

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ MoO_3 НА β -КРИСТОБАЛИТЕ И МОНОСЛОЯХ MoO_x И AlO_x МЕТОДОМ DFT: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИЙ MoOCl_4 И MoO_2Cl_2 С H_2O

**С.Г. Гаджимурадов, С.И. Сулейманов, А.М. Максумова,
Е.О. Дроздов, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов**

Садрудин Гаджимурадович Гаджимурадов (ORCID 0009-0003-2425-4814), Абай Маликовна Максумова (ORCID 0000-0002-4384-1884), Ильмутдин Магомедович Абдулагатов (ORCID 0000-0002-6299-5280)*, Азиз Ильмутдинович Абдулагатов (ORCID 0000-0002-8026-6612)

Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, Российская Федерация, 367000

E-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com, abay.maksumova2016@yandex.ru, ilmutdina@gmail.com*, aldceram@gmail.com

Сагим Икрамович Сулейманов (ORCID 0000-0003-1892-2487)

Аналитический центр коллективного пользования Института физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, Российская Федерация, 367025

E-mail: s.sagim.i@ya.ru

Евгений Олегович Дроздов (ORCID 0000-0003-4204-8419)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: xdeox88@gmail.com

Проведено квантово-химическое моделирование процессов молекулярного наслаивания оксида молибдена (VI) на поверхностях β -кристобалита и аморфных монослоев MoO_x и AlO_x на β -кристобалите с использованием в качестве реагентов газообразных MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O . С помощью метода обобщенного градиентного приближения теории функционала плотности вычислены изменения энергии Гиббса реакций молекулярного наслаивания (ΔG°) в диапазоне температур от 273,15 до 650,15 К. Для газообразных веществ расчеты осуществляли в приближении идеального газа, а для компонентов твердой фазы исключали вклады поступательной и вращательной составляющих движения. Согласно полученным данным, в рассматриваемом температурном диапазоне прогнозируется наиболее высокая реакционная способность поверхности монослоя аморфного оксида алюминия на β -кристобалите. Кроме того, выявлено, что соединение MoOCl_4 обладает большей химической активностью по сравнению с MoO_2Cl_2 в отношении к рассматриваемым подложкам. Дано объяснение отсутствию роста молибденосидных структур на поверхности β -кристобалита и возможным причинам большей реакционной способности монослоя оксида алюминия по сравнению с поверхностью β -кристобалита и аморфной поверхностью монослоя MoO_x . Применяемый нами расчетный подход в целом может помочь в понимании фундаментальных аспектов нуклеации и роста пленок MoO_3 и смешанных оксидных материалов типа $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ на различных поверхностях. Также были рассчитаны частоты колебательных мод в структурах, содержащих молибден, на поверхности подложек в ангармоническом приближении $\nu_{\text{Si-O-Mo}} = 901\text{-}1002 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Al-O-Mo}} = 921\text{-}1015 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Mo-O-Mo}} = 716\text{-}889 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Mo=O}} = 972\text{-}1010 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание, MoO_3 , MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 , β -кристобалит, термодинамические параметры, квантово-химическое моделирование

**THERMODYNAMIC MODELING OF THE PROCESSES OF MOLECULAR LAYERING
OF MoO₃ ON β-CRISTOBALITE AND MONOLAYERS OF MoO_x AND AlO_x
BY THE DFT METHOD: COMPARATIVE EVALUATION OF THE REACTIONS
OF MoOCl₄ AND MoO₂Cl₂ WITH H₂O**

**S.G. Gadjimuradov, S.I. Suleymanov, A.M. Maksumova,
Ye.O. Drozdov, I.M. Abdulagatov, A.I. Abdulagatov**

Sadrudin G. Gadjimuradov (ORCID 0009-0003-2425-4814), Abay M. Maksumova (ORCID 0000-0002-4384-1884), Ilmutdin M. Abdulagatov (ORCID 0000-0002-6299-5280)*, Aziz I. Abdulagatov (ORCID 0000-0002-8026-6612)

Dagestan State University, M. Gadzhiyev st., 43a, Makhachkala, 367000, Russia

E-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com, abay.maksumova2016@yandex.ru, ilmutdina@gmail.com*, aldce-ram@gmail.com

Sagim I. Suleymanov (ORCID 0000-0003-1892-2487)

Analytical Center for Collective Use of the Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of the RAS, M. Gadzhieva st., 45, Makhachkala, 367025, Russia

E-mail: s.sagim.i@ya.ru

Yevgeniy O. Drozdov (ORCID 0000-0003-4204-8419)

Saint Petersburg State Institute of Technology, Moskovsky ave., 26, Saint Petersburg, 190013, Russia

E-mail: xdeox88@gmail.com

In this work, quantum chemical modeling was applied to study the surface reactions of molecular layering of molybdenum (VI) oxide on the surface of β-cristobalite and amorphous monolayers of MoO_x and AlO_x on β-cristobalite using gaseous MoOCl₄, MoO₂Cl₂, and H₂O as reagents. Using the generalized gradient approximation method of density functional theory, the Gibbs energy changes of the molecular layering reactions (ΔG°) in the temperature range from 273.15 to 650.15 K were calculated. The calculations were carried out considering the aggregate state of the reacting substances — in the approximation of an ideal gas for gaseous substances and excluding the translational and rotational contributions for the solid phase components. According to the obtained data, the highest reactivity of the surface of the amorphous aluminum oxide monolayer on β-cristobalite is predicted in the considered temperature range. Additionally, it was found that the MoOCl₄ compound has greater chemical activity compared to MoO₂Cl₂ towards the studied substrates. An explanation is provided for the absence of molybdenum oxide structure growth on the surface of β-cristobalite and the possible reasons for the higher reactivity of the aluminum oxide monolayer compared to the β-cristobalite surface and the amorphous MoO_x monolayer. Our computational approach can generally aid in understanding the fundamental aspects of nucleation and growth of MoO₃ films and mixed oxide materials like Al_xMo_yO_z on various surfaces. Additionally, the vibrational mode frequencies in molybdenum-containing structures on the substrate surfaces were calculated in the anharmonic approximation: $\nu_{\text{Si-O-Mo}} = 901\text{--}1002\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Al-O-Mo}} = 921\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Mo-O-Mo}} = 716\text{--}889\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Mo=O}} = 972\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: molecular layering, MoO₃, MoOCl₄, MoO₂Cl₂, β-cristobalite, thermodynamic parameters, quantum chemical modeling

Для цитирования:

Гаджимурадов С.Г., Сулейманов С.И., Максумова А.М., Дроздов Е.О., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. Термодинамическое моделирование процессов молекулярного наслаивания MoO₃ на β-кристобалите и монослоях MoO_x и AlO_x методом DFT: сравнительная оценка реакций MoOCl₄ и MoO₂Cl₂ с H₂O. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 50–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7132.

For citation:

Gadjimuradov S.G., Suleymanov S.I., Maksumova A.M., Drozdov Ye.O., Abdulagatov I.M., Abdulagatov A.I. Thermodynamic modeling of the processes of molecular layering of MoO₃ on β-cristobalite and monolayers of MoO_x and AlO_x by the DFT method: comparative evaluation of the reactions of MoOCl₄ and MoO₂Cl₂ with H₂O. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 50–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7132.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид молибдена (MoO_3) представляет собой широкозонный полупроводник n-типа с высокой ионной проводимостью [1]. Благодаря своим особым свойствам тонкие пленки MoO_3 могут применяться при создании «умных» окон [2, 3], селективных катализаторов [4, 5], антибактериальных покрытий [6], газовых сенсоров [7] и т.д.

Оксидные наноматериалы типа $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ применяются в качестве твердофазных электролитов [8], сухих смазок [9, 10], пассивирующих промежуточных слоев в солнечных батареях [11, 12].

Одним из передовых способов получения функциональных материалов является молекулярное наслаивание (МН) [13], также известное как атомно-слоевое осаждение (АСО). Этот подход основан на повторяющихся самоограничивающихся поверхностных реакциях между реагентами и подложкой, что позволяет получать пленки с высокой степенью контроля толщины, состава и конформности. Метод был разработан советскими учеными С.И. Кольцовым и В.Б. Алесковским [14].

В наших предыдущих работах МН тонких пленок MoO_3 и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ исследовали при температурах 388,15, 423,15 и 453,15 К с использованием оксотетрахлорида молибдена (MoOCl_4), диоксида хлорида молибдена (MoO_2Cl_2), триметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) и H_2O в качестве прекурсоров молибдена, алюминия и кислорода, соответственно [15, 16]. Рост MoO_3 и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ исследовали в режиме *in situ* с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) и *ex situ* с помощью ряда спектроскопических, рентгеновских и микроскопических методов анализа, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопическая эллипсометрия (СЭ), рентгеновская рефлектометрия (РР) и рентгеновский дифракционный анализ (РДА). Согласно полученным данным, воспроизводимого прироста массы MoO_3 можно добиться, используя MoOCl_4 и H_2O ; с другой стороны, покрытия состава $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ успешно получали с использованием как MoOCl_4 , так и MoO_2Cl_2 в комбинации с триметилалюминием (ТМА) и H_2O . Пленки MoO_3 получены на различных подложках. Так, осаждение на аморфном Al_2O_3 проходило без затруднений, тогда как на поверхности оксида кремния наблюдали отсутствие роста [18]. Полученные покрытия оксида молибдена содержали молибден в степени окисления +6, тогда как в смешанных $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ присутствовал также молибден, восста-

новленный до степеней окисления +5 и +4. Все полученные пленки имели аморфную структуру.

Целью настоящего исследования является сравнительная оценка вероятности протекания различных реакций при реализации процессов МН оксида молибдена на поверхностях β -кристоалита и аморфных монослоев MoO_x и AlO_x с использованием газообразных реагентов MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O , а также выявление качественных закономерностей в реакционной способности указанных реагентов и подложек в рамках термодинамического подхода на основании квантово-химического моделирования. Полученные расчетные данные анализированы в контексте экспериментальных работ [13, 15, 17, 19].

Методика расчета. Квантово-химические расчеты геометрических, термодинамических и колебательных параметров молекулярных структур и кластерных моделей всех участников реакций молекулярного наслаивания MoO_3 были выполнены в программе *Orca 4.2.0* [20] с использованием метода обобщенного градиентного приближения теории функционала плотности (PBE) [21] и стандартным расширенным валентно-расщепленным базисом TZVP [22].

Для обоснования выбранного нами уровня теории DFT/PBE/TZVP были выполнены сравнительные вычисления структурных характеристик и колебательных частот молекул MoO_2Cl_2 и MoOCl_4 в газовой фазе. В этих соединениях центральные атомы имеют тетраэдрическую и квадратно-пирамидальную (искаженная тригональная бипирамида) координацию, соответственно.

Были проанализированы 4 варианта метода теории функционала плотности (DFT) PBE [21], PBE0 [23], B3LYP [24] и $\text{R}^2\text{SCAN-3c}$ [25]. Для оценки точности расчетов результаты были сопоставлены с доступными экспериментальными данными по этим молекулам [26-29].

В трех вариантах метода DFT (PBE, PBE0, B3LYP) применялись базисные наборы атомных орбиталей TZVP и QZVP [22]. Сравнение расчетных и экспериментальных межъядерных расстояний и углов приведенных в табл. 1, показало, что для всех уровней теории ошибка определения длин связей составила не более 0,05 Å для связи Mo-Cl и не более 0,03 Å для связи Mo-O, что составляет менее 1,3 и 1,8%, соответственно.

Сравнение экспериментально полученных и теоретически рассчитанных данных частот колебаний ИК спектров, приведенных в табл. 2, показало, что наибольшая погрешность в определении

частот колебаний молибденсодержащих структур присуща методу PBE0 с максимальным отклонением 93,9 см⁻¹. Лучше показали себя методы B3LYP

с максимальным отклонением 60,2 см⁻¹, R²SCAN-3c с максимальным отклонением 29 см⁻¹ и PBE с отклонением – 16,8 см⁻¹.

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные структурные параметры молекул MoO₂Cl₂ и MoOCl₄
 Table 1. Calculated and experimental structural parameters of molecules MoO₂Cl₂ and MoOCl₄

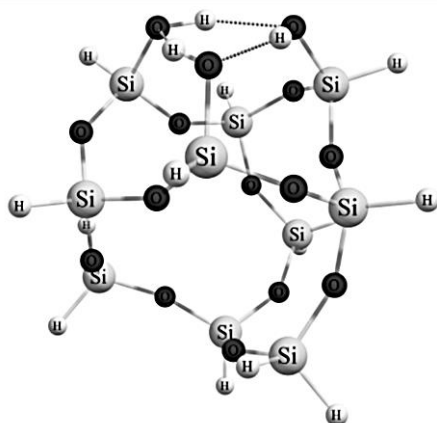
| соед. | см ⁻¹ | PBE | | PBE0 | | B3LYP | | R ² SCAN-3c | exp. [26, 27] |
|----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|------------------|
| | | TZVP | QZVP | TZVP | QZVP | TZVP | QZVP | | |
| MoO ₂ Cl ₂ | Mo=O | 1,69 | 1,69 | 1,66 | 1,66 | 1,68 | 1,68 | 1,69 | 1,69 |
| | Mo-Cl | 2,26 | 2,26 | 2,24 | 2,25 | 2,26 | 2,27 | 2,26 | 2,26 |
| | ∠OMoO | 106,8 | 106,8 | 107,3 | 107,5 | 107,4 | 107,4 | 106,4 | 105,3 |
| | ∠ClMoCl | 111,9 | 111,8 | 111,2 | 111,1 | 111 | 111,2 | 112,3 | 112 |
| | ∠OMoCl | 109,5 | 109,5 | 110 | 110,1 | 109,3 | 110 | 109,5 | - |
| | O...O | 2,72 | 2,71 | 2,68 | 2,68 | 2,7 | 2,7 | 2,71 | 2,7 |
| | Cl...Cl | 3,74 | 3,74 | 3,7 | 3,7 | 3,72 | 3,74 | 3,76 | 3,74 |
| MoOCl ₄ | Mo=O | 1,67 | 1,66 | 1,64 | 1,63 | 1,65 | 1,65 | 1,67 | 1,66 |
| | Mo-Cl | 2,3 | 2,3 | 2,28 | 2,28 | 2,3 | 2,23 | 2,31 | 2,28 |
| | ∠OMoCl | 104,1 | 104,2 | 104,1 | 104,5 | 104,2 | 104,4 | 103,9 | 102,8 |
| | ∠ClMoCl | 86,6 | 86,6 | 86,5 | 86,4 | 86,4 | 86,5 | 86,7 | 87,2 |
| | Cl...Cl | 3,15 | 3,15 | 3,12 | 3,12 | 3,15 | 3,15 | 3,17 | 3,14 |

Таблица 2

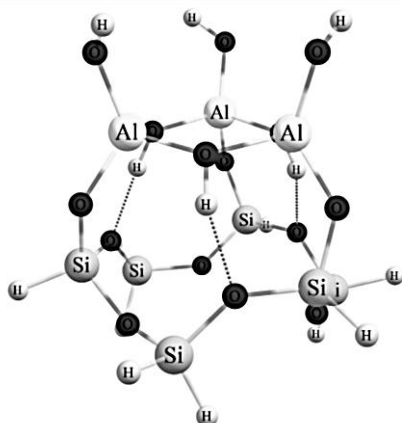
Расчетные и экспериментальные частоты валентных колебаний в молекулах MoO₂Cl₂ и MoOCl₄
 Table 2. Calculated and experimental frequencies of valence vibrations in MoO₂Cl₂ and MoOCl₄ molecules

| соед. | см ⁻¹ | PBE | | PBE0 | | B3LYP | | R ² SCAN-3c | exp. [28, 29] |
|----------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|------------------|
| | | TZVP | QZVP | TZVP | QZVP | TZVP | QZVP | | |
| MoO ₂ Cl ₂ | Mo=O _s | 1009,2 | 1001,9 | 1079,6 | 1067,1 | 1048,6 | 1037 | 1023,3 | 997,4 |
| | Mo=O _{as} | 988,2 | 978,4 | 1047,9 | 1032,2 | 1020,1 | 1006 | 999,4 | 971,4 |
| | Mo-Cl _s | 428,6 | 427 | 449,8 | 447 | 437 | 435,1 | 431,7 | 434 |
| | Mo-Cl _{as} | 449,7 | 447,7 | 465,1 | 461,9 | 451,6 | 449,1 | 452,5 | 450,4 |
| MoOCl ₄ | Mo=O | 1029,3 | 1023,1 | 1108,9 | 1097,4 | 1075,2 | 1065,1 | 1044 | 1015 |
| | Mo-Cl _s | 381,5 | 381,5 | 404 | 404,7 | 389,9 | 390,1 | 386,8 | 396 |
| | Mo-Cl _{as} | 396 | 397 | 413 | 415 | 400 | 400 | 402,4 | 400 |

Модель подложки №1
SiO₂ (β-квистобалит)



Модель подложки №2
монослой AlO_x на SiO₂



Модель подложки №3
монослой MoO_x на SiO₂

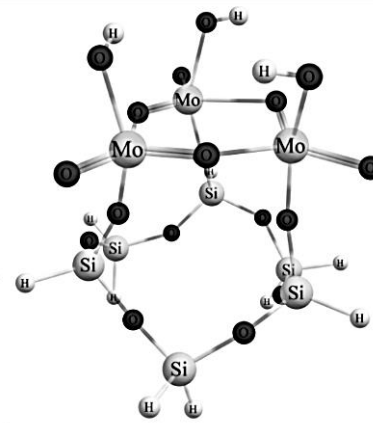


Рис. 1. Кластерные модели поверхностей SiO₂ и аморфных монослоев AlO_x и MoO_x на SiO₂
 Fig. 1. Cluster models of SiO₂ surfaces and amorphous monolayers of AlO_x and MoO_x on SiO₂

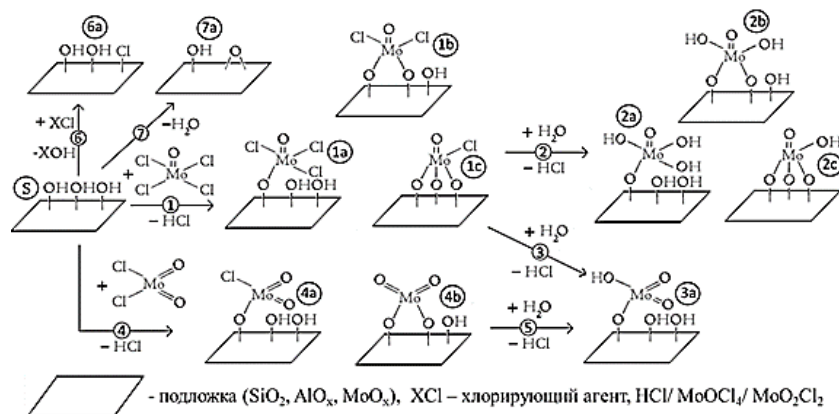


Рис. 2. Схема возможных реакций молекулярного наслаивания MoO_3 с использованием газообразных реагентов MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 и H_2O

Fig. 2. Scheme of possible reactions of molecular layering of MoO_3 using gaseous reagents MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 and H_2O

Значительного улучшения результатов расчета за счет использования QZVP не наблюдается.

Из сравнительного анализа метод РВЕ является оптимальным методом для расчета структурных параметров и частот колебаний молибденсодержащих структур, он показал приемлемую точность расчетов для целей данной работы.

Для визуализации полученных расчетных данных использовалась программа ChemCraft 1.8 [30]. Энергия Гиббса рассчитывалась с учетом колебательного движения в приближении гармонического осциллятора, и вращательного движения в приближении жесткого ротатора. Изменение энергии Гиббса реакций молекулярного наслаивания (ΔG°) рассчитывалось в диапазоне температур от 273,15 до 650,15 К с использованием метода РВЕ и базисным набором def2-TZVP. Расчеты проводились с учетом агрегатного состояния реагирующих веществ. Для газообразных компонентов параметры рассчитаны в приближении идеального газа, а для компонентов твердой фазы при расчете были исключены вклады поступательной и вращательной составляющих движения. Частоты колебательных мод в поверхностных молибденсодержащих структурах рассчитывали в ангармоническом приближении [31].

В качестве моделей подложек для молекулярного наслаивания были использованы: кластерная модель оксида кремния с тремя вициальными OH-группами, построенная на основе сечения (111) β -кristобалита [31-33], и модели монодентатно присоединенных к OH-группам монослоев оксида молибдена (MoO_x) и оксида алюминия (AlO_x) с использованием атомов водорода в качестве псевдоатомов (рис. 1). Термодинамические потенциалы кластерных структур рассчитывались без учета вращательных и поступательных вкла-

дов, что соответствует модели неподвижной поверхности β -кristобалита [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как известно, синтез молибденсодержащих покрытий может осуществляться путем попеременной обработки поверхности рассматриваемых твердофазных матриц парами реагентов MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 (хемосорбция) и H_2O (гидролиз) [16, 17]. Целевыми реакциями при этом являются процессы формирования связи]-O-Mo по электрофильному механизму (рис. 2., реакции 1 и 4) и гидротитическое замещение атомов хлора в сформированных молибденсодержащих структурах (рис. 2, реакции 2, 3 и 5):

Процесс наращивания пленки оксида молибдена состоит из двух повторяющихся стадий: напуск реагента 1 (MoOCl_4 или MoO_2Cl_2) и напуск реагента 2 (H_2O).

Поверхностные реакции с участием MoOCl_4 и H_2O

На рис. 3 представлены рассчитанные температурные зависимости энергии Гиббса реакций MoOCl_4 на модельных аморфных поверхностях SiO_2 , AlO_x и MoO_x с образованием структур различной дентантности, позволяющие осуществить сравнительную качественную оценку вероятности протекания рассматриваемых процессов молекулярного наслаивания MoO_3 . Данный температурный диапазон был выбран исключительно для демонстрации общей картины этих процессов.

На поверхности кристобалита, AlO_x и MoO_x возможны реакции реагентов молибдена с формированием одного, двух или трех связей с поверхностью. Для поверхности SiO_2 термодинамически выгоден процесс бидентатного замещения при температурах от 273,15 до ~ 500 К. При дальнейшем

увеличении температуры наблюдается преимущественно тридентатное замещение. Для аморфной поверхности MoO_x термодинамически выгодны реакции по всем трем механизмам, а наиболее выгодна реакция по двум ОН-группам, с ростом температуры до ~ 540 К, с переходом в трифункциональную структуру (выше 550 К). Для поверхности с оксидом алюминия при температурах от 273,15 до ~ 520 К наиболее выгодным является образование монодентатной структуры. При температурах выше 520 К реакция будет бидентатной.

Вне зависимости от химической природы подложки вид температурных зависимостей энергии Гиббса реакций MoOCl_4 с образованием групп конкретной функциональности оказывается схожим. С ростом температуры наблюдается увеличение энергии Гиббса в реакциях образования монодентатных структур, тогда как в случае полифункциональных групп прогнозируется ее снижение,

причем в наибольшей степени в случае формирования трех связей атома молибдена с поверхностью. При температурных режимах 423,15 и 453,15 К [17] отличие в реакционной способности можно объяснить уменьшением гидроксильных групп на поверхности и преимущественно би- и тридентатным ростом на MoO_x , вследствие чего и наблюдается меньший прирост массы после заполнения поверхностных ОН-групп, связанных с алюминием. Согласно данным, представленным на рис. 3, можно сделать вывод, что наибольший прирост массы будет наблюдаться для аморфной поверхности AlO_x за счет возможности протекания реакции по одной ОН-группе [15]. На рис. 4 представлены расчетные температурные зависимости энергии Гиббса реакций гидролитического замещения атомов хлора в молибденсодержащих структурах различной дентатности на модельных поверхностях SiO_2 , AlO_x и MoO_x .

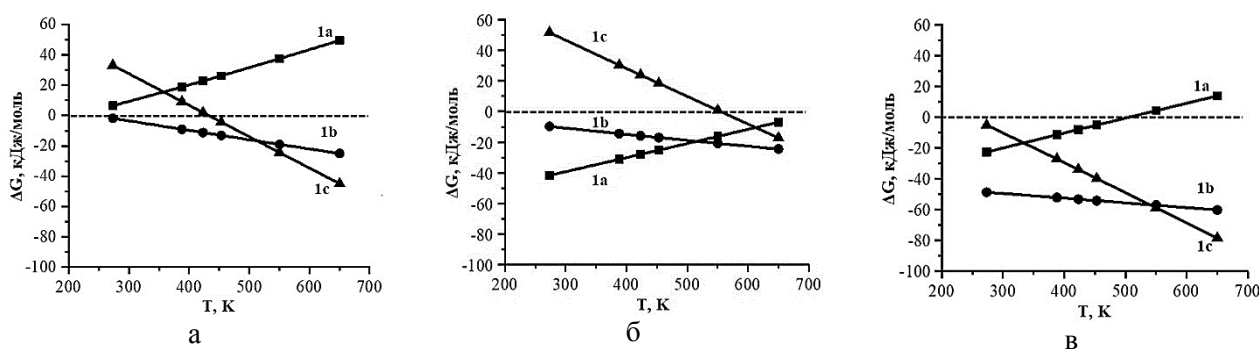


Рис. 3. Температурные зависимости энергий Гиббса для реакций формирования молибденсодержащих структур различной функциональности при взаимодействии MoOCl_4 с модельными поверхностями а - SiO_2 , б - AlO_x и в - MoO_x (рис.2 реакция 1 с образованием **1a**, **1b** и **1c**)

Fig. 3. Temperature dependencies of Gibbs energy for reactions of formation of molybdenum-containing structures of various functionality in the interaction of MoOCl_4 with model surfaces а - SiO_2 , б - AlO_x and в - MoO_x (Fig.2 reaction 1 with the formation of **1a**, **1b** and **1c**)

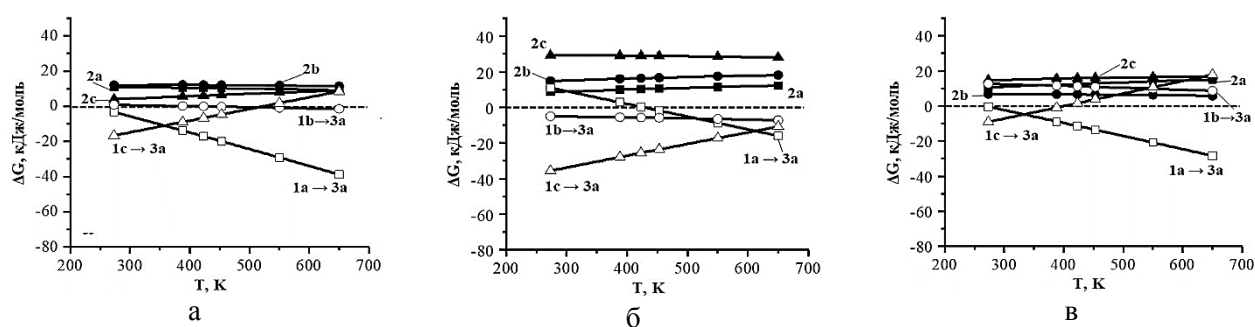


Рис. 4. Температурные зависимости энергий Гиббса для реакций замещения хлор-лигандов на -ОН (рис.2, реакция 2 с образованием **2a**, **2b** и **2c**) или =О группы (рис. 2 реакция 3 с образованием **3a**, **1a** → **3a**, **1b** → **3a**, **1c** → **3a**) на модельных поверхностях а - SiO_2 , б - AlO_x и в - MoO_x

Fig. 4. Temperature dependencies of the Gibbs energy for chlorine ligand substitution reactions on OH (Fig. 2, reactions 2 to form **2a**, **2b** and **2c**) or =O groups (Fig. 2 reaction 3 to form **3a**, **1a** → **3a**, **1b** → **3a**, **1c** → **3a**) on model surfaces а - SiO_2 , б - AlO_x and в - MoO_x

Как показано на рис. 4, рассчитанная энергия Гиббса реакции (2) изображенной на рис. 2 с

образованием **2a**, **2b** и **2c** (гидролиз, с замещением сразу всех атомов хлора) положительна, что указы-

вает на неполноту протекания этой реакции в исследуемом диапазоне температур. Это не соответствует экспериментальным данным, особенно в контексте отсутствия примесей хлора в полученной МН пленке MoO_3 [15]. Для объяснения этого противоречия нами рассмотрен альтернативный путь протекания процесса гидролиза – замещение двух Cl-лигандов одной молекулой воды с образованием $\text{Mo}=\text{O}$ связи. Схематически данный процесс показан на рис. 2 (реакция (3) с образованием продукта 3а).

Согласно полученным расчетным данным (рис. 4), образование 3а по схеме на рис. 2, реакция (3) термодинамически выгодно практически для всех значений дентантности и на всех поверхностях.

Для поверхности кристобалита наиболее вероятными являются реакции по двум и трем функциональным поверхностным группам с MoOCl_4 с образованием диоксо соединений молибдена после гидролиза.

Для модельной аморфной поверхности AlO_x предположительно наиболее вероятными являются реакции по одной или двум функциональным структурам с MoOCl_4 с образованием диоксо соединений молибдена после гидролиза, который приводит к уменьшению количества поверхностных групп, и за счет этого к меньшему приросту массы. Это также согласуется с данными спектроскопической

эллипсометрии. Постоянная роста за цикл АСО с использованием MoOCl_4 и H_2O на поверхности аморфного оксида алюминия для первых 50 циклов составила $0,4 \text{ \AA}/\text{цикл}$, а для 150 и 200 циклов постоянная роста – $0,17$ и $0,15 \text{ \AA}/\text{цикл}$, соответственно [17].

Поверхностные реакции MoO_2Cl_2 и H_2O

Альтернативой использования MoOCl_4 для формирования молибденокисдных покрытий является использование в качестве реагента паров MoO_2Cl_2 [16].

На рис. 5 представлены рассчитанные температурные зависимости энергии Гиббса реакций хемосорбции MoO_2Cl_2 и гидролиза продукта реакции 1. Схема возможных реакций молекулярного наслаивания MoO_3 с использованием паров реагентов MoO_2Cl_2 и H_2O на гидроксильированных поверхностях состоит из двух реакций (4) и (5), на рис. 2. Как видно из рис. 5, для реакции MoO_2Cl_2 на поверхности оксида кремния наиболее вероятна реакция замещения по двум OH-группам, на поверхности с AlO_x и MoO_x наиболее вероятно протекание данного процесса по одной OH-группе (монодентатно), а гидролиз маловероятен за счет положительной энергии Гиббса реакций. Это соответствует экспериментальным данным. Например, в работе [16] указано, что в начальных циклах роста, после напуска паров H_2O при $423,15$ и $453,15 \text{ K}$ не наблюдается потери массы.

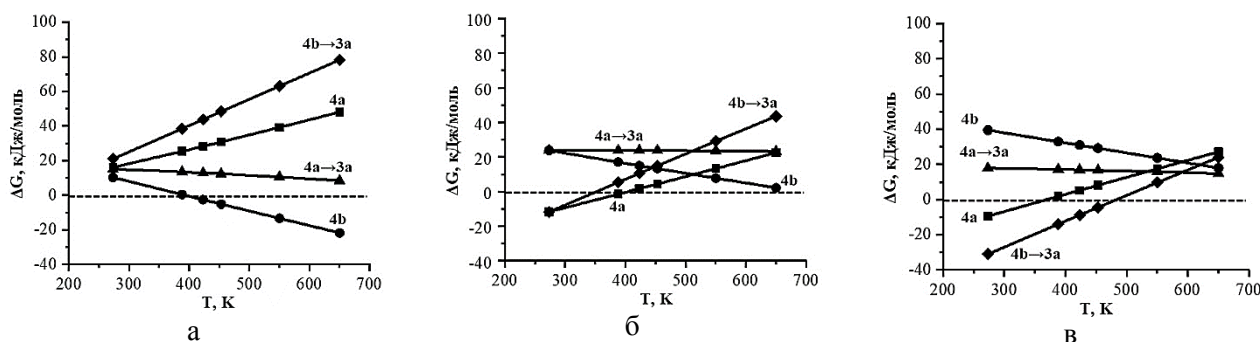


Рис. 5. Температурные зависимости энергий Гиббса для реакций роста MoO_2Cl_2 (рис. 2, реакция 4 с образованием 4а и 4б) и его последующего гидролиза на а – SiO_2 , б – AlO_x и в – MoO_x (рис. 2, реакция 5 с образованием 3а, 4а → 3а, 4б → 3а)
Fig. 5. Temperature dependencies of Gibbs energy for MoO_2Cl_2 growth reactions (Fig. 2. reaction 4 to form 4а and 4б) and its subsequent hydrolysis to а – SiO_2 , б – AlO_x and в – MoO_x (Fig. 2 reaction 5 to form 3а, 4а → 3а, 4б → 3а)

При дальнейшем напуске паров MoO_2Cl_2 при $423,15 \text{ K}$ на КПМ наблюдали выход процесса на насыщение, что может свидетельствовать об отсутствии Cl-лигандов на поверхности или об энергетически невыгодной реакции гидролиза. При дальнейшем напуске паров MoO_2Cl_2 при $453,15 \text{ K}$ на КПМ наблюдали рост на этапе продувки, что не соответствует процессам МН. Рост пленки MoO_x осуществляется за счет реакций газообразных пре-

курсоров с поверхностными -ОН группами, концентрация которых определяет возможность осаждения MoO_x . На исследуемых аморфных поверхностях могут протекать побочные реакции хлорирования и дегидроксилирования [32]. Оценка вероятности их протекания также важна для полноты понимания механизмов и оптимизации технологии молекулярного наслаивания MoO_3 на различных оксидных матрицах.

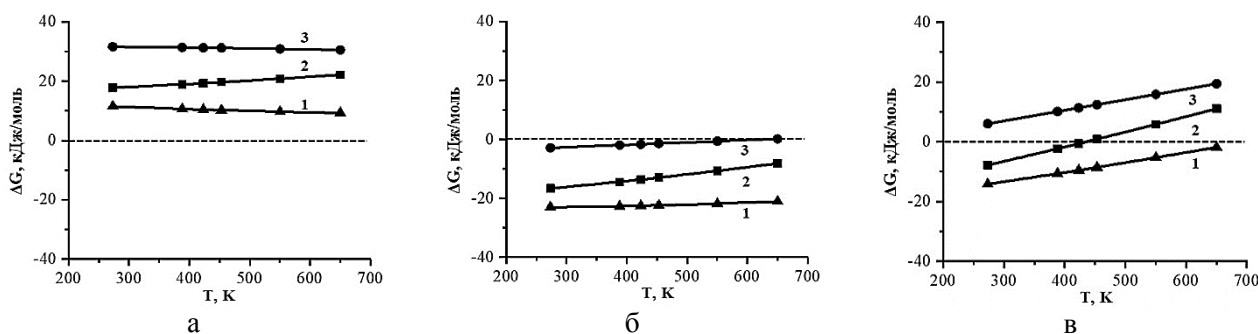
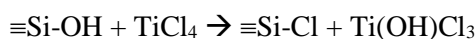


Рис. 6. Температурные зависимости энергий Гиббса для реакции хлорирования подложки (рис. 2, реакция 6 с образованием **6a**) XCl с поверхностями а-SiO₂, б-AlO_x и в-MoO_x, где XCl = HCl (1), MoOCl₄ (2) или MoO₂Cl₂ (3)
 Fig. 6. Temperature dependencies of the Gibbs energy for the chlorination substrate reaction (Fig. 2, Reaction 6 to form **6a**) XCl with a-SiO₂, б-AlO_x and в-MoO_x surfaces, where XCl = HCl (1), MoOCl₄ (2) or MoO₂Cl₂ (3)

Побочные реакции

Помимо целевых реакций возможно протекание побочных процессов нуклеофильного замещения (хлорирования) [33]. В частности, в случае тетрахлорида титана была зарегистрирована возможность прямого хлорирования с вовлечением в реакцию до 10% гидроксильных групп поверхности кремнезема [34]:



В работе [35] обнаружено формирование объемной фазы TiO₂ при температурах проведения процесса выше 300 °С, что авторы объясняли конденсацией гидроксохлоридов титана, образующихся при взаимодействии TiCl₄ с поверхностью диоксида кремния.

Представленный выше процесс соответствует реакции (6) на рис. 2 с образованием продукта (**6a**). Соответствующие температурные зависимости энергии Гиббса побочных реакций хлорирования молекулами HCl, MoOCl₄ и MoO₂Cl₂ модельных поверхностей SiO₂, MoO_x и AlO_x приведены на рис. 6.

Зависимости, приведенные на рис. 6, свидетельствуют о том, что наиболее вероятно протекание процессов хлорирования на аморфной поверхности AlO_x, менее энергетически выгодна данная реакция на MoO_x, и наименее вероятно хлорирование поверхности SiO₂ для приведенной схемы реакции. Энергия Гиббса реакций с MoOCl₄ наиболее сильно зависит от температуры.

Вид температурных зависимостей энергии Гиббса процессов хлорирования подложек определяется природой подложки. С ростом температуры на поверхности оксида кремния наблюдается увеличение энергии Гиббса в реакциях хлорирования реагентом MoOCl₄, а для реакций с участием MoO₂Cl₂ и HCl энергия Гиббса с ростом температуры уменьшается лишь незначительно. В случае

реакции с поверхностью с AlO_x прогнозируется увеличение энергии Гиббса для всех трех реакций, причем наиболее заметно для реакции с MoOCl₄. Энергия Гиббса поверхностных реакций с MoO_x также увеличивается.

Хлорирующая активность реагентов по отношению к рассматриваемым поверхностям уменьшается в ряду HCl, MoOCl₄, MoO₂Cl₂.

Полнота протекания реакций, приводящих к образованию молибденсодержащих структур, и, соответственно, структура получаемых пленок в значительной мере зависит от концентрации активных OH-групп на поверхности подложки [36, 37]. Содержание поверхностных гидроксидов может изменяться при дегидроксилировании поверхности по реакции (7) на рис. 2 с образованием продукта (**7a**).

Согласно результатам расчетов, на рис. 7 реакция дегидроксилирования поверхности с переходом воды в газовую фазу наиболее вероятна для MoO_x, менее вероятна для SiO₂ и маловероятна для AlO_x для приведенных структур. Эти эффекты, на наш взгляд, можно объяснить кислотно-основными свойствами поверхностей в рамках теории кислот и оснований Льюиса. В ряду SiO₂, MoO_x, AlO_x растет кислотность поверхностей, уменьшается основность, а также увеличивается гидрофильность [38].

Экспериментально степень протекания побочных реакций, а соответственно, и концентрацию поверхностных OH-групп, на наш взгляд, можно оценить количественно с помощью интегральных спектроскопических параметров асимметрии и эксцесса [39], рассчитанных из массива данных ИК спектров оксидных молибденсодержащих структур на поверхности β-кристобалита. Для оценки корреляции этих параметров и полноты протекания вторичных реакций замещения необходимо знать закономерности изменения характеристических частот колебаний атомов OH-группы. В

связи с этим, был осуществлен расчет характеристических частот валентных колебаний молибденосодержащих структур на рассматриваемых подложках (табл. 3) и осуществлено сравнение с экспериментальными данными для соответствующих колебаний близких по природе химических соединений.

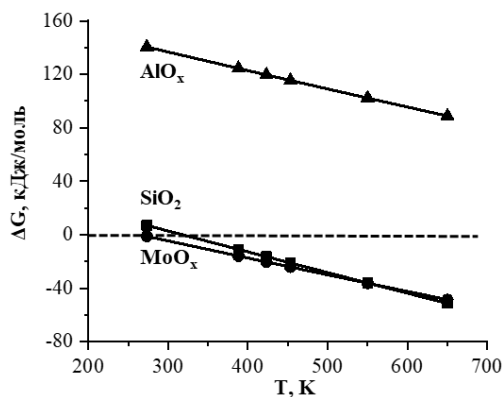


Рис. 7. Температурные зависимости энергий Гиббса для процессов дегидроксилирования исходных SiO₂, AlO_x и MoO_x (рис. 2 реакция 7 с образованием 7а)

Fig. 7. Temperature dependencies of the Gibbs energy for the dehydroxylation of the initial surfaces of SiO₂, AlO_x and MoO_x (Fig. 2 reaction 7 with the formation of 7a)

В расчетных ИК спектрах присутствуют пики в диапазоне частот 297-390 см⁻¹, характерные для валентных колебаний Mo-Cl. В процессе гидротитического замещения атомов хлора в соответствии с реакциями (2) и (5) на рис. 2 указанные максимумы исчезают, а вместо них появляется сигнал в области 698-746 см⁻¹, относящийся к валентным колебаниям Mo-OH.

В расчетных ИК спектрах присутствуют пики в диапазоне частот 297-390 см⁻¹ характерные для валентных колебаний Mo-Cl. В процессе гидротитического замещения атомов хлора в соответствии с реакциями (2) и (5) на рис. 2 указанные максимумы исчезают, а вместо них появляется сигнал в области 698-746 см⁻¹, относящийся к валентным колебаниям Mo-OH.

После гидролиза наблюдается увеличение количества и интенсивности пиков, находящихся в диапазоне частот 3174-3837 см⁻¹, характерных для колебаний O-H групп, связанных с атомами молибдена, кремния и алюминия.

Снижение частоты колебаний O-H групп до 3174 см⁻¹ связано с образованием водородных связей с поверхностными и приповерхностными функциональными группами.

Прогнозируемые частоты валентных колебаний $\nu_{\text{Si-O-Mo}} = (901-1002 \text{ см}^{-1})$, $\nu_{\text{Al-O-Mo}} = (921-1015 \text{ см}^{-1})$ и $\nu_{\text{Mo=O}} = (956-1026 \text{ см}^{-1})$ локализуются в

области скелетных колебаний Si-O-Si подложки [48], что на практике приводит к наложению колебательных полос поглощения и может затруднять использование соответствующих частотных диапазонов для оценки полноты протекания реакций. Указанный фактор требует модифицировать методику проведения ИК-спектроскопических исследований, например, осуществлять дополнительную математическую обработку, в частности, вычитать сигнал исходной матрицы, что ранее было реализовано при изучении ванадийсодержащих систем на кремнеземе [52], либо получать спектры *in situ*. В то же время, максимумы поглощения, соответствующие валентным колебаниям O-H групп, связанных с атомами кремния или молибдена, находятся в отдаленном диапазоне частот 3174-3837 см⁻¹ и обладают значительной интенсивностью, что обуславливает перспективность их использования для контроля протекания процессов МН. Колебания O-H-групп на поверхности подложки, связанные с кремнием, имеют частоту 3174-3303 – для связанных водородной связью и 3572-3761 см⁻¹ для свободных групп. Связанные же с алюминием группы имеют частоту колебаний 3276-3305 см⁻¹ для связанных и 3836-3837 см⁻¹ для свободных. Расположенные на поверхности MoO_x гидроксогруппы, не связанные водородными связями, имеют частоту колебаний 3557-3577 см⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследуемом интервале температур наиболее термодинамически выгодно образование диоксосоединений молибдена в процессе напуска реагента MoOCl₄ и H₂O с преимущественно монодентатно протекает на поверхности AlO_x и бидентатно на поверхностях SiO₂ и MoO_x. При реакциях с MoO₂Cl₂ и H₂O наиболее вероятно бидентатное замещение на поверхности оксида кремния и монодентатное протекание реакции на поверхностях оксида алюминия и оксида молибдена. Расчетные данные (положительные значения энергии Гиббса реакций гидролиза при взаимодействии MoO₂Cl₂ с поверхностью AlO_x при 423,15 и 453,15 К) соответствуют известным экспериментальным данным, а именно отсутствию потери массы после процесса гидролиза на первых циклах роста слоев оксида молибдена.

Также расчетами показана возможность протекания побочных реакций дегидроксилирования и хлорирования подложек, что необходимо обязательно учитывать, так как они могут существенно определять дальнейший рост оксида молибдена и его структуру. На поверхности оксидов

кремния и молибдена термодинамически выгодны процессы дегидроксилирования, а для поверхности с оксидом алюминия данный процесс маловероятен. Для процессов хлорирования наиболее эффективным реагентом является HCl, а наиболее подвергается хлорированию поверхность с AlO_x , менее вероятен процесс для MoO_x , и наименее вероятен для поверхности оксида кремния. Наибольшее влияние температуры на данный процесс характерно для реагента $MoOCl_4$. Самым стабильным реагентом для процесса хлорирования из приведенных является MoO_2Cl_2 .

Предложен способ идентификации молибденокисдных структур на основании частот колебаний OH групп в области $3174-3837\text{ см}^{-1}$, которые расположены обособленно от других колебаний подложки и не подвержены наложениям как Si-O-Mo, Mo=O, Al-O-Mo со скелетными колебаниями Si-O-Si.

Применяемый нами расчетный подход, в целом, может помочь в оптимизации режимов синтеза АСО пленок, подборе реагентов, идентификации продуктов, в понимании вопросов нуклеации и селективности.

Таблица 3

Расчетные частоты валентных колебаний молибденсодержащих структур на модельных поверхностях SiO_2 , MoO_x , AlO_x в ангармоническом приближении*

Table 3. Calculated frequencies of valence vibrations of molybdenum-containing structures on model surfaces of SiO_2 , MoO_x , AlO_x in the anharmonic approximation *

| Группа атомов | v | Частоты колебаний, см^{-1} | | Литературный источник |
|---------------|------|--|----------------------|--------------------------|
| | | Расчетные (ангармонические) | Экспериментальные | |
| Mo-Cl | (s) | 297, 353, 327, 385 | 345-475 | [48] |
| | (as) | 332, 343, 380, 390 | | |
| (Mo-O)H | (s) | 698, | 600-764 | [44] |
| | (as) | 703, 746 | | |
| (Si-O)H | (s) | 846, 880 | --- | ---- |
| | (as) | 861, 884 | | |
| (Al-O)H | (s) | 674 _{св} , 890 | 873 886, 832, 619 | [53, 55] |
| | (as) | 871 | | |
| Mo-O-Mo | (s) | 866, 889 | 856-866 | [46] |
| | (as) | 747, 716 | | |
| Al-O-Mo | (s) | 921, 1015 | --- | ---- |
| Si-O-Si | вал | 1076-1110 | 1070-1120 | [36, 41, 42] |
| Si-O-Al | (s) | 1051 | 1030-1140 | [51] |
| | (as) | 1026, 1043 | | |
| Si-O-Mo | (s) | 901, 1002 | 930 | [41] |
| | (as) | 912 | | |
| Mo=O | (s) | 972- 1015 | 965-1015 | [40, 45, 47, 50] |
| | (as) | 992-1002 | | |
| Si(O-H) | (s) | 3174 _{св} | 3180-3740 | [36, 43, 44, 49, 51, 54] |
| | (as) | 3294 _{св} , 3303 _{св} , 3572, 3761 | | |
| Al(O-H) | (s) | 3305 _{св} , 3837 | 3180-3740 | [36, 43, 44, 49, 51, 54] |
| | (as) | 3276 _{св} , 3280 _{св} , 3836 | | |
| Mo(O-H) | (s) | 3557 | 3180-3740 | [36, 43, 44, 49, 51, 54] |
| | (as) | 3573, 3577 | | |

Примечание: *Взяты диапазоны частот колебаний групп атомов, так как они рассматривались для различных структур на различных поверхностях

Note: *The ranges of vibration frequencies of groups of atoms were taken, since they were considered for different structures on different surfaces.

Работа Максумовой А.М. и Абдулагатова И.М. выполнена в рамках Государственного Задания FZNS-2020-002.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work of Maksumova A.M. and Abdulagatov I.M. was carried out within the framework of the State Assignment FZNS-2020-002.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Li W., Cheng F., Tao Zh., Chen J.** Vapor-Transportation Preparation and Reversible Lithium Intercalation/Deintercalation of α -MoO₃ Microrods. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 1. P. 119–124. DOI: 10.1021/jp0553784.
2. **Dixit D., Madhuri K.V.** Electrochromism in MoO₃ nanostructured thin films. *Superlatt. Microstruct.* 2021. V. 156. DOI: 10.1016/j.spmi.2021.106936.
3. **Hsu C., Chan C., Huang H., Peng C., Hsu W.** Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films. *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. N 15. P. 4839–4844. DOI: 10.1007/s10971-009-2055-6.
4. **Sonnemans J., Janus J.M., Mars P.** Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalyst. The Mechanism of Pyridine Hydrogenation and Piperidine Dehydrogenation. *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. N 19. P. 2107–2110. DOI: 10.1021/j100560a011.
5. **Lietti L., Nova I., Ramis G., Dall'Acqua L., Busca G., Giamello E., Forzatti P., Bregani F.** Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts. *J. Catal.* 1999. V. 187. N 2. P. 419–435. DOI: 10.1021/j100560a011.
6. **Shafaei S., Van D.O., Fey T., Koch M., Kraus T., Guggenbichler J., Zollfrank C.** Enhancement of the antimicrobial properties of orthorhombic molybdenum trioxide by thermal induced fracturing of the hydrates. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2016. V. 58. P. 1064–1070. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.069.
7. **Mai L., Yang F., Zhao Y., Xu X., Xu L., Hu B., Luo Y., Liu H.** Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. *Mater. Today.* 2011. V. 14. N. 7–8. P. 346–353. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70165-1.
8. **Matsumoto Y., Shimanouchi R.** Synthesis of Al₂(MoO₄)₃ by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction. *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 158–162. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.507.
9. **Erdemir A.A.** Crystal-Chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides. *Tribol. Lett.* 2000. V. 8. N 2–3. P. 97–102. DOI: 10.1023/A:1019183101329.
10. **Erdemir A.A.** Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-Lubricating Nanocomposite Coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1792–1796. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.054.
11. **Davis B.E., Strandwitz N.C.** Aluminum Oxide Passivating Tunneling Interlayers for Molybdenum Oxide Hole-Selective Contacts. *IEEE J. Photovolt.* 2020. V. 10. N 3. P. 722–728. DOI: 10.1109/jphotov.2020.2973447.
12. **Chowdhury S., Khokhar M.Q., Pham D.P., Yi J.** Al₂O₃/MoO_x Hole-Selective Passivating Contact for Silicon Heterojunction Solar Cell. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. N 1. DOI: 10.1149/2162-8777/ac4d83.
13. **Малыгин А.А.** От химических реакций на поверхности твердых тел к нанотехнологии молекулярного наслаивания. *Изв. СПбГТИ (ТУ).* № 1 (27). С. 14–24.
14. **Кольцов С.И., Алесковский В.Б.** Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза адсорбированного четыреххлористого титана. *Журн. Физ. Хим.* 1968. Т. 42. С. 1210.
15. **Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.** Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием триметилалюминия, оксотетрахлорида молибдена и воды. *Неорг. материалы.* 2023. Т. 59. № 4. С. 384–393. DOI: 10.31857/S0002337X2304005X.
16. **Максумова А.М., Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.** Атомно-слоевое осаждение (АСО) оксида молибдена с использованием MoOCl₄ или

REFERENCES

1. **Li W., Cheng F., Tao Zh., Chen J.** Vapor-Transportation Preparation and Reversible Lithium Intercalation/Deintercalation of α -MoO₃ Microrods. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 1. P. 119–124. DOI: 10.1021/jp0553784.
2. **Dixit D., Madhuri K.V.** Electrochromism in MoO₃ nanostructured thin films. *Superlatt. Microstruct.* 2021. V. 156. DOI: 10.1016/j.spmi.2021.106936.
3. **Hsu C., Chan C., Huang H., Peng C., Hsu W.** Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films. *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. N 15. P. 4839–4844. DOI: 10.1007/s10971-009-2055-6.
4. **Sonnemans J., Janus J.M., Mars P.** Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalyst. The Mechanism of Pyridine Hydrogenation and Piperidine Dehydrogenation. *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. N 19. P. 2107–2110. DOI: 10.1021/j100560a011.
5. **Lietti L., Nova I., Ramis G., Dall'Acqua L., Busca G., Giamello E., Forzatti P., Bregani F.** Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts. *J. Catal.* 1999. V. 187. N 2. P. 419–435. DOI: 10.1021/j100560a011.
6. **Shafaei S., Van D.O., Fey T., Koch M., Kraus T., Guggenbichler J., Zollfrank C.** Enhancement of the antimicrobial properties of orthorhombic molybdenum trioxide by thermal induced fracturing of the hydrates. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2016. V. 58. P. 1064–1070. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.069.
7. **Mai L., Yang F., Zhao Y., Xu X., Xu L., Hu B., Luo Y., Liu H.** Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. *Mater. Today.* 2011. V. 14. N. 7–8. P. 346–353. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70165-1.
8. **Matsumoto Y., Shimanouchi R.** Synthesis of Al₂(MoO₄)₃ by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction. *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 158–162. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.507.
9. **Erdemir A.A.** Crystal-Chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides. *Tribol. Lett.* 2000. V. 8. N 2–3. P. 97–102. DOI: 10.1023/A:1019183101329.
10. **Erdemir A.A.** Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-Lubricating Nanocomposite Coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1792–1796. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.054.
11. **Davis B.E., Strandwitz N.C.** Aluminum Oxide Passivating Tunneling Interlayers for Molybdenum Oxide Hole-Selective Contacts. *IEEE J. Photovolt.* 2020. V. 10. N 3. P. 722–728. DOI: 10.1109/jphotov.2020.2973447.
12. **Chowdhury S., Khokhar M.Q., Pham D.P., Yi J.** Al₂O₃/MoO_x Hole-Selective Passivating Contact for Silicon Heterojunction Solar Cell. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. N 1. DOI: 10.1149/2162-8777/ac4d83.
13. **Malygin A.A.** From chemical reactions on a solid surface to molecular layering nanotechnology (a review). *Vestn. SPbGTU(TI).* N 1 (27). P. 14–24 (in Russian).
14. **Koltsov S.I., Aleskovskii V.B.** The effect of the degree of dehydration of silica gel on the mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1968. V. 42. P. 1210 (in Russian).
15. **Maksumova A.M., Abdulagatov I.M., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov A.I.** Growth of aluminum molybdenum oxide films by atomic layer deposition with using trimethylaluminum, molybdenum oxytetrachloride, and water. *Neonorg. Mater.* 2023. V. 59. N 4. P. 384–393 (in Russian). DOI: 10.1134/S00020168523040052.
16. **Maksumova A.M., Gadzhimuradov S.G., Abdulagatov I.M., Abdulagatov A.I.** Atomic layer deposition (ASO) of molybdenum oxide using MoOCl₄ or MoO₂Cl₂ and H₂O.

- MoO₂Cl₂ и H₂O. Сб. тр. Кузнецовские чтения-2024. 7-й семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 2024. С. 80.
17. **Максумова А.М., Бодаев И.С., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.** Исследование тонких пленок MoO₃ и Ti_xMo_yO_z полученных атомно-слоевым осаждением. *Журн. неорг. химии*. 2024. Т. 69. N 1. С. 110–119 DOI: 10.31857/S0044457X24010136.
 18. **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. 402–406. DOI: 10.1116/6.0000219.
 19. **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. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 10. С. 1490–1498. DOI: 10.31857/S0044453722100181.
 20. **Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.** The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
 21. **Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 22. **Weigenda F., Ahlrichs R.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem Chem Phys*. 2005. V. 7. N 18. P. 3297–3305. DOI: 10.1039/B508541A.
 23. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 7. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
 24. **Adamo C., Barone V.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 13. P. 6158–6169. DOI: 10.1063/1.478522.
 25. **Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M.** r2SCAN-3c: An efficient "Swiss army knife" composite electronic-structure method. *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. N 6. P. 64103. DOI: 10.26434/chemrxiv.13333520.
 26. **Жарский И.М., Засорин Е.З., Спиридонов В.П., Новиков Г.И., Купреев В.Н.** Электронографическое исследование строения молекулы MoO₂Cl₂. *Коорд. Химия*. 1975. Т. 1. № 4. С. 574–576.
 27. **Taylor J.C., Waugh A.B.** Crystal and molecular structure of molybdenum tetrachloride oxide by neutron and X-ray diffraction. *J.C.S. Dalton Trans.* 1980. V. 10. P. 2006–2009. DOI: 10.1039/DT9800002006.
 28. **Neikirk D.I., Fagerli J.C., Smith M.L., Mosman D., Devore T.C.** The infrared spectra of the MoOCl, MoO₂Cl₂, WOCl, MoO₂Cl₂, MoO₂, MoO₃ and Mo₃O₉ gaseous molecules. *J. Molec. Struct.* 1991. V. 244. P. 165–181. DOI: 10.1016/0022-2860(91)80154-v.
 29. **Barracrough C.G., Kew D.J.** Infrared spectral studies and some reactions with common solvents of molybdenum oxide tetrachloride and molybdenum oxide trichloride. *Aust. J. Chem.* 1970. V. 23. P. 2387–2396. DOI: 10.1071/CH9702387.
 30. **Zhurko G.A.** Chemcraft - graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia. 2005. Version 1.8, build 654. <https://chemcraftprog.com>
 31. **Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С.Д., Мalygin А.А.** Квантовохимический анализ и экспериментальный синтез титан-ванадий содержащих покрытий на поверхности кремнезема из смеси паров TiCl₄ и VOCl₃. Coll. abst. Kuznetsov readings-2024. 7th seminar on chemical deposition from the gas phase. 2024. P. 80 (in Russian).
 17. **Maksumova A.M., Bodalev I.S., Abdulagatov I.M., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov A.I.** Characterization of MoO₃ and Ti_xMo_yO_z thin films prepared by atomic layer deposition. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2023. V. 69. N 1. P. 110–119 (in Russian). DOI: 10.1134/S003602362360274X.
 18. **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. 402–406. DOI: 10.1116/6.0000219.
 19. **Maksumova A.M., Abdulagatov I.M., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov A.I.** Studying the atomic layer deposition of molybdenum oxide and titanium–molybdenum oxide films using quartz crystal microbalance. *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. N 10. P. 2206–2214. DOI: 10.31857/S0044453722100181.
 20. **Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.** The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
 21. **Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 22. **Weigenda F., Ahlrichs R.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem Chem Phys*. 2005. V. 7. N 18. P. 3297–3305. DOI: 10.1039/B508541A.
 23. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 7. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
 24. **Adamo C., Barone V.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. N 13. P. 6158–6169. DOI: 10.1063/1.478522.
 25. **Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M.** r2SCAN-3c: An efficient "Swiss army knife" composite electronic-structure method. *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. N 6. P. 64103. DOI: 10.26434/chemrxiv.13333520.
 26. **Zharskii I.M., Zasorin E.Z., Spiridonov V.P., Novikov G.I., Kupreev V.N.** Electronographic study of the structure of a molecule MoO₂Cl₂. *Koord. Khim.* 1975. V. 1. N 4. P. 574–576 (in Russian).
 27. **Taylor J.C., Waugh A.B.** Crystal and molecular structure of molybdenum tetrachloride oxide by neutron and X-ray diffraction. *J.C.S. Dalton Trans.* 1980. V. 10. P. 2006–2009. DOI: 10.1039/DT9800002006.
 28. **Neikirk D.I., Fagerli J.C., Smith M.L., Mosman D., Devore T.C.** The infrared spectra of the MoOCl, MoO₂Cl₂, WOCl, MoO₂Cl₂, MoO₂, MoO₃ and Mo₃O₉ gaseous molecules. *J. Molec. Struct.* 1991. V. 244. P. 165–181. DOI: 10.1016/0022-2860(91)80154-v.
 29. **Barracrough C.G., Kew D.J.** Infrared spectral studies and some reactions with common solvents of molybdenum oxide tetrachloride and molybdenum oxide trichloride. *Aust. J. Chem.* 1970. V. 23. P. 2387–2396. DOI: 10.1071/CH9702387.
 30. **Zhurko G.A.** Chemcraft - graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia. 2005. Version 1.8, build 654. <https://chemcraftprog.com>
 31. **Drozhdov E.O., Gukova A.N., Dubrovensky S.D., Malygin A.A.** Quantum chemical analysis and experimental synthesis of titanium-vanadium-containing coatings on the silica surface from a mixture of TiCl₄ and VOCl₃ vapors. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2016. V. 86. N. 9. С. 1551–1561 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363216090231.

- Журн. общей химии.* 2016. Т. 86. № 9. С. 1551-1561. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-35-44.
32. **Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А.** Квантово-химический анализ процессов синтеза ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема. *Журн. общей химии.* 2020. Т. 90. № 5. С. 795–805. DOI: 10.31857/S0044460X20050212.
 33. **Малыгин А.А., Дубровенский С.Д.** Квантово-химические подходы к идентификации наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания. *Росс. хим. журн.* 2009. Т. 53. № 2. С. 98-110. DOI: 10.1134/S1070363210030448.
 34. **Haukka S., Lakomaa E., Root A.** An IR and NMR study of the chemisorption of TiCl₄ on silica. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N 19. P. 5085-5094. DOI: 10.1021/j100121a040.
 35. **Haukka S., Lakomaa E.-L., Jylha O., Vilhunen J., Hornytzkij S.** Dispersion and Distribution of titanium species bound to silica from TiCl₄. *Langmuir.* 1993. V. 9. N 12. P. 3497-3506. DOI: 10.1021/la00036a026.
 36. **Чукин Г.Д.** Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2008. 172 с.
 37. **Чукин Г.Д.** Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2010. 288 с.
 38. **Valyon J., Henker M., Wendlandt K.P.** Acidity of SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ supports and supported molybdena catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. N 2. P. 273–279. DOI: 10.1007/bf02062118.
 39. **Pankrushina E.A., Mikhaylovskaya Z.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L.** In situ temperature-dependent raman spectroscopy and lattice dynamics of scheelite and scheelite-like compounds. *Geodyn. Tectonophys.* 2022. V. 13. N 2. P. 0609. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0609.
 40. **Abramenko V.L.** Synthesis and IR Spectroscopic Study of Molecular Complexes of Molybdenum Oxotetrachloride with Azomethines. *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. V. 27. N 11. P. 819–822. DOI: 10.1023/A:1012575224360.
 41. **Chen M.S., Santra A.K., Goodman D.W.** Structure of thin SiO₂ films grown on Mo(112). *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. 155404. DOI: 10.1103/physrevb.69.155404.
 42. **Iftiqar S.M.** Structural Studies on Semiconducting Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Films. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes.* 2002. V. 6. N 1. 19 p. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v6.i1.40.
 43. **Тарасевич Б.Н.** ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ. 2012. 55 с.
 44. **Jollands M.C., Blanchard M., Balan E.** Structure and theoretical infrared spectra of OH defects in quartz. *Eur. J. Mineral.* 2020. V. 32. P. 311–323. DOI: 10.5194/ejm-32-311-2020.
 45. **Milekhin A., Friedrich M., Hiller K.** Infrared study of Si surfaces and bonded Si wafers. *Semicond. Sci. Technol.* 1999. V. 14. P. 70–73. DOI: 10.1088/0268-1242/14/1/009.
 46. **Chithambararaj A., Chandra Bose A.** Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of metastable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011. V. 2. P. 585–592. DOI: 10.3762/bjnano.2.62.
 47. **Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.** Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза и свойства. *Тонкие хим. технологии.* 2020. Т. 15. № 2. P. 67-76. DOI: 10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76.
 32. **Drozдов E.O., Dubrovensky S.D., Malygin A.A.** Quantum chemical analysis of the processes of synthesis of vanadioxide structures on the surface of silica. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2020. V. 90. N 5. P. 795–805 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363220050217.
 33. **Malygin A.A., Dubrovensky S.D.** Quantum-chemical approaches to identification of nanostructures synthesized by molecular layering technique. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 3. P. 643–657. DOI: 10.1134/S1070363210030448.
 34. **Haukka S., Lakomaa E., Root A.** An IR and NMR study of the chemisorption of TiCl₄ on silica. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N 19. P. 5085-5094. DOI: 10.1021/j100121a040.
 35. **Haukka S., Lakomaa E.-L., Jylha O., Vilhunen J., Hornytzkij S.** Dispersion and Distribution of titanium species bound to silica from TiCl₄. *Langmuir.* 1993. V. 9. N 12. P. 3497-3506. DOI: 10.1021/la00036a026.
 36. **Chukin G.D.** Surface chemistry and structure of dispersed silica. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2008. 172 p. (in Russian).
 37. **Chukin G.D.** The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2010. 288 p. (in Russian).
 38. **Valyon J., Henker M., Wendlandt K.P.** Acidity of SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ supports and supported molybdena catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. N 2. P. 273–279. DOI: 10.1007/bf02062118.
 39. **Pankrushina E.A., Mikhaylovskaya Z.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L.** In situ temperature-dependent raman spectroscopy and lattice dynamics of scheelite and scheelite-like compounds. *Geodyn. Tectonophys.* 2022. V. 13. N 2. P. 0609. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0609.
 40. **Abramenko V.L.** Synthesis and IR Spectroscopic Study of Molecular Complexes of Molybdenum Oxotetrachloride with Azomethines. *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. V. 27. N 11. P. 819–822. DOI: 10.1023/A:1012575224360.
 41. **Chen M.S., Santra A.K., Goodman D.W.** Structure of thin SiO₂ films grown on Mo(112). *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. 155404. DOI: 10.1103/physrevb.69.155404.
 42. **Iftiqar S.M.** Structural Studies on Semiconducting Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Films. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes.* 2002. V. 6. N 1. 19 p. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v6.i1.40.
 43. **Tarasevich B.N.** IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. М.: MGU. 2012. 55 p. (in Russian).
 44. **Jollands M.C., Blanchard M., Balan E.** Structure and theoretical infrared spectra of OH defects in quartz. *Eur. J. Mineral.* 2020. V. 32. P. 311–323. DOI: 10.5194/ejm-32-311-2020.
 45. **Milekhin A., Friedrich M., Hiller K.** Infrared study of Si surfaces and bonded Si wafers. *Semicond. Sci. Technol.* 1999. V. 14. P. 70–73. DOI: 10.1088/0268-1242/14/1/009.
 46. **Chithambararaj A., Chandra Bose A.** Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of metastable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011. V. 2. P. 585–592. DOI: 10.3762/bjnano.2.62.
 47. **Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.** Molybdenum(VI) oxide: New synthesis methods and properties. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2020. V. 15. N 2. P. 67-76 (in Russian). DOI:10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76.
 48. **Konings R.J.M., Booij A.S.** Infrared spectra of NbCl₅ and MoCl₅ in the gas phase. *Vibrat. Spectrosc.* 1994. V. 6. P. 345-349. DOI: 10.1016/0924-2031(93)e0067-c.

48. **Konings R.J.M., Booi A.S.** Infrared spectra of NbCl₅ and MoCl₅ in the gas phase. *Vibrat. Spectrosc.* 1994. V. 6. P. 345-349. DOI: 10.1016/0924-2031(93)e0067-c.
49. **Chithambararaj A., Rameshbabu N., Chandra Bose A.** Study of microwave assisted growth of meta-stable 1-D h-MoO₃. *Sci. Adv. Mater.* 2014. V. 6. P. 1-11. DOI: 10.1166/sam.2014.1797.
50. **Handzlik J., Ogonowski J.** Structure of Isolated Molybdenum(VI) and Molybdenum(IV) Oxide Species on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 9. P. 5571-5584. DOI: 10.1021/jp207385h.
51. **Киселев А. В., Лыгин В.И.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука. 1972. 459 с.
52. **Дроздов Е.О., Бузина Д.В., Малков А.А., Мalygin А.А.** Квантовохимическое моделирование термически индуцированных структурных превращений ванадийоксохлоридных групп на поверхности кремнезема. *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2022. № 63(89). С. 35-44. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-35-44.
53. **Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.З., Юдин А.А., Сокабаева С.С.** Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействии. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* Т. 21. № 3. P. 446-454. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155.
54. **Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Денисова О.П., Садкова К.С.** Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог. Часть 1. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
55. **Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Подзорова Л.И.** Активация адсорбции анионного красителя после УФ облучения индивидуальных и бинарных ксерогелей оксидов алюминия и циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 61-68. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6744.
49. **Chithambararaj A., Rameshbabu N., Chandra Bose A.** Study of microwave assisted growth of meta-stable 1-D h-MoO₃. *Sci. Adv. Mater.* 2014. V. 6. P. 1-11. DOI: 10.1166/sam.2014.1797.
50. **Handzlik J., Ogonowski J.** Structure of Isolated Molybdenum(VI) and Molybdenum(IV) Oxide Species on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 9. P. 5571-5584. DOI: 10.1021/jp207385h.
51. **Kiselev A.V., Lygin V.I.** Infrared spectra of surface compounds and adsorbed substances. М.: Наука. 1972. 459 p.
52. **Drozhdov E.O., Buzina D.V., Malkov A.A., Malygin A.A.** Quantum chemical modeling of thermally induced structural transformations of vanadium oxochloride groups on silica surface. *Vestn. SPbGTU(TI).* 2022. N 63(89). P. 35-44 (in Russian). DOI: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-35-44.
53. **Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Alpyssbaeva G.Z., Yudin A.A., Sokabaeva S.S.** Infrared spectroscopy as a method for determining the structural responses of natural clays to microwave exposure. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy.* 2019. V. 21. N 3. P. 446-454 (in Russian). DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155.
54. **Filatova N.V., Kosenko N.F., Denisova O.P., Sadkova K.S.** The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 8. P. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
55. **Vakhrushev N.E., Mikhaleiko I.I., Podzorova L.I.** The activation of anionic dye adsorption after UV irradiation of individual and binary xerogels of aluminum and zirconium oxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 6. P. 61-68. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6744.

Поступила в редакцию 21.08.2024

Принята к опубликованию 14.11.2024

Received 21.08.2024

Accepted 14.11.2024