85 эВ (Mo⁺⁴) [202].

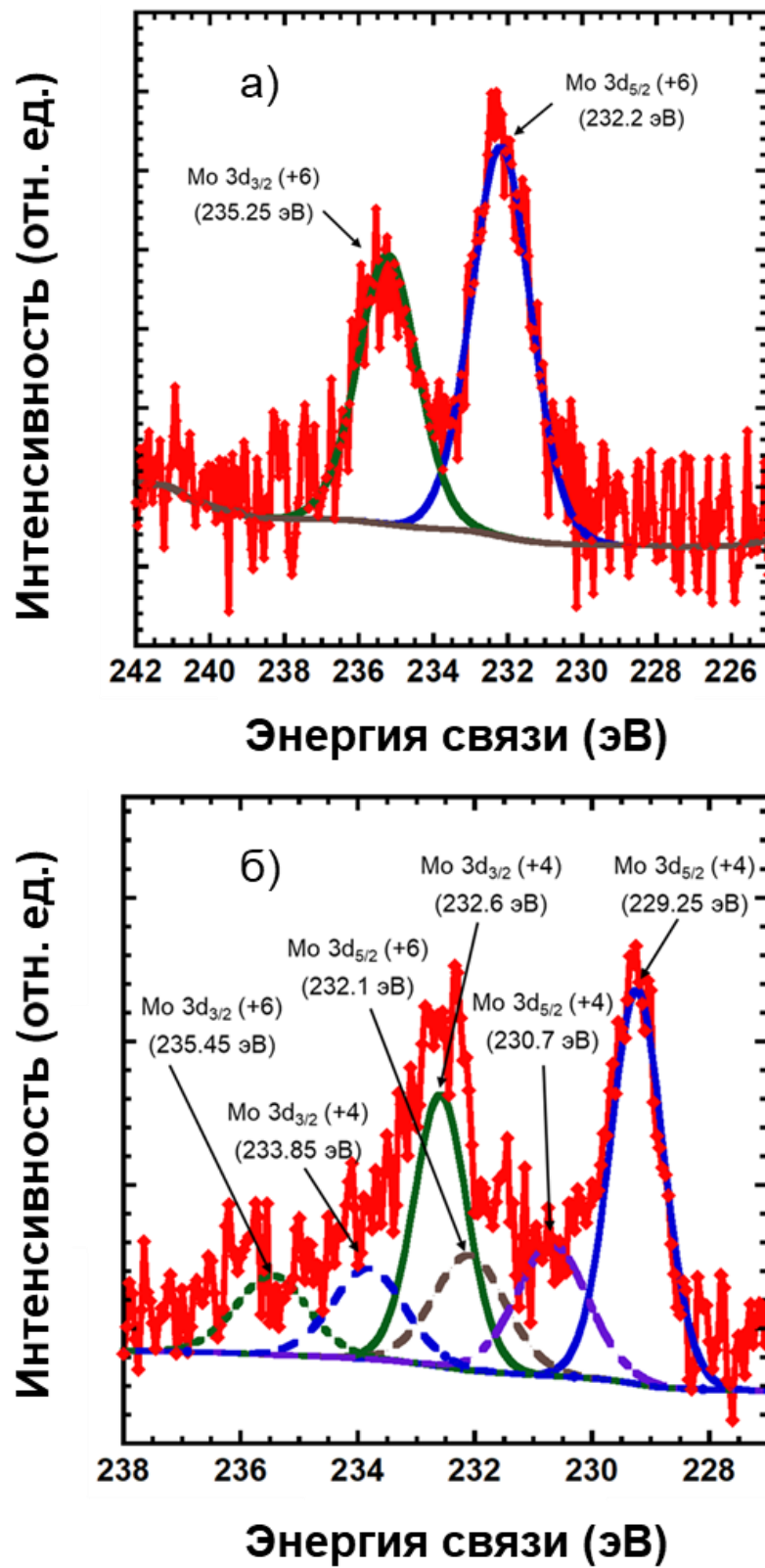


Рисунок 36 - РФЭС спектры линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленки 1Ti1MoO, полученной при 150 °C: а) до травления Ar^+ , б) после травления Ar^+ .

РФЭС сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов титана (450-480 эВ, Ti 2p) для $1\text{Ti}1\text{MoO}$, показали синглетный пик с энергией связи 458.53 эВ, что находится в пределах литературных значений, имеющих для пленок TiO_2 и соответствует Ti^{+4} в TiCl_4 [205].

РФЭС сканы высокого разрешения атомов кислорода пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ показали синглетный пик с энергией связи 529.89 эВ, соответственно. Это может соответствовать O^{2-} , связанному либо с атомами молибдена (530.3 эВ) [53], либо титана (529.9 эВ) [196].

4.2.2.2 Спектроскопическая эллипсометрия

Пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ получали на кремниевых подложках Si (100) с затравочным слоем Al_2O_3 при 150°C , где продолжительность напуска TiCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с. Для СЭ получали образцы пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ с использованием 50, 100 и 150 МН суперциклов, а пленок $1\text{Ti}7\text{MoO}$ – 30, 50 и 70 МН суперциклов.

На рисунке 37 приведены данные СЭ зависимости толщины $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ МН пленок от количества суперциклов. Наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов. Точки на рисунке 37 соединены пунктирной линией для того, чтобы зрительно продемонстрировать линейное направление кривой. Погрешности рассчитаны для трех образцов, полученных одновременно для каждого количества суперциклов.

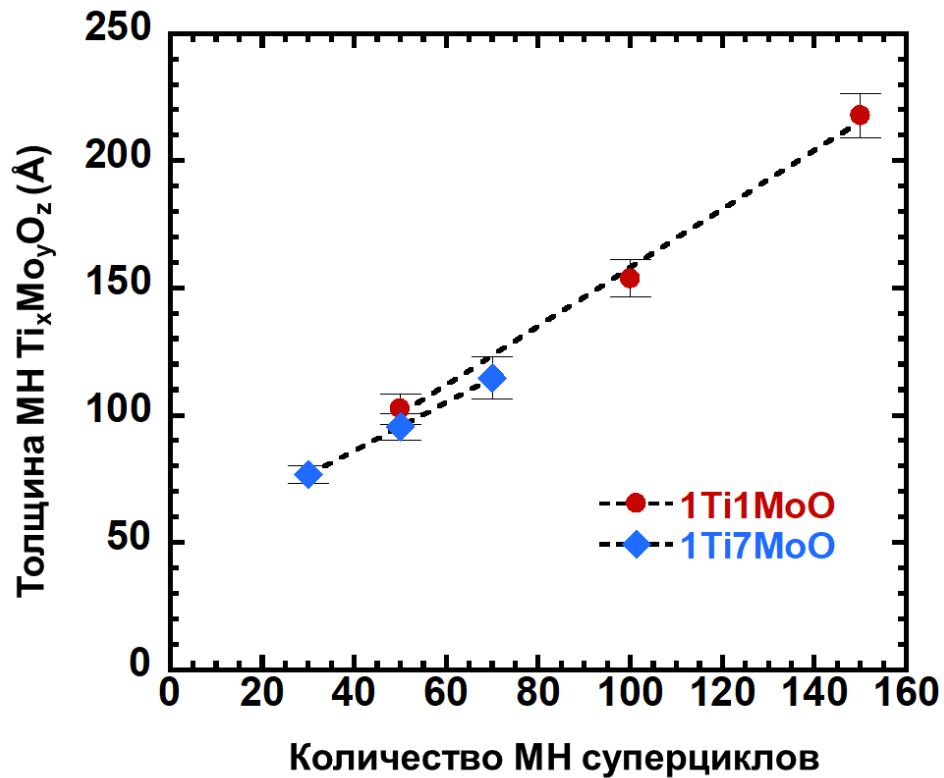


Рисунок 37 - СЭ данные зависимости толщины $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO и 1Ti7MoO) пленок от числа МН суперциклов.

Данные постоянной роста из СЭ составляли 1.45 и 1.64 Å/суперцикл для 1Ti1MoO (150 суперциклов) и 1Ti7MoO (70 суперциклов) процессов, соответственно. Так как интерполяционные линии не проходят через начало координат, можно предположить поверхностно-стимулированный механизм роста пленок [160], где на этапе нуклеации постоянная роста выше.

Полученные значения постоянной роста близки к ожидаемым, рассчитанным с использованием данных КПМ и составившим 0.95 и 1.32 Å/суперцикл для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO процессов, соответственно. Для расчета использовалась плотность МН пленки TiO_2 (3.7 г/см³), так как плотность пленок $Ti_xMo_yO_z$ неизвестна, и вследствие низкой концентрации молибдена в пленках его содержанием пренебрегли.

Глава 5. Молекулярное наслаивание алюминий-молибденовых оксидных пленок ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$)

5.1 МН алюминий-молибденовых оксидных пленок ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) с использованием ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), MoOCl_4 и H_2O

5.1.1 Мониторинг роста с помощью *in situ* КПМ: экспериментальные данные и анализ

МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, MoOCl_4 и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначали как $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле. Для осаждения $1\text{Al}1\text{MoO}$ использовали восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, H_2O , MoOCl_4 , H_2O и продувок между ними, как показано на рисунке 38.

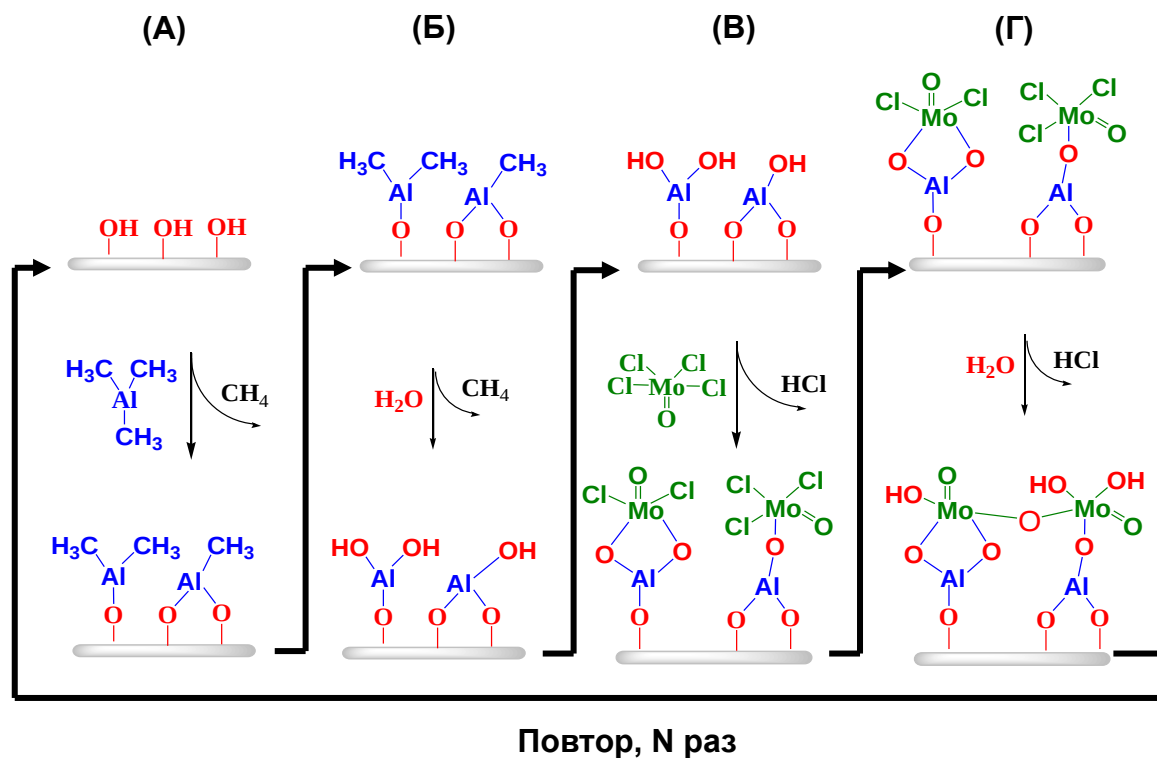


Рисунок 38 - Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (1Al1MoO).

На рисунке 39 показаны КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процессе осаждения 1Al1MoO пленок при 150 °С.

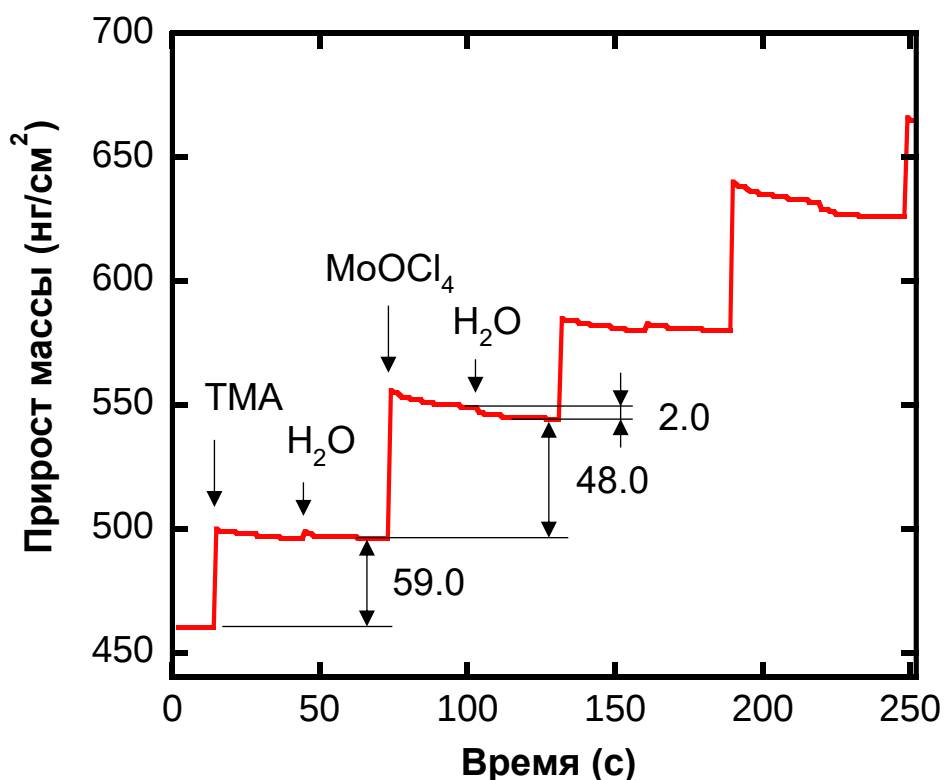


Рисунок 39 - Наблюдаемый при КПМ прирост массы при напуске реагентов в процессе МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (1Al1MoO) для двух суперциклов.

Для данного процесса использовали параметры цикла 1/30/1/30/1/30/1/30, где $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, MoOCl_4 и H_2O напускали в течение 1.0с а время продувки было 30с. Прирост массы после $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ субцикла составил 59.0 нг/см², что почти вдвое выше прироста массы, наблюдаемого в процессе роста АСО Al_2O_3 (~38.0 нг/см²) с использованием ТМА и H_2O при схожих условиях [70, 146].

Прирост массы оксида алюминия более чем в два раза превышает теоретический прирост массы для одного монослоя Al_2O_3 , равный 26.4 нг/см², рассчитанный с использованием уравнения 2. Из уравнения 3 посадочная площадка триметилалюминия равна 0.320 нм².

Экспериментально наблюдаемое значение прироста массы для Al_2O_3 отличается от теоретического в пределах 20 %, что объяснимо ошибкой формулы

Брунауэра-Эмметта, не учитывающей конкретное количество и конфигурацию лигандов. Следовательно, в случае МН Al_2O_3 присоединяется один монослой, а в МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ – более одного монослоя.

Прирост массы после $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла составил 48.0 нг/см^2 , что на $\sim 41.0 \text{ нг/см}^2$ выше значения прироста массы, наблюдаемого в процессе МН MoO_3 (7.0 нг/см^2) с использованием MoOCl_4 и H_2O . Однако данное значение (48 нг/см^2) существенно меньше массы теоретического монослоя, рассчитанного из уравнения 2, и равного $\Delta m(\text{MoO}_3) = 78.1 \text{ нг/см}^2$ ($\text{MoOCl}_4 \sigma = 0.320 \text{ нм}^2$), что говорит о субмонослойном режиме роста. Увеличение прироста массы за $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикл может быть обусловлено увеличением количества реакционных поверхностных групп, вследствие включения алюминий-оксидных слоев.

Используя уравнение $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoOCl}_4) - xM(\text{HCl})]$, рассчитали количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции гидролиза в $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -субцикле, равное 2.9, что говорит о практически тридентатном присоединении MoOCl_4 к поверхностным функциональным группам в процессе роста $1\text{Al}1\text{MoO}$. Также рассчитали количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции гидролиза в ТМА/ H_2O -субцикле с использованием уравнения $R_{\text{AlO}_{1.5}} = M(\text{AlO}_{1.5})/[M(\text{Al}(\text{CH}_3)_3) - xM(\text{CH}_4)]$, оно составило 1.3, что очень близко к значению (1.5), которое наблюдается для индивидуального процесса МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O .

Согласно приведенной выше схеме (рисунок 38), реакция алюминийметилированной поверхности с H_2O (реакция Б) должна привести к замещению $-\text{CH}_3$ групп на $-\text{OH}$ и, соответственно, к прибавке массы [146, 157], а в случае реакции поверхностных молибденоксохлоридных групп с H_2O (реакция Г) - к ее снижению. Из рисунка 39 видно, что напуск ТМА или MoOCl_4 приводит к приросту массы, а после напуска паров воды для случая $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается ожидаемой прибавки массы, тогда как в случае $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ происходит ее снижение примерно на 2 нг/см^2 .

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл, от продолжительности напуска реагентов приведена на рисунке 40.

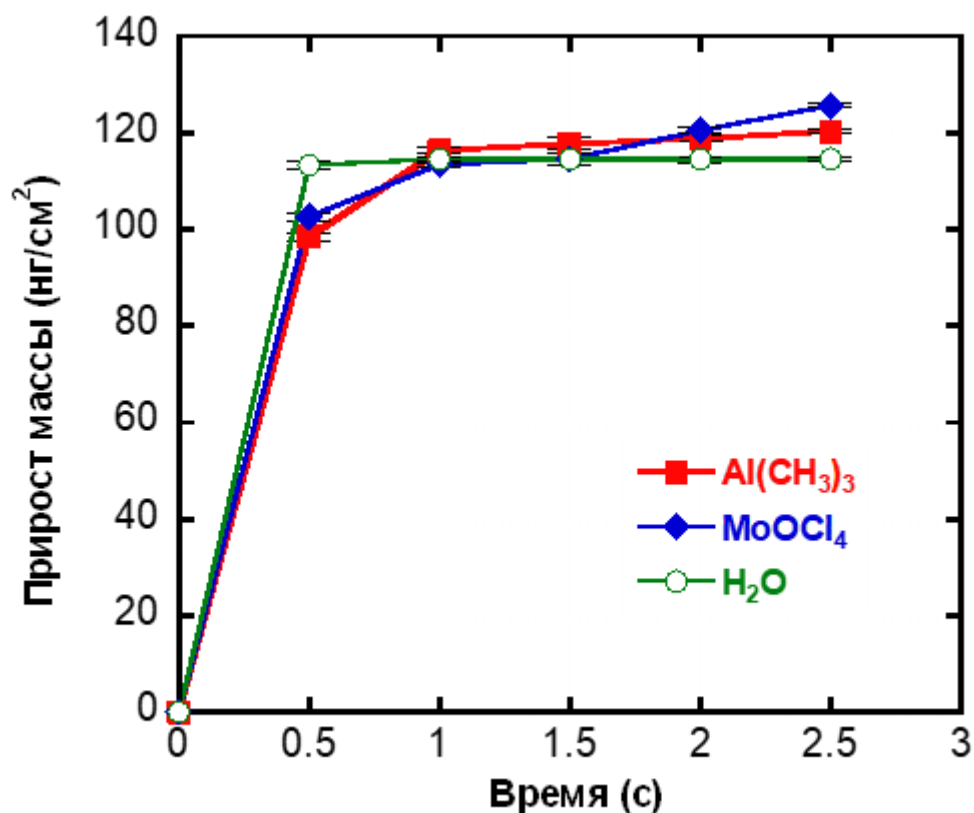


Рисунок 40 - Зависимость прироста массы за МН суперцикл $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ от времени напуска паров ТМА, MoOCl_4 и H_2O при 150 °С.

Кривые насыщения для $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ или MoOCl_4 получали, фиксируя время напуска H_2O - 2.0с и одного из прекурсоров металла в течение 1.5с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и MoOCl_4 в течение примерно 1.0с. Кривые насыщения для ТМА и MoOCl_4 имеют неидеальный самоограничивающийся характер, наблюдается незначительный прирост массы при увеличении времени дозирования прекурсоров более 1с, что, возможно, указывает на то, что данный процесс осложнён побочной реакцией. На том же рисунке представлены результаты для поверхностной реакции H_2O , полученные фиксированием времени напуска паров MoOCl_4 и $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ в течение 1.5с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска H_2O в течение 1.0с. Следовательно, поверхностная реакция H_2O при рассмотренной температуре имеет самоограничивающийся характер. Время продувки прекурсоров во всех случаях составляло 30с.

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 41 приведены данные КПМ для одного МН суперцикла $1\text{Al}7\text{MoO}$, проводимого с временными параметрами напуска и продувки $1/30/1/30/((1/30/3/30) \times 7)$.

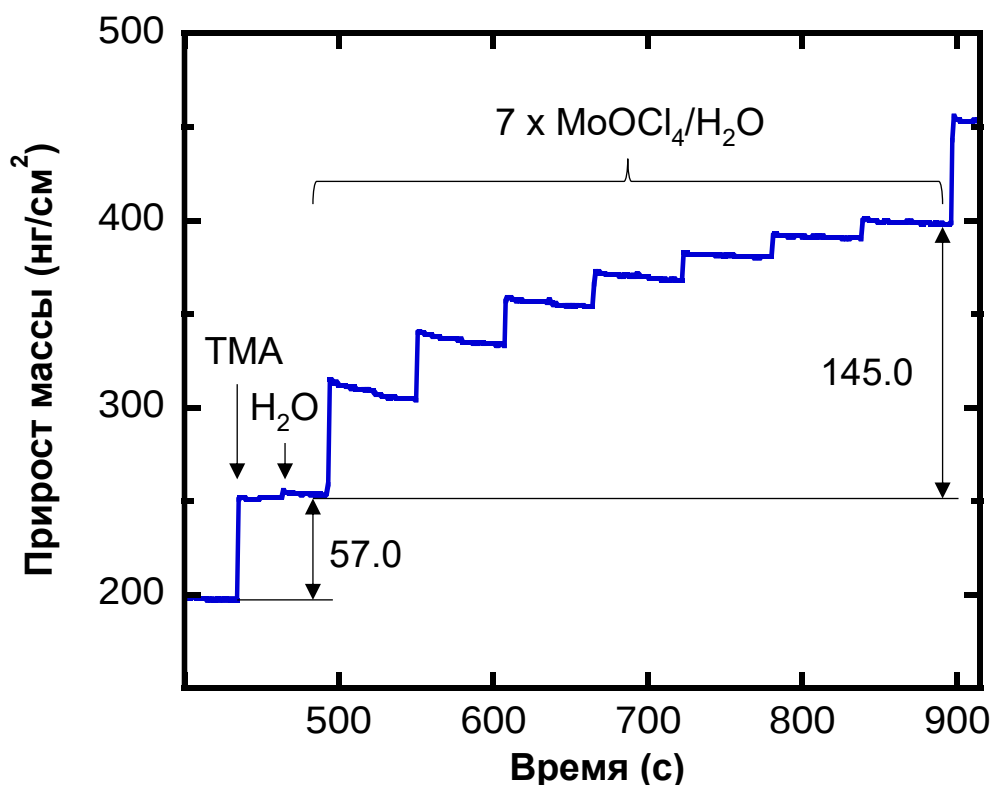


Рисунок 41 - КПМ данные прироста массы для одного суперцикла в процессе МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Al}7\text{MoO}$) при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

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 , что соответствует массе примерно двух мономолекулярных слоев для обоих субциклов. Прирост массы после субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ для $1\text{Al}7\text{MoO}$ на 2.0 нг/см^2 ниже, чем в процессе МН $1\text{Al}1\text{MoO}$ (59.0 нг/см^2). Как видно из рисунка 41, 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 .

КПМ данные в процессе роста $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены на рисунке 42.

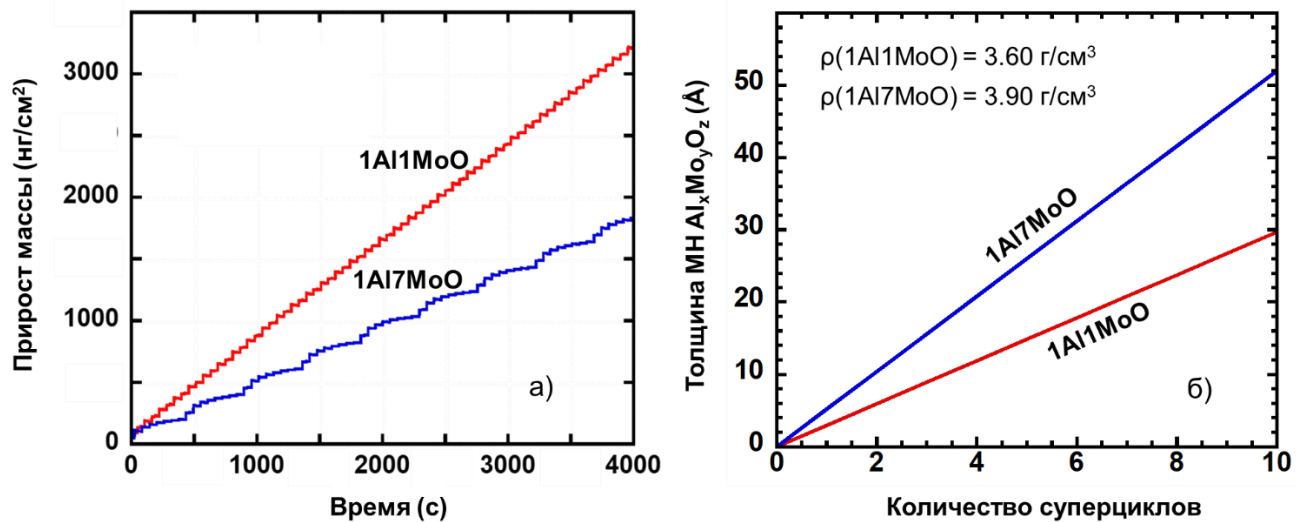


Рисунок 42 – КПМ данные процессов МН $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ с использованием ТМА, MoOCl_4 и H_2O при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в устоявшемся режиме формирования пленки: а) зависимость прироста массы от времени, б) зависимость толщины пленки от количества МН суперциклов.

На рисунке видна линейность роста пленок с количеством МН циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для $1\text{Al}1\text{MoO}$ процесса выше (рисунок 42а) и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для $1\text{Al}7\text{MoO}$.

5.1.2 Анализ полученных $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

Пленки $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ для анализа получали при 150°C на кремниевых подложках Si (100) с затравочным МН слоем Al_2O_3 ($\sim 50\text{ \AA}$), служащим для улучшения нуклеации пленок. Продолжительность напуска ТМА, MoOCl_4 и H_2O составляла 1.0 с , а продувки – 30 с .

5.1.2.1 РФЭС анализ $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

Элементный состав полученных пленок определяли из обзорных РФЭС спектров. Анализ пленки 1Al1MoO толщиной 413.0 Å показал следующий состав: Al 2p (18.48 ат. %), Mo 3d (5.79 ат. %), O 1s (46.80 ат. %), C 1s (28.93 ат. %), а пленки 1Al7MoO толщиной 294.5 Å – Al 2p (14.67 ат. %), Mo 3d (8.66 ат. %), O 1s (50.93 ат. %), C 1s (25.74 ат. %). Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат. %). Присутствие примесей углерода скорее всего обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН пленки и РФЭС анализом. Увеличение количества субциклов MoOCl₄/H₂O от одного (1Al1MoO) до семи (1Al7MoO) привело к увеличению концентрации молибдена примерно в 1.5 раза.

Для обоих типов МН пленок содержание алюминия превышает содержание молибдена, следовательно, реальная схема роста пленок Al_xMo_yO_z отличается от предложенной программы синтеза, представленной на рисунке 38. Используя основанное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [201]:

$$\chi_{\text{РФЭС}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + 2 \cdot (M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (\Delta m_{\text{sub, Al-O}} / \Delta m_{\text{sub, Mo-O}})) \quad (7),$$

где Δm_{sub} (нг/см²) – это прирост массы за субцикл (в случае 1Al7MoO средний прирост за 7 Мо-О субциклов), М – молярная масса, рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{\text{КПМ}}$) Мо для 1Al1MoO, равное 0.224, и 1Al7MoO – 0.474, что схоже с РФЭС данными для 1Al1MoO (0.239) и отличается для 1Al7MoO (0.371). Близость значения для 1Al1MoO, возможно, говорит о минимально выраженных процессах «конверсии», часто наблюдаемых в процессах МН смесей [171] или атомно-слоевого травления (АСТ) [173, 174], проводимых с использованием ТМА. Отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих МН процессах [70, 164, 171, 172]. В данном случае также могут наблюдаться процессы конверсии, вследствие которых молибден после напуска ТМА может удаляться в газовую фазу в виде его метилпроизводных. Среди легколетучих метилпроизводных молибдена известны термически устойчивый гексаметилмолибден Mo(CH₃)₆ и менее устойчивый пентаметилмолибден Mo(CH₃)₅ [207]. Было предположено, что конверсия MoO₃ в данном процессе может протекать по реакции MoO₃ + 2Al(CH₃)₃(г) → Al₂O₃ + Mo(CH₃)₆(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. Расчетным путем оценили эту возможность количественно. Если предположить, что на ТМА/ H_2O субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит травливание оксида молибдена в количестве $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}}$, нг/см², то уравнение (7) примет вид:

$$\chi_{\text{РФЭС}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + (M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} - \Delta m_{\text{etch,Mo-O}})) \quad (8),$$

откуда:

$$\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} \cdot (1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} - \Delta m_{\text{sub,Al-O}})) / ((1/\chi_{\text{РФЭС}} - 1) \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} + 1)) \quad (9),$$

Для $1\text{Al}7\text{MoO}$ $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 18.8$ нг/см², что равно 13 % от общего количества присоединённого молибдена. Согласно уравнению реакции травления, травливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида алюминия, масса которого составит 13.3 нг/см². Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна $\Delta m_{\text{Al}} = \Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 75.8$ нг/см², из которых 13.3 нг/см² - за счёт травления оксида молибдена, а остальное (62.5 нг/см²) - за счёт традиционного МН. Как видим, это значение только увеличилось по сравнению с приростом без травления, и оно по-прежнему около двух монослоёв. Таким образом, процесс конверсии (травления) хотя и позволяет объяснить отклонение $\chi_{\text{КПМ}}$ от $\chi_{\text{РФЭС}}$, но не объясняет сверхмонослойный рост на субцикле оксида алюминия.

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

Спектральные данные и модели линий основного уровня Mo 3d для $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ представлены на рисунках 43а и 43б, соответственно. Спектры данных пленок более сложные и состоят из суперпозиции пиков характерных оксиду молибдена в различных степенях окисления. Для пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ появляются новые пики по сравнению с пленкой MoO_3 (рисунок 18). Для пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$

(рисунок 43а) два новых пика Mo $3d_{5/2}$ с энергиями связи 231.4 и 229.9 эВ отнесли к молибдену со степенями окисления +5 [203, 208] и +4 [203], соответственно. Расчет площади фотоэлектронных линий новых Mo $3d$ пиков показал, что соотношение относительных концентраций Mo^{+4} и Mo^{+5} составляет примерно 1.5:1.

Для пленки $1Al7MoO$ (рисунок 43б) два новых пика Mo $3d_{5/2}$ с энергиями связи 231.6 и 230.2 эВ также отнесли к молибдену со степенями окисления +5 и +4, соответственно [209]. В данном случае относительная концентрация Mo^{+5} выше концентрации Mo^{+4} и их соотношение составляет 1.5:1. Из рисунков 43а и 43б с увеличением количества субциклов $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле относительная концентрация Mo^{+6} увеличивается в сравнении с Mo^{+4} и Mo^{+5} . Относительная концентрация Mo^{+6} для обоих типов плёнок может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [203] верхних слоев пленок.

РФЭС сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов алюминия (65-84 эВ, Al 2р) для $1Al1MoO$ и $1Al7MoO$, показали синглетные пики с энергиями связи 74.6 и 74.75 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными, имеющимися для Al_2O_3 [210] и соответствуют Al^{+3} в ТМА.

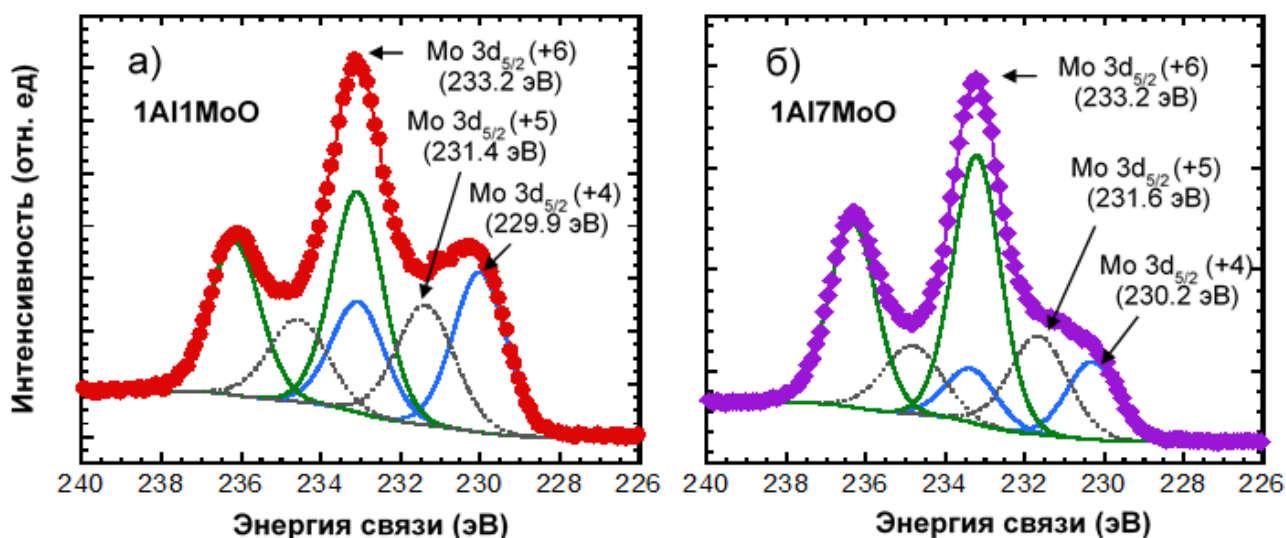


Рисунок 43 - РФЭС спектр линии Mo $3d$ высокого разрешения с моделями для пленок: а) $1Al1MoO$ и б) $1Al7MoO$, полученных при 150 °С.

Частичное восстановление Mo^{+6} до Mo^{+4} и Mo^{+5} в процессе роста $Al_xMo_yO_z$ пленок связано с восстановительной способностью ТМА. Восстановление

катионов оксидов металлов в реакциях с ТМА также наблюдали и в ряде других работ [70, 174-176]. Таким образом, ТМА помимо образования связей Mo-O-Al может способствовать восстановлению Mo⁺⁶. Термодинамические расчеты процессов восстановления MoO₃ до MoO₂ с участием CH₄, являющегося побочным продуктом поверхностных реакций ТМА и H₂O (реакции А и Б), дали следующий результат: $4(-O)_x\text{-MoO}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 4(-O)_x\text{-MoO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, где $\Delta G (150\text{ }^\circ\text{C}) = -300.2$ кДж/моль и/или $3(-O)_x\text{-MoO}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 3(-O)_x\text{-MoO}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$, где $\Delta G (150\text{ }^\circ\text{C}) = -178.7$ кДж/моль. Данные расчеты показывают, что эти процессы возможны, однако, из литературных данных известно, что процессы восстановления MoO₃ метаном начинают протекать с выраженной интенсивностью только при достижении температуры реакционной среды ~700 °C [42]. Другим путем восстановления MoO₃, связанного с присутствием триметиалюминия в системе, может быть реакция $3(-O)_x\text{-MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 3(-O)_x\text{-MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_6$, где $\Delta G (150\text{ }^\circ\text{C}) = -1260.6$ кДж/моль, что указывает на более выраженные восстановительные свойства ТМА по сравнению с CH₄. Интересно, что данный процесс более термодинамически выгоден в сравнении с реакцией ТМА с H₂O ($3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_4(\text{г})$, где $\Delta G (150\text{ }^\circ\text{C}) = -1183.6$ кДж/моль). Возможный механизм восстановления поверхностных молибденокисдных групп схематически представлен на рисунке 44. 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 -ОН группы от молибдена и ее присоединения к Al, отщепления -CH₃ лигандов ТМА и их рекомбинации в молекулы C₂H₆. Механизм реакции дополняется реакцией замещения между ТМА и поверхностными -ОН группами с выделением CH₄.

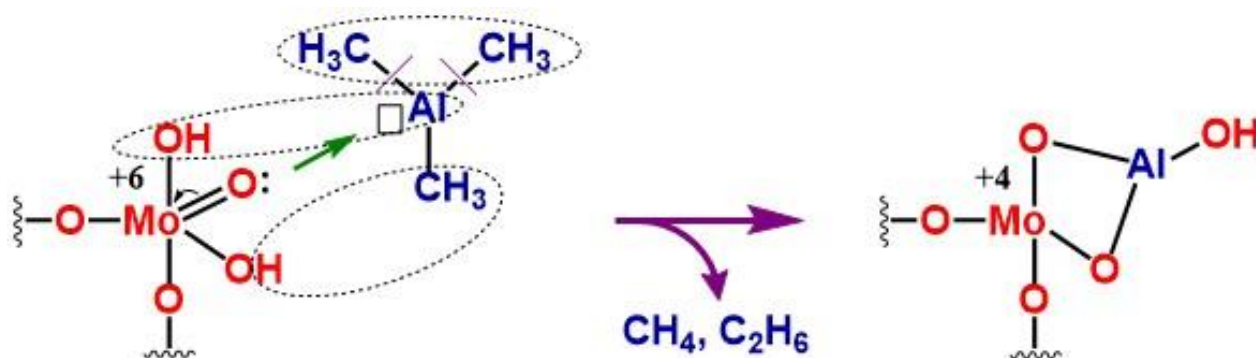


Рисунок 44 - Предлагаемая схема восстановления Mo^{+6} до Mo^{+4} в пленках $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

По предложенной выше 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 (рисунки 39 и 41). Оценить эту возможность количественно можно используя уравнение (7). Если предположить, что на ТМА/ H_2O субцикле наряду с присоединением оксида алюминия, происходит и восстановление оксида молибдена, в результате которого он теряет атомы кислорода в количестве $\Delta m_{\text{red,O}}$, нг/см², то уравнение (7) примет вид:

$$\chi_{\text{РФЭС}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + (2M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red,O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}})), \quad (10)$$

откуда:

$$\Delta m_{\text{red,O}} = \Delta m_{\text{sub,Mo-O}} \cdot (1/\chi_{\text{РФЭС}} - 1) \cdot (M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} - \Delta m_{\text{sub,Al-O}})) \quad (11)$$

Для $1\text{Al}7\text{MoO}$ $\Delta m_{\text{red,O}} = 30.1$ нг/см², или 1.88 нмоль/см². Согласно уравнению реакции восстановления, на каждые 3 моль триоксида молибдена, восстановленного до диоксида, образуется 1 моль оксида алюминия. Таким образом, по реакции восстановления должно образоваться 0.63 нмоль/см² (63.9 нг/см²) оксида алюминия. Общая же масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна $\Delta m_{\text{Al}} = \Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red,O}} = 87.1$ нг/см². Таким образом, на традиционное МН Al_2O_3 остаётся 23.2 нг/см², что находится в пределах мономолекулярного слоя, тогда как сверхмонослойный рост происходит по реакции восстановления, в ходе которой ОН-группы не расходуются.

Таким образом, процесс восстановления оксида молибдена триметилалюминием позволяет объяснить как отклонение $\chi_{\text{КПМ}}$ от $\chi_{\text{РФЭС}}$, так и сверхмонослойный рост на субцикле оксида алюминия. Следует, однако, отметить, что расчётное количество восстановленного за суперцикл триоксида молибдена (1.88 нмоль/см^2) превышает его наличное количество, присоединяемое за семь Мо-получиков (145 нг/см^2 , что соответствует 1.01 нмоль/см^2). Это противоречие может объясняться либо более глубоким восстановлением (до степени окисления +2, которая в природе встречается редко и не обнаружена в спектрах РФЭС, что легко объяснить окислением на воздухе), либо уменьшением числа ОН-групп в ходе Al-субцикла (в данном случае влияние этого процесса на изменение массы сопоставимо с влиянием восстановления). В любом случае можно утверждать, что процесс восстановления молибдена триметилалюминием согласуется со всеми имеющимися наблюдениями на полуколичественном уровне.

5.1.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок

Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) определили постоянную роста пленок, которая составила 3.0 и 5.7 Å/суперцикл для $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ пленок, соответственно. Средняя плотность пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ составила 3.6 г/см^3 , а $1\text{Al}7\text{MoO}$ - 3.9 г/см^3 . Увеличение плотности пленок с повышением количества $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субциклов объясняется увеличением концентрации молибдена. Для сравнения плотность аморфной МН MoO_3 пленки, полученной при той же температуре с использованием MoOCl_4 и H_2O , составляет 3.9 г/см^3 , а плотность МН пленки Al_2O_3 - примерно 3.0 г/см^3 [145]. Исходя из этих значений, расчётная плотность синтезированных плёнок по правилу смесей (уравнение 4) составила 3.36 и 3.51 г/см^3 для $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ пленок, соответственно, что близко к экспериментальным данным плотностей, полученных РР. Используя значения плотностей пленок, полученные РР, и прироста массы за суперцикл из КПМ, рассчитали ожидаемые значения постоянных роста, равные 2.97 и 5.2 Å/суперцикл для $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ процессов, соответственно. Методом РР получили также

данные среднеквадратичной шероховатости полученных пленок. Так $1\text{Al}1\text{MoO}$ пленка толщиной $413.0 \text{ \AA}$ имела шероховатость $16\text{-}18 \text{ \AA}$, а пленка, полученная из процесса $1\text{Al}7\text{MoO}$ толщиной $294.5 \text{ \AA}$, имела шероховатость $20\text{-}21 \text{ \AA}$. Рентгенодифракционный анализ (РДА) полученных пленок показал, что они имели аморфную структуру.

5.1.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия

Пленки $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ получали на кремниевых подложках Si (100) с затравочным слоем Al_2O_3 при 150°C , где продолжительность напуска TMA, MoOCl_4 и H_2O составляла 1.0 с , а продувки – 30 с . Для СЭ получали образцы пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ с использованием 40, 70 и 120 МН суперциклов, а пленок $1\text{Al}7\text{MoO}$ – 15, 30 и 50 МН суперциклов.

На рисунке 45 приведены данные СЭ зависимости толщины $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ МН пленок от количества суперциклов.

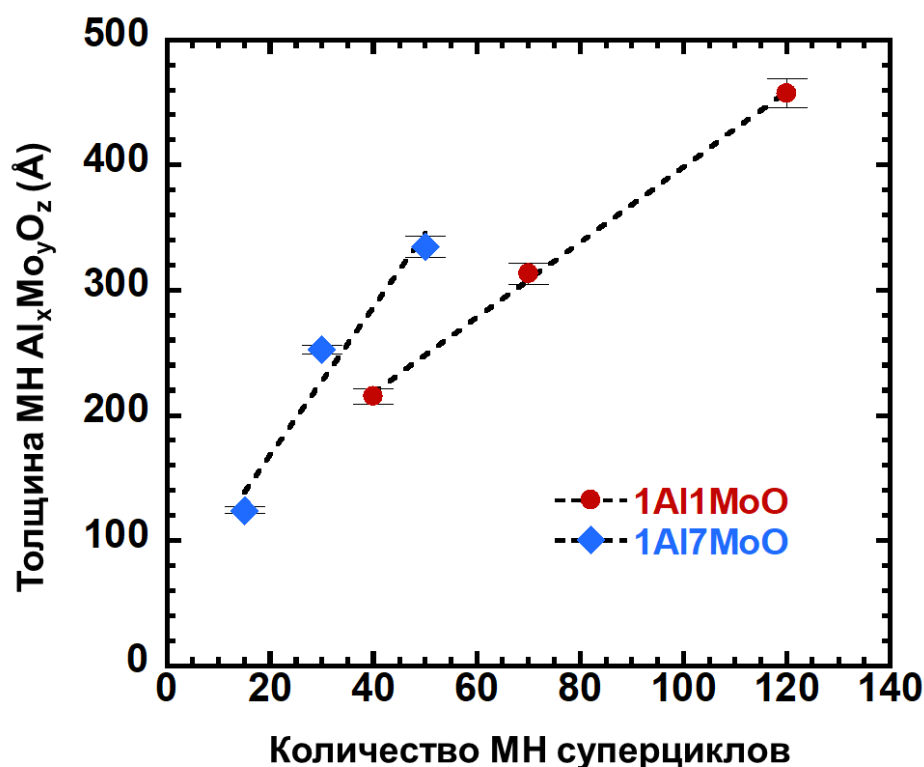


Рисунок 45 - СЭ данные зависимости толщины $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$) пленок от числа МН суперциклов.

Наблюдается линейное увеличение толщины с увеличением количества МН суперциклов. Точки на рисунке 45 соединены пунктирной линией для того, чтобы зрительно продемонстрировать линейное направление кривой. Погрешности рассчитаны для трех образцов, полученных одновременно для каждого количества суперциклов.

Данные постоянной роста составили 3.81 и 6.69 Å/суперцикл для 1Al1MoO (120 суперциклов) и 1Al7MoO (50 суперциклов) процессов, соответственно. Так как интерполяционные линии не проходят через начало координат, можно предположить поверхностно-стимулированный механизм роста пленок [160], где на этапе нуклеации постоянная роста выше.

5.1.2.4 Атомно-силовая микроскопия $Al_xMo_yO_z$ пленок

Пленки 1Al1MoO для АСМ анализа были получены с использованием 120 МН суперциклов ТМА/ H_2O /MoOCl₄/ H_2O с временными параметрами 1/30/1/30/1/30/1/30, а пленки 1Al7MoO - с использованием 50 МН суперциклов ТМА/ H_2O /(MoOCl₄/ H_2O x 7) с временными параметрами 1/30/1/30/(1/30/1/30 x 7) при температуре МН 150 °С. Затравочный Al₂O₃ предварительно на подложку Si (100) осаждали с использованием 50 МН циклов ТМА/ H_2O с временным параметром 1.5/30/1/30 при температуре 150 °С.

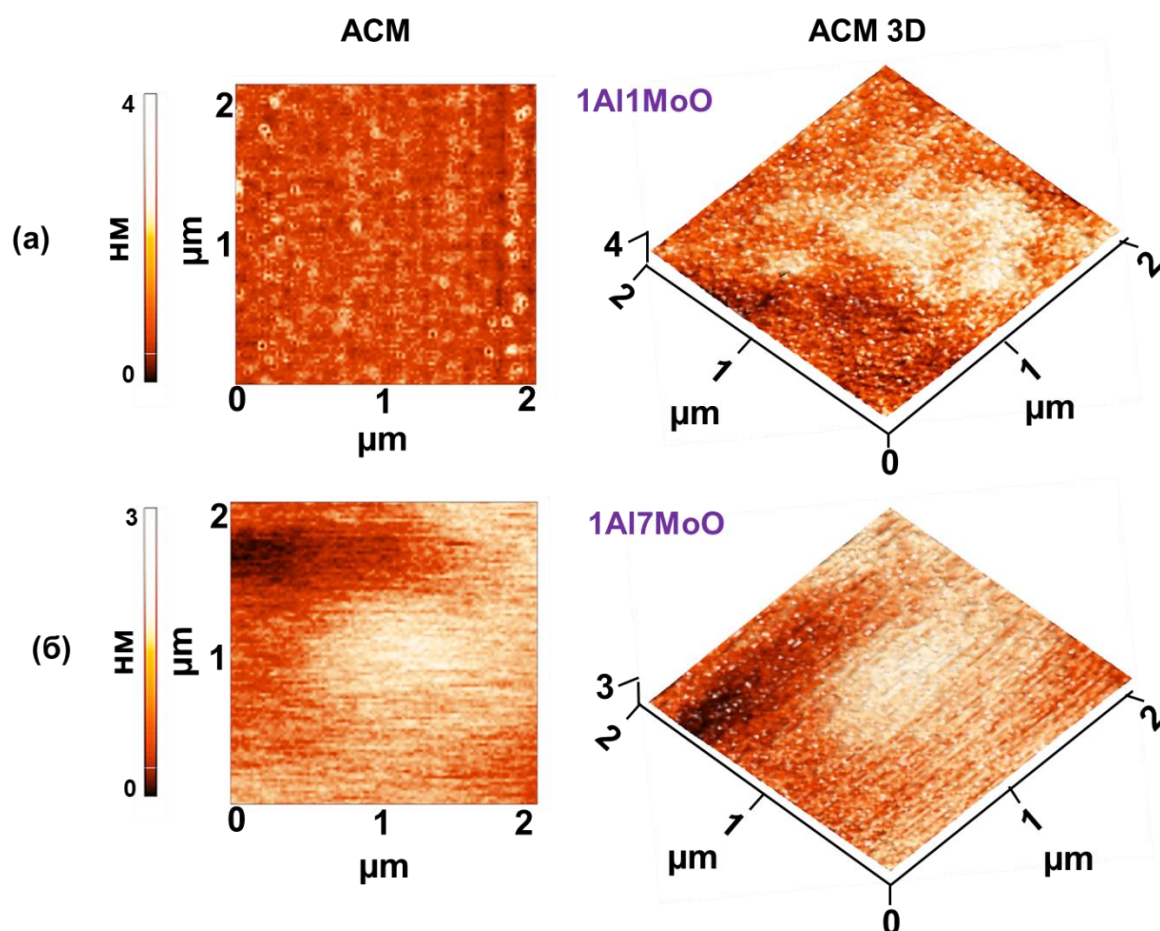


Рисунок 46 - АСМ-изображения пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$: а) $1\text{Al}1\text{MoO}$, б) $1\text{Al}7\text{MoO}$.

Среднеквадратичная шероховатость пленки $1\text{Al}1\text{MoO}$ толщиной $413.0 \text{ \AA}$ составила в пределах $18\text{-}20 \text{ \AA}$, а пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$ толщиной $294.5 \text{ \AA}$ – $14\text{-}15 \text{ \AA}$. Из рисунка 46 видно, что пленки $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ характеризуются относительно гладкой поверхностью и аморфной структурой, наблюдается образование равномерного по толщине покрытия с полным перекрыванием подложки в обоих случаях, а также для пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$ (рисунок 30б) наблюдается более однородная структура в сравнении с пленкой $1\text{Al}1\text{MoO}$ (рисунок 30а).

5.2 МН алюминий-молибденовых оксидных 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

5.2.1 Мониторинг роста с помощью *in situ* КПМ: экспериментальные данные и анализ

МН алюминий-молибденового смешанного оксида $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров триметилалюминия (ТМА, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), диоксидхлорида молибдена VI (MoO_2Cl_2) и воды в заданной последовательности. Полученные пленки обозначали как $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле. Для осаждения $1\text{Al}1\text{MoO}$ использовали восьмиступенчатый МН суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров ТМА, MoO_2Cl_2 , H_2O и продувок между ними (рисунок 47).

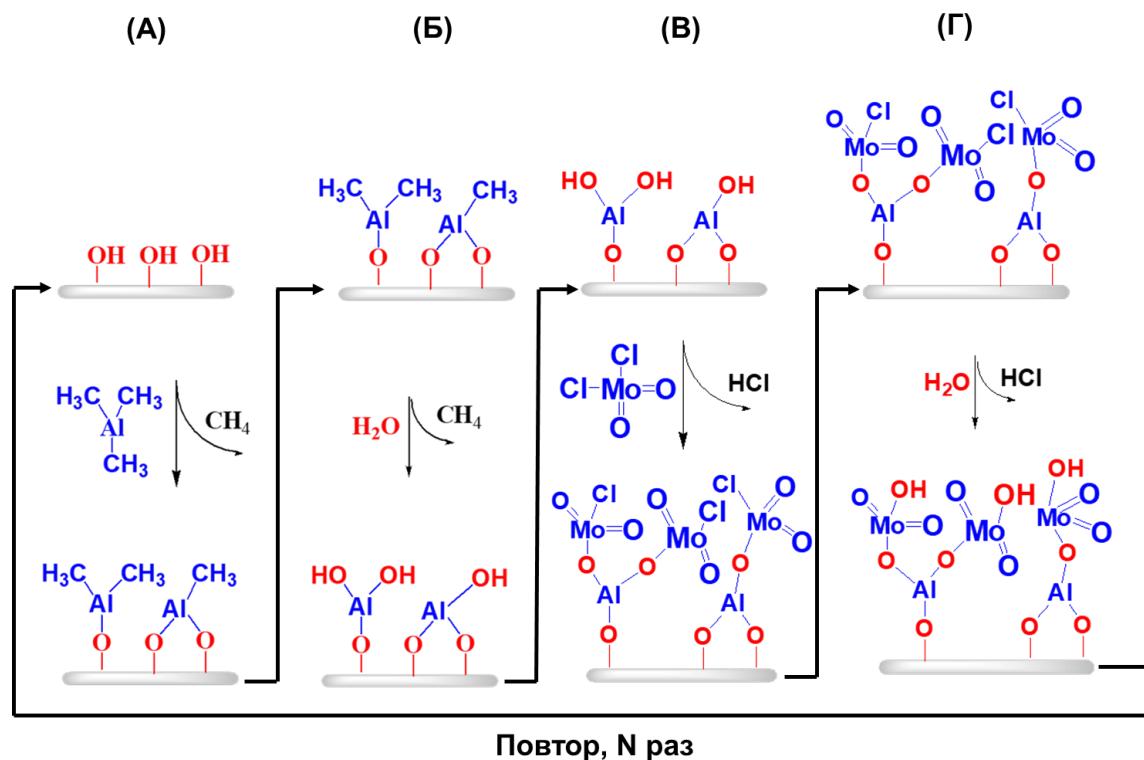


Рисунок 47 - Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Al}1\text{MoO}$) с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O .

На рисунке 48 показаны КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процессе МН $1\text{Al}1\text{MoO}$ пленок при 150°C . Для данного процесса использовали параметры цикла $1/30/1/30/1/30/1/30$, где ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O напускали в течение 1.0с , а время продувки составляло 30с . Прирост массы

появляющихся после напуска MoO_2Cl_2 , с H_2O (реакция Г) - к ее снижению. Из рисунка 48 видно, что напуск ТМА или MoO_2Cl_2 приводит к приросту массы, а после напуска паров воды для случая $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается ожидаемой прибавки массы, тогда как в случае $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ происходит ожидаемое ее снижение на $\sim 2 \text{ нг/см}^2$.

Используя уравнение $R_{\text{MoO}_3} = M(\text{MoO}_3)/[M(\text{MoO}_2\text{Cl}_2) - xM(\text{HCl})]$, рассчитали количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции гидролиза в $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ -субцикле, равное 3.1, а количество гидроксильных групп (x), принявших участие в реакции гидролиза в ТМА/ H_2O -субцикле как и в случае с $1\text{Al}1\text{MoO}$ с MoOCl_4 составило 1.3, что очень близко к значению (1.5), которое наблюдается для индивидуального процесса МН Al_2O_3 с использованием ТМА и H_2O .

Для увеличения относительного содержания молибдена в получаемых пленках МН проводили с использованием одного субцикла ТМА/ H_2O и семи субциклов $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$). На рисунке 49 приведены данные КПМ для одного МН суперцикла $1\text{Al}7\text{MoO}$, проводимого с временными параметрами напуска и продувки $1/30/1/30/((1/30/3/30) \times 7)$.

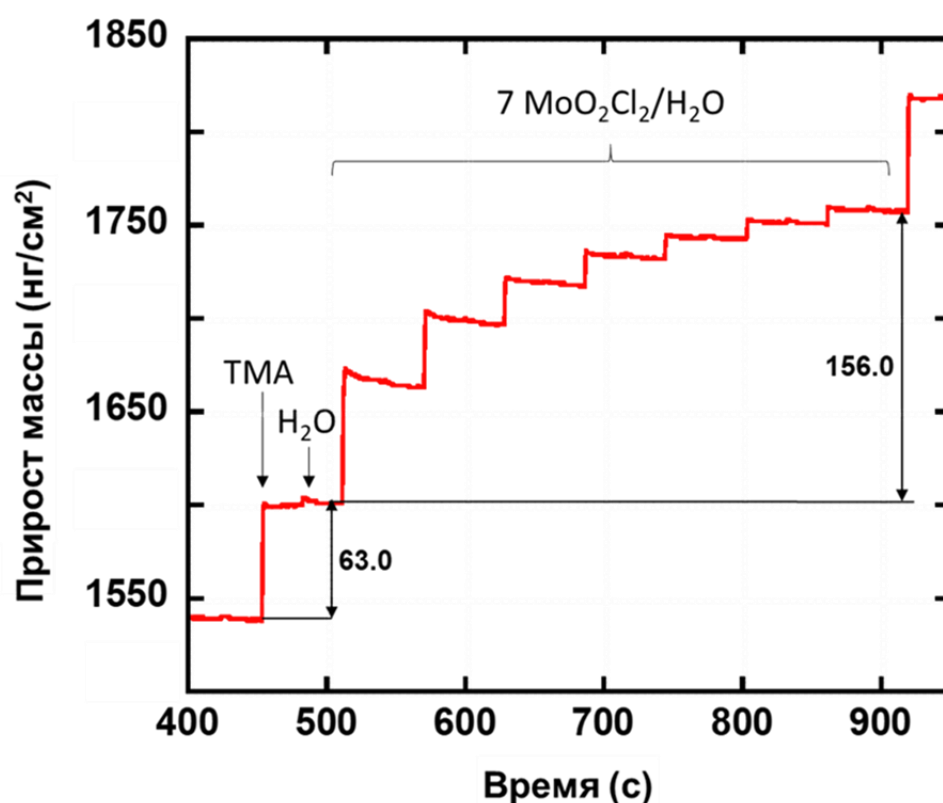


Рисунок 49 - КПМ сигнал, наблюдаемый в процессе одного суперцикла МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($1\text{Al}7\text{MoO}$) при 150°C .

Прирост массы после субцикла ТМА/ H_2O составил 63.0 нг/см^2 , а после семи $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ субциклов – 156.0 нг/см^2 , что соответствует массе примерно 2.4 монослоя AlO_x и 1.5 монослоя MoO_x . Из рисунка 49 видно, что по истечении 2 субциклов $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ прирост массы соответствует теоретически рассчитанной массе одного монослоя MoO_3 с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O (102.5 нг/см^2). Прирост массы после субцикла ТМА/ H_2O для $1\text{Al}7\text{MoO}$ на 11.0 нг/см^2 больше, чем в процессе МН $1\text{Al}1\text{MoO}$ (52.0 нг/см^2), что может быть связано с более выраженными побочными процессами, отклоняющими рост пленок от идеализированной схемы, показанной на рисунке 47. Как видно из рисунка 49, включение одного субцикла ТМА/ H_2O после присоединения 1.5 монослоев MoO_x позволяет значительно регенерировать реакционность поверхности и стимулировать рост молибденоксидного слоя, который в противном случае имеет затухающий характер, как и на первых циклах в процессе МН MoO_3 с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O на подложке Al_2O_3 (рисунок 12).

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл, от продолжительности напуска реагентов приведена на рисунке 50.

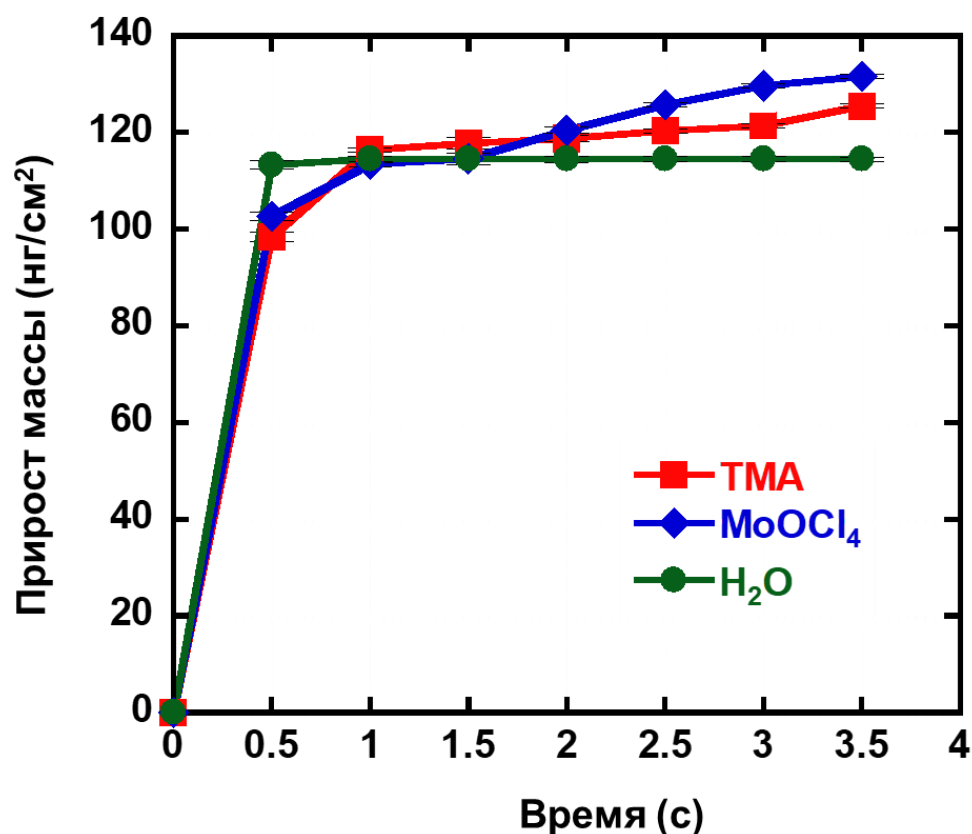


Рисунок 50 - Зависимость прироста массы за МН суперцикл 1Al1MoO от времени напуска паров TMA, MoO₂Cl₂ и H₂O при 150 °С.

Кривые насыщения для TMA или MoO₂Cl₂ получали, фиксируя время напуска H₂O - 2.0с и одного из прекурсоров металла в течение 1.5с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска паров Al(CH₃)₃ и MoO₂Cl₂ в течение примерно 1.0с, но на рисунке можно увидеть незначительное увеличение прироста массы при времени дозирования прекурсоров более 1с и, соответственно, неидеальный самоограничивающийся характер для данных кривых, как и в случае 1Al1MoO с MoOCl₄, что указывает на осложнённость процесса побочной реакцией, возможно, связанной с ОВР между TMA и MoO₂Cl₂.

На этом же рисунке представлены результаты для поверхностной реакции H₂O, полученные фиксированием времени напуска паров TMA и MoO₂Cl₂ в течение 1.5с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска H₂O в течение 1.0с. Следовательно, поверхностная реакция H₂O при рассмотренной температуре имеет самоограничивающийся характер. Время продувки прекурсоров во всех случаях составляло 30с.

КПМ данные в процессе роста $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены на рисунке 51.

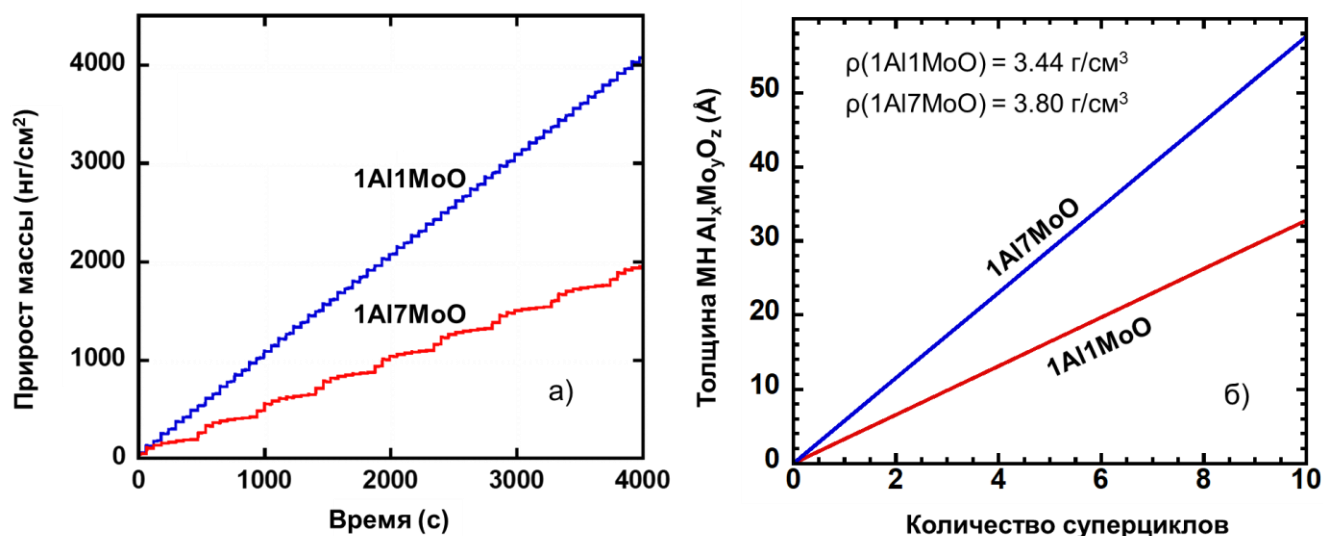


Рисунок 51 - КПМ данные процессов МН $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ с использованием ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в устоявшемся режиме формирования пленки: а) зависимость прироста массы от времени, б) зависимость толщины пленки от количества МН суперциклов.

На рисунке видна линейность роста пленок с количеством МН циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для $1\text{Al}1\text{MoO}$ процесса выше (рисунок 51а) и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для $1\text{Al}7\text{MoO}$.

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, где в субцикле $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ после напуска паров MoO_2Cl_2 в камеру МН установки не напускали пары H_2O , и суперцикл состоял из последовательного напуска ТМА- H_2O - MoO_2Cl_2 . Также исследовали процесс МН с использованием реакционной системы, состоящей из последовательного напуска ТМА- MoO_2Cl_2 , что составляло один МН цикл.

Во избежание адсорбции AlCl_3 на поверхности при осаждении с использованием безводных и частично безводных систем процессы проводили при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура сублимации AlCl_3 составляет примерно $182.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ [211]. На рисунке 52 приведены КПМ сигналы, наблюдаемые при МН с

использованием суперцикла ТМА-Н₂О-МоО₂Сl₂ (рисунок 52а) и цикла ТМА-МоО₂Сl₂ (рисунок 52б).

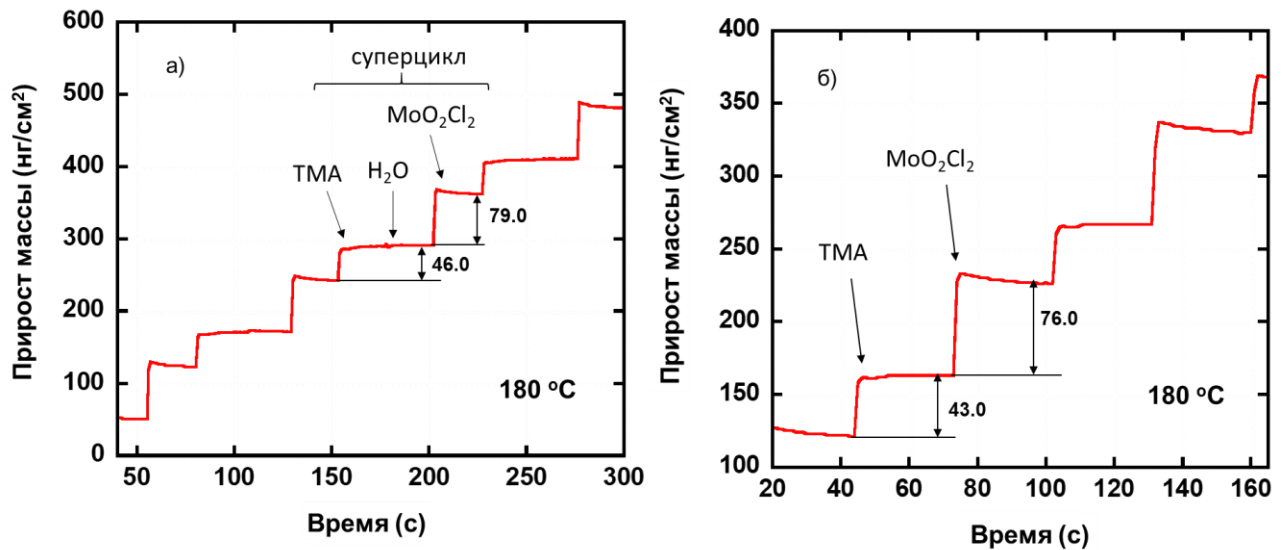


Рисунок 52 - КПМ сигнал, наблюдаемый в процессе а) МН суперцикла ТМА-Н₂О-МоО₂Сl₂, б) МН цикла ТМА-МоО₂Сl₂ при 180 °С.

Для суперцикла ТМА-Н₂О-МоО₂Сl₂ (рисунок 52а) использовали параметры 1/30/1/30/1/30, где ТМА, МоО₂Сl₂ и Н₂О напускали в течение 1.0с, а время продувки составляло 30с. Прирост массы после Al(CH₃)₃/Н₂О субцикла составил 46.0 нг/см², что на 8.0 нг/см² больше наблюдаемого в процессе роста МН Al₂О₃ (~38.0 нг/см²) с использованием ТМА и Н₂О [146]. Прирост массы во время субцикла Al(CH₃)₃/Н₂О в 1.7 раза превышает теоретически рассчитанный прирост массы для одного монослоя Al₂О₃ (26.4 нг/см²). Прирост массы после напуска МоО₂Сl₂ составил 79.0 нг/см², что в 1.3 раза ниже теоретически рассчитанной массы монослоя МоО₃, равной 102.5 нг/см².

Для цикла ТМА-МоО₂Сl₂ (рисунок 52б) использовали параметры 1/30/1/30, где ТМА и МоО₂Сl₂ напускали в течение 1.0с, а время продувки составляло 30с. Прирост массы после напуска ТМА (43.0 нг/см²) практически равен приросту массы после субцикла ТМА/Н₂О (рисунок 51а) в процессе ТМА-Н₂О-МоО₂Сl₂ (46.0 нг/см²). При напуске МоО₂Сl₂ наблюдается практически такое же увеличение массы, равное 76.0 нг/см², как и в случае суперцикла ТМА-Н₂О-МоО₂Сl₂ (79.0 нг/см²).

5.2.2 Анализ полученных $Al_xMo_yO_z$ пленок

Пленки $Al_xMo_yO_z$ для анализа получали при 150 °С на кремниевых подложках Si (100) с затравочным МН слоем Al_2O_3 (~ 50 Å), служащим для улучшения нуклеации пленок. Продолжительность напуска ТМА, MoO_2Cl_2 и H_2O составляла 1.0 с, а продувки – 30 с.

5.2.2.1 РФЭС анализ $Al_xMo_yO_z$ пленок

Элементный состав полученных пленок определяли из обзорных РФЭС спектров. Анализ пленки 1Al1MoO показал следующий состав: Al 2p (18.63 ат. %), Mo 3d (5.67 ат. %), O 1s (44.60 ат. %), Cl 1s (1.71 ат. %), C 1s (29.39 ат. %), а пленки 1Al7MoO – Al 2p (13.98 ат. %), Mo 3d (8.36 ат. %), O 1s (46.38 ат. %), Cl 1s (1.60 ат. %), C 1s (29.68 ат. %). Увеличение количества субциклов MoO_2Cl_2/H_2O от одного (1Al1MoO) до семи (1Al7MoO) привело к увеличению отношения Mo/Al примерно в 2 раза. Содержание атомов хлора в пленке 1Al1MoO после Ar^+ травления составило 0.28 ат. %, а в пленке 1Al7MoO – 1.51 ат. %. Присутствие примесей хлора говорит о не полностью прореагировавших молибденоксохлоридных связях или реадсорбции продуктов реакции, в частности HCl.

Для обоих типов МН пленок содержание алюминия превышает содержание молибдена, следовательно, реальная схема роста пленок $Al_xMo_yO_z$ отличается от предложенной программы синтеза, представленной на рисунке 47.

Используя уравнение 7 рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{кпм}$) Mo для 1Al1MoO, равное 0.294, и 1Al7MoO - 0.467, что в сравнении с РФЭС данными для 1Al1MoO (0.233) и 1Al7MoO (0.374) в обоих случаях примерно на 25 % выше. Таким образом, в этом процессе МН $Al_xMo_yO_z$, также как и в предыдущем с использованием $MoOCl_4$, предположительно, наблюдаются процессы травления или конверсии пленки на стадии ТМА/ H_2O -субцикла. Расчетным путем по уравнению 9 оценили количество удаляемого в газовую фазу MoO_3 во время субцикла ТМА/ H_2O . Для 1Al1MoO оно составило 8.83 нг/см², что равно 14 % или

0.06 нмоль/см² от общего количества присоединённого молибдена, а для 1Al7MoO - 18.51 нг/см², что составляет 12 % или 0.13 нмоль/см² от общего количества присоединённого молибдена.

Согласно уравнению реакции травления, травливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида алюминия, а общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия равна будет равна $\Delta m_{Al} = \Delta m_{sub, Al-O} + \Delta m_{etch, Mo-O}$. Согласно расчетам в процессе МН 1Al1MoO за счёт традиционного МН присоединяется 54.73 нг/см² оксида алюминия, а в процессе МН 1Al7MoO - 68.21 нг/см². Таким образом, прирост массы по-прежнему около двух монослоёв, и процесс конверсии (травления) позволяет объяснить отклонение $\chi_{КПМ}$ от $\chi_{РФЭС}$.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках провели РФЭС сканирование высокого разрешения в области спектральных линий 3d-уровня Мо. Спектральные данные и модели линий основного уровня Мо 3d для 1Al1MoO и 1Al7MoO представлены на рисунках 53а и 53б, соответственно. Спектры данных пленок более сложные и состоят из суперпозиции пиков характерных оксиду молибдена в различных степенях окисления. Для пленки 1Al1MoO (рисунок 53а) наблюдаются три пика Мо 3d_{5/2} с энергиями связи 233.05 эВ, 231.5 и 229.95 эВ, которые в литературе относят к молибдену со степенями окисления +6 [202], +5 [203, 208] и +4 [203], соответственно, а также пик Мо 3d_{3/2} с энергией связи 236.2 эВ, который отнесли к Мо в степени окисления +6 [202]. Расчет площади фотоэлектронных линий новых Мо 3d пиков показал, что относительная концентрация атомов Мо в степени окисления +4 превышает значение +5. Соотношение концентраций Mo⁺⁴ и Mo⁺⁵ составляет 1.5:1.

Для пленки 1Al7MoO (рисунок 53б) три пика Мо 3d_{5/2} с энергиями связи 233.0, 231.3 и 230.05 эВ также отнесли к молибдену со степенями окисления +6, +5 и +4, соответственно [209], а пик Мо 3d_{3/2} с энергией связи 236.1 эВ отнесли к Mo⁺⁶ [202]. Соотношение относительных концентраций Mo⁺⁵ и Mo⁺⁴ примерно составляет 1.5:1. Из рисунка 53 видно, что с увеличением количества субциклов

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле относительная концентрация Mo^{+6} увеличивается в сравнении с Mo^{+4} и Mo^{+5} . Относительная концентрация Mo^{+6} для обоих типов плёнок может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [203] верхних слоев пленок.

РФЭС сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов алюминия (65-84 эВ, Al 2p) для 1Al1MoO и 1Al7MoO , показали синглетные пики с энергией связи 74.75 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными для Al_2O_3 [210] и соответствует Al^{+3} в ТМА.

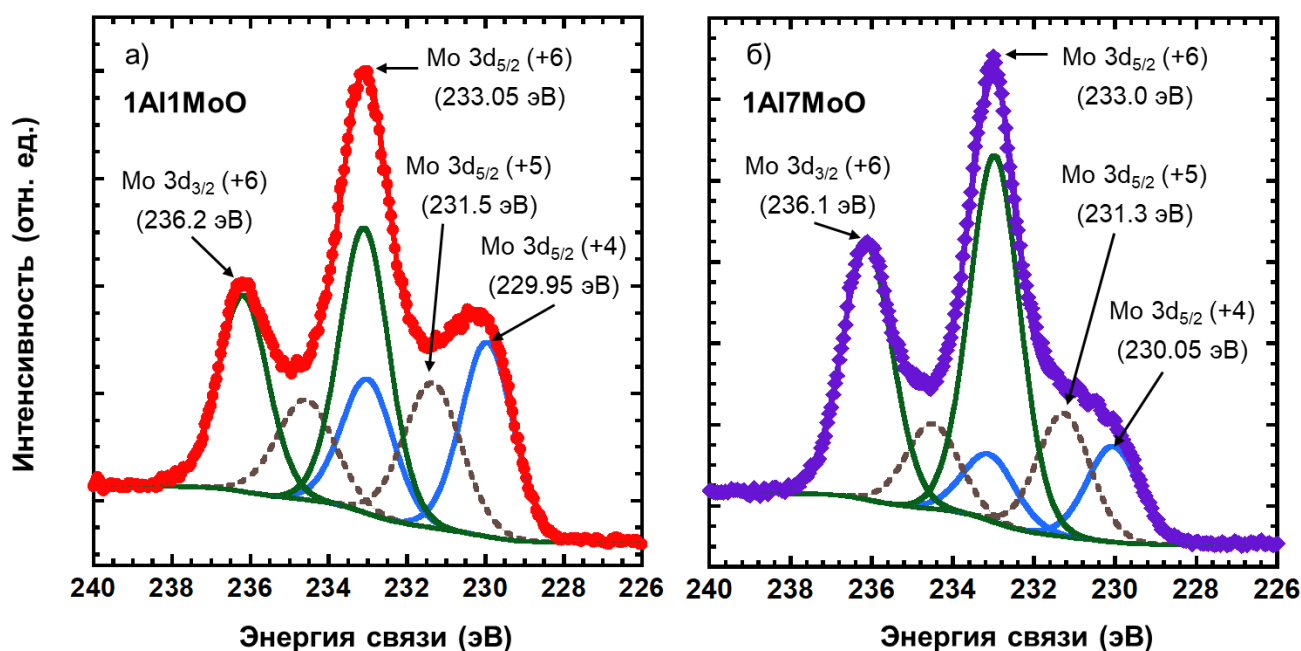


Рисунок 53 - РФЭС спектр линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок: а) 1Al1MoO и б) 1Al7MoO , полученных при 150 °С.

Как и в предыдущем случае МН $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (п. 5.1.2.1), наблюдаемое восстановление молибдена связали с восстановительной способностью триметилалюминия. Рассчитанная по уравнению 11 масса восстановленного MoO_3 для 1Al1MoO составила 19.12 нг/см² или 1.2 нмоль/см². С учетом этого по реакции восстановления должно образоваться 0.4 нмоль/см² (40.8 нг/см²) оксида алюминия, а на традиционное МН Al_2O_3 остаётся 30.32 нг/см², что находится в пределах прироста массы, наблюдаемого для МН Al_2O_3 при схожих условиях. Для 1Al7MoO $\Delta m_{\text{red,O}} = 29.48$ нг/см² (1.8 нмоль/см²). Согласно этому, по реакции

восстановления должно образоваться 62.2 нг/см^2 , а на традиционное МН Al_2O_3 остается 30.28 нг/см^2 .

В совокупности можно утверждать, что процесс восстановления молибдена триметилалюминием согласуется со всеми имеющимися наблюдениями на полуколичественном уровне.

Анализ пленки, полученной из процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$, показал следующий состав: Al 2p (20.17 ат.%), Mo 3d (6.48 ат.%), O 1s (48.12 ат.%), Cl 1s (1.52 ат.%), C 1s (23.71 ат.%), а пленки, полученной из процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$ – Al 2p (19.46 ат.%), Mo 3d (6.66 ат.%), O 1s (47.60 ат.%), Cl 1s (2.46 ат.%), C 1s (23.81 ат.%). Соотношение атомов алюминия, молибдена и кислорода в обеих пленках практически совпадает, однако в случае цикла $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$ содержание хлора немного выше.

РФЭС спектры, снятые после Ag^+ травления пленки, полученной из процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$, показали содержание C 1s (6.05 ат.%), Cl 1s (3.57 ат.%), Al 2p (28.99 ат.%), O 1s (52.72 ат.%), Mo 3d (8.68 ат.%), а для пленки, полученной из процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$, содержание C 1s (5.60 ат.%), Cl 1s (1.56 ат.%), Al 2p (30.51 ат.%), O 1s (53.26 ат.%), Mo 3d (9.07 ат.%). Таким образом, присутствие углерода в РФЭС спектрах обусловлено не только загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН и анализом, но также углерод скорее всего находится в образцах в виде не прореагировавших метильных групп. По содержанию остальных элементов в пленках после Ag^+ травления можно сделать вывод об образовании $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ при использовании как частично безводной реакционной системы ($\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$), так и безводной ($\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$). Содержащийся в пленках хлор может находиться в форме не полностью прореагировавших молибденноксхлоридных связей, а также в виде хлорида алюминия.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Mo 3d для пленок, полученных из процессов $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$ до травления Ag^+ , представлены на рисунках 54а и 54б, соответственно.

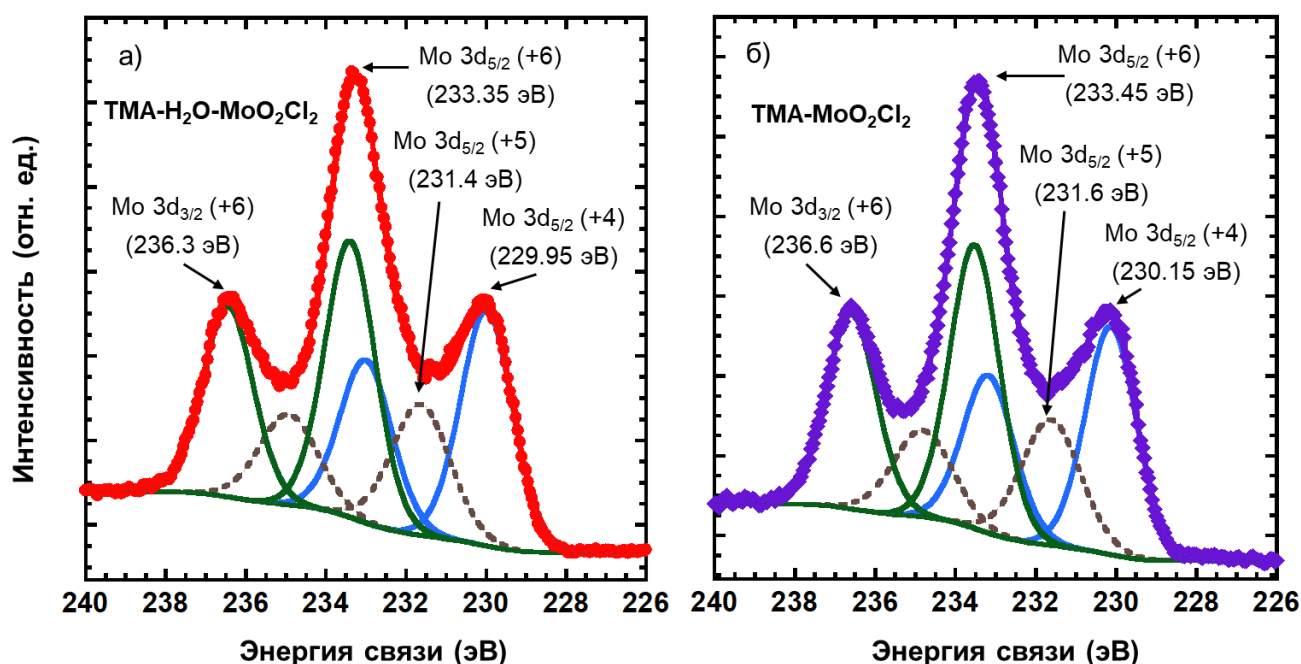


Рисунок 54 - РФЭС спектр линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок, полученных из: а) процесса TMA-H₂O-MoO₂Cl₂ и б) процесса TMA-MoO₂Cl₂ при 180 °С.

Спектры линии Mo 3d, наблюдаемые для данных пленок по внешнему виду схожи с спектром Mo 3d линии пленки 1Al1MoO (рисунок 53а). Для пленки, полученной из процесса TMA-H₂O-MoO₂Cl₂ (рисунок 54а), также наблюдаются три пика Mo 3d_{5/2} с энергиями связи 233.35 эВ (Mo⁺⁶), 231.4 эВ (Mo⁺⁵) и 229.95 эВ (Mo⁺⁴) и пик Mo 3d_{3/2} с энергией связи 236.3 эВ (Mo⁺⁶). Для пленки, полученной из процесса TMA-MoO₂Cl₂ (рисунок 54б), наблюдается практически такая же картина. Расчет площади фотоэлектронных линий Mo 3d пиков для обоих случаев показывает, что относительная концентрация атомов Mo в степени окисления +4 превышает значение +5. РФЭС сканы в области энергий связи атомов алюминия (65-84 эВ, Al 2p) для пленок, полученных из процессов TMA-H₂O-MoO₂Cl₂ и TMA-MoO₂Cl₂, показали синглетные пики с энергиями связи 74.9 и 75.1 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными имеющимися для Al⁺³ [210].

Используя основанное на правиле смесей уравнение 7, рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{\text{КПМ}}$) Mo в пленке, полученной с использованием процесса TMA-H₂O-MoO₂Cl₂, равное 0.378, и TMA-MoO₂Cl₂ - 0.385, что отличается

от значений, полученных с использованием РФЭС данных для процессов ТМА- $\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (0.243) и ТМА- MoO_2Cl_2 (0.255).

Если предположить, что на ТМА/ H_2O субцикле для процесса ТМА- $\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ или при напуске ТМА во время процесса ТМА- MoO_2Cl_2 наряду с присоединением оксида алюминия происходит травливание оксида молибдена в количестве $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}}$, нг/см², то по уравнению 9 для процесса ТМА- $\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 19.57$ нг/см², что равно 25 % или 0.14 нмоль/см² от общего количества присоединённого молибдена. Согласно уравнению реакции травления ($\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}(\text{CH}_3)_6(\text{г})$), травливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида алюминия, масса которого составит 14.3 нг/см². Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия равна $\Delta m_{\text{Al}} = V\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 65.57$ нг/см², из которых 14.3 нг/см² - за счёт травления оксида молибдена, а остальное (51.27 нг/см²) - за счёт традиционного МН.

В случае процесса ТМА- MoO_2Cl_2 $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 17.52$ нг/см², что составляет 23 % или 0.12 нмоль/см² от общего количества присоединённого молибдена. Согласно уравнению реакции травления должен образоваться оксид алюминия, масса которого составит 12.2 нг/см². Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия равна 60.52 нг/см², из которых 12.2 нг/см² - за счёт травления оксида молибдена, а остальное (48.32 нг/см²) - за счёт традиционного МН.

Таким образом, прирост массы для данных процессов превышает в 1.5 раза значение, характерное для МН Al_2O_3 при схожих условиях и составляет около теоретически рассчитанных двух монослоёв.

Если предположить, что на ТМА/ H_2O субцикле для процесса ТМА- $\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ или при напуске ТМА во время процесса ТМА- MoO_2Cl_2 наряду с присоединением оксида алюминия, происходит и восстановление оксида молибдена, в результате которого он теряет атомы кислорода в количестве $\Delta m_{\text{red,O}}$, нг/см², то по уравнению 11 для процесса ТМА- $\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ $\Delta m_{\text{red,O}} = 41.16$ нг/см², или 2.6 нмоль/см². Таким образом, по реакции восстановления ($3\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$) должно образоваться 0.9 нмоль/см² (88.7

нг/см²) оксида алюминия. Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия, равная 87.16 нг/см², практически равна массе, присоединившегося по реакции восстановления Al₂O₃ (88.7 нг/см²). Подобная картина наблюдается и для случая ТМА-MoO₂Cl₂, где $\Delta m_{\text{red,O}} = 35.64$ нг/см² (2.2 нмоль/см²). Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия, равна 78.64 нг/см², а масса, присоединившегося по реакции восстановления Al₂O₃ составляет 74.4 нг/см².

5.2.2.2 Рентгеновская дифракто- и рефлектометрия Al_xMo_yO_z пленок

Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) определили постоянную роста полученных пленок, которая составила 4.30 и 7.62 Å/суперцикл для 1Al1MoO (40 МН суперциклов) и 1Al7MoO (50 МН суперциклов) пленок, соответственно. Средняя плотность пленок 1Al1MoO составила 3.44 г/см³, а 1Al7MoO - 3.80 г/см³. Увеличение плотности пленок с повышением количества MoO₂Cl₂/H₂O субциклов объясняется увеличением концентрации молибдена. Расчетное значение плотности пленок (уравнение 4) с использованием плотностей МН Al₂O₃ и MoO₃, а также РФЭС данных состава пленок Al_xMo_yO_z составило 3.37 и 3.51 г/см³ для 1Al1MoO и 1Al7MoO пленок, соответственно, что близко к экспериментальным данным плотностей, полученных рентгеновской рефлектометрией.

Используя значения плотностей пленок, полученные рентгеновской рефлектометрией, и устоявшегося прироста массы за суперцикл из КПМ, рассчитали ожидаемые значения постоянных роста, равные 3.28 и 5.76 Å/суперцикл для 1Al1MoO и 1Al7MoO процессов, соответственно. Данные значения ниже значений постоянной роста, полученных методами РР, так как для расчета с использованием КПМ данных используется прирост массы в установившемся режиме формирования пленки. Методом рентгеновской рефлектометрии получили также данные среднеквадратичной шероховатости полученных пленок. Так, 1Al1MoO пленка толщиной 215.8 Å имела шероховатость 10-12 Å, а пленка, полученная из процесса 1Al7MoO толщиной 228.7 Å, имела

шероховатость 16-18 Å. Рентгенодифракционный анализ (РДА) полученных пленок показал, что все они имели аморфную структуру.

Для РР и РДА анализа на кремниевых подложках с затравочным МН Al_2O_3 также получили пленки с использованием 200 МН суперциклов $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$ и 200 МН циклов $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$ при температуре 180 °С. Определенные методом РР постоянные роста полученных пленок, составили 3.79 Å/суперцикл для процесса МН $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$ и 3.94 Å/цикл для МН $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$. Средняя плотность пленок, полученных из процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$, составила 3.71 г/см³, а из процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$ - 3.70 г/см³. Данные значения достаточно близки к значениям плотностей, рассчитанных из уравнения 4 (3.37 г/см³ для пленок из процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$ и 3.38 г/см³ для пленок из процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$). Используя значения плотностей пленок, полученных рентгеновской рефлектометрией, и прироста массы из КПМ, рассчитали ожидаемые значения постоянных роста, равные 3.37 Å/суперцикл для процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$ и 3.22 Å/цикл для процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$. Среднеквадратичная шероховатость пленки, полученной из процесса $\text{TMA-H}_2\text{O-MoO}_2\text{Cl}_2$, толщиной 758.0 Å составила 10-12 Å, а пленка, полученная из процесса $\text{TMA-MoO}_2\text{Cl}_2$, толщиной 788.0 Å, имела шероховатость 10-11 Å. РДА пленок показал, что они имеют аморфную структуру.

5.2.2.3 Спектроскопическая эллипсометрия

Для СЭ на кремниевых подложках $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленки осаждали при 150 °С, где продолжительность напуска TMA , MoO_2Cl_2 и H_2O составляла 1.0с, а продувки - 30с. Пленки осаждали на затравочном слое МН Al_2O_3 , полученном при той же температуре после 50 циклов TMA и H_2O . Для определения линейности роста пленок осаждали 40, 70, 120 МН суперциклов $1\text{Al}1\text{MoO}$ и 15, 30, 50 МН суперциклов $1\text{Al}7\text{MoO}$. На рисунке 55 приведены данные СЭ полученных пленок. Точки на рисунке 55 соединены пунктирной линией для того, чтобы зрительно продемонстрировать линейное направление кривой. Погрешности рассчитаны для трех образцов, полученных одновременно для каждого количества суперциклов.

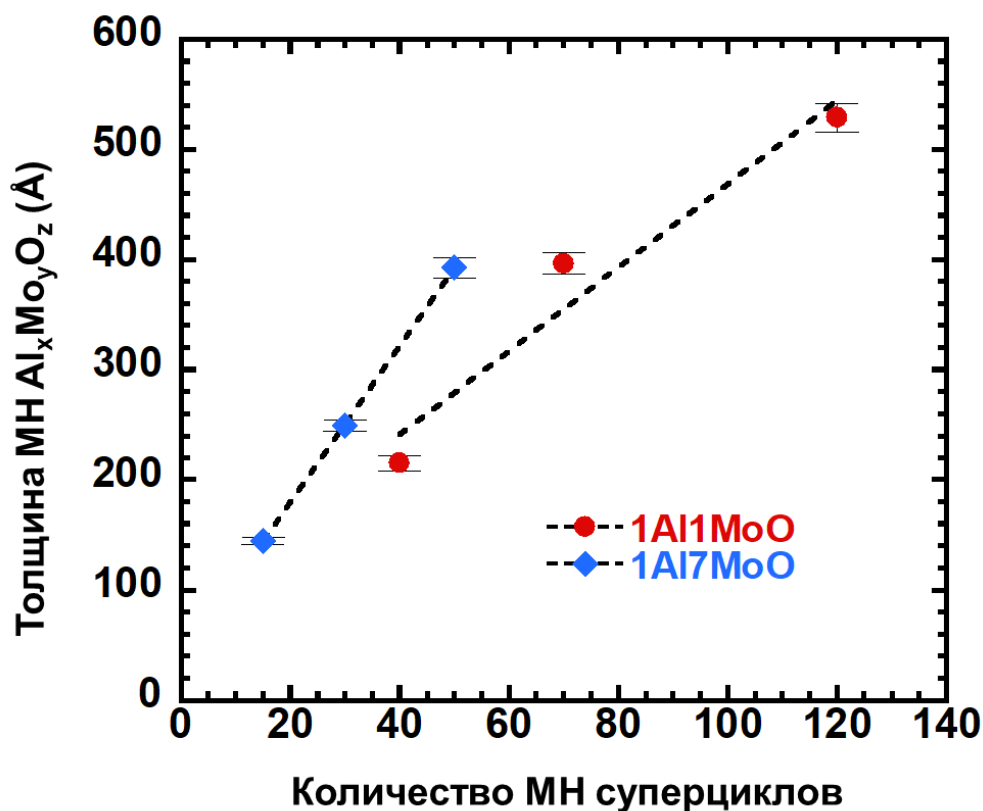


Рисунок 55 - СЭ данные зависимости толщины $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ пленок ($1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$), полученных на Si (100) с затравочным Al_2O_3 , от числа МН суперциклов.

На рисунке 55 видно, что с увеличением количества суперциклов для пленок $1\text{Al}1\text{MoO}$ и $1\text{Al}7\text{MoO}$ наблюдается линейное увеличение толщины, но постоянная роста немного снижается, возможно, это связано с поверхностно-стимулированным характером роста пленок, где на этапе нуклеации постоянная роста выше, что и наблюдается на первых циклах в процессе КПМ измерений. Постоянная роста для пленки, полученной с использованием 40 МН суперциклов $1\text{Al}1\text{MoO}$, составляет 5.38 Å/суперцикл , а для пленки $1\text{Al}7\text{MoO}$, полученной с использованием 50 суперциклов, составила 7.85 Å/суперцикл , что очень близко к данным РР.

Постоянные роста, определенные методом спектроскопической эллипсометрии, для пленок, полученных с использованием МН суперцикла ТМА- H_2O - MoO_2Cl_2 и цикла ТМА- MoO_2Cl_2 , составили 4.25 Å/суперцикл и 4.25 Å/цикл , соответственно.

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. Продемонстрирован 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 моодентатное 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 признаки восстановления молибдена с +6 до +5 в некоторых

пленках, что связывали с формированием поверхностных комплексов $(-O)_xTi \leftarrow :O=MoCl_4$.

4. В процессе роста пленок $Al_xMo_yO_z$ 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 наблюдается увеличение прироста массы в сравнении с индивидуальными МН процессами, что объясняли образованием связей по донорно-акцепторному механизму. Продемонстрирован рост $Al_xMo_yO_z$ 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МН	молекулярное наслаивание
ПС-МН	плазменно-стимулированное молекулярное наслаивание
ХОГФ	химическое осаждение из газовой фазы
ФОГФ	физическое осаждение из газовой фазы
АСТ	атомно-слоевое травление
КПМ	кварцевое пьезоэлектрическое микровзвешивание
ПРЦ	постоянная роста за цикл
МО	металлорганические
ТМА	триметилалюминий
DFT	Density functional theory (теория функционала плотности)
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РР	рентгеновская рефлектометрия
РДА	рентгенодифракционный анализ
СЭ	спектроскопическая эллипсометрия
АСМ	атомно-силовая микроскопия
МЭМС	микроэлектромеханические системы
1Ti1MoO	обозначение пленок, где соотношение субциклов оксидов титана и молибдена составляет 1:1
1Ti7MoO	обозначение пленок, где соотношение субциклов оксидов титана и молибдена составляет 1:7
2Ti7MoO	обозначение пленок, где соотношение субциклов оксидов титана и молибдена составляет 2:7
1Al1MoO	обозначение пленок, где соотношение субциклов оксидов алюминия и молибдена составляет 1:1
1Al7MoO	обозначение пленок, где соотношение субциклов оксидов алюминия и молибдена составляет 1:7

Список литературы

1. Li, W. Vapor-Transportation Preparation and Reversible Lithium Intercalation/Deintercalation of α - MoO_3 Microrods / W. Li, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen // The Journal of Physical Chemistry B. - 2006. - V. 110, № 1. - P. 119–124.
2. Bouzidi, A. Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO_3 thin films prepared by spray pyrolysis technique / A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux // Materials Science and Engineering B. - 2003. - V. 97. - P. 5-8.
3. Prasad, A.K., Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO_3 thin film gas sensors for selective ammonia detection / A.K. Prasad, D.J. Kubinski, P.I. Gouma // Sens. Actuators B Chem. - 2003. - V. 93. - P. 25-30.
4. Ijeh, R. Optical, electrical and magnetic properties of copper doped electrodeposited MoO_3 thin films / R. Ijeh, A.C. Nwanya, A.C. Nkele, et. al. // Ceram. Int. - 2020. - V. 46. - P. 10820-10828.
5. Mai, L. Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties / L. Mai, F. Yang, Y. Zhao, et. al. // Materials Today. - 2011. - V. 14, № 7-8. - P. 346-353.
6. Dixit, D. Electrochromism in MoO_3 nanostructured thin films / D. Dixit, K.V. Madhuri // Superlattices and Microstructures. - 2021. - V. 156. - ID. 106936.
7. Hsu, C.-S. Electrochromic properties of nanocrystalline MoO_3 thin films / C.-S. Hsu, C.-C. Chan, H.-T. Huang, et. al. // Thin Solid Films. - 2008. - V. 516, № 15. - P. 4839-4844.
8. Sonnemans, J. Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalyst. The Mechanism of Pyridine Hydrogenation and Piperidine Dehydrogenation / J. Sonnemans, J.M. Janus, P. Mars // The Journal of Physical Chemistry. - 1976. - V. 80, № 19. - P. 2107-2110.
9. Lietti, L. Characterization and Reactivity of V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ De- NO_x SCR Catalysts / L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, et. al. // Journal of Catalysis. - 1999. - V. 187, № 2. - P. 419-435.
10. Shafaei, Sh. Enhancement of the antimicrobial properties of orthorhombic molybdenum trioxide by thermal induced fracturing of the hydrates / Sh. Shafaei,

- D. V. Opdenbosch, T. Fey, et. al. // Materials Science and Engineering: C. - 2016. - V. 58. - P. 1064-1070.
11. Huang, J. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mo-Doped TiO₂ Nanoparticles / J. Huang, X. Guo, B. Wang, et. al. // Journal of Spectroscopy. - 2015. V. 2015 - P. 681850.
 12. Liu, H. Direct bandgap narrowing of TiO₂/MoO₃ heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity / H. Liu , T. Lv, Ch. Zhu, et. al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2016. - V. 153. - P. 1-8.
 13. Daghrir, R. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review / R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2013. - V. 52, № 10. P. 3581-3599.
 14. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок / А. И. Абдулагатов, А.М. Максумова, Д. К. Палчаев и др. // Журнал прикладной химии. - 2021. Т. 94, № 7. - С. 835-848.
 15. Xie, Y. Preparation and characterization of porous C-modified anatase titania films with visible light catalytic activity / Y. Xie, X. Zhao, Y. Chen. et. al. // J. Solid State Chem. - 2007. V. 180. - P. 3576–3582.
 16. Tian, L. Undoped TiO₂ and nitrogen-doped TiO₂ thin films deposited by atomic layer deposition on planar and architected surfaces for photovoltaic applications / L. Tian, A. Soum-Glaude, F. Volpi, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2015. - V. 33, № 1. - ID. 01A141
 17. Lee, A. Conformal Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalytic Coatings for Sunlight-Activated Membranes / A. Lee, J.A. Libera, J.A. Waldman, et. al. // Advanced Sustainable Systems. - 2017. - V. 1, № 1-2.
 18. Pore, V. Atomic layer deposition of TiO₂-xN_x thin films for photocatalytic applications / V. Pore, M. Heikkila, M. Ritala, et. al. // Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry. - 2006. - V. 177, № 1. - P. 68-75.

19. Niemela, J.P. Conducting Nb-doped TiO₂ thin films fabricated with an atomic layer deposition technique / J.P. Niemela, H. Yamauchi, M. Karppinen // *Thin Solid Films*. - 2014. - V. 551. - P. 19-22.
20. Pore, V. H₂S modified atomic layer deposition process for photocatalytic TiO₂ thin films / V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, et. al. // *Journal of Materials Chemistry*. - 2007. - V.17, № 14. - P. 1361-1371.
21. Su, C.Y. Photocatalysis and Hydrogen Evolution of Al- and Zn-Doped TiO₂ Nanotubes Fabricated by Atomic Layer Deposition / C.Y. Su, L. Wang, W. Liu, et. al. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. - 2018. - V. 10, № 39. - P. 33287-33295.
22. Pore, V. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO₂ thin films from TiF₄ and H₂O / V. Pore, T. Kivelä, M. Ritala, et. al. // *Dalton Transactions*. - 2008. - V. 45. - P. 6467-6474.
23. Choi, J.H. Atomic Layer Deposition of Ta-doped TiO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells / J.H. Choi, S. Kwon, Y. Jeong, et. al. // *Journal of the Electrochemical Society*. - 2011. - V. 158, № 6. - P. B749-B753.
24. Zhang, J. Molybdenum-Doped Titanium Dioxide and Its Superior Lithium Storage Performance / J. Zhang, T. Huang, L. Zhang, et. al. // *J. Phys. Chem. C*. - 2014. - V. 118, № 44. - P. 25300–25309.
25. Galatsis, K. Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol–gel gas sensors / K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, et. al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2002. - V. 3, № 1-3. - P. 276-280.
26. Matsumoto, Y. Synthesis of Al₂(MoO₄)₃ by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction / Y. Matsumoto, R. Shimanouchi // *Proceeding of 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (Icpeam 2016)*. - 2016. - V. 148. - P. 158-162.
27. Davis, B.E. Aluminum Oxide Passivating Tunneling Interlayers for Molybdenum Oxide Hole-Selective Contacts / B. E. Davis, N.C. Strandwitz // *IEEE Journal of Photovoltaics*. - 2020. - V. 10, № 3. - P. 722-728.

28. Chowdhury, S. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_x$ Hole-Selective Passivating Contact for Silicon Heterojunction Solar Cell / S. Chowdhury, M.Q. Khokhar, D. Ph. Pham, et. al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. - 2022. - V. 11, № 1. - P. 015004.
29. Харлампова, Р.Н. Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах / Р.Н. Харлампова, Н.М. Зайдман, Л.М. Плясова, и др. // Кинетика и катализ. -1973. - Т. 14, №6. - С. 1538-1543.
30. Haber, J. The role of molybdenum in catalysi / J. Haber // Climax Molybdenum Co. -Ltd., London. - 1981. - P. 479.
31. Gasonoo, A. Fabrication of Multi-Layer Metal Oxides Structure for Colored Glass / A. Gasonoo, H.-S.Ahn, E. Jang, et. al. // Materials. - 2021. - V. 14. - P. 2437.
32. Dondi, M. Gray-blue $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MoO}_x$ ceramic pigments: Crystal structure, colouring mechanism and performance / M. Dondi, F. Matteucci, G. Baldi, et. al. // Dyes and Pigments. - 2008. - V. 76, № 1. - P. 179-186.
33. Erdemir, A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides / A. Erdemir // Tribology Letters. - 2000. - V. 8, № 2-3. - P. 97-102.
34. Erdemir, A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings / A. Erdemir // Surface & Coatings Technology. - 2005. - V. 200, № 5-6. - P. 1792-1796.
35. Кольцов, С.И. Некоторые закономерности реакций МН / С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский // Сборник тезисов докл. Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. - 1965. - С. 67.
36. Малыгин, А.А. С.И. Кольцов - главный создатель метода молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин // Сборник тезисов докладов III Международного семинара "Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021". - Санкт-Петербург. – 2021. – С. 13.
37. Mackus, A. J. M. Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review / A. J. M. Mackus, J.R. Schneider, C. MacIsaac, et. al. // Chem. Mater. - 2019. - V. 31, № 4. - P. 1142-1183.
38. George, S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview / S.M. George // Chemical Reviews. - 2010. - V. 110, № 1. - P. 111-131.

39. Pershina, V. Group-6 Oxychlorides MOCl_4 , Where $\text{M}=\text{Mo}$, W , and Element-106 (Sg) - Electronic-Structure and Thermochemical Stability / V. Pershina, B. Fricke // Journal of Physical Chemistry. - 1995. - V. 99, № 1. - P. 144-147.
40. Pershina, V. Group 6 dioxydichlorides MO_2Cl_2 ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W , and element 106, Sg): The electronic structure and thermochemical stability / V. Pershina, B. Fricke // Journal of Physical Chemistry. - 1996. - V. 100, № 21. - P. 8748-8751.
41. Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 102th ed.: CRC Press Inc. Taylor & Francis Group. - 2021-2022. - P. 347.
42. Соснов, Е.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания / Е.А. Соснов, А.А. Малков, А.А. Малыгин // Журнал Прикладной Химии. - 2021. - Т. 94, № 8. - С. 967-985.
43. Кольцов, С.И. Исследование методом иммерсионной эллипсометрии системы монокристаллический кремний - сверхтонкий слой оксида титана, синтезированный методом молекулярного наслаивания. Эллипсометрия - метод исследования поверхности / С.И. Кольцов, В.К. Громов, В.Б. Алесковский; под общ. ред. А.В. Ржанова. - Новосибирск: Наука, 1983. - С. 179.
44. Громов, В.К. Аномальное поведение эллипсометрических параметров системы подложка - титанкислородный слой, наблюдаемое в процессе синтеза слоя методом молекулярного наслаивания на поверхности диэлектриков, полупроводников, металлов. Эллипсометрия - метод исследования поверхности / В.К. Громов, С.И. Кольцов; под общ. ред. А.В. Ржанова. - Новосибирск: Наука, 1983. - С. 179.
45. Кольцов, С.И. Сверхтонкие слои титанооксида на поверхности кремния и эллипсометрическое исследование границы сопряжения их структур / С.И. Кольцов, А.С. Яковлев, Л.Л. Бухалов // Поверхность. - 1992. - Т. 5. - С. 75-81.

46. Sintonen, S. X-ray reflectivity characterization of atomic layer deposition $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminates with ultrathin bilayers / S. Sintonen, S. Ali, O.M.E. Ylivaara, et. al. // J. Vac. Sci. Technol. A. - 2014. - V. 32, № 1. - ID. 01A111.
47. Ishi, D. Enhanced X-ray reflectivity from Pt-coated silicon micropore optics prepared by plasma atomic layer deposition / D. Ishi, Y. Ezoe, K. Ishikawa, et. al. // Appl. Phys. Express. - 2020. - V. 13. - ID. 087001.
48. Jensen, J.M. X-ray Reflectivity Characterization of $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Multilayers Prepared by Atomic Layer Deposition / J.M. Jensen, A.B. Oelkers, R. Toivola, et. al. // Chemistry of Materials. - 2002. - V. 14, №5. - P. 2276-2282.
49. Kokkonen, E. Ambient pressure X-Ray photoelectron spectroscopy setup for synchrotron-based in situ and operando atomic layer deposition research / E. Kokkonen, M. Kaipio, H.-E. Nieminen, et. al. // Review of Scientific Instruments. - 2022. - V. 93. - ID. 013905.
50. Motamedi, P. XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition / P. Motamedi, K. Cadien // Applied Surface Science. - 2014. - V. 315. - P. 104-109.
51. Vitale, S.A. Interface State Reduction by Plasma-Enhanced ALD of Homogeneous Ternary Oxides / S.A. Vitale, W. Hu, R. D'Onofrio, et. al. // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2020. - V. 12, № 38. - P. 43250–43256.
52. Profijt, H.B. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges / H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. Sanden, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2011. - V. 29, № 5. - ID. 050801.
53. Diskus, M. Growth of thin films of molybdenum oxide by atomic layer deposition / M. Diskus, O. Nilsen, H. Fjellvå // J. Mater. Chem. - 2011. - V. 21. - P. 705-710.
54. Drake, T.L. Vapor deposition of molybdenum oxide using bis(ethylbenzene) molybdenum and water / T.L. Drake, P.C. Stair // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2016. - V. 34. - ID. 051403.
55. Jurca, T. Second-generation hexavalent molybdenum oxo-amidinate precursors for atomic layer deposition / T. Jurca, A. W. Peters, A. R. Mouat, et. al. // Dalton Trans. - 2017. - V. 46. - P. 1172-1178.

56. Vos, M.F.J. Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ and O_2 plasma / M.F.J. Vos, B. Macco, N.F.W. Thissen, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2016. - V. 34. - ID. 01A103.
57. Mattinen, M. Atomic layer deposition of crystalline molybdenum oxide thin films and phase control by post-deposition annealing / M. Mattinen, P.J. King, L. Khriachtchev, et. al. // Materials Today Chemistry. - 2018. - V. 9. - P. 17-27.
58. Mouat, A.R. Volatile Hexavalent Oxo-amidinate Complexes: Molybdenum and Tungsten Precursors for Atomic Layer Deposition / A.R. Mouat, A.U. Mane, J.W. Elam, et. al. // Chem. Mater. - 2016. - V. 28, № 6. - P. 1907–1919.
59. Kvalvik, J.N. Area-selective atomic layer deposition of molybdenum oxide / J.N. Kvalvik, J. Borgersen, P.-A. Hansen, et. al. // Vac. Sci. Technol. - 2020. - V. 38. - ID. 042406.
60. Кольцов, С.И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем / С.И. Кольцов // Журнал Прикладной Химии. - 1969. - Т. 42, № 5. - С. 1023-1028.
61. Dill, P. Atomic layer deposition onto fabrics of carbon and silicon carbide fibers: Preparation of multilayers comprising alumina, titania-furfuryl alcohol hybrid, and titanium phosphate / P. Dill, F. Pachel, Ch. Militzer, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2021. - V. 39, № 5. - ID. 052406.
62. Kavan, L. Electrochemical Characterization of TiO_2 Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells / L. Kavan, N. Tétreault, Th. Moehl, et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. - 2014. - V. 118, № 30. - P. 16408-16418.
63. Xie, Q. Atomic layer deposition of TiO_2 from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H_2O / Q. Xie, Y.-L. Jiang, Ch. Detavernier, et. al. // Journal of Applied Physics. - 2007. - V. 102. - P. 083521.
64. Niemela, J.P. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review / J.P. Niemela, G. Marin, M. Karppinen // Semiconductor Science and Technology. - 2017. - V. 32, № 9. - ID. 103305825.

65. Ponraj, J.S. Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films / J.S. Ponraj, G. Attolini, M. Bosi // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 2013. - V. 38, № 3. - P. 203-233.
66. 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, и др. // Журнал Физической Химии. - 2022. - Т. 96, № 10. - С. 1490-1498.
67. 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, и др. // Неорганические Материалы. - 2023. - Т. 59, № 4. - С. 384-393.
68. Максумова, А.М. Исследование тонких пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, полученных атомно-слоевым осаждением / А.М. Максумова, И.С. Бодалев, И.М. Абдулагатов, и др. // Журнал Неорганической Химии. - 2024. - Т. 69, № 1. Принята в печать.
69. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок / А. И. Абдулагатов, А.М. Максумова, Д. К. Палчаев, и др. // Журнал прикладной химии. - 2021. - Т. 94, № 7. - С. 835-848.
70. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок / А. И. Абдулагатов, А.М. Максумова, Д. К. Палчаев, и др. // Журнал общей химии. - 2022. - Т. 92, № 8. - С. 1310-1324.
71. Абдулагатов, А.И. Атомно-слоевое осаждение Y_2O_3 с использованием трис(бутилциклопентадиенил)иттрия и воды / А.И. Абдулагатов, Р.Р. Амашаев, К.Н. Ашурбекова, и др. // Микроэлектроника. - 2019. - Т. 48, № 1. - С. 3-15.
72. 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, et. al. // Biomedical Materials. - 2022. - V. 17, № 1. - ID. 34731849.
73. Абдулагатов, А.И. Нанотехнологии и перспективные наноматериалы: монография / А.И. Абдулагатов, И.М. Абдулагатов, Г.О. Абдуллаев, и др. // под общ. ред. М.Х. Рабаданова. - Махачкала: Издательство Дагестанского государственного университета, 2019. - С. 474.
 74. 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.
 75. Кольцов, С.И. Фундаментальные и прикладные основы нанотехнологии молекулярного наслаивания: учебное пособие / С.И. Кольцов, А.А. Малыгин, А.А. Малков, Е.А. Соснов // СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2021. - С. 279.
 76. Практикум по химии твердых веществ : Учеб. пособие / И. П. Алексеева, Ю. М. Артемьев, В. К. Громов и др.; Под ред. С. И. Кольцова и др. - Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1985. - С. 224.
 77. Puurunen, R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum /water process / R.L. Puurunen // J. Appl. Phys. - 2005. - V. 97. - ID. 121301
 78. Алесковский, В.Б. Химия надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский // СПб.: СПбГУ, 1996. - С. 252.
 79. Малыгин, А.А. Структурно-размерные эффекты и их применение в системах "ядро-нанооболочка", синтезированных методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин, А.А. Малков, Е.А. Соснов // Изв. АН. Сер. хим. - 2017. - Т. 11. - С. 1939-1962.
 80. Алесковский, В.Б. Химия твердых веществ / В.Б. Алесковский // М.: Высш. шк., 1978. - С. 255.

81. Ritala, M. Atomic layer epitaxy growth of titanium dioxide thin films from titanium ethoxide / M. Ritala, M. Leskela, E. Rauhala // Chemistry of Materials. - 1994. - V. 6, № 4. - P. 556-561.
82. Ritala, M. Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films / M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinisto, et. al. // Chem. Mater. - 1993. - V. 5, № 8. - P. 1174–1181.
83. Морозов, С.А. Взаимодействие тетрахлорида титана с продуктами термического разложения основного гидрокарбоната магния / С. А. Морозов, А.А. Малков, А. А. Малыгин // Журн. приклад. химии. - 2003. - Т. 76, № 1. - С. 9-13.
84. Elliott, S.D. Atomic-Scale Simulation of ALD Chemistry / S.D. Elliott // Semicond Sci Technol. - 2012. - V. 27, № 7. - ID. 074008.
85. Малыгин, А.А. Квантовохимические подходы к идентификации наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин, С.Д. Дубровенский // Российский Химический Журнал. - 2009. - Т. LIII, № 2. - С. 98-110.
86. Elliott, S.D. Modeling Mechanism and Growth Reactions for New Nanofabrication Processes by Atomic Layer Deposition / S.D. Elliott , G. Dey, Y. Maimaiti, et. al. // Adv. Mater. - 2016. - V. 28. - P. 5367–5380.
87. Mustard, Th.J.L. Quantum Mechanical Simulation for the Analysis, Optimization and Accelerated Development of Precursors and Processes for Atomic Layer Deposition (ALD) / Th.J.L. Mustard, H.S. Kwak, A. Goldberg, et. al. // Journal of the Korean Ceramic Society. - 2016. - V. 53, № 3. - P. 317-324.
88. Дроздов, Е.О. Квантовохимический анализ и экспериментальный синтез титан-ванадий содержащих покрытий на поверхности кремнезема из смеси паров TiCl_4 и VOCl_3 / Е.О. Дроздов, А.Н. Гукова, С.Д. Дубровенский, и др. // Журнал Общей Химии. - 2016. - Т. 86, № 9. - С. 1551-1561.
89. Van, T.T.N. Surface chemical reactions during atomic layer deposition of ZnO , ZnS , and Zn(O,S) / T.T.N. Van, A. Ansari, B. Shong // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2019. - V. 37, № 2. - ID. 020909.

90. Malygin, A.A. From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition / A.A. Malygin, V.E. Drozd, A.A. Malkov, et. al. // Chemical Vapor Deposition. - 2015. - V. 21, № 10-12. - P. 216-240.
91. Knez, M. Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition / M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö // Adv. Mater. - 2007. - V. 19, № 21. - P. 3425-3438.
92. Kim, H. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices / H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.-J. Maeng // Thin Solid Films. - 2009. - V. 517, № 8. - P. 2563–2580.
93. Detavernier, C. Tailoring Nanoporous Materials by Atomic Layer Deposition / C. Detavernier, J. Dendooven, S.P. Sree, et. al. // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V. 40. - P. 5242–5253.
94. Miikkulainen, V. Crystallinity of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition: Overview and General Trends / V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, et. al. // J. Appl. Phys. - 2013. - V. 113, № 2. - ID. 021301.
95. Ducso, C. Deposition of tin oxide into porous silicon by atomic layer epitaxy / C. Ducso, N.Q. Khanh, Z. Horvath, et. al. // J. Electrochem. Soc. - 1996. - V. 143. - P. 683-687.
96. Carcia, P.F. Gas diffusion ultrabarriers on polymer substrates using Al₂O₃ atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.D. Groner, et. al. // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 106. - ID. 023533.
97. Berland, B.S. In Situ Monitoring of Atomic Layer Controlled Pore Reduction in Alumina Tubular Membranes Using Sequential Surface Reactions / B.S. Berland, I.P. Gartland, A.W. Ott, et. al. // Chem. Mater. - 1998. - V. 10. - P. 3941-3950.
98. Elam, J.W. Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition / J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, et. al. // Chem. Mater. - 2003. - V. 15, № 18. - P. 3507-3517.
99. Dendooven, J. Atomic Layer Deposition in Nanoporous Catalyst Materials / J. Dendooven // The Royal Society of Chemistry. - 2015. - V. 22. - P. 167-197.

100. Sonnemans, J. The mechanism of pyridine hydrogenolysis on molybdenum-containing catalysts I. The monolayer $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Preparation and catalytic properties / J. Sonnemans // *Journal of Catalysis*. - 1973. - V. 31, № 2. - P. 209-219.
101. Casagrande, L. SCR of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ catalysts: reactivity and redox behavior / L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, et. al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 1999. - V. 22, № 1. - P. 63-77.
102. Zollfrank, C. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO_3 prevents microbial growth on material surfaces / C. Zollfrank, K. Gutbrod, P. Wechsler, et. al. // *Materials Science and Engineering: C*. - 2012. - V. 32, № 1. - P. 47-54.
103. Sen, U.K. Electrochemical activity of $\alpha\text{-MoO}_3$ nano-belts as lithium-ion battery cathode / U.K. Sen, S. Mitra // *RSC Advances*. - 2012. - V. 2, № 29. - P. 11123-11131.
104. Zhao, D. Amorphous Vanadium Oxide/Molybdenum Oxide Hybrid with Three-Dimensional Ordered Hierarchically Porous Structure as a High-Performance Li-Ion Battery Anode / D. Zhao, J. Qin, L. Zheng, et. al. // *Chemistry of Materials*. - 2016. - V. 28, № 12. - P. 4180-4190.
105. Ohtsuka, H. Characteristics of Li/MoO_{3-x} thin film batteries / H. Ohtsuka // *Solid State Ionics*. - 2001. - V. 144, № 1-2. - P. 59-64.
106. Jiang, Y. A general method to fabricate MoO_3/C composites and porous C for asymmetric solid-state supercapacitors / Y. Jiang, X. Yan, Y. Cheng, et. al. // *RSC Advances*. - 2019. - V. 9, № 23. - P. 13207–13213.
107. Go, M.S. Hybrid dielectric layer for low operating voltages of transparent and flexible organic complementary inverter / M.S. Go, J.-M. Song, C. Kim, et. al. // *Electronic Materials Letters*. - 2015. - V. 11, № 2. - P. 252-258.
108. Guidi, V. Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption micromachined silicon structure / V. Guidi, C.G. Carlo, L. Dori, et. al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 1998. - V. 49, № 1-2. - P. 88-92.

109. Hussain, O. Characterization of activated reactive evaporated MoO₃ thin films for gas sensor applications / O. Hussain, K. Rao // Materials Chemistry and Physics. - 2003. - V. 80, № 3. - P. 638-646.
110. Liu, Y. Highly stable and flexible ITO-free electrochromic films with bi-functional stacked MoO₃/Ag/MoO₃ structures / Y. Liu, Y. Lv, Z. Tang, et. al. // Electrochimica Acta. - 2016. - V. 189. - P. 184-189.
111. Sreedhar, M. Dye degradation studies of Mo-doped TiO₂ thin films developed by reactive sputtering / M. Sreedhar, J. Brijitta, I.N. Reddy, et. al. // Surface and Interface Analysis. - 2017. - V. 50, № 2. - P. 171-179.
112. Патент SU 440338 A1. МПК C01B33/16. Способ получения молибден(V) содержащего кремнезема / Алесковский В.Б., Волкова А.Н., Кольцов С.И., Малыгин А.А., Стафеева Н.Н. - № 1767564/23-26, заявл. 31.03.72, опубл. 25.08.1974 // Изобретения. Полезные модели. - 1974 – Бюл. № 31.
113. Nanayakkara, Ch. E. Role of Initial Precursor Chemisorption on Incubation Delay for Molybdenum Oxide Atomic Layer Deposition / Ch. E. Nanayakkara, A.Vega, G. Liu, et. al. // Chem. Mater. - 2016. - V. 28, № 23. - P. 8591-8597.
114. Pershina, V. Group-6 Oxychlorides MOCl₄, Where M=Mo, W, and Element-106 (Sg) - Electronic-Structure and Thermochemical Stability / V. Pershina, B. Fricke // Journal of Physical Chemistry. - 1995. - V. 99, № 1. - P. 144-147.
115. Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc. - 1988. - P. 1852.
116. Dolgushev, N.V. Synthesis and characterization of nanosized titanium oxide films on the (0001) α -Al₂O₃ surface / N.V. Dolgushev, A.A. Malkov, A.A. Malygin, et. al. // Thin Solid Films. - 1997. - V. 239, № 1-2. - P. 91-95.
117. Ritala, M. Atomic force microscopy study of titanium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy / M. Ritala, M. Leskelä, L.-S. Johansson, et. al. // Thin Solid Films. - 1993. - V. 228, № 1-2. - P. 32-35.
118. Aarik, J. Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition / J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, et. al. // Journal of Crystal Growth. - 1995. - V. 148, № 3. - P. 268-275.

119. Sammelselg, V. TiO₂ thin films by atomic layer deposition: a case of uneven growth at low temperature / V. Sammelselg, A. Rosental, A. Tarre, et. al. // *Applied Surface Science*. - 1998. - V. 134, № 1-4. - P. 78-86.
120. Kumagai, H. Fabrication of titanium oxide thin films by controlled growth with sequential surface chemical reactions / H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, et. al. // *Thin Solid Films*. - 1995. - V. 263, № 1. - P. 47-53.
121. Arroval, T. Influence of growth temperature on the structure and electrical properties of high-permittivity TiO₂ films in TiCl₄-H₂O and TiCl₄-O₃ atomic-layer-deposition processes / T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, et. al. // *Physica Status Solidi (a)*. - 2013. - V. 211, № 2. - P. 425-432.
122. Strobel, A. Room temperature plasma enhanced atomic layer deposition for TiO₂ and WO₃ films / A. Strobel, H.-D. Schnabel, U. Reinhold, et. al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. - 2016. - V. 34, № 1. - ID. 01A118.
123. Aarik, J. Atomic layer deposition of TiO₂ thin films from TiI₄ and H₂O / J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, et. al. // *Applied Surface Science*. - 2002. - V. 193, № 1-4. - P. 277-286.
124. Kukli, K. Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide from TiI₄ and H₂O₂ / K. Kukli, M. Ritala, M. Schuisky, et. al. // *Chemical Vapor Deposition*. - 2000. - V. 6, № 6. - P. 303-310.
125. Schuisky, M. Atomic Layer Deposition of Thin Films Using O₂ as Oxygen Source / M. Schuisky, J. Aarik, K. Kukli, et. al. // *Langmuir*. - 2001. - V. 17, № 18. - P. 5508-5512.
126. Aarik, J. Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process / J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, et. al. // *Applied Surface Science*. - 2000. - V. 161, № 3-4. - P. 385-395.
127. Lim, J.W. Characteristics of TiO₂ Films Prepared by ALD With and Without Plasma / J.W. Lim, S. J. Yun, J. H. Lee, et. al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2004. - V. 7, № 11. - P. F73-F76

128. Pore, V. Atomic Layer Deposition of Photocatalytic TiO₂ Thin Films from Titanium Tetramethoxide and Water / V. Pore, A. Rahtu, M. Leskelä, et. al. // Chemical Vapor Deposition. - 2004. - V. 10, № 3. - P. 143-148.
129. Katamreddy, R. Advanced Precursor Development for Sr and Ti Based Oxide Thin Film Applications / R. Katamreddy, Z. Wang, V. Omarjee, et. al. // ECS Transactions. - 2009. - V. 25, № 4. - P. 217-230.
130. Watanabe, T. Liquid-Injection Atomic Layer Deposition of TiO_x and Pb–Ti–O Films / T. Watanabe, S. Hoffmann-Eifert, C.S. Hwang, et. al. // Journal of The Electrochemical Society. - 2006. - V. 153, № 9. - P. F199-F204.
131. Profijt, H.B. Substrate Biasing during Plasma-Assisted ALD for Crystalline Phase-Control of TiO₂ Thin Films / H.B. Profijt, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels // Electrochemical and Solid-State Letters. - 2011. - V. 15, № 2. - P. G1-G3.
132. Kaipio, M. Atomic Layer Deposition, Characterization, and Growth Mechanistic Studies of TiO₂ Thin Films / M. Kaipio, T. Blanquart, Y. Tomczak, et. al. // Langmuir. - 2014. - V. 30, № 25. - P. 7395-7404.
133. Shevjakov, A.M. Chemistry of High-Temperature Materials / A. M. Shevjakov, G.N. Kuznetsova, V. B. Aleskovskii // Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides. - 1965. - V.1967. - P. 149-155.
134. Matero, R. In Situ Quadrupole Mass Spectrometry and Quartz Crystal Microbalance Studies on the Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide from Titanium Tetrachloride and Water / R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala // Chem. Mater. - 2001. - V.13, № 12. - P. 4506–4511.
135. Jina, L. Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water / L. Jina, P. Inhye, Zh. Wenhao, et. al. // Bulletin of the Korean Chemical Society. - 2014. - V. 35, № 4. - P. 1195-1201.
136. Aarik, J. Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide / J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, et. al. // Journal of Crystal Growth. - 2000. - V. 220, № 4. - P. 531-537.

137. Mutin, P.H. Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure / P.H. Mutin, A. Vioux // *Chemistry of Materials*. - 2009. - V. 21, № 4. - P. 582-596.
138. Anderson, V.R. Waterless TiO_2 atomic layer deposition using titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide / V. R. Anderson, A. Cavanagh, A.I. Abdulagatov, et. al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. - 2014. - V. 32, № 1. - ID. 01A114.
139. Mazza, M.F. Selective-Area, Water-Free Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Graphene Defects / M.F. Mazza, M. Cabán-Acevedo, H.J. Fu, et. al. // *ACS Mater. Au*. - 2022. V. 2, № 2. - P. 74-78.
140. Ezhovskii, Y.K. Growth and properties of Al_2O_3 and SiO_2 nanolayers on III–V semiconductors / Y.K. Ezhovskii, V.Y. Kholkin // *Inorganic Materials*. - 2010. - V. 46, № 1. - P. 38-42.
141. Kukli, K. Atomic layer epitaxy growth of aluminum oxide thin films from a novel $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ precursor and H_2O / K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, et. al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. - 1997. - V. 15, № 4. - P. 2214-2218.
142. Ritala, M. Studies on the morphology of Al_2O_3 thin films grown by atomic layer epitaxy / M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskelä, et. al. // *Thin Solid Films*. - 1996. - V. 286, № 1-2. - P. 54-58.
143. Ezhovskii, Y.K. Fabrication and Dielectric Properties of Multilayer $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanostructures / Y.K. Ezhovskii, A.I. Klusevich // *Inorganic Materials*. - 2003. - V. 39, № 10. - P. 1062-1066.
144. Oya, G. Growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ films by molecular layer epitaxy / G. Oya, M. Yoshida, Y. Sawada // *Applied Physics Letters*. - 1987. - V. 51, № 15. - P. 1143-1145.
145. Groner, M.D. Low-temperature Al_2O_3 atomic layer deposition / M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J. W. Elam, et. al. // *Chemistry of Materials*. - 2004. - V. 16, № 4. - P. 639-645.
146. Wind, R.A. Quartz crystal microbalance studies of Al_2O_3 atomic layer deposition using trimethylaluminum and water at 125 °C / R.A. Wind, S.M. George // *J. Phys. Chem. A*. - 2010. - V. 114, № 3. - P. 1281-1289.

147. Fan, J.F. Low-Temperature Growth of Thin Films of Al_2O_3 with Trimethylaluminum and Hydrogen Peroxide / J.F. Fan, K. Sugioka, K. Toyoda // MRS Proceedings. - 1991. - V. 222. - P. 327-332.
148. Kim, S.K. Low Temperature ($<100^\circ\text{C}$) Deposition of Aluminum Oxide Thin Films by ALD with O_3 as Oxidant / S.K. Kim, S.W. Lee, C.S. Hwang, et. al. // Journal of The Electrochemical Society. - 2006. - V. 153, № 5. - P. F69-F76.
149. Lale, A. Study of aluminium oxide thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition from trimethylaluminium and dioxygen precursors: Investigation of interfacial and structural properties / A. Lale, E. Scheid, F. Cristiano, et. al. // Thin Solid Films. - 2018. - V. 666. - P. 20-27.
150. Kumagai, H. Comparative Study of Al_2O_3 Optical Crystalline Thin Films Grown by Vapor Combinations of $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{N}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ / H. Kumagai, K. Toyoda, M. Matsumoto, et. al. // Japanese Journal of Applied Physics. - 1993. - V. 32, № 12B. - P. 6137-6140.
151. Huang, R. Preparation and characterization of thin films of MgO , Al_2O_3 and MgAl_2O_4 by atomic layer deposition / R. Huang, A.H. Kitai // Journal of Electronic Materials. - 1993. - V. 22, № 2. - P. 215-220.
152. Tai, T.B. Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Using Aluminum Triisopropoxide (ATIP): A Combined Experimental and Theoretical Study / T.B. Tai, L. Cao, F. Mattelaer, et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. - 2018. - V. 123, № 1. - P. 485-494.
153. Min, Y.-S. Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Thin Films from a 1-Methoxy-2-methyl-2-propoxide Complex of Aluminum and Water / Y.-S. Min, Y.J. Cho, C.S. Hwang // Chemistry of Materials. - 2005. - V. 17, № 3. - P. 626-631.
154. Ott, A.W. Atomic layer controlled deposition of Al_2O_3 films using binary reaction sequence chemistry / A.W. Ott, K. Mccarley, J.W. Klaus, et. al. // Applied Surface Science. - 1996. - V. 107. - P. 128-136.
155. Ott, A.W. Al_2O_3 thin film growth on Si (100) using binary reaction sequence chemistry / A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson, et. al. // Thin Solid Films. - 1997. - V. 292. - P. 135-144.

156. Dillon, A.C. Surface chemistry of Al_2O_3 deposition using $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ and H_2O in a binary reaction sequence / A.C. Dillon, A.W. Ott, J.D. Way, et. al. // Surface Science. - 1995. - V. 322. - P. 230-242.
157. Elam, J. W. Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition / J. W. Elam, M. D. Groner, S. M. George // Review of Scientific Instruments. - 2002. - V. 73. - P. 2981-2987.
158. Gakis, G.P. Investigation of the initial deposition steps and the interfacial layer of Atomic Layer Deposited (ALD) Al_2O_3 on Si / G.P. Gakis, C. Vahlas, H. Vergnes, et. al. // Applied Surface Science. - 2019. - V. 492. - P. 245-254.
159. Groner, M.D. Electrical characterization of thin Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates / M.D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette, et. al. // Thin Solid Films. - 2002. - V. 413, № 1-2. - P. 186-197.
160. Puurunen, R.L. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model / R.L. Puurunen, W. Vandervorst // Journal of Applied Physics. - 2004. - V. 96, № 12. - P. 7686-7695.
161. Räisänen, P.I. Atomic layer deposition of Al_2O_3 films using AlCl_3 and $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ as precursors / P.I. Räisänen, M. Ritala, M. Leskelä // Journal of Materials Chemistry. - 2002. - V. 12, № 5. - P. 1415-1418.
162. Ritala, M. Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources / M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, et. al. // Science. - 2000. - V. 288. - P. 319-321.
163. Drozd, V.E. Synthesis of oxide superalloys by ML-ALE method / V.E. Drozd, A.A. Tulub, V.B. Aleskovski, et. al. // Applied Surface Science. - 1994. - V. 82/83. - P. 587-590.
164. Coll, M. Atomic layer deposition of functional multicomponent oxides / M. Coll, M. Napari // Apl. Materials. - 2019. - V. 7, № 11. - ID. 110901.
165. Coll, M. The roadmap for oxide electronics, pushed forward by the TO-BE EU cost action / M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, et. al. // Appl. Surf. Sci. - 2019. - V. 482, № 1. - P. 1-93.

166. Ritala, M. Industrial Applications of Atomic Layer Deposition / M. Ritala, J. Niinistö // ECS Trans. - 2009. - V. 25, № 8. - P. 641–652.
167. Askeland, D.R. The Science and Engineering of Materials / D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright // Stamford, CT 6th ed.; Cengage Learning, 2010. - P. 921.
168. McDaniel, M.D. Atomic Layer Deposition of Perovskite Oxides and Their Epitaxial Integration with Si, Ge, and Other Semiconductors / M.D. McDaniel, Th. Ngo, Sh. Hu, et. al. // Appl. Phys. Rev. - 2015. - V. 2, № 4. - ID. 041301.
169. Sønsteby, H.H. Functional Perovskites by Atomic Layer Deposition – An Overview / H.H. Sønsteby, H. Fjellvåg, O. Nilsen // Adv. Mater. Interfaces. - 2017. - V. 4, № 8. ID. 1600903.
170. Elam, J.W. Growth of ZnO/Al₂O₃ alloy films using atomic layer deposition techniques / J.W. Elam, S.M. George // Chemistry of Materials. - 2003. - V. 15, № 4. - P. 1020-1028.
171. Mackus, A.J.M. Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review / A.J.M. Mackus, J. R. Schneider, C. MacIsaac et al. // Chemistry of Materials. - 2019. - V. 31, № 4. - P. 1142-1183.
172. Abdulagatov, A.I. Atomic Layer Deposition and Thermal Transformations of Thin Titanium-Vanadium Oxide Films / A.I. Abdulagatov, A.M. Maksumova, D. K. Palchaev, et. al. // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2021. - V. 94, № 7. - P. 890-902.
173. Myers, T.J. Conversion reactions in atomic layer processing with emphasis on ZnO conversion to Al₂O₃ by trimethylaluminum / T.J. Myers, A.M. Cano, D.K. Lancaster, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2021. - V. 39, № 2. - ID. 021001.
174. DuMont, J.W. Thermal Atomic Layer Etching of SiO₂ by a "Conversion-Etch" Mechanism Using Sequential Reactions of Trimethylaluminum and Hydrogen Fluoride / J.W. DuMont, A.E. Marquardt, A. Cano, et. al. // Acs Applied Materials & Interfaces. - 2017. - V. 9, №11. - P. 10296-10307.

175. Bellenger, F. Passivation of Ge(100)/GeO₂/high-kappa gate stacks using thermal oxide treatments / F. Bellenger, M. Houssa, A. Delabie, et. al. // Journal of the Electrochemical Society. - 2008. - V. 155, № 2. - P. G33-G38.
176. Abdulagatov, A.I. Thermal atomic layer etching of germanium-rich SiGe using an oxidation and "conversion-etch" mechanism / A.I. Abdulagatov, V. Sharma, J.A. Murdzek, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2021. - V. 39, № 2. - ID. 022602.
177. 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.
178. Волкова, А. Н. Изучение взаимодействия хромсодержащего силикагеля с треххлористым фосфором / А.Н. Волкова, А.А. Малыгин, С.И. Кольцов и др. // Журнал общей химии. - 1975. - Т. 44, №1. - С. 3-7.
179. Малыгин, А. А. О химическом составе хром-фосфорсодержащего кремнезема, синтезированного методом молекулярного наслаивания / А.А. Малыгин, С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский // Журнал Общей Химии. - 1980. - Т. 50, № 12. - С. 2633-2636.
180. Кольцов, С.И. О химическом составе продуктов последовательного взаимодействия оксихлоридов фосфора и ванадия с кремнеземом / С.И. Кольцов, А.В. Евдокимов, А.А. Малыгин // Журнал Общей Химии. - 1985. - Т. 55, № 5. - С. 983-987.
181. Евдокимов, А.В. Спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия ванадийсодержащего кремнезема с оксихлоридом фосфора / А.В. Евдокимов, А.А. Малыгин, С.И. Кольцов // Журнал Прикладной Химии. - 1986. - Т. 59, № 3. - С. 650-652.
182. Пак, В.Н. Строение поверхности, дегидратация и восстановление титансодержащих кремнезёмов / В.Н. Пак, Ю.П. Костиков // Кинетика и катализ. - 1977. - Т. 18, № 2. - С. 475-479.

183. Пак, В.Н. Структура поверхностных комплексов, полученных в результате взаимодействия VOCl_3 с силикагелем и аэросилами / В.Н. Пак // Журнал Физической Химии. - 1976. - Т. 50, № 6. - С. 1404-1406.
184. Евдокимов, А.В. Межфункциональные взаимодействия в фосфортитанванадийоксидном монослое на поверхности кремнезема / А.В. Евдокимов, А.А. Малыгин, С.И. Кольцов // Журнал Общей Химии. - 1987. - Т. 57, № 10. - С. 2191-2194.
185. Abdulagatov, A. I. Growth, characterization and post-processing of inorganic and hybrid organic-inorganic thin films deposited using atomic and molecular layer deposition techniques: dissertation ... PhD in Chemistry / Abdulagatov Aziz Ilmutdinovich. - University of Colorado, 2012. - P. 313.
186. Абдулагатов, А.И. Молекулярно-слоевое осаждение и термические превращения титан(алюминий)-ванадиевых органо-оксидных пленок / А. И. Абдулагатов, К.Н. Ашурбекова, Ка.Н. Ашурбекова, и др. // Журнал Прикладной Химии. - 2018. - Т. 91, № 3. - С. 305-318.
187. Щукарев, С.А. Термодинамическое исследование некоторых хлорпроизводных молибдена и вольфрама / С.А. Щукарев, А.В. Суворова // Вестник Ленинградского университета. - 1961. - №4. - С. 87-99.
188. Кутчиев, А.И. Синтез и квантово-химическое исследование ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема и их взаимодействия с парами VOCl_3 и H_2O : диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. / Кутчиев Андрей Игоревич. - Санкт-Петербург, 2006. - 171 с.
189. Wind, R.W. Nucleation period, surface roughness, and oscillations in mass gain per cycle during W atomic layer deposition on Al_2O_3 / R.W. Wind, F. H. Fabreguette, Z. A. Sechrist, et. al. // Journal of Applied Physics. - 2009. - V. 105, № 7. - P. 074309 - 074309-13.
190. Malygin, A.A. Reaction of Chromium-Containing Silicon with Hydrogen-Chloride / A. A. Malygin, A. N. Volkova, S. I. Kol'tsov, et. al. // Zhurnal Obshchei Khimii. - 1972. V. 42, № 11. - P. 2373-2375.

191. Malygin, A.A. Vanadium(V) Oxychloride Reaction with Silicon / A.A. Malygin, A. N. Volkova, S. I. Kol'tsov, et. al. // Zhurnal Obshchei Khimii. - 1973. - V. 43, № 7. - P. 1436-1440.
192. Bertuch, A. Atomic layer deposition of molybdenum oxide using bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido) molybdenum / A. Bertuch, G. Sundaram, M. Saly, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2014. - V. 32, № 1. - ID. 01A119.
193. Plyuto, Y.V. XPS studies of $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ systems / Y.V. Plyuto, I.V. Babich, I.V. Plyuto, et. al. // Appl. Surf. Sci. - 1997. - V. 119. - P. 11-18.
194. Światowska-Mrowiecka, J. Li-Ion Intercalation in Thermal Oxide Thin Films of MoO_3 as Studied by XPS, RBS, and NRA / J. Światowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - V. 112. - P. 11050-11058.
195. Iatsunskyi, I. Structural and XPS characterization of ALD Al_2O_3 coated porous silicon / I. Iatsunskyi, M. Kempieński, M. Jancelewicz, et. al. // Vacuum. - 2015. - V. 113. - P. 52-58.
196. Potlog, T. XRD and XPS Analysis of TiO_2 Thin Films Annealed in Different Environments / T. Potlog, P. Dumitriu, M. Dobromir, et. al. // Journal of Materials Science and Engineering B. - 2014. - V. 4, № 6. - P. 163-170.
197. Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 95th: CRC Press Inc. - 2014. - P. 4.
198. Puurunen, R.L. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model / R.L. Puurunen, W. Vandervorst // Journal of Applied Physics. - 2004. - V. 96, № 12. - P. 7686-7695.
199. Ефимов, А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев // Л.: Химия, 1983. - С. 392.
200. George, S.M. Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching / S.M. George // Accounts of Chemical Research. - 2020. - V. 53, № 6. - P. 1151-1160.

201. Larsson, F. Atomic layer deposition of amorphous tin-gallium oxide films / F. Larsson, J. Keller, D. Primetzhofer, et. al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 2019. - V. 37, № 3. - ID. 030906.
202. Baltrusaitis, J. Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination via Informed Amorphous Sample Model / J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sánchez, V. Fernandez, et. al. // Appl. Surf. Sci. - 2015. - V. 326. - P. 151-161.
203. Choi, J.G. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides / J.G. Choi, L.T. Thompson // Applied Surface Science. - 1996. - V. 93, № 2. - P. 143-149.
204. Patterson, T.A. A surface study of cobalt-molybdena-alumina catalysts using X-Ray photoelectron spectroscopy / T.A. Patterson, J.C. Carver, D.E. Leyden, et. al. // The Journal of Physical Chemistry. - 1976. - V. 80. - P. 1700-1708.
205. Lee, S.Y. In-situ X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Atomic Layer Deposition of TiO_2 on Silicon Substrate / S.Y. Lee, C. Jeon, S.H. Kim // Japanese Journal of Applied Physics. - 2012. - V. 51. - ID. 031102.
206. Malygin, A.A., Synthesis of multicomponent oxide low-dimensional systems on the surface of porous silicon dioxide using the molecular layering method / A.A. Malygin // Russian Journal of General Chemistry. - 2002. - V. 72, № 4. - P. 575-589.
207. Roessler, B. Pentamethylmolybdenum / B. Roessler, S. Kleinhenz, K. Seppelt // Chemical Communications. - 2000. - V. 12. - P. 1039-1040.
208. Clayton, C.R. Electrochemical and XPS Evidence of the Aqueous Formation of Mo_2O_5 / C.R. Clayton, Y.C. Lu // Surface and Interface Analysis. - 1989. - V. 14, № 1-2. - P. 66-70.
209. Baltrusaitis, J. Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination via Informed Amorphous Sample Model / J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sánchez, V. Fernandez, et. al. // Appl. Surf. Sci. - 2015. - V. 326. - P. 151-161.

210. База данных Национального Института Стандартов и Технологий (NIST Standard Reference Database): [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nist.gov/srd> (Дата обращения: 12.08.2023).
211. Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc. - 1988-1989. - P. B-68.