ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 10, с. 1490–1498

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА И ТИТАН-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КВАРЦЕВОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

© 2022 г.
А. М. Максумова[a], И. М. Абдулагатов[a,*], Д. К. Палчаев[a], М. Х. Рабаданов[a], А. И. Абдулагатов[a]

[a] *Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия*

**e-mail: ilmutdina@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.
После доработки 19.04.2022 г.
Принята к публикации 20.04.2022 г.

Проведено исследование процесса термического атомно-слоевого осаждения (АСО) пленок оксида молибдена (MoO_x) с использованием $MoOCl_4$ и H_2O, а также титан-молибденовых оксидных ($Ti_xMo_yO_z$) тонких пленок с использованием $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O. Процесс роста пленки исследовали *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) в диапазоне температур от 115 до 180°C. Рассмотрены процессы АСО пленок $Ti_xMo_yO_z$ с различным соотношением субциклов $TiCl_4$–H_2O и $MoOCl_4$–H_2O в суперцикле. Во всех случаях установлен линейный рост пленки с количеством АСО циклов. Показано, что поверхностные реакции галогенидов и H_2O носили самоограничивающийся характер. Согласно данным КПМ, сделан вывод о возможности использования рассмотренной химии поверхности для осаждения тонких пленок MoO_x и $Ti_xMo_yO_z$. Установлены потенциальные области применения данных тонких пленок: катализ, электрохромные устройства, литий-ионные аккумуляторы, антибактериальные покрытия и т.д.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, MoO_3, $MoOCl_4$, легирование TiO_2, $Ti_xMo_yO_z$

DOI: 10.31857/S0044453722100181

Известно, что диоксид титана (TiO_2) широко распространен в природе, не токсичен и обладает фотокаталитическими свойствами. Значение ширины запрещенной зоны TiO_2 в зависимости от кристаллической структуры находится в пределах от 3.0 до 3.4 эВ. Это ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет лишь ≈3% солнечного спектра [1]. Поэтому разработка активного в видимой области света диоксида титана – одна из ключевых задач в области фотокатализа полупроводников [2]. Одним из подходов к модификации оптических свойств TiO_2 служит легирование ионами переходных металлов [3]. Легированные покрытия можно получить различными газофазными методами, такими как химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [4], магнетронное распыление [5], испарение лазерным лучом [6] и т.д. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО) под названием "молекулярное наслаивание" был впервые разработан в 60-е годы прошлого столетия советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [7]. Данная технология позволяет на атомарном уровне контролировать толщину и состав получаемых пленок [8, 9]. Поэтому АСО нашло широкое применение для получения и в том числе легированных тонких пленок. В прошлом для легирования АСО TiO_2 были успешно использованы ванадий [10], углерод [11], азот [12–14], ниобий [15], сера [16], цинк [17], фтор [18], тантал [19] и т.д. В данной работе впервые исследовали процесс термического АСО оксида титана, легированного молибденом, с использованием тетрахлорида титана, окситетрахлорида молибдена и воды. Возможность использования оксидных сплавов титана и молибдена в фотокатализе ранее была продемонстрирована в работах [20, 21]. Кроме этого, пленки $Ti_xMo_yO_z$ могут найти применение в литий-ионных аккумуляторах [22], газовых сенсорах [23] и т.д.

Процесс АСО $Ti_xMo_yO_z$, рассмотренный в данной работе, является комбинацией двух процессов: АСО TiO_2 и MoO_3. В настоящее время АСО TiO_2 продемонстрировано с использованием множества различных типов прекурсоров.

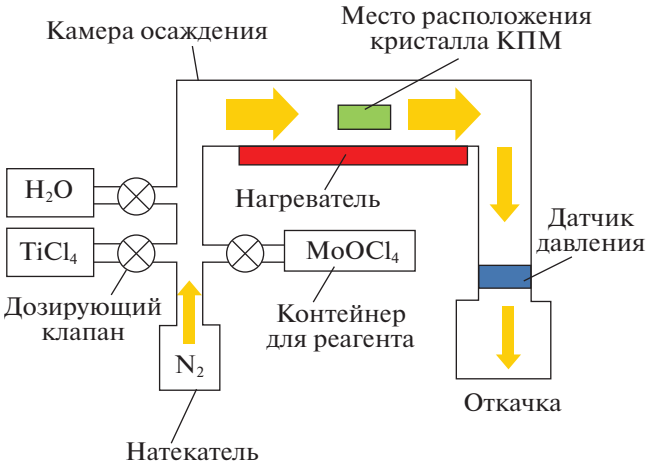

Рис. 1. Схема установки для АСО тонких пленок.

Ниже приведены только некоторые из них: тетрахлорид титана ($TiCl_4$) [24]; изопропоксид титана ($Ti(OiPr)_4$) [25]; тетракисдиметиламинотитан ($Ti(NMe_2)_4$) [26]; бис-(изопропоксид)-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) титана ($Ti(OiPr)_2(thd)_2$) [27] и др. в комбинации с такими окислителями как H_2O, O_3, H_2O_2 и т.д. [28]. В качестве прекурсоров для получения пленок MoO_x ранее были использованы гексакарбонил молибдена ($Mo(CO)_6$) [29]; бис-этилбензол молибдена ($MoC_{16}H_{20}$) [30]; диоксо-бис-(N,N'-диизопропилацетоамидинат) молибдена (VI) ($MoO_2(iPr_2amd)_2$) [31]; бис-(*трет*-бутилимидо)-бис-(диметиламино)молибден (VI) ($Mo(NtBu)_2(NMe_2)_2$) [32]; оксотетрахлорид молибдена (VI) ($MoOCl_4$) [33]; диоксо-бис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)молибден (VI) ($MoO_2(thd)_2$) [34]; диоксо-бис-(N,N'-*трет*-бутилацетоамидинато)молибден (VI) $MoO_2(tBuamd)_2$ [35]; $Mo(CpSiMe_3)(CO)_2$(2-метилаллил) [36], в комбинации с H_2O, O_3 и $H_2O + O_3$. Тонкие пленки MoO_x находят применение в катализе [37, 38], электрохромных устройствах [39], литий-ионных батареях [40], газовых сенсорах [41], в качестве антибактериальных покрытий [42].

В сравнении с часто используемыми в АСО TiO_2 и MoO_x органометаллическими прекурсорами, их галогениды обладают достаточным давлением паров при комнатной температуре или могут быть относительно легко переведены в газовую фазу нагревом. В связи с этим в данной работе АСО $Ti_xMo_yO_z$ проводили с использованием $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O. В качестве альтернативного прекурсора молибдена (VI) может быть использован более термически стабильный диоксидихлорид молибдена MoO_2Cl_2 [43, 44], однако он обладает более высокой температурой плавления (175°C) [45].

Цель данной работы – исследование поверхностных процессов, происходящих при АСО оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных тонких пленок при помощи КПМ в диапазоне температур 115–180°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО “АСО НаноТех”. Упрощенная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Для АСО использовали вакуумную камеру с горячими стенками, выполненную из стали марки AISI 304L, которую продували потоком газа-носителя. В качестве газа-носителя использовали азот особой степени чистоты от ООО “Гермесгаз” (N_2, 99.999%). Напуск паров прекурсоров осуществляли посредством открытия пневматических дозирующих клапанов, которые установлены между контейнером с прекурсором и реактором. Последовательность и продолжительность напуска прекурсоров задавали программой. Парциальные давления прекурсоров регистрировали встроенным на выходе из реактора датчиком давления как показано на схеме. С помощью регулятора расхода газа (РРГ) давление в реакторе поддерживали азотом на уровне ~1.0 Торр. При этом РРГ устанавливали на расход в 100 см^3/мин. $TiCl_4$ и $MoOCl_4$ перед экспериментом загружали в контейнеры для дозирования в атмосфере аргона. Чистота $TiCl_4$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 7550450) и $MoOCl_4$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 13814750) составляла ≥99.0 и 97.0%, соответственно. Воду использовали хроматографического класса чистоты (Fisher Chemical, кат. номер W5-1). АСО проводили при температурах 115, 150 и 180°C. Во время АСО $MoOCl_4$ грели до 60°C для сублимации и достижения достаточного давления паров. Температура плавления $MoOCl_4$ составляет 105°C [45]. Известно, что $MoOCl_4$ термически нестабилен и очень медленно [43] подвергается разложению при 25°C. Визуально изменение цвета прекурсора после нагревания в контейнере до 60°C не наблюдалось.

Изучение и оптимизацию процесса роста пленок проводили в АСО-установке, снабженной кварцевыми микровесами, позволяющими проводить исследование роста пленки в режиме реального времени (*in situ*). КПМ-оборудование, использованное в данной работе, схоже с описанным в работе [46]. КПМ-измерения выполняли с использованием электронного модуля STM-2 (Inficon). Корпус КПМ выполнен компанией Inficon. Разрешение кварцевых микровесов по массе составляет ~0.3 нг/см^2. До начала осаждения пленок MoO_x или $Ti_xMo_yO_z$ кристалл КПМ по-

крывали пленкой АСО Al_2O_3, для этого использовали триметилалюминий (ТМА, $Al(CH_3)_3$) и воду. ТМА с чистотой 97% (Sigma-Aldrich, кат. номер 257222) использовали при комнатной температуре без нагрева. В процессе роста Al_2O_3 наблюдали линейный прирост массы с количеством циклов со средним приростом массы за цикл ~33.0 нг/см^2, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [47]. Значения погрешностей, полученные для каждой точки на кривых насыщения, представляют разброс данных по 10 точкам для разных экспериментов. Относительная погрешность для данных измерений составляет 1.07%. Активная площадь кварцевого кристалла, на которой происходило осаждение, составляла 0.65 см^2 и по прилагаемой программе пересчитывалась на площадь 1 см^2.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного АСО цикла MoO_x обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 – время напуска паров $MoOCl_4$; t_2 и t_4 – время продувки; t_3 – время напуска паров H_2O. Один АСО суперцикл осаждения $Ti_xMo_yO_z$ обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 – время напуска паров $TiCl_4$; t_2, t_4, t_6, t_8 – время продувки; t_3, t_7 – время напуска паров H_2O; t_5 – время напуска паров $MoOCl_4$. Соотношение субциклов $TiCl_4$–H_2O и $MoOCl_4$–H_2O в процессе АСО $Ti_xMo_yO_z$ варьировали, меняя количество $t_5/t_6/t_7/t_8$ субциклов в суперцикле. Парциальные давления $MoOCl_4$, $TiCl_4$ и H_2O при времени напуска в течение 1 с составляли ~5, ~15 и ~50 мТорр, соответственно. Термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Атомно-слоевое осаждение MoO_x

Рост пленки MoO_x осуществлялся за счет поверхностных реакций паров $MoOCl_4$ и H_2O. Термохимические расчеты для газофазной реакции $MoOCl_4$(г) + $2H_2O$(г) → MoO_3 + 4HCl(г) при 150°C ($\Delta G = -17.23$ ккал/моль) показывают, что данная реакция может протекать самопроизвольно. Процесс АСО MoO_x схематично можно представить в виде циклически повторяющихся поверхностных полуреакций:

$$]({-}OH)^*_x + MoOCl_4(г) \rightarrow \rightarrow\ ]({-}O)_x{-}MoO(Cl)^*_{4-x} + xHCl(г), \quad (А)$$

$$]({-}O)_x{-}MoO(Cl)^*_{4-x} + (4-x)H_2O(г) \rightarrow \rightarrow\ ]({-}O)_x{-}MoO(OH)^*_{4-x} + (4-x)HCl(г), \quad (Б)$$

где * – поверхностные реакционные группы,] – поверхность, x – количество прореагировавших гидроксильных групп (–OH), HCl – газообразный продукт поверхностных реакций. По представленной выше схеме после напуска $MoOCl_4$ на поверхности образуется монослой молибденоксохлоридных групп, а напуск паров H_2O приводит к замещению хлор-ионов на гидроксильные группы, что приводит к регенерации поверхностных функциональных групп, благодаря которым, происходит дальнейший рост пленки.

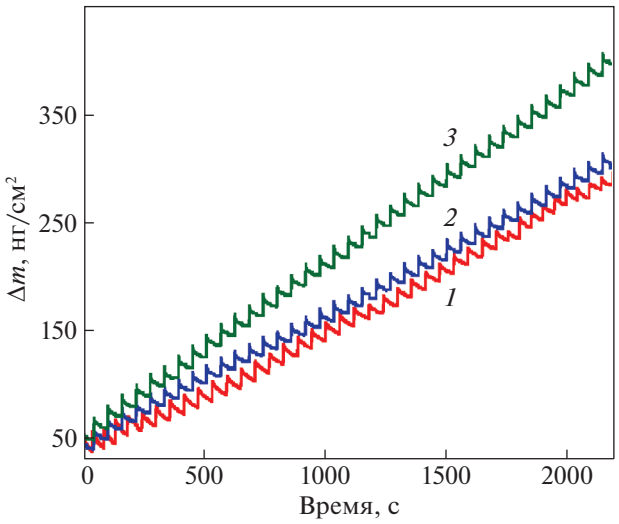

Рис. 2. Прирост массы (Δm), наблюдаемый в процессе АСО MoO_x при 115 (*1*), 150 (*2*) и 180°C (*3*).

На рис. 2 представлены КПМ-данные о зависимости прироста массы от времени осаждения в процессе АСО MoO_x при 115, 150 и 180°C.

Процесс проводили с временными параметрами напуска и продувки 1/30/1/30. При температуре АСО 115°C прирост массы был наименьшим, максимальный прирост массы наблюдался при 180°C. Скорость прироста массы при 150 и 115°C была примерно одинаковой. При 150 и 180°C наблюдали линейный рост пленки с количеством АСО-циклов и высокую повторяемость поверхностных процессов от цикла к циклу. Повторяемость процесса и линейность роста пленки была хуже при 115°C.

Зависимость прироста массы, приходящегося на один цикл АСО MoO_x, от продолжительности напуска $MoOCl_4$ и H_2O при температуре АСО 150°C приведена на рис. 3. Данные эксперименты были проведены для определения самонасыщаемости поверхностных полуреакций (А) и (Б). Результаты для $MoOCl_4$ были получены с использованием временных параметров одного цикла $\alpha/30/1/30$, где α – варьируемое время напуска паров $MoOCl_4$, 1 с – фиксированное время напуска паров H_2O и 30 с – время продувки прекурсоров. Результаты для H_2O были получены с использованием временных параметров одного цикла $1/30/\alpha/30$, где α – варьируемое время напуска па-

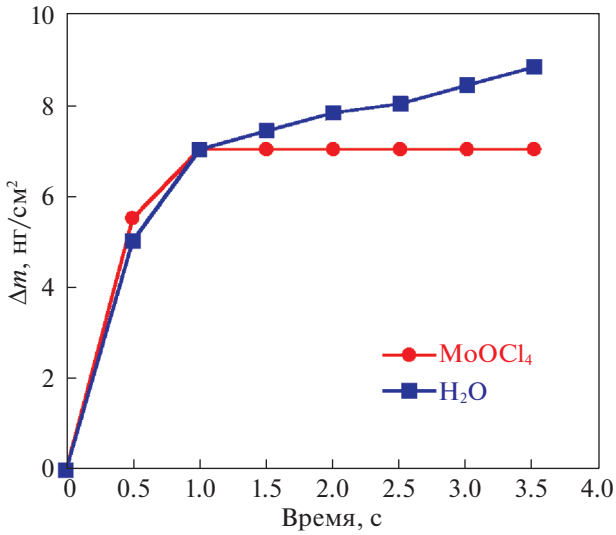

Рис. 3. Зависимости прироста массы от длительности напуска паров $MoOCl_4$ и H_2O в процессе АСО MoO_x при 150°C.

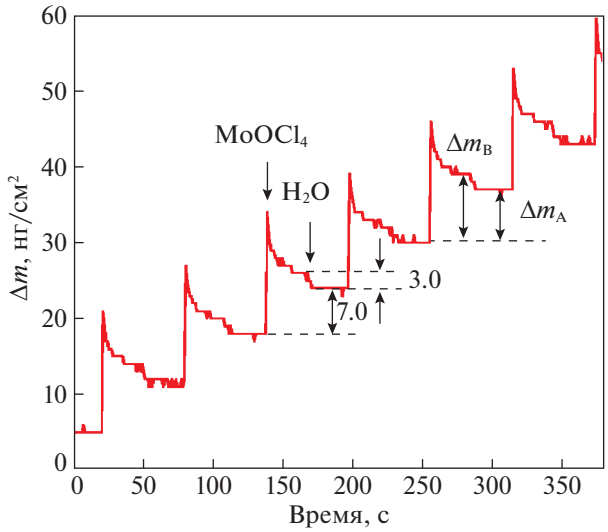

Рис. 4. Изменение прироста массы (Δm) в процессе попеременного напуска паров $MoOCl_4$ и H_2O при 150°C для АСО MoO_x.

ров H_2O, 1 с – фиксированное время напуска паров $MoOCl_4$.

Из рис. 3 следует, что прирост массы за цикл достигает насыщения уже при времени напуска паров $MoOCl_4$ ~1.0 с. Кривая насыщения для H_2O имеет более плавный характер, возможно, связанный с задержкой воды в реакторе и необходимостью более длительной продувки после напуска воды.

На рис. 4 представлен наблюдаемый при 150°C приближенный вид сигнала КПМ в ходе АСО MoO_x с параметрами цикла 1/30/1/30. При напуске $MoOCl_4$ результирующий прирост массы после напуска $MoOCl_4$ и шага продувки составил ~10 нг/см^2. На стадии продувки происходит некоторое снижение массы, что свидетельствует о нестабильности поверхностных комплексов и/или о медленной десорбции продуктов реакции. Напуск H_2O приводит к резкому снижению массы на 3.0 нг/см^2, при этом результирующий прирост массы составляет 7.0 нг/см^2 за цикл. Постоянную роста (δ, Å/цикл) можно получить из уравнения $\delta = \Delta m_A \rho^{-1}$, где Δm_A – прирост массы за один цикл (7.0 нг/см^2), ρ – плотность кристаллического MoO_3 (4.69 г/см^3); постоянная роста δ ~ 0.15 Å/цикл, что близко к значению 0.1 Å/цикл, полученному ранее для АСО MoO_x при 300°C с использованием тех же прекурсоров [33]. Толщину одного монослоя MoO_3 можно рассчитать из уравнения $h = (M/(N_A\rho))^{1/3}$, где M – молярная масса MoO_3, N_A – число Авагадро, и ρ – плотность кристаллического MoO_3. Из приведенного уравнения толщина монослоя кристаллического MoO_3 составляет 3.7 Å. Расчетным путем также определили ожидаемый прирост массы на КПМ для одного монослоя MoO_3 (~174 нг/см^2). Из этого следует, что осаждение пленки оксида молибдена в данном случае происходит в субмонослойном режиме. Прирост массы при напуске $MoOCl_4$ и ее снижение при дозировании H_2O соответствуют предложенной химии осаждения. Отношение общего прироста массы за один АСО цикл $MoOCl_4/H_2O$ (Δm_A) к приросту массы после напуска $MoOCl_4$ (Δm_B) составляет $R_{MoO_3} = 7.0/10.0 = 0.7$. Из уравнения: $R_{MoO_3} = M(MoO_3)/[M(MoOCl_4) - xM(HCl)]$, где M – молярная масса, можно рассчитать долю прореагировавших –OH-групп (x). Полученное значение $x = 1.3$ соответствует случаю, когда взаимодействие $MoOCl_4$ происходит в основном с одной гидроксильной группой.

В табл. 1 рассмотрены три случая, когда рост MoO_x осуществляется с участием одной, двух или трех 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 $x = 1.3$, что указывает на высокую вероятность монодентатного присоединения $MoOCl_4$ ($x = 1$), в этом случае количество прореагировавших в реакции (А) гидроксильных групп становится меньше полученных в результате реакции (Б). Как было показано ранее, поверхностные реакции $VOCl_3$ [48] или ТМА [49] с H_2O могут быть поликонденсацией (дегидратацией) соседних металгидроксильных групп с возникновением мо-

Таблица 1. Возможные механизмы роста MoO_x с расчетными значениями $R = \Delta m_A/\Delta m_B$

x	Реакции	R
1	]–OH* + $MoOCl_4$(г) →]–O–$MoOCl_3^*$ + HCl(г)]–O–$MoOCl_3^*$ + $3H_2O$(г) →](–O)–MoO–$(OH)_3^*$ + 3HCl(г)	0.71
2	]–$(OH)_2^*$ + $MoOCl_4$(г) →]$(–O)_2$–$MoOCl_2^*$ + 2HCl(г)]$(–O)_2$–$MoOCl_2^*$ + $2H_2O$(г) →]$(–O)_2$–MoO–$(OH)_2^*$ + 2HCl(г)	0.80
3	]–$(OH)_3^*$ + $MoOCl_4$(г) →]$(–O)_3$–MoOCl* + 3HCl(г)]$(–O)_3$–MoOCl* + H_2O(г) →]$(–O)_3$–MoO–OH* + HCl(г)	0.87

стиковых связей. Такой вариант для системы $MoOCl_4/H_2O$ представлен на рис. 5.

Для этого случая расчетное значение $R = 0.7$ и совпадает с экспериментальным. Все представленные расчеты предполагают рост MoO_x без примесей хлора.

Вследствие обратимости поверхностных химических реакций осаждаемые оксиды могут быть переведены в газовую фазу в результате хемосорбции продукта реакции – HCl [50, 51]. Согласно термохимическим расчетам, процессы травления оксида молибдена в процессе реадсобции продукта реакции (HCl) или продукта разложения прекурсора $MoOCl_4$ в контейнере (Cl_2) маловероятны, так как энергии Гиббса для реакций $MoO_3 + 4HCl(г) \rightarrow MoOCl_4(г) + 2H_2O(г)$ (ΔG(150°C) = 18.0 ккал) и $MoO_3 + 2Cl_2(г) \rightarrow MoOCl_4(г) + O_2(г)$ (ΔG (150°C) = 32.25 ккал) положительны. Это свидетельствует 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 был MoO_2Cl_2.

Приведенные выше экспериментальные данные указывают на то, что химия поверхности $MoOCl_4$ и H_2O может быть использована для осаждения сплава $Ti_xMo_yO_z$.

Атомно-слоевое осаждение $Ti_xMo_yO_z$

АСО $Ti_xMo_yO_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O в заданной последовательности. Полученные пленки обозначили как 1Ti1MoO, 1Ti7MoO и 2Ti7MoO, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $TiCl_4/H_2O$ и $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле. Для осаждения 1Ti1MoO использовали восьмиступенчатый АСО суперцикл, состоящий из последовательного напуска паров $TiCl_4$, H_2O, $MoOCl_4$, H_2O и продувок между ними (рис. 6).

Зависимость прироста массы, приходящегося на один суперцикл АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO), от продолжительности напуска паров $TiCl_4$, $MoOCl_4$, H_2O при температуре АСО 150°C приведена на рис. 7.

Для определения самонасыщаемости реакции $TiCl_4$ использовали временные параметры одного суперцикла α/30/2/30/1.5/30/2/30, где α – варьируемое время напуска паров $TiCl_4$, 1.5 с – фиксированное время напуска паров $MoOCl_4$, 2 с – время напуска паров H_2O, 30 с – время продувки прекурсоров, а для самонасыщаемости реакции $MoOCl_4$ – 1.5/30/2/30/α/30/2/30, где 1.5 с – время напуска паров $TiCl_4$, α – варьируемое время напуска паров $MoOCl_4$, 2 с – время напуска паров H_2O, 30 с – время продувки прекурсоров. Из рис. 6 видно, что насыщение достигалось при времени напуска паров галогенидов ~1.0 с. На рис. 7 также представлены результаты по самонасыщаемости реакции H_2O, полученные для времени напуска и продувки в суперцикле 1.5/30/α/30/1.5/30/α/30,

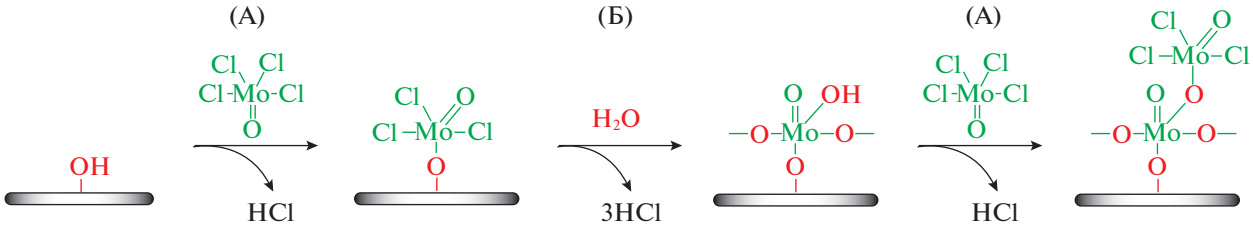

Рис. 5. Схема возможных поверхностных процессов взаимодействия паров $MoOCl_4$ и H_2O в процессе АСО MoO_x при 150°C.

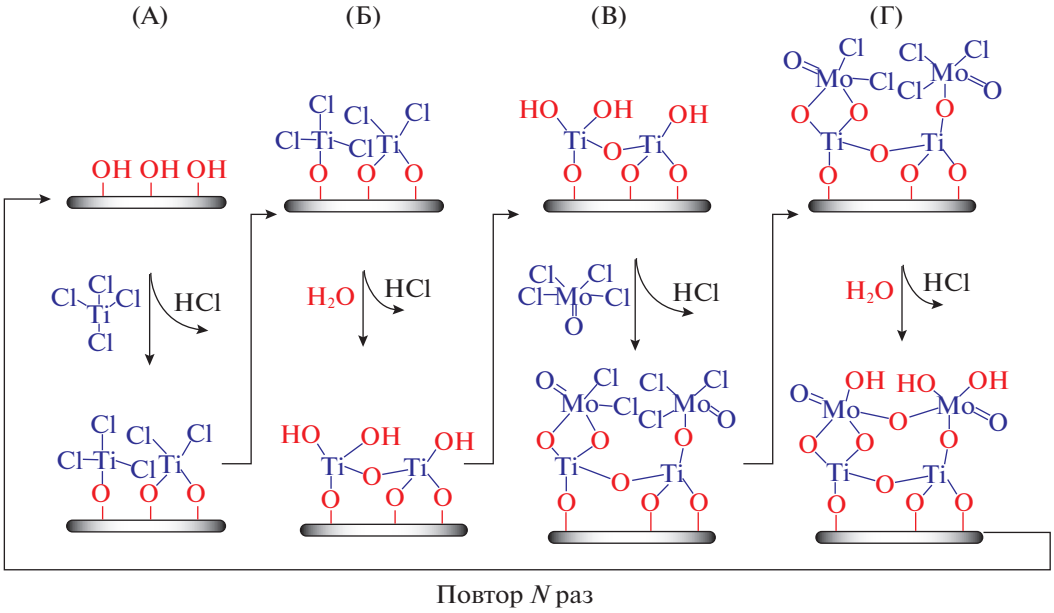

Рис. 6. Последовательность подачи реагентов в суперцикле процесса АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO).

где пары $TiCl_4$ и $MoOCl_4$ напускали в течение 1.5 с, α – варьируемое время напуска паров H_2O, 30 с – время продувки прекурсоров. Из изложенного выше следует, что поверхностные реакции галогенидов имеют самоограничивающийся характер, а кривая насыщения для H_2O имеет более плавный характер.

На рис. 8 приведены КПМ-данные по изменению массы при напуске и продувке паров реагентов в процессе роста пленки 1Ti1MoO при

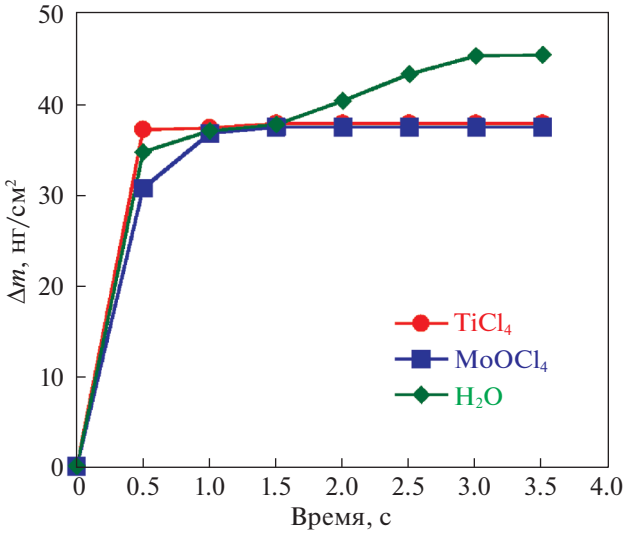

Рис. 7. Зависимость прироста массы (Δ*m*) от длительности напуска паров $TiCl_4$, $MoOCl_4$ и H_2O в процессе осаждения АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti1MoO) при 150°C.

150°C. Рост пленки осуществлялся с использованием временных параметров одного суперцикла 1/30/1/30/1/30/1/30. Прирост массы после $TiCl_4/H_2O$ субцикла составил 17.0 нг/см^2, что ниже значения прироста массы в процессе АСО TiO_2 (20.2 нг/см^2), полученного при схожих условиях роста. Прирост массы после $MoOCl_4/H_2O$-субцикла составил 20.0 нг/см^2, что значительно выше полученного в процессе АСО MoO_x (~7.0 нг/см^2, рис. 3). Увеличение прироста массы за субцикл $MoOCl_4/H_2O$ свидетельствует о повышении концентрации реакционноспособных поверхностных групп после $TiCl_4/H_2O$-субцикла.

Из отношения общего прироста массы за субцикл (20.0 нг/см^2) к приросту массы при напуске $MoOCl_4$ (24.0 нг/см^2) рассчитали количество гидроксильных групп (*x*), принявших участие в реакции поверхностного гидролиза (2.2), что указывет на бидентатное присоединение $MoOCl_4$ к поверхностным функциональным группам в процессе роста 1Ti1MoO. Изменение механизма поверхностных реакций также может быть связано с формированием поверхностных донорно-акцепторных комплексов $(–O)_xTi \leftarrow :O = MoCl_4$, вследствие образования координационной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле $MoOCl_4$ с вакантными *d*-орбиталями атомов титана [52].

Для увеличения относительного содержания молибдена в титан-молибденовой оксидной пленке АСО проводили с использованием одного субцикла $TiCl_4/H_2O$ и семи субциклов $MoOCl_4/H_2O$ в суперцикле (пленки 1Ti7MoO). На рис. 9 приве-

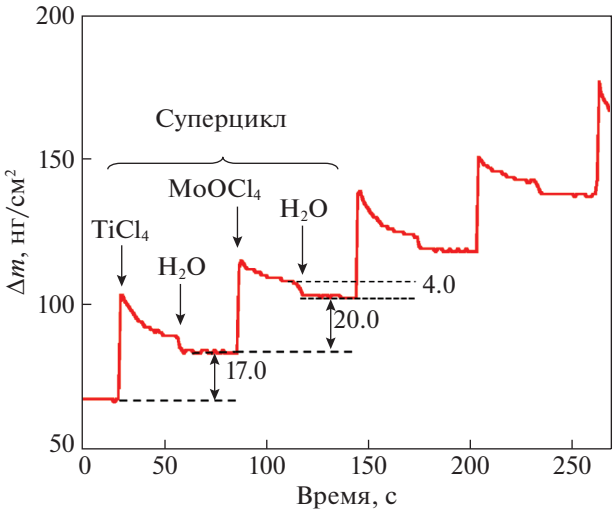

Рис. 8. Прирост массы (Δm) в процессе АСО титан-молибденовой оксидной пленки (1Ti1MoO) в зависимости от роста.

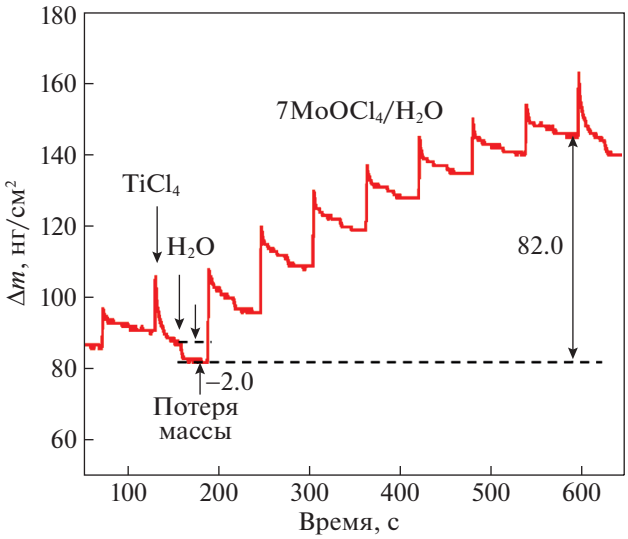

Рис. 9. Изменение массы (Δm) для одного суперцикла в процессе АСО титан-молибденовой оксидной пленки (1Ti7MoO) с семью субциклами $MoOCl_4/H_2O$.

дены данные КПМ, наблюдаемые в процессе АСО, проводимого с временными параметрами суперцикла 1/30/1/30/((1/30/1/30) × 7) при 150°C.

После субцикла $TiCl_4/H_2O$ наблюдается общая потеря массы (~3.0 нг/см^2). Примечательно, что потеря массы наблюдается как после напуска H_2O, так и после $TiCl_4$, что свидетельствует о процессах травления пленки. Прирост массы после семи субциклов $MoOCl_4/H_2O$ составил 82.0 нг/см^2. Общий прирост массы за один суперцикл составил ~79.0 нг/см^2. С каждым последующим $MoOCl_4/H_2O$ субциклом прирост массы постепенно снижается.

Потерю массы, наблюдаемую после напуска $TiCl_4$, можно объяснить его взаимодействием с поверхностным оксидом молибдена и удалением Mo в виде оксихлоридов по схеме: $MoO_3 + TiCl_4$(г) $\rightarrow TiO_2 + MoOCl_4$(г), ΔG(150°C) = –5.5 ккал/моль и/или $2MoO_3 + TiCl_4$(г) $\rightarrow TiO_2 + 2MoO_2Cl_2$(г), ΔG(150°C) = –6.4 ккал/моль (в перерасчете на один атом молибдена ΔG(150°C) = –3.2 ккал/моль). Обе реакции термодинамически разрешимы при 150°C. Согласно справочным данным, температура сублимации MoO_2Cl_2 составляет 157°C [53], что близко к температуре осаждения. Сопутствующие реакции травления могут способствовать снижению содержания молибдена в осаждаемой пленке (отклонение от правила смесей), что наблюдалось ранее при осаждении других многокомпонентных АСО-пленок [10, 54]. Процессы “конвертирования” оксидов молибдена и титана могут быть схожи с процессами изоморфного замещения. Данные процессы можно объяснить [55] более низким значением стандартной энтальпии образования TiO_2 (анатаз, –938.7 кДж моль$^{-1}$) в сравнении с MoO_3 (–744.6 кДж моль$^{-1}$). Потеря массы после напуска H_2O в субцикле TiO_2 объясняется реакциями замещения Cl-лигандов поверхностных окститиантхлоридных и/или оксимолибденхлоридных групп. Формирование связей Mo–Cl происходит вследствие перехода части Cl-лигандов $TiCl_4$ на неполностью удаленные с поверхности атомы молибдена. Возможно, что схожие процессы протекают также и при осаждении пленок 1Ti1MoO, где процесс “конвертирования” после напуска $TiCl_4$ проявляется в меньшей степени.

На рис. 10 показан общий вид наблюдаемого при 150°C сигнала КПМ в процессе АСО $Ti_xMo_yO_z$ с разными соотношениями субциклов. При осаждении пленок пары прекурсоров металлов и воды напускались в течение 1 с и продувались в течение 30 с.

На рис. 10 видна линейность роста пленок с количеством АСО-циклов, а также повторяемость процесса от цикла к циклу. Угол наклона линии прироста массы для 1Ti1MoO процесса выше, и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1Ti7MoO и 2Ti7MoO. Скорость роста пленки увеличивается при увеличении количества $TiCl_4/H_2O$-субциклов (2Ti7MoO) и убывает с увеличением количества $MoOCl_4/H_2O$-субциклов (1Ti7MoO).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

In situ мониторинг процесса осаждения в диапазоне температур 115–180°C позволил устано-

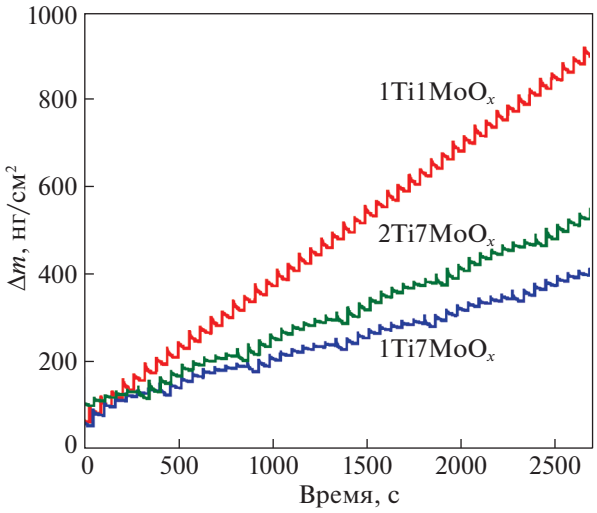

Рис. 10. Прирост массы (Δm) в процессе АСО титан-молибденовых оксидных пленок с разным соотношением субциклов при 150°C.

вить линейность роста пленок MoO_x и $Ti_xMo_yO_z$ с количеством циклов. Для обоих типов пленок поверхностные реакции галогенидов и H_2O имели самоограничивающийся характер. Расчеты показали, что рост пленки MoO_x происходит в субмонослойном режиме. В процессе реакции $MoOCl_4$ с гидроксилированной поверхностью в основном наблюдается монодентатное присоединение, тогда как в сплаве в процессе АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti7MoO) эта реакция соответствовала бидентатному присоединению. В процессе роста пленок АСО $Ti_xMo_yO_z$ (1Ti7MoO) после субцикла $TiCl_4/H_2O$ вместо ожидаемого прироста массы наблюдали ее снижение, которое объясняли "конвертированием" MoO_x и TiO_2 путем перехода хлор-лигандов $TiCl_4$ на поверхностные оксимолибденовые группы и удалением Mo в газовую фазу в виде оксихлоридов. Для более детального изучения поверхностных процессов роста АСО MoO_x и $Ti_xMo_yO_z$ запланировано проведение исследований полученных пленок с использованием инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ren W., Ai Zh., Jia F. et al.* // Appl.Catal. 2007. V. 69. № 3–4. P. 138. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015
2. *Fujishima A., Zhang X.T.* // C. R. Chimie. 2006. V. 9. № 5–6. P. 750. https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055
3. *Daghrir R., Drogui P., Robert D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 10. P. 3581. https://doi.org/10.1021/ie303468t
4. *Dunnill C.W., Kafizas A., Parkin I.P.* // Chem. Vap. Dep. 2012. V. 18. № 4–6. P. 89. https://doi.org/10.1002/cvde.201200048
5. *Vahl A., Veziroglu S., Henkel B. et al.* // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2840. https://doi.org/10.3390/ma12172840
6. *Al Mashary F.S., Felix J.F., Ferreira S.O. et al.* // MSEB. 2020. V. 259. P. 114578. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114578
7. *Малыгин А.А.* // Сборник тезисов докладов III Международного семинара "Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021", 2021. С. 13.
8. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111. https://doi.org/10.1021/cr900056b
9. *Puurunen R.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 12. P. 121301. https://doi.org/10.1063/1.1940727
10. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835. https://doi.org/10.1134/S1070427221070053
11. *Xie Y., Zhao X., Chen Y. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3576. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.023
12. *Tian L., Soum-Glaude A., Volpi F. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. № 1. P. 01A141–1. https://doi.org/10.1116/1.4904025
13. *Lee A., Libera J.A., Waldman R.Z. et al.* // Adv. Sustainable Syst. 2017. V. 1. № 1–2. P. 1600041. https://doi.org/10.1002/adsu.201600041
14. *Pore V., Heikkilä M., Ritala M. et al.* // J. Photochem. Photobiol. 2006. V. 177. № 1. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.05.013
15. *Niemela J.P., Yamauchi H., Karppinen M.* // Thin Solid Films. 2014. V. 551. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.043
16. *Pore V., Ritala M., Leskelä M. et al.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 14. P. 1361. https://doi.org/10.1039/B617307A
17. *Su C.Y., Wang L.Ch., Liu W.S. et al.* // Acs Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 39. P. 33287. https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299
18. *Pore V., Kivelä T., Ritala M. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 45. P. 6467. https://doi.org/10.1039/B809953G
19. *Choi J.H., Kwon S.H., Jeong Y.K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 6. P. B749. https://doi.org/10.1149/1.3582765
20. *Huang J.-g., Guo X-t., Wang B. et al.* // J. Spectros. 2015. V. 2015. P. 681850. https://doi.org/10.1155/2015/681850
21. *Liu H., Lv T., Zhu Ch., Zhu Zh.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 153. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013

22. *Zhang J., Huang T., Zhang L., Yu A.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 44. P. 25300. https://doi.org/10.1021/jp506401q
23. *Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W. et al.* // Sens. Actuators B Chem. 2002. V. 3. № 1–3. P. 276.
24. *Кольцов С.И.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
25. *Dill P., Pachel F., Militzer C. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. № 5. P. 052406. https://doi.org/10.1116/6.0001193
26. *Kavan L., Tétreault N., Moehl Th., Graetzel M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 30. P. 16408. https://doi.org/10.1021/jp030790+
27. *Qi X., Jiang Yu., Detavernier C. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 083521. https://doi.org/10.1063/1.2798384
28. *Niemela J.P., Marin G., Karppinen M.* // Semicond. Sci. Technol. 2017. V. 32. № 9. P. 093005. https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce
29. *Diskus M., Nilsen O., Fjellvå H.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 705. https://doi.org/10.1039/C0JM01099E
30. *Drake T.L., Stair P.C.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. https://doi.org/10.1116/1.4959532
31. *Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1172. https://doi.org/10.1039/C6DT03952A
32. *Vos M.F.J., Bacco M., Thissen N.F.W. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 01A103. https://doi.org/10.1116/1.4930161
33. *Kvalvik J.N., Jon B., Hansen P-A., Nilsen O.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 4. P. 042406. https://doi.org/10.1116/6.0000219
34. *Mattinen M., King P.J., Khriachtchev L. et al.* // Mater. Today Chem. 2018. V. 9. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005
35. *Aidan R., Mouat A.R., Mane A.U. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1907. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248
36. *Nanayakkara C.E., Vega A., Liu G. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 23. P. 8591. https://doi.org/10.1021/acsami.1c06204
37. *Fransen T., Meer O., Mars P. et al.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 19. P. 2103. https://doi.org/10.1021/j100560a010
38. *Lietti L., Nova I., Ramis G. et al.* // J. Catal. 1999. V. 187. № 2. P. 419. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2603
39. *Marciel A., Graça M., Bastos A. et al.* // Mater. 2021. V. 14. № 4. P. 821. https://doi.org/10.3390/ma14040821
40. *Sen U.K., Mitra S.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 11123. https://doi.org/10.1039/C2RA21373G
41. *Guidi V., Cardinali G., Dori L. et al.* // Sens. Actuators B Chem. 1998. V. 49. P. 88. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00039-2
42. *Shahram Sh., Daniel V.O., Fey T. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 58. P. 1064. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.069
43. *Pershina V., Fricke B.* // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 1. P. 144.
44. *Pershina V., Fricke B.* // Ibid. 1996. V. 100. № 21. P. 8748.
45. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102 ed. 2021-2022: CRC Press, Taylor & Francis Group.
46. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 8. P. 2981–2987. https://doi.org/10.1063/1.1490410
47. *Кутчиев А.И.* Синтез и квантово-химическое исследование ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема и их взаимодействия с парами $VOCl_3$ и H_2O: Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2006. 171 с.
48. *Wind R.A., George S.M.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 3. P. 1281. https://doi.org/10.1021/jp9049268
49. *Wind R.W., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 074309. https://doi.org/10.1063/1.3103254
50. *Malygin A.A., Volkova A.N., Kol'tsov S.I., Alekskovskii V.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 1972. V. 42. № 11. P. 2373.
51. *Malygin A.A., Volkova A.N., Kol'tsov S.I., Alekskovskii V.B.* // Ibid. 1973. V. 43. № 7. P. 1436.
52. *Malygin A.A.* // Ibid. 2002. V. 72. № 4. P. 575.
53. *Ефимов А.И., Белокурова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С. 392.
54. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 4. P. 1142. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878
55. *George S.M.* // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. № 6. P. 1151. https://doi.org/10.1021/cr900056b