

УДК 544.2

## АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ, ОКСОТЕТРАХЛОРИДА МОЛИБДЕНА И ВОДЫ

© 2023 г. А. М. Максумова<sup>1</sup>, И. С. Бодалёв<sup>2</sup>, С. И. Сулейманов<sup>1</sup>, Н. М.-Р. Алиханов<sup>1</sup>,  
И. М. Абдулагатов<sup>1</sup>\*, М. Х. Рабаданов<sup>1</sup>, А. И. Абдулагатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Московский пр., 24-26/49 лит. А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: [ilmuidina@gmail.com](mailto:ilmuidina@gmail.com)

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

В работе продемонстрировано атомно-слоевое осаждение (АСО) алюминий-молибденовых оксидных пленок ( $Al_xMo_yO_z$ ) с использованием триметилалюминия (ТМА,  $Al(CH_3)_3$ ), оксотетрахлорида молибдена ( $MoOCl_4$ ) и воды. Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов и *ex situ* рентгеновскими методами анализа тонких пленок. АСО  $Al_xMo_yO_z$  проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов ТМА/ $H_2O$  и  $MoOCl_4/H_2O$ . В работе получены два типа пленок, где соотношение субциклов составляло 1 : 1 ( $1Al1MoO$ ) и 1 : 7 ( $1Al7MoO$ ). При  $150^\circ C$  показана линейность роста пленок с постоянной роста 3.0 и 5.7 Å/суперцикл для  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  соответственно. Плотность полученных пленок составила 3.6 и 3.9 г/см<sup>3</sup> для  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  соответственно, а шероховатость была в пределах 20 Å. Степень окисления молибдена в полученных пленках составляла 6+, 5+ и 4+. Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имели аморфную структуру.

**Ключевые слова:**  $Al_xMo_yO_z$ , атомно-слоевое осаждение,  $MoOCl_4$ , нанопленки

**DOI:** 10.31857/S0002337X2304005X, **EDN:** GMNSWK

### ВВЕДЕНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды  $Al_xMo_yO_z$ , их гетерогенные смеси/наноламинаты  $Al_2O_3$ – $MoO_x$ , молибдат алюминия  $Al_2(MoO_4)_3$  применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов [1], пассивирующих промежуточных слоев в солнечных элементах [2, 3], катализаторов [4, 5], при создании цветных стекол для фотоэлектрических элементов [6], а также в качестве красящих пигментов для керамики [7]. Другой потенциальной областью применения  $Al_xMo_yO_z$ -покрытий являются 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 [8, 9].

Ранее тонкие пленки  $Al_xMo_yO_z$  получали методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС-АСО) с использованием триметилалюминия  $Al(CH_3)_3$ , бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибдена(VI)  $Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$

и  $O_2$  [10]. Метод АСО [11, 12] является одним из продвинутых методов получения высококонформных сложных оксидов типа  $A_xB_yO_z$  с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами [13]. Прецизионность данного метода достигается за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, в результате которых формируются монослойные и субмонослойные атомарные слои нанопленки. В данной работе алюминий-молибденовые оксидные пленки получали методом термического АСО. В отличие от ПС-АСО в предложенном нами процессе рост пленки осуществляется за счет термически стимулированных поверхностных реакций без использования дорогостоящего источника плазмы. Использование в ПС-АСО оксидов  $O_2$  плазмы может привести к неконтролируемому окислению подложки и модификации границы раздела пленка/подложка из-за потока высокорективных радикалов кислорода [14].

Предлагаемый способ роста  $Al_xMo_yO_z$  можно представить как объединение двух процессов АСО

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  в одном. Ранее для АСО  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве прекурсора алюминия в основном применяли хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$ , бромид алюминия  $\text{AlBr}_3$ , хлорид диметилалюминия  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , триметилалюминий  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , триэтилалюминий  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , триоксид алюминия  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , триизопропилоксид алюминия  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  в комбинации с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{O}_3$  [15]. Наиболее привлекательным и часто используемым прекурсором алюминия является триметилалюминий ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности. В качестве прекурсоров молибдена в АСО ранее были использованы гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [16]; бис-этилбензол молибдена  $\text{MoC}_{16}\text{H}_{20}$  [17]; диоксобис-( $\text{N}, \text{N}'$ -диизопропилацетоамидинат) молибдена  $\text{MoO}_2(\text{iPr}_2\text{amd})_2$  [18]; бис-(трет-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден  $\text{Mo}(\text{tBu})_2(\text{NMe}_2)_2$  [19]; диоксобис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден  $\text{MoO}_2(\text{thd})_2$  [20]; диоксобис-( $\text{N}, \text{N}'$ -третбутилацетоамидинато)молибден  $\text{MoO}_2(\text{tBua-md})_2$  [21] и оксотетрахлорид молибдена(VI)  $\text{MoOCl}_4$  [22] в комбинации с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ .

В данной работе в качестве прекурсоров алюминия использовали  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , молибдена –  $\text{MoOCl}_4$ , кислорода –  $\text{H}_2\text{O}$ . Целью работы является подтверждение применимости данных прекурсоров на основании исследования механизма поверхностных реакций и состава получаемых нанопленок. Комбинация данных прекурсоров для осаждения пленок  $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$  используется впервые. Оксотетрахлорид молибдена привлекателен тем, что относительно легко переходит в газовую фазу сублимацией. Возможность получения АСО-пленок  $\text{MoO}_3$  с использованием  $\text{MoOCl}_4$  в комбинации с  $\text{H}_2\text{O}$  была ранее изучена в работах [22, 23].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО АСО НаноТех (г. Махачкала, Россия). Экспериментальная установка оборудована вакуумной камерой с горячими стенками, которая продувалась потоком инертного газа. АСО всех пленок проводили при  $150^\circ\text{C}$ . В качестве инертного газа использовали азот (ОСЧ, ООО “Гермес-газ”, 99.999%). Давление в реакторе поддерживалось около отметки 1.0 Торр. Чистота  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (CAS номер 75241, Sigma-Aldrich) и  $\text{MoOCl}_4$  (CAS номер 13814750, Sigma-Aldrich) составляла ~97.0%.  $\text{MoOCl}_4$  загружали в контейнер для подачи реагента в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Вода перед использованием подвергалась деионизации и дегазации. Во время АСО  $\text{MoOCl}_4$  грели до  $60^\circ\text{C}$  для достижения достаточного давления паров. Температура плавления  $\text{MoOCl}_4$  составляет  $105^\circ\text{C}$  [24]. Из литератур-

ных источников известно, что  $\text{MoOCl}_4$  термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [25]. Несмотря на это, визуально изменения цвета прекурсора после нагревания в контейнере до  $60^\circ\text{C}$  не наблюдалось.

Мониторинг процесса роста пленок проводили в режиме реального времени (*in situ*) с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) [26]. Разрешение КПМ по массе составляет  $\sim 0.3$  нг/см<sup>2</sup>. Погрешности КПМ для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям не менее 10 измерений.

Для осаждения пленок в качестве подложек использовали кремниевые пластины Si(100) размером  $1.5 \times 1.5$  см со слоем естественного оксида кремния толщиной  $\sim 20$  Å. Перед использованием подложки последовательно очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке  $\text{N}_2$  “ос. ч.”. До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение  $\sim 30$  мин. До начала АСО  $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$  поверхность кварцевого кристалла или кремниевой подложки Si(100) покрывали в том же реакторе пленкой АСО- $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной примерно 60 Å, для этого использовали триметилалюминий (ТМА) и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Данные рентгеновской рефлектометрии и рентгendifракционного анализа получены с помощью исследовательского комплекса Bruker D8 Discover (Bruker, Германия). Для моделирования слоев в составе пленок для рентгеновской рефлектометрии использован пакет программ Bruker Diffrac.Suite. Методом рентгеновской рефлектометрии была получена информация о толщине, плотности и поверхностной среднеквадратичной шероховатости (RMS) полученных пленок, а методом рентгendifракционного анализа – информация об их кристаллической структуре.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован атомный состав и определена энергия связей элементов в пленке. РФЭС-данные получены с использованием комплексного спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Великобритания), снабженного монохроматическим  $\text{AlK}_{\alpha}$ -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  $\text{C } 1s$  с центром при 284.8 эВ. Разложение спектральных фотоэлектронных линий провели функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами  $\text{Ag}^+$  до снятия спектров не проводили из-за возможной модификации химического состава пленок.

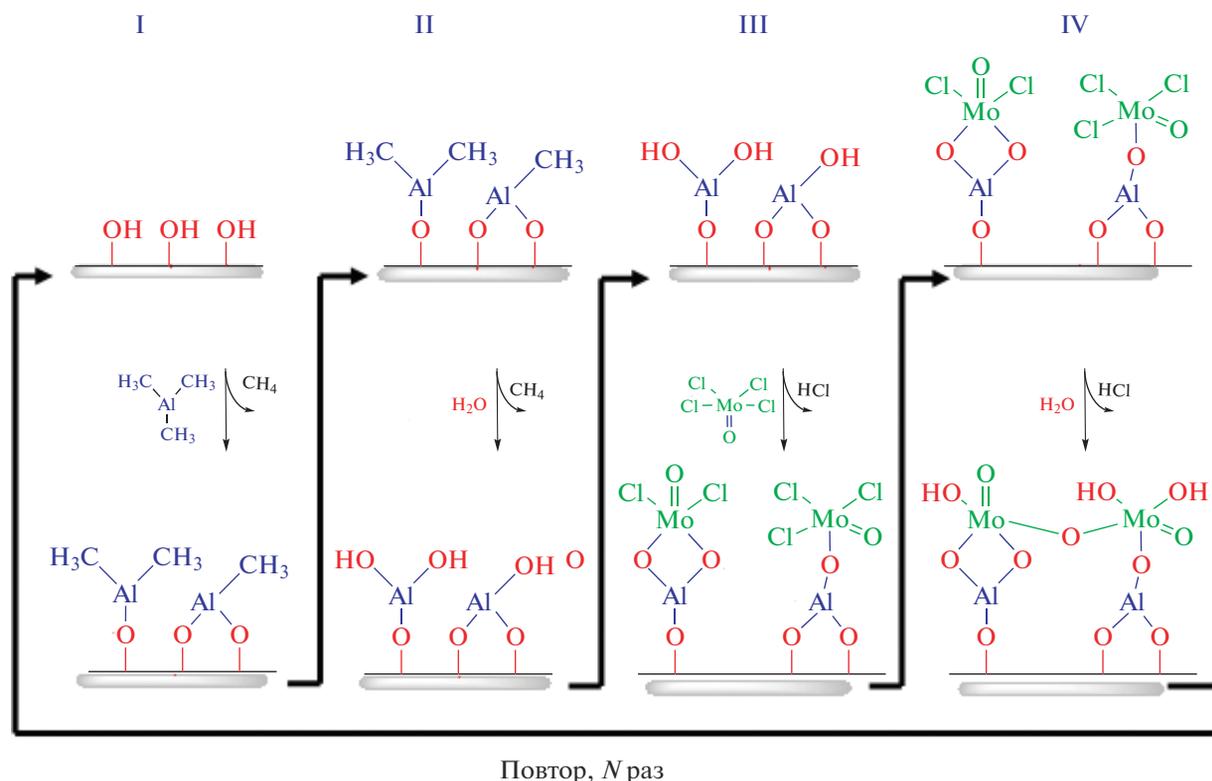


Рис. 1. Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса АСО  $Al_xMo_yO_z$  (1Al1MoO).

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного АСО-суперцикла  $Al_xMo_yO_z$  обозначали как  $\tau_1/\tau_2/\tau_3/\tau_4/\tau_5/\tau_6/\tau_7/\tau_8$ , где  $\tau_1$  – время напуска паров ТМА;  $\tau_2, \tau_4, \tau_6, \tau_8$  – время продувки (30 с);  $\tau_3, \tau_7$  – время напуска паров  $H_2O$ ;  $\tau_5$  – время напуска паров  $MoOCl_4$ . Соотношение субциклов ТМА- $H_2O$  и  $MoOCl_4$ - $H_2O$  в процессе АСО  $Al_xMo_yO_z$  варьировали, меняя количество субциклов  $\tau_5/\tau_6/\tau_7/\tau_8$  в суперцикле. Парциальные давления  $MoOCl_4$ , ТМА и  $H_2O$  при времени напуска в течение 1.0 с составляли ~5, ~20 и ~70 мТорр соответственно.

Все термодинамические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (Версия 9.0).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

АСО  $Al_xMo_yO_z$  осуществляли за счет поверхностных реакций паров  $Al(CH_3)_3$ ,  $MoOCl_4$  и  $H_2O$  в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как 1Al1MoO и 1Al17MoO, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов  $Al(CH_3)_3/H_2O$  и  $MoOCl_4/H_2O$  в суперцикле. Для осаждения 1Al1MoO использовали восьмиступенчатый АСО-суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров  $Al(CH_3)_3$ ,  $H_2O$ ,  $MoOCl_4$ ,  $H_2O$  и продувок между ними, как показано на рис. 1.

**КПМ.** На рис. 2 показаны КПМ-данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процессе осаждения пленок 1Al1MoO при  $150^\circ C$ . Для данного процесса использовали параметры цикла 1/30/1/30/1/30/1/30, где  $Al(CH_3)_3$ ,  $MoOCl_4$  и  $H_2O$  напускали в течение 1.0 с, а время продувки было 30 с. Прирост массы после  $Al(CH_3)_3/H_2O$ -субцикла составил  $59.0 \text{ нг/см}^2$ , что почти вдвое выше прироста массы, наблюдаемого в процессе роста  $Al_2O_3$  (~ $32.0 \text{ нг/см}^2$ ) с использованием ТМА и  $H_2O$  при схожих условиях [27, 28].

Прирост массы оксида алюминия более чем два раза превышает теоретический прирост массы для одного монослоя  $Al_2O_3$ , равный  $26.4 \text{ нг/см}^2$  и рассчитанный из уравнения

$$\Delta m(AlO_{3/2}) = M/(\sigma N_A), \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса  $AlO_{3/2}$  (г/моль),  $\sigma$  – эффективная посадочная площадка для молекул ТМА ( $\text{нм}^2$ ),  $N_A$  – число Авогадро (ат./моль). Эффективную посадочную площадку рассчитывали по формуле Брунауэра–Эмметта–Теллера

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

где  $M$  – молярная масса ТМА (г/моль),  $\rho$  – плотность жидкого ТМА ( $\text{г/см}^3$ ). Из уравнения (2) посадочная площадка ТМА равна  $0.320 \text{ нм}^2$ .

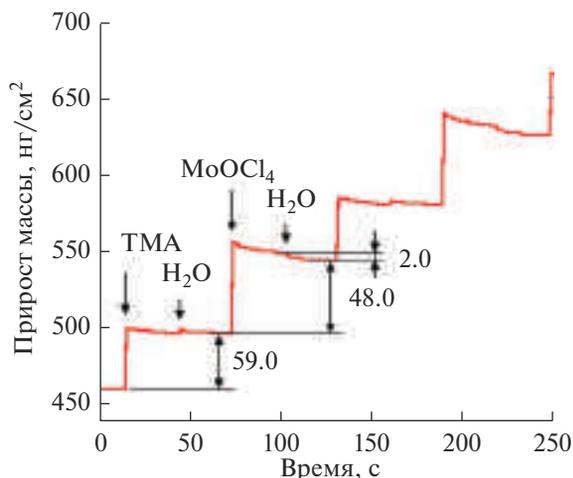


Рис. 2. Наблюдаемый при КПМ прирост массы при напуске реагентов в процессе АСО  $Al_xMo_yO_z$  (1Al17MoO) для двух суперциклов.

Экспериментально наблюдаемое значение прироста массы для  $Al_2O_3$  отличается от теоретического в пределах 20%, что объяснимо ошибкой формулы Брунауэра–Эмметта–Теллера, не учитывающей конкретное количество и конфигурацию лигандов. Следовательно, в случае АСО  $Al_2O_3$  присоединяется один монослой, а для АСО  $Al_xMo_yO_z$  – два монослоя.

Прирост массы после  $MoOCl_4/H_2O$ -субцикла составил  $48.0 \text{ ng/cm}^2$ , что на  $\sim 41.0 \text{ ng/cm}^2$  выше значения прироста массы, наблюдаемого в процессе АСО  $MoO_3$  ( $7.0 \text{ ng/cm}^2$ ) с использованием  $MoOCl_4$  и  $H_2O$  [29]. Однако данное значение ( $48 \text{ ng/cm}^2$ ) существенно меньше массы теоретического монослоя, рассчитанного из формулы (1):  $\Delta m(MoO_3) = 78.1 \text{ ng/cm}^2$  ( $MoOCl_4$ ,  $\sigma = 0.320 \text{ nm}^2$ ), что говорит о субмонослойном режиме роста. Увеличение прироста массы за  $MoOCl_4/H_2O$ -субцикл может быть обусловлено увеличением количества реакционных поверхностных групп вследствие включения алюминий-оксидных слоев.

Согласно приведенной выше схеме (рис. 1), реакция алюминийметилированной поверхности с  $H_2O$  (реакция II) должна привести к замещению  $-CH_3$ -групп на  $-OH$  и, соответственно, к прибавке массы [26, 28], а в случае реакции поверхностных молибденоксохлоридных групп с  $H_2O$  (реакция IV) – к ее снижению. Из рис. 2 видно, что напуск ТМА или  $MoOCl_4$  приводит к приросту массы, а после напуска паров воды для случая  $Al(CH_3)_3/H_2O$  не наблюдается ожидаемой прибавки массы, тогда как в случае  $MoOCl_4/H_2O$  происходит ее снижение примерно на  $2 \text{ ng/cm}^2$ .

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл, от продолжительности напус-

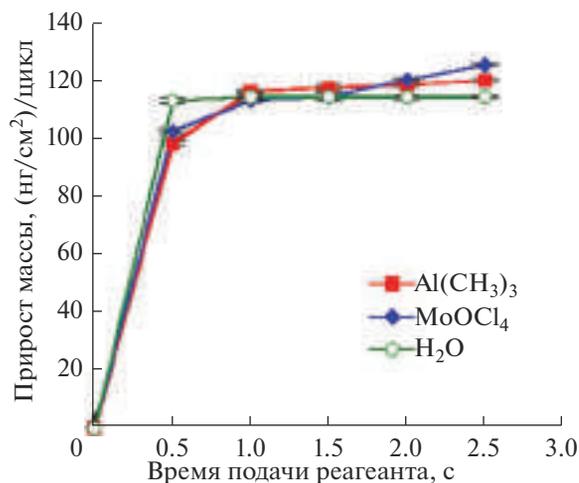


Рис. 3. Зависимости прироста массы за АСО-суперцикл  $Al_xMo_yO_z$  от времени напуска паров ТМА,  $MoOCl_4$  и  $H_2O$  при  $150^\circ\text{C}$ .

ка реагентов приведена на рис. 3. Данные эксперименты проведены для определения самонасыщаемости поверхностных реакций прекурсоров, что является необходимым условием АСО. Кривые насыщения для  $Al(CH_3)_3$  или  $MoOCl_4$  получали, фиксируя время напуска  $H_2O$  (2.0 с) и одного из прекурсоров металла (1.5 с). Прирост массы за цикл достигал насыщения уже при времени напуска паров  $Al(CH_3)_3$  и  $MoOCl_4$  в течение примерно 1.0 с. Кривая насыщения для ТМА имеет самоограничивающийся характер, тогда как кривая насыщения  $MoOCl_4$  – менее идеальна. На рис. 3 также представлены результаты для поверхностной реакции  $H_2O$ , полученные фиксированием времени напуска паров  $MoOCl_4$  и  $Al(CH_3)_3$  в течение 1.5 с. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска  $H_2O$  в течение 1.0 с. Следовательно, поверхностная реакция  $H_2O$  при рассмотренной температуре имеет самоограничивающийся характер. Время продувки прекурсоров во всех случаях составило 30 с.

Для увеличения относительного содержания молибдена в получаемых пленках АСО проводили с использованием одного субцикла  $Al(CH_3)_3/H_2O$  и семи субциклов  $MoOCl_4/H_2O$  в суперцикле (пленки 1Al7MoO). На рис. 4 приведены данные КПМ для одного АСО-суперцикла 1Al7MoO, проводимого с временными параметрами напуска и продувки  $1/30/1/30/((1/30/3/30) \times 7)$ .

Прирост массы после субцикла  $Al(CH_3)_3/H_2O$  составил  $57.0 \text{ ng/cm}^2$ , а после семи  $MoOCl_4/H_2O$ -субциклов –  $145.0 \text{ ng/cm}^2$ , что соответствует массе примерно двух мономолекулярных слоев для обоих субциклов. Прирост массы после субцикла  $Al(CH_3)_3/H_2O$  для 1Al7MoO на  $2.0 \text{ ng/cm}^2$  ниже,

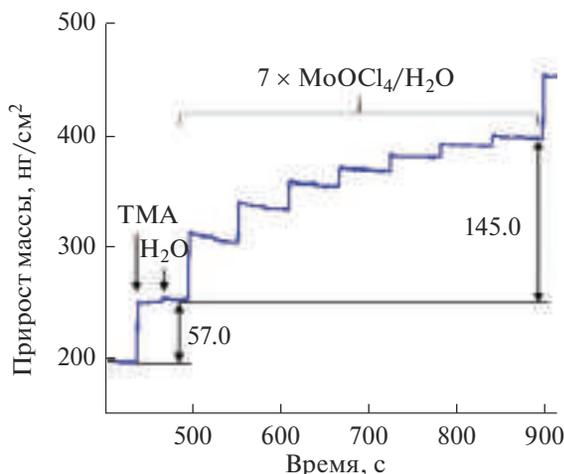


Рис. 4. КПМ-данные прироста массы для одного суперцикла в процессе АСО  $Al_xMo_yO_z$  ( $1Al7MoO$ ) при  $150^\circ C$ .

чем в процессе АСО  $1Al1MoO$  ( $59.0 \text{ нг/см}^2$ ). Как видно из рис. 4, включение одного субцикла ТМА/ $H_2O$  после 7 субциклов  $MoOCl_4/H_2O$  позволяет значительно регенерировать реакционную поверхность и стимулировать рост слоя  $MoO_x$ , который в противном случае имеет затухающий характер, как и на первых циклах в процессе АСО  $MoO_3$  на подложке  $Al_2O_3$ .

КПМ-данные зависимости прироста массы от времени (количества циклов) в процессе роста  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  при  $150^\circ C$  представлены на рис. 5. Видны линейность роста пленок с количеством АСО-циклов, а также высокая повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для  $1Al1MoO$  выше и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для  $1Al7MoO$ .

**Рентгеновская рефлектометрия и рентгенофракционный анализ пленок.** На кремниевые подложки  $Al_xMo_yO_z$ -пленки осаждали при температуре  $150^\circ C$ , где продолжительность напуска  $Al(CH_3)_3$ ,  $MoOCl_4$  и  $H_2O$  составляла 1.0 с, а продувки — 30 с. Все пленки осаждали на затравочном слое АСО- $Al_2O_3$ , полученном при той же температуре после 50 циклов ТМА и  $H_2O$ . Затравочный слой использовали для улучшения нуклеации пленок.

Методом рентгеновской рефлектометрии определили постоянную роста пленок, которая составила 3.0 и  $5.7 \text{ \AA/суперцикл}$  для  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  соответственно. Средняя плотность пленок  $1Al1MoO$  составила  $3.6 \text{ г/см}^3$ , а  $1Al7MoO$  —  $3.9 \text{ г/см}^3$ . Увеличение плотности пленок с повышением количества  $MoOCl_4/H_2O$ -субциклов объясняется повышением концентрации молибдена. Для сравнения плотность аморфной АСО-пленки  $MoO_3$ , полученной при той же температуре с ис-

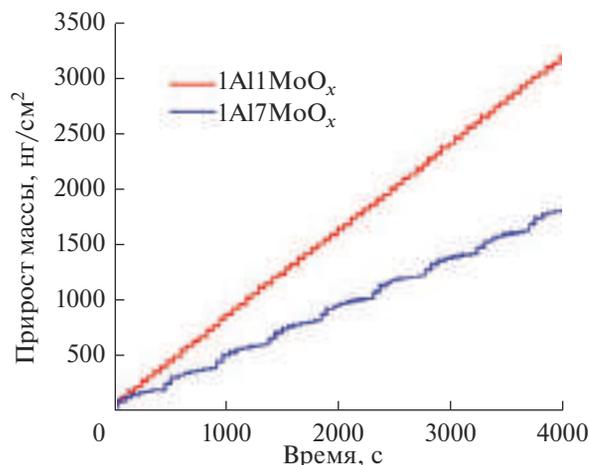


Рис. 5. Прирост массы в процессе роста  $Al_xMo_yO_z$ -пленок с разным соотношением субциклов при установленном режиме (после нуклеации).

пользованием  $MoOCl_4$  и  $H_2O$ , составляет  $3.9 \text{ г/см}^3$  [23], а АСО-пленки  $Al_2O_3$  — примерно  $3.0 \text{ г/см}^3$  [30]. Исходя из этих значений вычислили расчетную плотность синтезированных пленок по правилу смесей:

$$\rho_{см} = 1/(w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2), \quad (3)$$

где  $w_1$  и  $w_2$  — массовые доли атомов Al и Mo в пленках соответственно, полученных методом РФЭС;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности АСО-оксидов алюминия и молибдена соответственно. Отсюда получили значения  $3.36$  и  $3.51 \text{ г/см}^3$  для  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  соответственно, что близко к экспериментальным данным, полученным рентгеновской рефлектометрией. Используя значения плотностей пленок, полученные рентгеновской рефлектометрией, и прироста массы за суперцикл из КПМ, рассчитали ожидаемые величины постоянных роста, равные  $2.97$  и  $5.2 \text{ \AA/суперцикл}$  для  $1Al1MoO$  и  $1Al7MoO$  соответственно. Методом рентгеновской рефлектометрии получили также среднеквадратичную шероховатость пленок. Так, пленка  $1Al1MoO$  толщиной  $413.0 \text{ \AA}$  имела шероховатость  $16.73 \text{ \AA}$ , а пленка  $1Al7MoO$  толщиной  $294.5 \text{ \AA}$  —  $20.4 \text{ \AA}$ . Рентгенофракционный анализ полученных пленок показал, что все они имели аморфную структуру.

**РФЭС-анализ.** Элементный состав полученных пленок определяли из обзорных РФЭС. Анализ пленки  $1Al1MoO$  показал следующий состав (ат. %): Al — 26.00, Mo — 8.15, O — 65.85, C — 31.57, а пленки  $1Al7MoO$ : Al — 19.76, Mo — 11.66, O — 68.58, C — 25.74. Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности прибора ( $<0.5$  ат. %). Присутствие примесей углерода скорее всего обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке

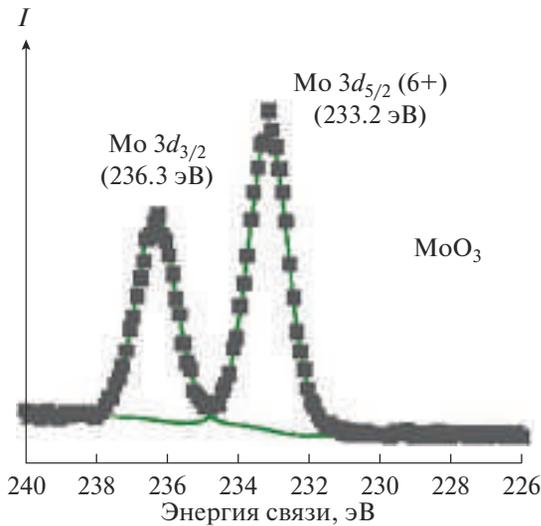


Рис. 6. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для АСО-пленки MoO<sub>3</sub>, полученной при 150°С с использованием MoOCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O.

между осаждением и РФЭС-анализом. Увеличение количества субциклов MoOCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O от одного (1Al1MoO) до семи (1Al7MoO) привело к увеличению концентрации молибдена примерно в 1.4 раза.

Для обоих типов АСО-пленок содержание алюминия превышает содержание молибдена, следовательно, реальный механизм роста пленок Al<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>O<sub>z</sub> отличается от предложенной программы синтеза, представленной на рис. 1. Используя основное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [31]

$$\chi_{\text{КПМ}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + 2(M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3})(\Delta m_{\text{sub,Al-O}} / \Delta m_{\text{sub,Mo-O}})), \quad (4)$$

где  $\Delta m_{\text{sub}}$  (нг/см<sup>2</sup>) – прирост массы за субцикл (в случае 1Al7MoO средний прирост за 7 субциклов Mo-O),  $M$  – молярная масса, получили относительную концентрацию Mo ( $\chi_{\text{КПМ}}$ ) для 1Al1MoO, равную 0.224, для 1Al7MoO – 0.474, что схоже с РФЭС-данными для 1Al1MoO (0.239) и отличается для 1Al7MoO (0.371). Близость значений для 1Al1MoO, возможно, говорит о минимально выраженных процессах “конверсии”, часто наблюдаемых для АСО-смесей [32] или атомно-слоевого травления [33, 34], проводимых с использованием ТМА. Отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих АСО-процессах [27, 32, 35, 36]. Среди причин такого поведения систем называют эффект “конверсии” [33, 34], который в общем виде ранее представляли как  $\text{MO}_w + \text{NL}_x(\text{г.}) \rightarrow \text{NO}_y + \text{ML}_z(\text{г.})$ , где  $M$  – металл исходного оксида (Mo), а  $N$  и  $L$  – металл (Al) и лиганд (–CH<sub>3</sub>) напускаемого прекурсора соответственно [33]. Среди легколетучих метилпроизводных молибдена известны термически устойчивый гексаметилмолибден Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и

менее устойчивый пентаметилмолибден Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> [37]. Можно предположить, что конверсия MoO<sub>3</sub> в данном процессе может протекать по реакции  $\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г.}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}(\text{CH}_3)_6(\text{г.})$ . Вышеизложенное указывает на то, что наряду с ростом пленки могут также протекать процессы ее травления. Расчетным путем оценили эту возможность количественно. Если предположить, что на ТМА/H<sub>2</sub>O-субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит травление оксида молибдена в количестве  $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}}$  (нг/см<sup>2</sup>), то уравнение (4) примет вид

$$\chi_{\text{КПМ}} = n_{\text{Mo}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Mo}}) = 1 / (1 + (2M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3})(\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} - \Delta m_{\text{etch,Mo-O}})), \quad (5)$$

откуда

$$\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}}(1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} - \Delta m_{\text{sub,Al-O}})) / ((1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times (6 \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3} + 1))).$$

Для 1Al7MoO  $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 18.8$  нг/см<sup>2</sup>, что составляет 13% от общего количества присоединенного молибдена. Согласно уравнению реакции травления, травление оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида алюминия, масса которого составит 13.3 нг/см<sup>2</sup>. Общая масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна  $\Delta m_{\text{Al}} = B\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}} = 75.8$  нг/см<sup>2</sup>, из которых 13.3 нг/см<sup>2</sup> – за счет травления оксида молибдена, а остальное (62.5 нг/см<sup>2</sup>) – за счет традиционного АСО. Как видим, это значение только увеличилось по сравнению с приростом без травления и оно по-прежнему около двух монослоев. Таким образом, процесс конверсии (травления), хотя и позволяет понять 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. Для сравнения на рис. 6 приведен РФЭС для АСО-пленки MoO<sub>3</sub> (на затравочном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученной при той же температуре с использованием MoOCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O. В спектре остовных уровней Mo 3d преобладает спин-орбитальный дублет Mo 3d<sub>3/2</sub>–Mo 3d<sub>5/2</sub>. Позиция пика Mo 3d<sub>5/2</sub> с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO<sub>3</sub>, где Mo имеет степень окисления 6+ [38], что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор (MoOCl<sub>4</sub>).

Спектральные данные и модели линий остовного уровня Mo 3d для 1Al1MoO и 1Al7MoO представлены на рис. 7а и 7б соответственно. Спектры

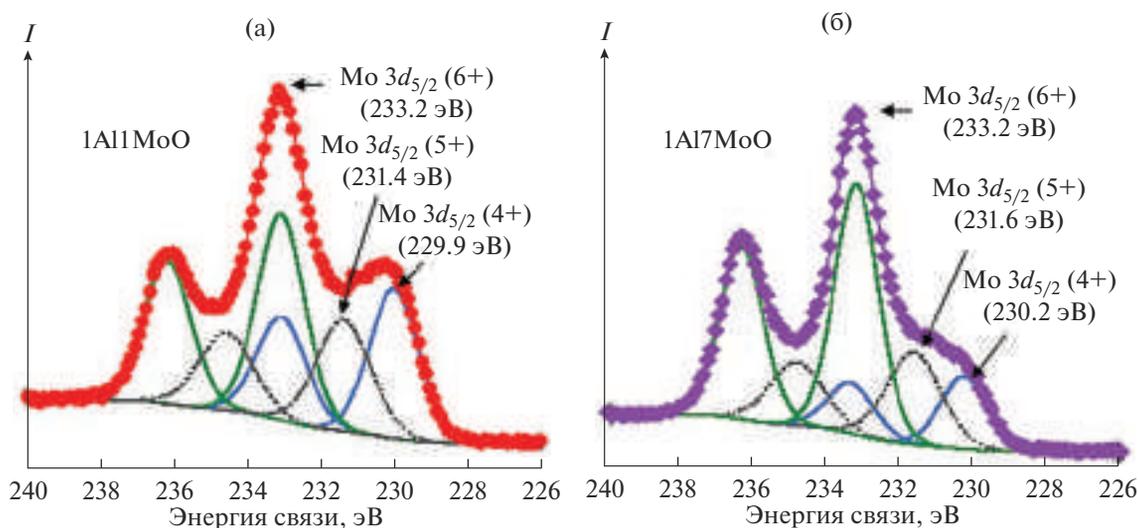


Рис. 7. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок  $\text{Al}_{11}\text{MoO}$  (а) и  $\text{Al}_{17}\text{MoO}$  (б), полученных при  $150^\circ\text{C}$ .

данных пленок более сложные и состоят из суперпозиции пиков, характерных для оксида молибдена в различных степенях окисления. Для пленки  $\text{Al}_{11}\text{MoO}$  (рис. 7а) два новых пика Mo  $3d_{5/2}$  с энергиями связи 231.4 и 229.9 эВ отнесли к молибдену со степенями окисления 5+ [39, 40] и 4+ [40] соответственно. Расчет площади фотоэлектронных линий новых Mo3d-пиков показал, что относительная концентрация ионов Mo в степени окисления 4+ превышает значение для 5+.

Для пленки  $\text{Al}_{17}\text{MoO}$  (рис. 7б) 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 [41]. В данном случае относительная концентрация  $\text{Mo}^{5+}$  выше концентрации  $\text{Mo}^{4+}$ . Из рис. 7а и 7б видно, что с увеличением количества субциклов  $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  в суперцикле относительная концентрация  $\text{Mo}^{6+}$  увеличивается в сравнении с  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ . Относительная концентрация  $\text{Mo}^{6+}$  для обоих типов пленок может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [40] верхних слоев пленок.

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов алюминия (65–84 эВ, Al 2p) для  $\text{Al}_{11}\text{MoO}$  и  $\text{Al}_{17}\text{MoO}$ , показали синглетные пики с энергиями связи 74.6 и 74.75 эВ соответственно, что согласуется с данными [42] для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соответствует  $\text{Al}^{3+}$  в ТМА.

Частичное восстановление  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  в процессе роста  $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ -пленок связано с восстановительной способностью ТМА. Восстановление катионов оксидов металлов в реакциях с ТМА наблюдали и в ряде других работ [27, 34, 43, 44]. Так, восстановление  $\text{Si}^{4+}$  в составе  $\text{SiO}_2$  при реакции с газофазным ТМА в работе [34] связывали с

тем, что метильные группы ТМА имеют меньшее значение электроотрицательности по сравнению с атомами кислорода, связанными с Si. Таким образом, ТМА помимо образования связей Mo–O–Al может способствовать восстановлению  $\text{Mo}^{6+}$ . Термодинамические расчеты процессов восстановления  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  с участием  $\text{CH}_4$ , являющегося побочным продуктом поверхностных реакций ТМА и  $\text{H}_2\text{O}$  (реакции I и II) (рис. 1), дали следующий результат:  $4\text{MoO}_3 + \text{CH}_4(\text{г.}) \rightarrow 4\text{MoO}_2 + \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ , где  $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -71.7$  ккал, и/или  $3\text{MoO}_3 + \text{CH}_4(\text{г.}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ , где  $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -42.7$  ккал. Данные расчеты показывают, что эти процессы возможны, однако из литературных данных известно, что процессы восстановления  $\text{MoO}_3$  метаном начинают протекать с выраженной интенсивностью только при достижении температуры реакционной среды  $\sim 700^\circ\text{C}$  [42]. Другим путем восстановления  $\text{MoO}_3$ , связанного с присутствием триметилалюминия в системе, может быть реакция  $3\text{MoO}_3 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г.}) \rightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$ , где  $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -301.1$  ккал, что указывает на более выраженные восстановительные свойства ТМА по сравнению с  $\text{CH}_4$ . Интересно, что данный процесс более термодинамически выгоден в сравнении с реакцией ТМА с  $\text{H}_2\text{O}$ :  $3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г.}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_4(\text{г.})$ , где  $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -282.7$  ккал.

Возможный механизм восстановления поверхностных молибденосодержащих групп схематически представлен на рис. 8. Предположительно, восстановление  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{4+}$  в результате реакции с ТМА осуществляется за счет параллельно происходящих процессов: образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму

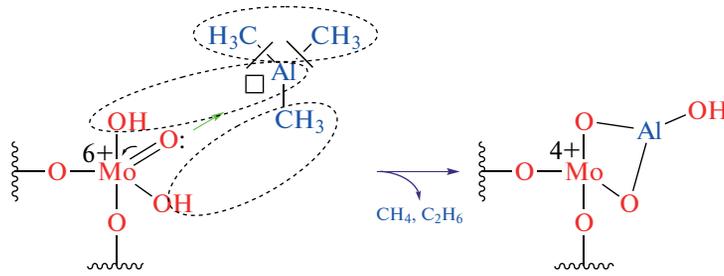


Рис. 8. Предлагаемый механизм восстановления  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{4+}$  в пленках  $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ .

между терминальным кислородом  $\text{Mo}=\text{O}$ : и атомом алюминия в ТМА, отщепления поверхностной  $\text{OH}$ -группы от молибдена и ее присоединения к  $\text{Al}$ , отщепления  $\text{CH}_3$ -лигандов ТМА и их рекомбинации в молекулы  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Механизм дополняется реакцией замещения между ТМА и поверхностными  $\text{OH}$ -группами с выделением  $\text{CH}_4$ .

По предложенному выше механизму во время стадии напуска ТМА может появиться  $\text{OH}$ -группа, которая открывает возможность обесщепления дополнительной молекулы ТМА, за счет чего почти вдвое может увеличиться прибавка массы, что и наблюдалось на КПМ (рис. 2 и 4). Оценить эту возможность количественно можно с использованием уравнения (4). Если предположить, что на ТМА/ $\text{H}_2\text{O}$ -субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит восстановление оксида молибдена, в результате которого он теряет атомы кислорода в количестве  $\Delta m_{\text{red,O}}$  ( $\text{нг/см}^2$ ), то уравнение (4) примет вид:

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

откуда:

$$\Delta m_{\text{red,O}} = \Delta m_{\text{sub,Mo-O}} (1/\chi_{\text{КПМ}} - 1) \times (M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{MoO}_3}) - \Delta m_{\text{sub,Al-O}}). \quad (8)$$

Для  $1\text{Al}7\text{MoO}$   $\Delta m_{\text{red,O}} = 30.1 \text{ нг/см}^2$  или  $1.88 \text{ нмоль/см}^2$ . Согласно уравнению реакции восстановления, на каждые 3 моля триоксида молибдена, восстановленного до диоксида, образуется 1 моль оксида алюминия. Таким образом, по реакции восстановления должно образоваться  $0.63 \text{ нмоль/см}^2$  ( $63.9 \text{ нг/см}^2$ ) оксида алюминия. Общая же масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна  $\Delta m_{\text{Al}} = B\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red,O}} = 87.1 \text{ нг/см}^2$ . Таким образом, на традиционное АСО  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается  $23.2 \text{ нг/см}^2$ , что находится в пределах мономолекулярного слоя, тогда как сверхмонослойный рост происходит по реакции восстановления, в ходе которой  $\text{OH}$ -группы не расходуются.

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе с привлечением известных физико-химических подходов к выбору прекурсоров и режимов процесса АСО разработана новая программа синтеза алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием ТМА, оксотетрахлорида молибдена и воды. Полученные пленки были исследованы *in situ* и *ex situ* с привлечением комплекса современных методов анализа. Пленки имели аморфную структуру. *In situ*-мониторинг роста пленок показал высокую реакционную способность  $\text{MoOCl}_4$  в процессах роста  $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$  и перспективность его использования для получения других смешанных оксидов.

Анализ КПМ-данных показал, что в процессах  $1\text{Al}1\text{MoO}$  и  $1\text{Al}7\text{MoO}$  в каждом суперцикле к поверхности присоединяются два алюминийоксидных слоя, а присоединение молибденосидных слоев происходит в субмонослойном режиме для процесса  $1\text{Al}1\text{MoO}$  и сопровождается присоединением двух мономолекулярных молибденосидных слоев для  $1\text{Al}7\text{MoO}$ .

Анализ РФЭС-данных полученных пленок указывает на частичное восстановление  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{4+}$  в процессе роста пленки, что связано с восстановительной способностью ТМА.

Анализ данных рентгеновской рефлектометрии показал, что плотности и постоянные роста для полученных пленок имели значения, близкие к ожидаемым, рассчитанным с использованием РФЭС и КПМ-данных соответственно.

Выявленные закономерности формирования алюминий-молибденовых оксидных пленок на поверхности кремниевой подложки могут способствовать пониманию процессов “конверсии” и окислительно-восстановительных процессов, связанных с присутствием ТМА в реакционной системе, а также более детальному анализу ростовых характеристик процессов АСО многокомпонентных оксидных пленок.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание FZNZ-2020-0002).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto Y., Shimanouchi R.* Synthesis of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.507>
2. *Davis B.E., Strandwitz N.C.* Aluminum Oxide Passivating Tunneling Interlayers for Molybdenum Oxide Hole-Selective Contacts // *IEEE J. Photovolt.* 2020. V. 10. № 3. P. 722–728. <https://doi.org/10.1109/jphotov.2020.2973447>
3. *Chowdhury S., Khokhar M.Q., Pham D.Ph., Yi J.*  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_x$  Hole-Selective Passivating Contact for Silicon Heterojunction Solar Cell // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. № 1. P. 015004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac4d83>
4. *Харлампова Р.Н., Зайдман Н.М., Плясова Л.М., Милова Л.П., Нагаева Л.А., Шкарин А.В.* Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 1973. Т. 14. № 6. С. 1538–1543.
5. *Haber J.* The Role of Molybdenum in Catalysis. London: Climax Molybdenum Co, 1981. P. 479.
6. *Gasonoo A., Ahn H.-S., Jang E.-J., Kim M.-H., Gwag J.S., Lee J.-H., Choi Y.* Fabrication of Multi-Layer Metal Oxides Structure for Colored Glass // *Materials.* 2021. V. 14. P. 2437. <https://doi.org/10.3390/ma14092437>
7. *Dondi M., Matteucci F., Baldi G., Barzanti A., Cruciani G., Zama I., Bianchi C.L.* Gray–Blue  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–MoO}_x$  Ceramic Pigments: Crystal Structure, Colouring Mechanism and Performance // *Dyes Pigm.* 2008. V. 76. № 1. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.021>
8. *Erdemir A.* A Crystal-Chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides // *Tribol. Lett.* 2000. V. 8. № 2–3. P. 97–102. <https://doi.org/10.1023/A:1019183101329>
9. *Erdemir A.* A Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-Lubricating Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. № 5–6. P. 1792–1796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.054>
10. *Vitale S.A., Hu W., D’Onofrio R., Soares T., Geis M.W.* Interface State Reduction by Plasma-Enhanced ALD of Homogeneous Ternary Oxides // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 38. P. 43250–43256. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11882>
11. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* Некоторые закономерности реакций МН // Тез. докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1965. С. 67.
12. *Малыгин А.А. С.И. Кольцов* – главный создатель метода молекулярного наслаивания // Сб. тез. докл. III Междунар. семинара “Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021”. Санкт-Петербург. 2021. С. 13–14.
13. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F.* Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
14. *Profijt H.B., Potts S.E., Van de Sanden M.C.M., Kessels W.M.M.* Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges // *Vac. Sci. Technol. A.* 2011. V. 29. № 5. P. 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>
15. *Ponraj J.S., Attolini G., Bosi M.* Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V. 38. № 3. P. 203–233. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736886>
16. *Diskus M., Nilsen O., Fjellva H.* Growth of Thin Films of Molybdenum Oxide by Atomic Layer Deposition // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 705–710. <https://doi.org/10.1039/C0JM01099E>
17. *Drake T.L., Stair P.C.* Vapor Deposition of Molybdenum Oxide Using Bis(ethylbenzene) Molybdenum and Water // *Vac. Sci. Technol. A.* 2016. V. 34. P. 051403. <https://doi.org/10.1116/1.4959532>
18. *Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R., Farha O.K., Hupp J.T., Lohr T.L., Delferro M., Marks T.J.* Second-Generation Hexavalent Molybdenum Oxo-Amidinate Precursors for Atomic Layer Deposition // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 1172–1178. <https://doi.org/10.1039/C6DT03952A>
19. *Vos M.F.J., Macco B., Thissen N.F.W., Bol A.A., Kessels W.M.M.* Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide from  $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$  and  $\text{O}_2$  Plasma // *Vac. Sci. Technol. A.* 2016. V. 34. P. 01A103. <https://doi.org/10.1116/1.4930161>
20. *Mattinen M., King P.J., Khriachtcheva L., Heikkilä M.J., Fleming B., Rushworth S., Mizohata K., Meinander K., Räsänen J., Ritala M., Leskelä M.* Atomic Layer Deposition of Crystalline Molybdenum Oxide Thin Films and Phase Control by Post-Deposition Annealing // *Mater. Today Chem.* 2018. V. 9. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005>

21. *Mouat A.R., Mane A.U., Elam J.W., Delferro M., Marks T.J., Stair P.C.* Volatile Hexavalent Oxo-Amidinate Complexes: Molybdenum and Tungsten Precursors for Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 6. P. 1907–1919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>
22. *Kvalvik J.N., Borgersen J., Hansen P.-A., Nilsen O.* Area-Selective Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide // *Vac. Sci. Technol. A.* 2020. V. 38. P. 042406. <https://doi.org/10.1116/6.0000219#suppl>
23. *Maksumova A.M., Abdulgatov I.M., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulgatov A.I.* Studying the Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide and Titanium–Molybdenum Oxide Films Using Quartz Crystal Microbalance // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 10. P. 2206–2214. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
24. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95ed. Boca Raton: CRC, 2014. P. 4–77.
25. *Pershina V., Fricke B.* Group 6 Oxychlorides  $\text{MOCl}_4$ , where M = Mo, W, and Element 106 (Sg): Electronic Structure and Thermochemical Stability // *Russ. J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 1. P. 144–147.
26. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* Viscous Flow Reactor with Quartz Crystal Microbalance for Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition // *Rev. Sci. Instrum.* 2002. V. 73. № 8. P. 2981–2987. <https://doi.org/10.1063/1.1490410>
27. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. № 8. С. 1310–1324. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
28. *Wind R.A., George S.M.* Quartz Crystal Microbalance Studies of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Atomic Layer Deposition Using Trimethylaluminum and Water at  $125^\circ\text{C}$  // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 3. P. 1281–1289. <https://doi.org/10.1021/jp9049268>
29. *Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.* Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания // *ЖФХ.* 2022. Т. 96. № 10. С. 1490–1498. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
30. *Groner M.D., Fabreguette F.H., Elam J.W., George S.M.* Low-Temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 4. P. 639–645. <https://doi.org/10.1021/cm0304546>
31. *Larsson F., Keller J., Primetzhofer D., Riekehr L., Edoff M., Törndahl T.* Atomic Layer Deposition of Amorphous Tin-Gallium Oxide Films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. № 3. P. 030906. <https://doi.org/10.1116/1.5092877>
32. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F.* Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
33. *Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K., Clancey J.W., George S.M.* Conversion Reactions in Atomic Layer Processing with Emphasis on ZnO Conversion to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by Trimethylaluminum // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021. V. 39. № 2. P. 021001. <https://doi.org/10.1116/6.0000680>
34. *DuMont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M.* Thermal Atomic Layer Etching of  $\text{SiO}_2$  by a “Conversion-Etch” Mechanism Using Sequential Reactions of Trimethylaluminum and Hydrogen Fluoride // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 11. P. 10296–10307. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01259>
35. *Coll M., Napari M.* Atomic Layer Deposition of Functional Multicomponent Oxides // *Appl. Mater.* 2019. V. 7. № 11. P. 110901. <https://doi.org/10.1063/1.5113656>
36. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 7. С. 835–848. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
37. *Roessler B., Kleinhenz S., Seppelt K.* Pentamethylmolybdenum // *Chem. Commun.* 2000. V. 12. P. 1039–1040. <https://doi.org/10.1039/B000987N>
38. *Plyuto Yu.V., Babich I.V., Plyuto I.V., Van Langeveld A.D., Moulijn J.A.* XPS Studies of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  Systems // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 119. № 1–2. P. 11–18.
39. *Clayton C.R., Lu Y.C.* Electrochemical and XPS Evidence of the Aqueous Formation of  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  // *Surf. Interface.* 1989. V. 14. № 1–2. P. 66–70.
40. *Choi J.G., Thompson L.T.* XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides // *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 93. № 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1063/1.370690>
41. *Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N.* Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination via Informed Amorphous Sample Model // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 326. P. 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
42. *NIST Standard Reference Database.*
43. *Bellenger F., Houssa M., Delabie A., Afanasiev V., Conard T., Caymax M., Meuris M., Meyer K.De., Heyns M.M.* Passivation of Ge(100)/ $\text{GeO}_2$ /high-k Gate Stacks Using Thermal Oxide Treatments // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 2. P. G33–G38. <https://doi.org/10.1149/1.2819626>
44. *Abdulgatov A.I., Sharma V., Murdzek J.A., Cavanagh A.S., George S.M.* Thermal Atomic Layer Etching of Germanium-Rich SiGe Using an Oxidation and “Conversion-Etch” Mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021. V. 39. № 2. P. 022602. <https://doi.org/10.1116/6.0000834>