

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoO_3 И $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, ПОЛУЧЕННЫХ АТОМНО-СЛОЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ© 2024 г. А. М. Максумова^а, И. С. Бодалев^б, И. М. Абдулагатов^{а, *}, М. Х. Рабаданов^а, А. И. Абдулагатов^а^а Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43а, Махачкала, 367000 Россия^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия* e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Проведено *ex situ* исследование молибденооксидных (MoO_3) и титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок, полученных при 150°C методом атомно-слоевого осаждения с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4), оксотетрахлорида молибдена (MoOCl_4) и воды. Атомно-слоевое осаждение $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. В работе получены два типа пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, в которых соотношение субциклов составляло 1:1 (1Ti1MoO) и 1:7 (1Ti7MoO). Методами спектроскопической эллипсометрии и рентгеновской рефлектометрии определена постоянная роста пленок. Методом рентгеновской рефлектометрии определены также значения плотности и среднеквадратичной шероховатости пленок. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлен состав пленок и выяснено, что степень окисления молибдена в пленках MoO_3 и 1Ti7MoO равна +6, а в пленке 1Ti1MoO обнаружен молибден в степени окисления +5 и +6. Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имеют аморфную структуру.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, титан-молибденовые оксиды, оксид молибдена, тетрахлорид титана, оксотетрахлорид молибдена

DOI: 10.31857/S0044457X24010136 EDN: ZYWEVC

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена MoO_3 является фоточувствительным непрямозонным полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны от 2.9 до 3.15 эВ в монокристаллах и обладает слоистой структурой [1]. Благодаря уникальному строению и связанным с ним свойствам [2] MoO_3 может использоваться в различных областях твердотельной электроники [3], фотокатализе [4, 5], электрохромных и фотохромных устройствах [6], литий-ионных батареях [7], газовых сенсорах [8] и др. В свою очередь, смешанные титан-молибденовые оксиды востребованы в фотокатализе [9, 10]. Легированные молибденом пленки оксида титана демонстрируют улучшенные по сравнению с TiO_2 фотокаталитические свойства в видимой части солнечного спектра [11], а также могут найти применение в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах [12] и активного материала в газовых сенсорах [13] и др.

Данное исследование является продолжением работы [14], посвященной *in situ* исследованию процесса атомно-слоевого осаждения MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O методом

кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) в диапазоне температур 115–180°C. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО), разработанный советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [15, 16], является прецизионным методом, позволяющим получать однородные и высококонформные оксидные пленки различного состава [17]. Рост пленки в АСО осуществляется за счет повторяющихся поверхностных реакций. Вследствие цикличности процесса возможен контроль толщины осаждаемой пленки и прецизионное легирование. Несмотря на то, что в основе метода АСО лежат принципы, гарантирующие формирование на поверхности твердых тел моно- и полислоев заданного состава и строения, необходима идентификация состава и строения целевого продукта с использованием физико-химических методов [18]. Данная работа посвящена *ex situ* анализу полученных методом АСО пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с привлечением комплекса оптических и рентгеновских методов исследования. Пленки были проанализированы методами спектроскопической эллипсометрии (СЭ) [19–21], рентгеновской рефлектометрии (РР или

метод отражения рентгеновских лучей), которая дает информацию о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости получаемых тонких пленок [22–24], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющей определить элементный состав пленок и химическое состояние атомов на уровне 3–5 нм [25, 26].

Цель настоящей работы заключалась в выявлении химико-технологических подходов к синтезу методом АСО тонких пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ путем определения закономерностей процесса роста от условий синтеза, в частности от выбранной химии поверхности, с привлечением *in situ* и *ex situ* методик анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО “АСО НаноТех” (Махачкала, Россия). Экспериментальная установка оборудована вакуумной камерой с горячими стенками, которая продувалась потоком инертного газа (газ-носитель). В процессе АСО прекурсоры напускали в поток газ-носителя для переноса в реакционную зону. Рост всех пленок проводили при 150°C. В качестве инертного газа использовали азот особой степени чистоты (ос. ч., ООО “Гермес-газ”, 99.999%). Давление в реакторе поддерживали азотом ~1.0 Торр. Чистота TiCl_4 (CAS номер 7550450, Sigma-Aldrich) и MoOCl_4 (CAS номер 13814750, Sigma-Aldrich) составляла ≥ 99.0 и 97.0% соответственно. MoOCl_4 или TiCl_4 загружали в контейнер для подачи реагента в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Воду перед использованием деионизировали и дегазировали. Во время АСО MoOCl_4 нагревали до 60°C для достижения достаточного давления паров сублимации. Температура плавления MoOCl_4 составляет ~105°C [27]. Из литературных источников известно, что MoOCl_4 термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [28]. Несмотря на это, изменение цвета прекурсора после нагревания в контейнере до 60°C не наблюдалось.

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. До нанесения покрытий 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 для дегазации. До начала АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ поверхность Si(100) покрывали в том же реакторе АСО-пленкой

Al_2O_3 толщиной ~60 Å, для этого использовали триметилалюминий (ТМА) и H_2O .

Данные рентгеновской рефлектометрии и рентгенодифракционного анализа (РДА) получены при помощи исследовательского комплекса Bruker D8 Discover. Для моделирования слоев в составе пленок для рентгеновской рефлектометрии использовали пакет программ Bruker DiffraC.Suite. Методом рентгеновской рефлектометрии была получена информация о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости (RMS) пленок, а методом рентгенодифракционного анализа — информация об их кристаллической структуре.

С помощью РФЭС определяли атомный состав и энергию связей элементов в пленке. Данные РФЭС получены с использованием комплексного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, снабженного монохроматическим рентгеновским AlK_α -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 C1s с центром при 284.8 эВ. Разложение спектральных фотоэлектронных линий проводили функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами Ar^+ до снятия спектров не проводили из-за возможной модификации химического состава пленок.

Многоволновой спектроскопический эллипсометр (Film Sense) использовали для определения толщины полученных тонких пленок на кремниевой подложке. Для моделирования слоев в пленках использовали программное обеспечение эллипсометра. Эллипсометрические измерения проводили следующим образом. Задавали сэндвич-модель: подложка — Si, первый слой — естественный оксид кремния толщиной 25 Å, второй слой — аморфный оксид алюминия толщиной 50 Å, третий слой — оксид титана толщиной x в случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и оксид молибдена толщиной x в случае пленок MoO_3 . Слои выбирали из имеющейся у эллипсометра базы данных. В используемой базе данных при длине волны света 630 нм для естественного SiO_2 на кремнии показатель преломления составляет 1.46, для Al_2O_3 — 1.65, для TiO_2 — 2.59, для MoO_3 — 2.19. Эллипсометрические измерения проводили после определения состава пленок методом РФЭС и определения толщины, плотности и среднеквадратичной шероховатости пленок методом рентгеновской рефлектометрии. В случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, ввиду от-

сутствия точных данных о структуре пленок и низкого содержания молибдена в пленках, его содержанием пренебрегали. Толщина естественного оксида кремния на кремниевой подложке и затравочного слоя оксида алюминия была определена в предварительных экспериментах.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла АСО MoO_3 или суперцикла $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ составляло 1.0 и 30.0 с соответственно. Парциальное давление MoOCl_4 , TiCl_4 и H_2O при времени напуска 1.0 с составляло ~5, ~15 и ~50 м Торр соответственно.

Термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (версия 9).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ АСО-пленок методами спектроскопической эллипсометрии, рентгеновской рефлекто- и дифрактометрии

Пленки MoO_3 . На рис. 1 приведены данные спектроскопической эллипсометрии зависимости толщины АСО-пленки от количества циклов АСО, полученные для пленок MoO_3 .

На графике приведены значения толщины пленок, полученных с использованием 50, 150 и 200 циклов АСО. Как видно из рисунка, наблюдается увеличение толщины с увеличением количества циклов АСО, постоянная роста для пленки, полученной с использованием 200 циклов АСО, составила $0.15 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Для пленки, полученной в результате процесса с использованием 150 циклов АСО, постоянная роста составила $0.17 \text{ \AA}/\text{цикл}$, а при количестве циклов АСО, равном 50, значение постоянной роста составило $0.4 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Таким образом,

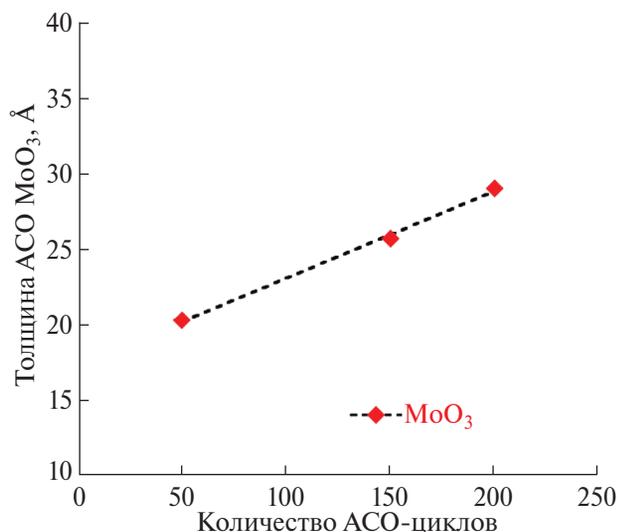


Рис. 1. СЭ-данные зависимости толщины пленок MoO_3 от числа АСО-циклов на затравочном Al_2O_3 .

для данного процесса наблюдается тенденция уменьшения постоянной роста с увеличением количества циклов АСО и установления на значении $\sim 0.15 \text{ \AA}/\text{цикл}$, это объясняется тем, что на этапе нуклеации на затравочном слое Al_2O_3 постоянная роста выше, а по мере образования монослоя MoO_3 на поверхности при установившемся режиме формирования пленки значение постоянной роста стабилизируется на одном уровне. Такой тип роста АСО-пленок ранее характеризовался как поверхностно-стимулированный [29].

Методом рентгеновской рефлектометрии была определена постоянная роста, среднеквадратичная шероховатость и плотность пленок MoO_3 , полученных на Si-подложке со слоем Al_2O_3 с использованием 200 циклов $\text{MoOCl}_4\text{-H}_2\text{O}$. Постоянная роста пленки MoO_3 составила $0.2 \text{ \AA}/\text{цикл}$, плотность — $3.9 \text{ г}/\text{см}^3$, шероховатость — 9.2 \AA . Для сравнения плотность кристаллического MoO_3 составляет $4.69 \text{ г}/\text{см}^3$ [27]. Полученные значения постоянной роста для АСО MoO_3 методами СЭ и РР практически совпадают с расчетным значением, полученным с использованием плотности пленки и прироста массы за цикл из КПМ ($7.0 \text{ нг}/\text{см}^2$) [14], которое равно $0.18 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Данное значение также близко к значению $0.1 \text{ \AA}/\text{цикл}$, ранее полученному для АСО MoO_3 при 300°C с использованием тех же прекурсоров [30]. Постоянные роста, полученные с использованием MoOCl_4 и H_2O , ниже значений, полученных с использованием металлоорганических (МО) прекурсоров, которые для термического АСО составляют $0.3\text{--}1.0 \text{ \AA}/\text{цикл}$ [31–33]. Это может быть связано с меньшей термической стабильностью МО-прекурсоров, что согласуется с присутствием в пленках примесей углерода и азота [31, 34]. Плотность полученной в данной работе пленки MoO_3 близка к значению для пленки аморфного MoO_3 , полученной в работе [35] при помощи плазменно-стимулированного АСО при температуре 150°C ($4.2 \text{ г}/\text{см}^3$) с использованием $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ и плазмы O_2 .

РДА полученной нами MoO_3 пленки показал, что она имеет аморфную структуру.

Пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. В работе получены два типа пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, в которых соотношение субциклов составляло 1:1 (1Ti1MoO) и 1:7 (1Ti7MoO).

На рис. 2 приведены данные СЭ-зависимости толщины пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ от количества суперциклов.

Наблюдается увеличение толщины с увеличением количества суперциклов АСО. Данные постоянной

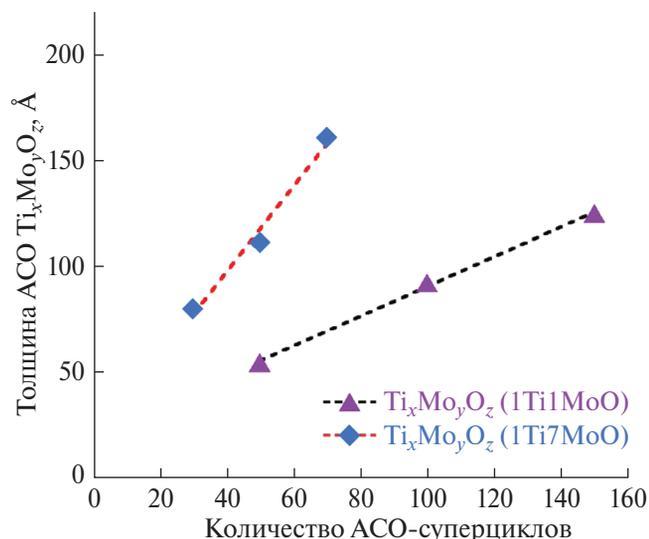


Рис. 2. СЭ-данные зависимости толщины пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ от числа АСО-суперциклов на затравочном Al_2O_3 .

роста из СЭ составили 0.83 и 2.3 Å/суперцикл для $1\text{Ti}1\text{MoO}$ (150 суперциклов) и $1\text{Ti}7\text{MoO}$ (70 суперциклов) соответственно. Поскольку интерполяционные линии не проходят через начало координат, как и в случае АСО MoO_3 на Al_2O_3 , можно предположить поверхностно-стимулированный механизм роста [29].

Методом рентгеновской рефлектометрии были определены постоянная роста, среднеквадратичная шероховатость и плотность полученных пленок. Постоянная роста для пленки, полученной из процесса $1\text{Ti}1\text{MoO}$ с использованием 150 суперциклов АСО, составила 0.5 Å/суперцикл, плотность — 4.11 г/см³, шероховатость — 7.13 Å. Расчетное значение постоянной роста с использованием значения плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (37.0 нг/см²) [14] составило 0.9 Å/суперцикл.

Постоянная роста для пленки, полученной из процесса $1\text{Ti}7\text{MoO}$ с использованием 70 суперциклов АСО, составила 1.55 Å/суперцикл, плотность — 4.47 г/см³, шероховатость — 8.52 Å. Ожидаемое значение постоянной роста для процесса $1\text{Ti}7\text{MoO}$, полученное с использованием плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (80.0 нг/см²) [14], составило 1.79 Å/суперцикл.

Таким образом, для пленок $1\text{Ti}1\text{MoO}$ и $1\text{Ti}7\text{MoO}$ значения постоянной роста, полученные методом спектроскопической эллипсометрии, немного выше значений, полученных методом рентгеновской рефлектометрии. Ожидаемые значения, рассчитанные с использованием данных КПМ, немного ниже данных постоянной роста, полученных методами СЭ и

РР, это может быть связано с тем, что для расчета используется только прирост массы в устоявшемся режиме без учета нуклеационного периода на Al_2O_3 .

Увеличение плотности пленок с 4.11 до 4.47 г/см³ при повышении количества субциклов $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ объясняли увеличением концентрации молибдена. Для сравнения плотность аморфной АСО-пленки TiO_2 , полученной при схожих условиях с использованием TiCl_4 и H_2O , составляет 3.7 г/см³ [36], а плотность пленки MoO_3 равна 3.9 г/см³ (настоящая работа).

Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имеют аморфную структуру.

РФЭС-анализ

АСО-пленки MoO_3 . Элементный состав полученных на затравочном слое Al_2O_3 пленок MoO_3 определяли из обзорных спектров РФЭС. Анализ пленки толщиной 40 Å показал следующий состав: $\text{Mo}3d$ (3.00 ат. %), $\text{Al}2p$ (24.44 ат. %), $\text{O}1s$ (51.57 ат. %), $\text{C}1s$ (20.99 ат. %). Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности инструмента (~0.5 ат. %), что говорит о полноте реакций гидролиза. Присутствие атомов алюминия обусловлено тем, что Al_2O_3 осаждался на поверхность подложки в качестве затравочного слоя, а также тем, что толщина MoO_3 меньше глубины пробы РФЭС, составляющей ~50 Å. Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между осаждением и анализом РФЭС, т.е. отсутствуют примеси, связанные с неполнотой поверхностной реакции, по сравнению с металлоорганическими прекурсорами [31, 34], где для АСО MoO_3 в качестве прекурсора молибдена использовали оксоамидинаты Mo(VI) в комбинации с O_3 или $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, и сообщается об образовании частично азотированного оксида молибдена (MoON_x) из-за примесей азота. В работе [33], где для АСО MoO_3 использован β-дикетонат молибдена ($\text{MoO}_2(\text{thd})_2$) в комбинации с O_3 , сообщается, что основной примесью в полученной пленке был водород (2–7 ат. %), а содержание С и N составляло ~1 ат. %. В работе [37] РФЭС-анализ АСО-пленок оксида молибдена, полученного с использованием $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ и O_3 , показал присутствие примесей азота на уровне 9 ат. %, а содержание примесей углерода и водорода составляло ~1 ат. %. Присутствие примесей может влиять на свойства полученных пленок.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках было выполнено РФЭС-сканирование высокого разрешения

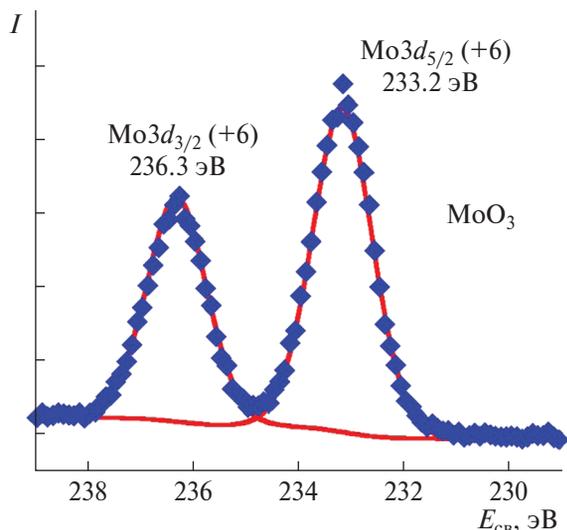


Рис. 3. РФЭС-спектр линии $Mo3d$ высокого разрешения с моделями для пленки MoO_3 , полученной при $150^\circ C$ с использованием $MoOCl_4$ и H_2O .

в области спектральных линий $3d$ -уровня Mo . На рис. 3 приведен спектр РФЭС для АСО-пленки MoO_3 (на Al_2O_3), полученной при температуре $150^\circ C$ с использованием $MoOCl_4$ и H_2O . В спектре остовных уровней $Mo 3d$ преобладает спин-орбитальный дублет $Mo3d_{3/2}-Mo3d_{5/2}$. Позиция пика $Mo3d_{5/2}$ с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO_3 , где Mo имеет степень окисления $+6$ [38]. Позиция пика $Mo3d_{3/2}$ с энергией связи 236.3 эВ [39] также находится в пределах литературных значений для Mo^{6+} , что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор ($MoOCl_4$).

Из литературных данных РФЭС-анализ пленок оксида молибдена, полученных с использованием $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo(VI)$ [35], $MoO_2(tBuAMD)_2(VI)$ [31], $Mo(ethylbenzene)_2(II)$ и H_2O [40], $MoO_2(thd)_2(VI)$ и O_3 [33], указывает на смещение пиков $Mo3d$, связанное с частичным восстановлением молибдена (для $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo$, $MoO_2(tBuAMD)_2$ и $MoO_2(thd)_2(VI)$) и частичным окислением (для $Mo(ethylbenzene)_2(II)$) до степени окисления $+4$, $+5$, что говорит о неидеальности выбранной в этих работах химии поверхности для роста MoO_3 .

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов кислорода ($O 1s$) для пленок MoO_3 , показали синглетный пик с энергией связи 531.5 эВ, что можно отнести к связи $Al-OH$, пик для которой, по данным [41], наблюдается при энергии связи $531.3-531.4$ эВ, а также к адсорбированной молекулярной воде и/или связи $O-H$ [42].

АСО-пленки $Ti_xMo_yO_z$. РФЭС-анализ пленки $1Ti1MoO$ толщиной 75 \AA показал следующий состав: $Ti 2p$ (27.12 ат. %), $Mo 3d$ (0.24 ат. %), $O 1s$ (48.94 ат. %), $Al 2p$ (4.11 ат. %), $C 1s$ (19.6 ат. %), а пленки $1Ti7MoO$ толщиной 108.5 \AA — $Ti 2p$ (20.61 ат. %), $Mo 3d$ (4.02 ат. %), $O 1s$ (50.72 ат. %), $Al 2p$ (4.24 ат. %), $C 1s$ (20.41 ат. %). Для обоих типов пленок содержание титана превышает содержание молибдена. Увеличение количества субциклов $MoOCl_4/H_2O$ от одного ($1Ti1MoO$) до семи ($1Ti7MoO$) приводит к увеличению концентрации молибдена в ~ 16.8 раз. Содержание атомов хлора в пленках ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат. %). Присутствие атомов алюминия обусловлено предварительным осаждением на подложку Al_2O_3 , служившего в качестве затравочного слоя.

Исходя из полученных РФЭС-данных, вычислили расчетную плотность пленок $Ti_xMo_yO_z$ по правилу смесей:

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

где w_1 и w_2 — массовые доли атомов Ti и Mo в пленках соответственно, полученные методом РФЭС (настоящая работа); ρ_1 и ρ_2 — плотность АСО-пленок оксидов титана и молибдена соответственно. Из уравнения (1) получили значения 3.7 и 3.75 г/см³ для пленок $1Ti1MoO$ и $1Ti7MoO$ соответственно.

Используя основанное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [43], рассчитали атомную долю молибдена в полученных пленках:

$$\begin{aligned} \chi_{КПМ} &= n_{Mo} / (n_{Ti} + n_{Mo}) = \\ &= 1 / (1 + (M_{MoO_3} / M_{TiO_2}) \cdot \\ &\cdot (\Delta m_{sub, Ti-O} / \Delta m_{sub, Mo-O})), \end{aligned} \quad (2)$$

где Δm_{sub} (нг/см²) — прирост массы за субцикл (КПМ-данные работы [14] (для $1Ti1MoO$ $\Delta m_{sub, Ti-O} = 17.0$ нг/см², $\Delta m_{sub, Mo-O} = 20.0$ нг/см²; для $1Ti7MoO$ $\Delta m_{sub, Ti-O} = -2.0$ нг/см² и $\Delta m_{sub, Mo-O} = 82.0$ нг/см²)), M — молярная масса, рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{КПМ}$) молибдена в $1Ti1MoO$, равное 0.566 , что отличается от РФЭС-данных для $1Ti1MoO$ (0.009). Отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих АСО-процессах [36, 44–46]. Среди причин такого поведения систем называют эффект “конверсии” [47, 48] и связанные с ним процессы травления. Процесс конверсии в данном случае может протекать на стадии напуска $TiCl_4$ по схеме: $MoO_3 + TiCl_4(g) \rightarrow TiO_2 + MoOCl_4(g)$, $\Delta G(150^\circ C) = -5.5$ ккал/моль и/или $2MoO_3 + TiCl_4(g) \rightarrow TiO_2 + 2MoO_2Cl_2(g)$, $\Delta G(150^\circ C) = -6.4$ ккал/моль (в перерасчете на один атом молибдена $\Delta G(150^\circ C) = -3.2$ ккал/моль). Обе реакции

термодинамически разрешимы, при этом формирование MoOSCl₄ более выгодно, т. е. наряду с осаждением пленки происходит ее травление с переходом Mo в газовую фазу в результате перехода хлор-лигандов TiCl₄. Данными процессами травления ранее мы объясняли наблюдаемую на КПМ потерю массы после дозирования TiCl₄ (вместо ожидаемого прироста) в процессе АСО 1Ti1MoO [14]. Из данных РФЭС можно предположить, что процессы конверсии происходят и в ходе АСО 1Ti1MoO, хотя на КПМ и не наблюдалось явной потери массы во время напуска TiCl₄ [14]. Согласно расчетам, удаление титана в газовую фазу в результате перехода хлор-лигандов MoOSCl₄ является термодинамически невыгодным процессом.

Расчетным путем оценили количество удаляемого в газовую фазу MoO₃ во время субцикла TiCl₄/H₂O в процессе АСО 1Ti1MoO и 1Ti7MoO. Если предположить, что на субцикле TiCl₄/H₂O наряду с присоединением оксида титана происходит стравливание оксида молибдена в количестве Δ*m*_{etch,Mo-O}, нг/см², то массу последнего можно вычислить по уравнению

$$\chi_{\text{РФЭС}} = 1 / (1 + (M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{TiO}_2}) (\Delta m_{\text{sub,Ti-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} - \Delta m_{\text{etch,Mo-O}})), \quad (3)$$

где χ_{РФЭС} — относительная концентрация Mo из РФЭС (0.009 для 1Ti1MoO и 0.163 для 1Ti7MoO).

Для 1Ti1MoO Δ*m*_{etch,Mo-O} = 19.4 нг/см², что составляет 97% от общего количества присоединенного молибдена на субцикле MoOSCl₄/H₂O, а для 1Ti7MoO Δ*m*_{etch,Mo-O} = 61.2 нг/см² (75% от общего количества). Согласно уравнению реакции травления (MoO₃ + TiCl₄(г) → TiO₂ + MoOSCl₄(г)), стравливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида титана, масса которого составит 10.8 нг/см² в случае 1Ti1MoO и 33.9 нг/см² для 1Ti7MoO. Общий же прирост массы за суперцикл TiCl₄/H₂O складывается из массы оксида титана, образовавшегося после процесса конверсии, и массы оксида титана, осажденного по АСО-механизму за вычетом стравленного оксида молибдена: Δ*m*_{sub,Ti-O} = Δ*m*_{conv,sub,Ti-O} + Δ*m*_{ALD,sub,Ti-O} - Δ*m*_{etch,Mo-O}. Таким образом, за счет традиционного АСО в случае 1Ti1MoO осаждается 25.6 нг/см² TiO₂, а в случае 1Ti7MoO — 25.3 нг/см². Эти значения близки к величине прироста массы в процессе АСО TiO₂ с использованием TiCl₄ и H₂O при схожих условиях (22.0 нг/см²). Видно, что процесс конверсии (травления) наблюдается как в случае АСО 1Ti1MoO, так и в случае пленки 1Ti7MoO. Таким образом, процесс конверсии (травления) позволяет объяснить отклонение χ_{КПМ} от χ_{РФЭС}.

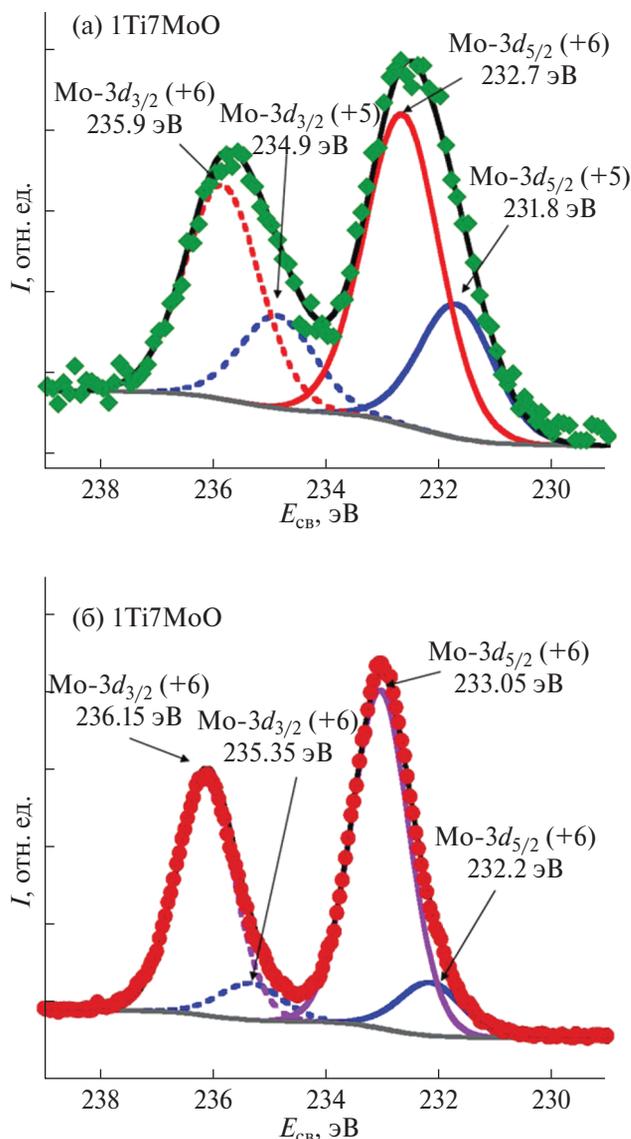


Рис. 4. РФЭС-спектр линии Mo 3*d* высокого разрешения с моделями для пленок: а — 1Ti1MoO и б — 1Ti7MoO, полученных при 150°C.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Mo 3*d* для пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO представлены на рис. 4а и 4б соответственно. Для пленки 1Ti1MoO Mo3*d*_{5/2} можно разложить на два пика с энергиями связи 232.7 и 231.8 эВ, что согласуется с литературными данными для Mo⁺⁶ [38] и Mo⁺⁵ [38] соответственно. Также для данной пленки Mo3*d*_{3/2} разложили на два пика с энергиями связи 235.9 эВ (Mo⁺⁶) [49] и 234.9 эВ (Mo⁺⁵) [50].

Для пленки 1Ti7MoO позиции пика Mo 3*d*_{5/2} с энергиями связи 233.05 [38] и 232.2 эВ [50], а также позиции пика Mo3*d*_{3/2} с энергиями связи 235.35 [51] и 236.15 эВ [51] находятся в пределах литературных значений, характерных для Mo⁺⁶.

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов титана (450–480 эВ, Ti 2*p*) для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO, показали синглетный пик с энергией связи 458.8 эВ, что находится в пределах литературных значений для пленок TiO₂ и соответствует Ti⁺⁴ в TiCl₄ [52].

РФЭС-сканы высокого разрешения атомов кислорода показали синглетные пики с энергиями связи 530.2 и 530.4 эВ соответственно. Это отвечает O⁻², связанному с атомами молибдена (530.317 эВ) [32] и/или титана (529.9 эВ) [42]. Полученные данные также согласуются с энергиями связи Al–O (530.3–530.4 эВ) для АСО-пленок Al₂O₃, полученных с использованием тех же прекурсоров [41].

На РФЭС-сканах высокого разрешения атомов углерода пленок MoO₃ и Ti_xMo_yO_z обнаружены пики с энергией связи в пределах 284.8–284.9 эВ, которые, как известно из данных [41, 53], относятся к связям C–O и/или C–H. Пики, наблюдаемые в диапазоне энергий связи 286.1–286.2 и 288.6–288.9 эВ, как правило, относят к связям C–O и C=O, а пики при энергии связи 291.8–291.9 эВ, предположительно, соответствуют переходу π → π* (291.5 эВ) [54].

Позиции пиков 3*d*-уровня Mo для пленок MoO₃ и 1Ti7MoO отличаются от пленки 1Ti1MoO, где наблюдаются пики частично восстановленного молибдена Mo⁺⁶ до Mo⁺⁵. Проведенный для пленки 1Ti1MoO анализ пиков 3*d*-уровня Mo с учетом их площади и ширины позволяет сделать вывод о том, что соотношение Mo⁺⁶ и Mo⁺⁵ составляет ~1.5:1. В данном случае относительная концентрация Mo⁺⁶ выше концентрации Mo⁺⁵, но она может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [50] верхних слоев пленок. Для сравнения в нашей предыдущей работе по АСО Al_xMo_yO_z с использованием ТМА, MoOCl₄ и H₂O [55] молибден в пленках частично восстановливался до +5 и +4. Признаков восстановления молибдена в пленке 1Ti7MoO не обнаружено (возможно из-за предела чувствительности инструмента). С увеличением количества субциклов MoOCl₄–H₂O процессы восстановления в пленках Ti_xMo_yO_z становятся менее выраженными.

Отклонение механизма поверхностных реакций от идеализированной схемы, представленной в работе [14], сопровождаемое восстановлением молибдена, может быть связано с формированием поверхностных комплексов (–O)_xTi ← :O=MoCl₄ (рис. 5), вследствие образования ковалентной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле MoOCl₄ с вакантными *d*-орбиталями атомов титана по донорно-акцепторному механизму. При образовании подобной связи при АСО 1Ti1MoO

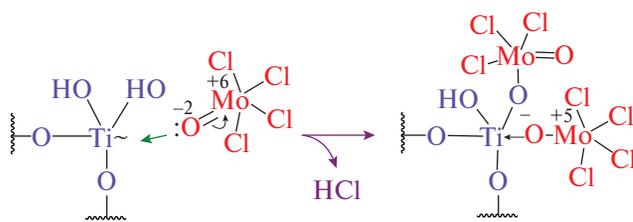


Рис. 5. Предлагаемая схема образования связи по донорно-акцепторному механизму в пленках Ti_xMo_yO_z с восстановлением молибдена.

есть вероятность переноса электронной плотности с атома кислорода на атом молибдена и гетеролитического разрыва связи в Mo=O-группе, что может привести к восстановлению Mo с +6 до +5. Подобные эффекты в АСО ранее рассмотрены на примере P=O: → Ti и P=O: → V поверхностных донорно-акцепторных комплексов и подробно описаны в работе [56].

По предложенному выше механизму во время стадии напуска MoOCl₄ открывается возможность замещения еще двух лигандов хлора (с учетом того, что два из четырех хлор-лигандов MoOCl₄, хемосорбированного по донорно-акцепторному механизму, вступают в реакцию замещения с парами H₂O, а два расходуются на образование мостиковых связей), и можно объяснить наблюдаемое на КПМ увеличение прироста массы в процессе АСО MoO₃ с 7.0 до 20.0 нг/см² во время АСО Ti_xMo_yO_z [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением комплекса рентгеновских и оптических методов анализа исследованы физико-химические аспекты роста молибденосидных и титан-молибденовых оксидных АСО-пленок, полученных с использованием TiCl₄, MoOCl₄ и H₂O. MoOCl₄ показал относительно высокую реакционную способность в процессах роста Ti_xMo_yO_z в сравнении с MoO₃ и, соответственно, перспективность его использования для получения других смешанных оксидов. Данное изменение в реакционности, возможно, связано с формированием связи по донорно-акцепторному механизму между атомами кислорода (:O=) оксомолибденовой группировки и атомами Ti. Однако реакция TiCl₄ с молибденосидной поверхностью ведет к удалению молибдена в газовую фазу (согласно расчетам, в форме MoOCl₄ и/или MoO₂Cl₂) за счет перехода лигандов Cl от Ti к Mo. Это приводит к отклонению от правила смесей и в итоге к снижению относительной концентрации Mo в получаемых пленках. Анализ состава полученных пленок MoO₃ показал присутствие Mo только в степени окисления +6, а в случае Ti_xMo_yO_z — частичное

восстановление Mo^{+6} до Mo^{+5} в процессе АСО $1\text{Ti}1\text{MoO}$. Предположительно, восстановление молибдена происходит за счет разрыва двойной связи в оксогруппе MoOCl_4 после формирования донорно-акцепторных связей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goodenough J.B.* Chemistry and Uses of Molybdenum. Colorado: Climax Molybdenum Corp., 1982.
2. *Deb S.K.* Physical Properties of a Transition Metal Oxide: Optical and Photoelectric Properties of Single Crystal and Thin Film Molybdenum Trioxide. London: Proc. R. SOC., 1968.
3. *Jiang Y., Yan X., Cheng Y. et al.* // RSC Advances. 2019. V. 9. № 23. P. 13207. <https://doi.org/10.1039/C8RA10232E>
4. *Chen Y., Lu Ch., Xu L. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2010. V. 12. P. 3740. <https://doi.org/10.1039/C000744G>
5. *Huang L., Hu L., Zhang R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 25. [10.1016/j.apsusc.2013.05.106](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.106)
6. *Lin Sh.-Yu., Wang Ch.-M., Kao K.-Sh. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 53. № 1. P. 51. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-009-2055-6>
7. *Mai L., Hu B., Chen W. et al.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 21. P. 3712. <https://doi.org/10.1002/adma.200700883>
8. *Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Yu J. et al.* // Sensor. Actuat. B-Chem. 2010. V. 145. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.SNB.2009.11.007>
9. *Huang J.-G., Guo Xu.-T., Wang B. et al.* // J. Spectrosc. 2015. V. 2015. P. 681850. <https://doi.org/10.1155/2015/68185010>
10. *Liu H., Ting L., Zhu Ch., Zhu Zh.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 153. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013>
11. *Sreedhar M., Brijitta J., Reddy I.N. et al.* // Surf. Interface Anal. 2017. V. 50. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1002/sia.6355>
12. *Zhang J., Huang T., Zhang L., Yu A.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 44. P. 25300. <https://doi.org/10.1021/jp506401q>
13. *Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W. et al.* // Sensor. Actuat. B-Chem. 2002. V. 3. № 1–3. P. 276. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)01072-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)01072-3)
14. *Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. Вып. 10. С. 1490. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
15. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* // Тез. докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1965. С. 67.
16. *Малыгин А.А.* // Сб. тез. докл. III Междунар. семинара “Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021”. СПб., 2021. С. 13.
17. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
18. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 967. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028>
19. *Кольцов С.И., Громов В.К., Алесковский В.Б.* Исследование методом иммерсионной эллипсометрии системы монокристаллический кремний — сверхтонкий слой оксида титана, синтезированный методом молекулярного наслаивания. Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск: Наука, 1983.
20. *Громов В.К., Кольцов С.И.* Аномальное поведение эллипсометрических параметров системы подложка — титанкислородный слой, наблюдаемое в процессе синтеза слоя методом молекулярного наслаивания на поверхности диэлектриков, полупроводников, металлов. Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск: Наука, 1983.
21. *Кольцов С.И., Яковлев А.С., Бухалов Л.Л.* // Поверхность. 1992. Т. 5. С. 75.
22. *Sintonen S., Ali S., Ylivaara O.M.E. et al.* // J. Vac. Sci. Technol., A. 2014. V. 32. № 1. P. 01A111. <https://doi.org/10.1116/1.4833556>
23. *Ishi D., Ishikawa K., Numazawa M. et al.* // Appl. Phys. Express. 2020. V. 13. P. 087001. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/aba7a5>
24. *Jensen J.M., Oelkers A.B., Toivola R. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2276. <https://doi.org/10.1021/cm011587z>
25. *Kokkonen E., Kaipio M., Nieminen H.-E. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2022. V. 93. P. 01390. <https://doi.org/10.1063/5.0076993>
26. *Motamedi P., Cadien K.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 315. P. 104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.105>
27. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC, 2014.
28. *Pershina V., Fricke B.* // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 1. P. 144.
29. *Puurunen R.L., Vandervorst W.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 12. P. 7686. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1810193>
30. *Kvalvik J.N., Borgersen J., Hansen P.-A. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. P. 042406. <https://doi.org/10.1116/6.0000219#suppl>

31. Mouat A.R., Mane A.U., Elam J.W. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>
32. Diskus M., Nilsen O., Fjellva H. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 705. <https://doi.org/10.1039/C0JM01099E>
33. Mattinen M., King P.J., Khriachtcheva L. et al. // Mater. Today Chem. 2018. V. 9. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005>
34. Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1172. <https://doi.org/10.1039/C6DT03952A>
35. Vos M.F.J., Macco B., Thissen N.F.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 01A103. <https://doi.org/10.1116/1.4930161>
36. 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>
37. Abdulagatov A.I., Maksutova A.M., Palchaev D.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 7. P. 890. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
38. Bertuch A., Sundaram G., Saly M. et al. // Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. № 1. P. 01A119. <https://doi.org/10.1116/1.4843595>
39. Plyuto Yu.V., Babich I.V., Plyuto I.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 119. № 1–2. P. 11.
40. Światowska-Mrowiecka J., de Diesbach S., Maurice V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 11050. <https://doi.org/10.1021/jp800147f>
41. Drake T.L., Stair P.C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 051403. <https://doi.org/10.1116/1.4959532>
42. Iatsunskiy I., Kempinski M., Jancelewicz M. et al. // Vacuum. 2015. V. 113. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.015>
43. Potlog T., Dumitriu P., Dobromir M. et al. // MSEB. 2014. V. 4. № 6. P. 163. [10.17265/2161-6221/2014.06.004](https://doi.org/10.17265/2161-6221/2014.06.004)
44. Larsson F., Keller J., Primetzhofer D. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. № 3. P. 030906. <https://doi.org/10.1116/1.5092877>
45. 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>
46. Coll M., Napari M. // Appl. Mater. 2019. V. 7. № 11. P. 110901. <https://doi.org/10.1063/1.5113656>
47. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1310. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
48. Abdulagatov A.I., Maksutova A.M., Palchaev D.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 8. P. 1498. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
49. Du Mont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 11. P. 10296. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01259>
50. Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. № 2. P. 021001. <https://doi.org/10.1116/6.0000680>
51. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
52. Choi J.G., Thompson L.T. // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. № 2. P. 143. <https://doi.org/10.1063/1.370690>
53. Patterson T.A., Carver J.C., Leyden D.E., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1700. <https://doi.org/10.1021/j100556a011>
54. Lee S.Y., Jeon Ch., Kim S.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. P. 031102. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.031102>
55. Haeberle J., Henkel K., Gargouri H. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 732. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.83>
56. Park J., Back T., Mitchel W.C. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14374. <https://doi.org/10.1038/srep14374>
57. Максумова А.М., Бодалев И.С., Сулейманов С.И. и др. // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 384. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2304005X>
58. Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 617.

STUDY OF MoO_3 AND $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ THIN FILMS OBTAINED BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

A. M. Maksumova^a, I. S. Bodalyov^b, I. M. Abdulagatov^a,
M. Kh. Rabadanov^a, A. I. Abdulagatov^a

^aDagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia

^bSt. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, 190013 Russia

This work demonstrates ex situ characterization of molybdenum oxide (MoO_3) and titanium–molybdenum oxide ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) thin films obtained at 150°C by atomic layer deposition using titanium tetrachloride (TiCl_4), molybdenum oxotetrachloride (MoOCl_4) and water. Atomic layer deposition of $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ was carried out using supercycles consisting of $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ subcycles. Two types of $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ films were obtained in this work, where the ratio of subcycles was 1:1 (1Ti1MoO) and 1:7 (1Ti7MoO). The film growth rate was determined by spectroscopic ellipsometry and X-Ray reflectometry. The density and root-mean-square roughness of the films were also determined by X-Ray reflectometry. The composition of the films was determined by X-Ray photoelectron spectroscopy and found that the degree of oxidation of molybdenum in the MoO_3 and 1Ti7MoO films was +6, and in the 1Ti1MoO film, molybdenum was found in the oxidation state of +5 and +6. X-Ray diffraction analysis showed that the films had an amorphous structure.

Keywords: atomic layer deposition, titanium–molybdenum oxides, molybdenum oxide, titanium tetrachloride, molybdenum oxotetrachloride