

УДК 544.2

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

© 2023 г. А. М. Максумова¹, И. С. Бодалёв², С. И. Сулейманов¹, Н. М.-Р. Алиханов¹,
И. М. Абдулагатов¹*, М. Х. Рабаданов¹, А. И. Абдулагатов¹

¹Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000 Россия

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

*e-mail: 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/см³ 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

Al_2O_3 и MoO_3 в одном. Ранее для АСО 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 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, триоксид алюминия $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, триизопропилоксид алюминия $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ в комбинации с O_2 , H_2O или 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-(N, 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-(N, N' -третбутилацетоамидинато)молибден $\text{MoO}_2(\text{tBuamd})_2$ [21] и оксотетрахлорид молибдена(VI) MoOCl_4 [22] в комбинации с H_2O , 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 – MoOCl_4 , кислорода – H_2O . 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 MoO_3 с использованием MoOCl_4 в комбинации с H_2O 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°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 MoOCl_4 (CAS номер 13814750, Sigma-Aldrich) составляла ~97.0%. MoOCl_4 загружали в контейнер для подачи реагента в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Вода перед использованием подвергалась деионизации и дегазации. Во время АСО MoOCl_4 грели до 60°C для достижения достаточного давления паров. Температура плавления MoOCl_4 составляет 105°C [24]. Из литератур-

ных источников известно, что MoOCl_4 термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [25]. Несмотря на это, визуально изменения цвета прекурсора после нагревания в контейнере до 60°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 ~ 0.3 нг/см². 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 1.5×1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~ 20 Å. Перед использованием подложки последовательно очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке N_2 “ос. ч.”. До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~ 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- Al_2O_3 толщиной примерно 60 Å, для этого использовали триметилалюминий (ТМА) и H_2O .

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 AlK_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 $\text{C } 1s$ с центром при 284.8 эВ. Разложение спектральных фотоэлектронных линий провели функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами Ag^+ до снятия спектров не проводили из-за возможной модификации химического состава пленок.

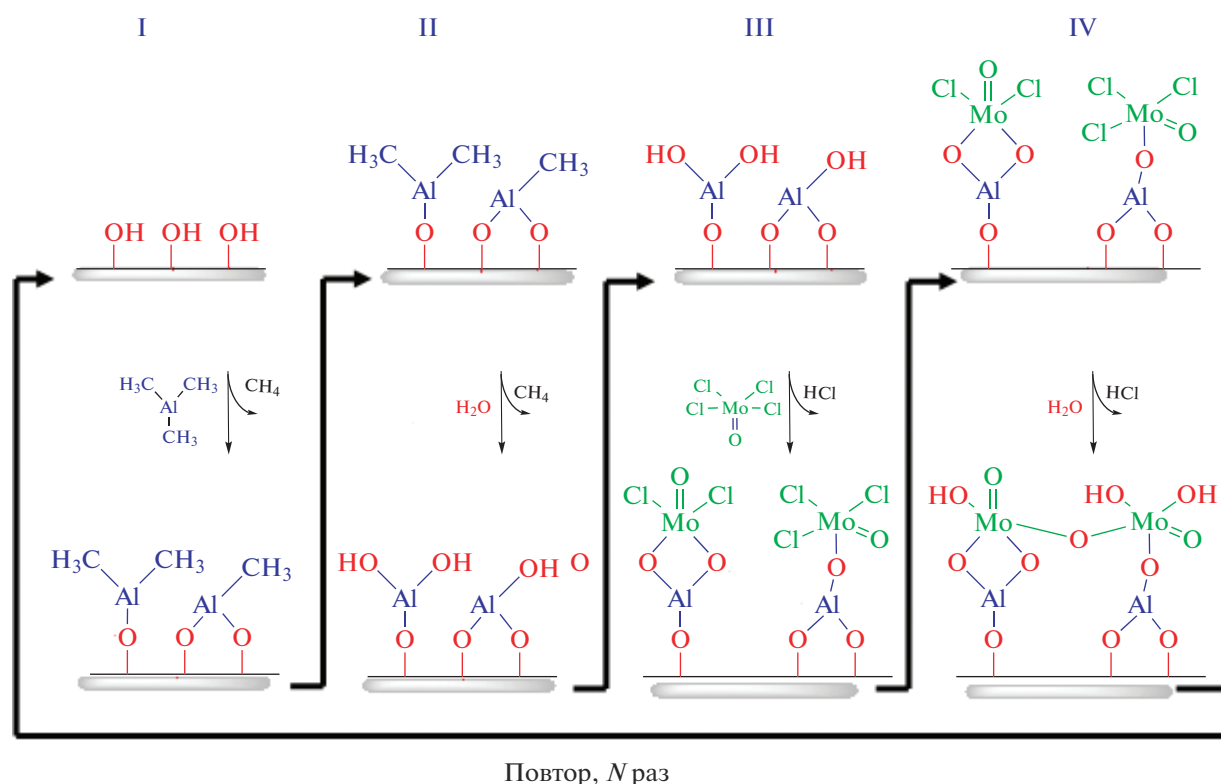


Рис. 1. Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса АСО $Al_xMo_yO_z$ (1Al1MoO).

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 τ_1 – время напуска паров ТМА; $\tau_2, \tau_4, \tau_6, \tau_8$ – время продувки (30 с); τ_3, τ_7 – время напуска паров H_2O ; τ_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 нг/см^2 , что почти вдвое выше прироста массы, наблюдаемого в процессе роста Al_2O_3 (~ 32.0 нг/см^2) с использованием ТМА и H_2O при схожих условиях [27, 28].

Прирост массы оксида алюминия более чем в два раза превышает теоретический прирост массы для одного монослоя Al_2O_3 , равный 26.4 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), σ – эффективная посадочная площадка для молекул ТМА (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), ρ – плотность жидкого ТМА (г/см^3). Из уравнения (2) посадочная площадка ТМА равна 0.320 нм^2 .

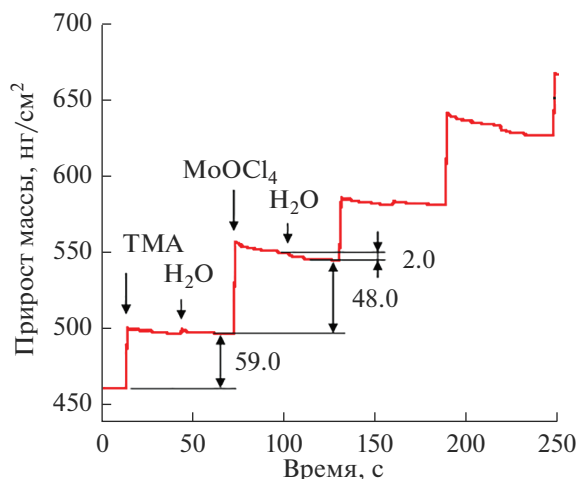


Рис. 2. Наблюдаемый при КПМ прирост массы при напуске реагентов в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$ (1Al17MoO) для двух суперциклов.

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 нг/см^2 , что на $\sim 41.0 \text{ нг/см}^2$ выше значения прироста массы, наблюдаемого в процессе АСО MoO_3 (7.0 нг/см^2) с использованием $MoOCl_4$ и H_2O [29]. Однако данное значение (48 нг/см^2) существенно меньше массы теоретического монослоя, рассчитанного из формулы (1): $\Delta m(MoO_3) = 78.1 \text{ нг/см}^2$ ($MoOCl_4$, $\sigma = 0.320 \text{ нм}^2$), 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 нг/см^2 .

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

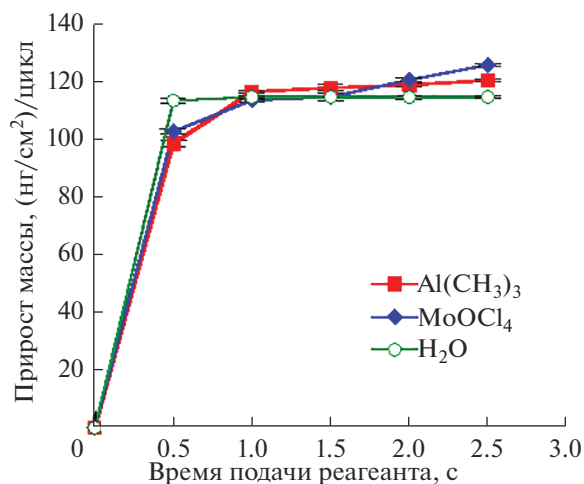


Рис. 3. Зависимости прироста массы за АСО-суперцикл $Al_xMo_yO_z$ от времени напуска паров ТМА, $MoOCl_4$ и H_2O при 150°C .

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 нг/см^2 , а после семи $MoOCl_4/H_2O$ -субциклов – 145.0 нг/см^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 нг/см^2 ниже,

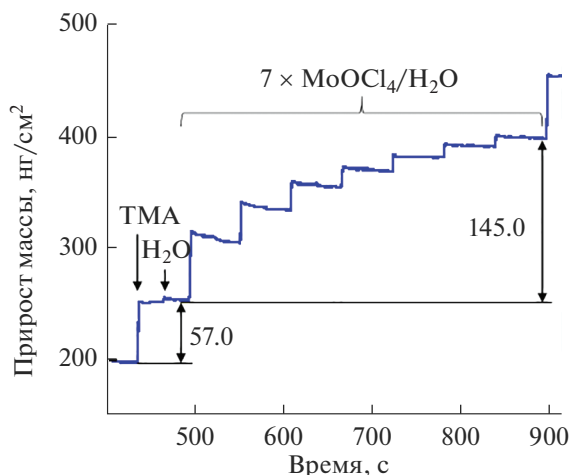


Рис. 4. КПМ-данные прироста массы для одного суперцикла в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$ (1Al7MoO) при $150^\circ C$.

чем в процессе АСО 1Al1MoO (59.0 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 рентгенифракционный 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 г/см^3 , а 1Al7MoO – 3.9 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-

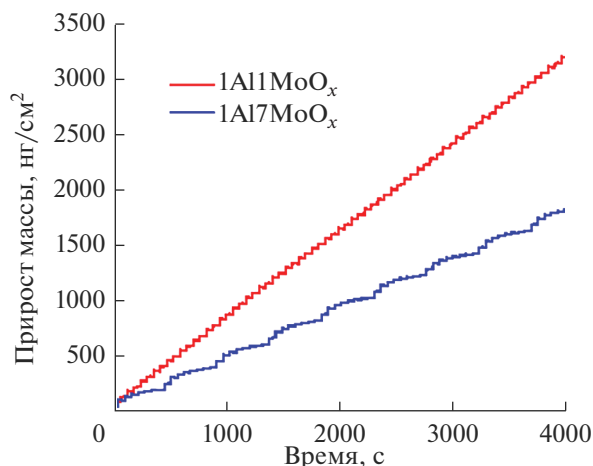


Рис. 5. Прирост массы в процессе роста $Al_xMo_yO_z$ -пленок с разным соотношением субциклов при установленном режиме (после нуклеации).

пользованием $MoOCl_4$ и H_2O , составляет 3.9 г/см^3 [23], а АСО-пленки Al_2O_3 – примерно 3.0 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; ρ_1 и ρ_2 – плотности АСО-оксидов алюминия и молибдена соответственно. Отсюда получили значения 3.36 и 3.51 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 \AA имела шероховатость 16.73 \AA , а пленка 1Al7MoO толщиной 294.5 \AA – 20.4 \AA . Рентгенифракционный 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

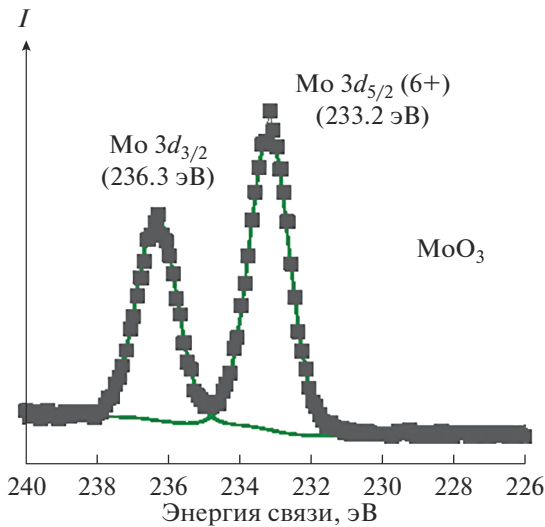


Рис. 6. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для АСО-пленки MoO₃, полученной при 150°С с использованием MoOCl₄ и H₂O.

между осаждением и РФЭС-анализом. Увеличение количества субциклов MoOCl₄/H₂O 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_xMo_yO_z 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 Δm_{sub} (нг/см²) – 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 (–CH₃) напускаемого прекурсора соответственно [33]. Среди легколетучих метилпроизводных молибдена известны термически устойчивый гексаметилмолибден Mo(CH₃)₆ и

менее устойчивый пентаметилмолибден Mo(CH₃)₅ [37]. Можно предположить, что конверсия MoO₃ 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/H₂O-субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит травление оксида молибдена в количестве $\Delta m_{\text{etch,Mo-O}}$ (нг/см²), 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/см², 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/см². 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/см², из которых 13.3 нг/см² – за счет травления оксида молибдена, а остальное (62.5 нг/см²) – 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 MoO₃ (на затравочном Al₂O₃), полученной при той же температуре с использованием MoOCl₄ и H₂O. В спектре остовных уровней Mo 3d преобладает спин-орбитальный дублет Mo 3d_{3/2}–Mo 3d_{5/2}. Позиция пика Mo 3d_{5/2} с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO₃, где Mo имеет степень окисления 6+ [38], что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор (MoOCl₄).

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

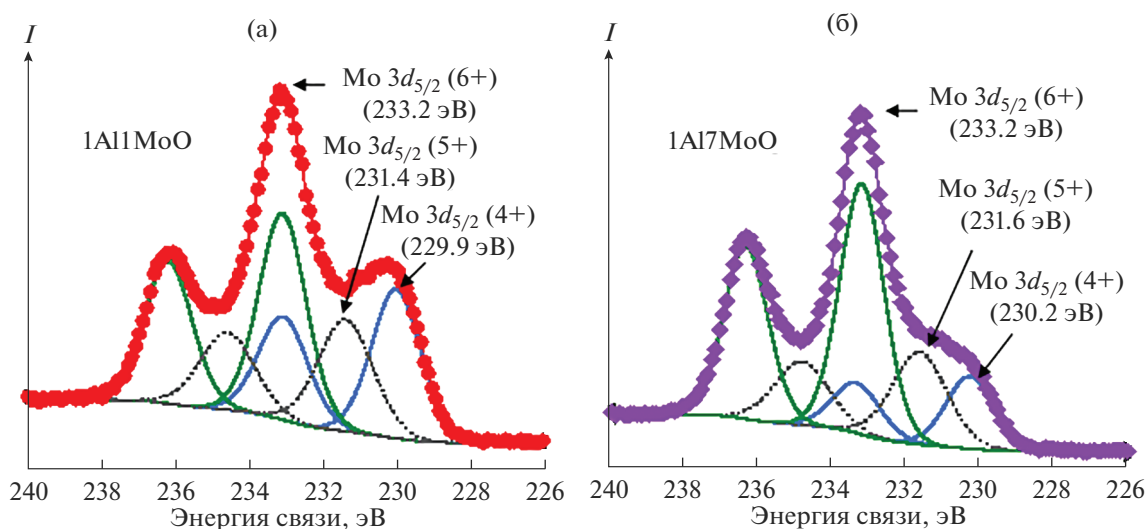


Рис. 7. РФЭС линии Mo 3d высокого разрешения с моделями для пленок Al_{11}MoO (а) и Al_{17}MoO (б), полученных при 150°C .

данных пленок более сложные и состоят из суперпозиции пиков, характерных для оксида молибдена в различных степенях окисления. Для пленки Al_{11}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 Al_{17}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 Mo^{5+} выше концентрации 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 Mo^{6+} увеличивается в сравнении с Mo^{4+} и Mo^{5+} . Относительная концентрация 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 Al_{11}MoO и Al_{17}MoO , показали синглетные пики с энергиями связи 74.6 и 74.75 эВ соответственно, что согласуется с данными [42] для Al_2O_3 и соответствует Al^{3+} в ТМА.

Частичное восстановление Mo^{6+} до Mo^{4+} и Mo^{5+} в процессе роста $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ -пленок связано с восстановительной способностью ТМА. Восстановление катионов оксидов металлов в реакциях с ТМА наблюдали и в ряде других работ [27, 34, 43, 44]. Так, восстановление Si^{4+} в составе 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 Mo^{6+} . Термодинамические расчеты процессов восстановления MoO_3 до MoO_2 с участием CH_4 , являющегося побочным продуктом поверхностных реакций ТМА и H_2O (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 MoO_3 метаном начинают протекать с выраженной интенсивностью только при достижении температуры реакционной среды $\sim 700^\circ\text{C}$ [42]. Другим путем восстановления 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 CH_4 . Интересно, что данный процесс более термодинамически выгоден в сравнении с реакцией ТМА с H_2O : $3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{г.}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_4(\text{г.})$, где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -282.7$ ккал.

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

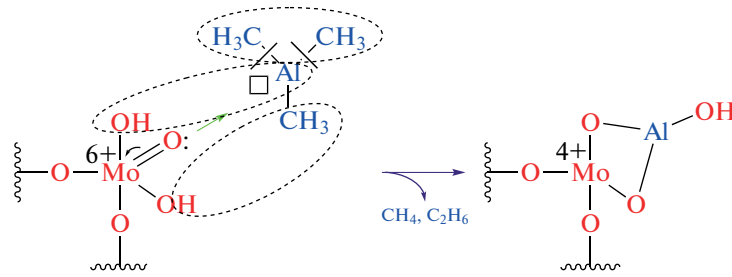


Рис. 8. Предлагаемый механизм восстановления Mo^{6+} до Mo^{4+} в пленках $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$.

между терминальным кислородом $\text{Mo}=\text{O}$: и атомом алюминия в ТМА, отщепления поверхностной OH -группы от молибдена и ее присоединения к Al , отщепления CH_3 -лигандов ТМА и их рекомбинации в молекулы C_2H_6 . Механизм дополняется реакцией замещения между ТМА и поверхностными OH -группами с выделением CH_4 .

По предложенному выше механизму во время стадии напуска ТМА может появиться 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/ H_2O -субцикле наряду с присоединением оксида алюминия происходит восстановление оксида молибдена, в результате которого он теряет атомы кислорода в количестве $\Delta m_{\text{red,O}}$ ($\text{нг}/\text{см}^2$), 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 $1\text{Al}7\text{MoO}$ $\Delta m_{\text{red,O}} = 30.1 \text{ нг}/\text{см}^2$ или $1.88 \text{ нмоль}/\text{см}^2$. 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 $0.63 \text{ нмоль}/\text{см}^2$ ($63.9 \text{ нг}/\text{см}^2$) оксида алюминия. Общая же масса синтезированного за суперцикл оксида алюминия будет равна $\Delta m_{\text{Al}} = B\Delta m_{\text{sub,Al-O}} + \Delta m_{\text{red,O}} = 87.1 \text{ нг}/\text{см}^2$. Таким образом, на традиционное АСО Al_2O_3 остается $23.2 \text{ нг}/\text{см}^2$, что находится в пределах мономолекулярного слоя, тогда как сверхмонослойный рост происходит по реакции восстановления, в ходе которой 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 ($1.88 \text{ нмоль}/\text{см}^2$) превышает его наличное количество, присоединяемое за семь Mo -полуциклов ($145 \text{ нг}/\text{см}^2$, что соответствует $1.01 \text{ нмоль}/\text{см}^2$). 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 OH -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 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 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 Mo^{6+} до Mo^{5+} и 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 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 $MOCl_4$, 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 Al_2O_3 Atomic Layer Deposition Using Trimethylaluminum and Water at 125°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 Al_2O_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 Al_2O_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 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 MoO_3/Al_2O_3 and MoO_3/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 Mo_2O_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)/ 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>