

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$ , $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MnO} + \text{PbO}$ И $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ АКТИВАТОРОВ

© 2008 г. В. Ф. Кострюков

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 23.04.2008 г.

**Аннотация.** Исследован процесс термического окисления GaAs под воздействием композиций  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO} + \text{PbO}$  и  $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5$  с пространственно разделенным введением активаторов в реакционную среду. С этой целью разработан способ отдельного введения оксидов-активаторов в систему, исключающий возможность твердофазных взаимодействий между ними. С помощью этого способа показано, что взаимодействия между активаторами в единой композиции (без разделения), ответственные за нелинейные эффекты, осуществляются в твердой и газовой фазах. Сопоставление зависимостей толщины оксидных слоев от состава композиции оксидов-активаторов при совместном и отдельном введении активаторов позволило заключить, что твердофазные взаимодействия дают положительный вклад в отклонение толщины пленки от аддитивного значения, а вклад взаимодействий в газовой фазе — отрицательный. Причиной усиления отрицательного нелинейного эффекта (уменьшение толщины пленки в сравнении с аддитивным значением) при отдельном введении оксидов являются диссоциативные процессы в газовой фазе с образованием продуктов, не обладающих способностью к транзитной передаче кислорода.

**Ключевые слова:** Оксиды, окисление, полупроводники, поверхность, тонкие пленки, диэлектрики, гетерогенные реакции, кинетика, механизм

### ВВЕДЕНИЕ

С использованием метода отдельного введения активаторов в газовую фазу, исключающего возможность твердофазных взаимодействий между ними, показано, что связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за наблюдаемые нелинейные эффекты при их совместном хемостимулирующем воздействии, локализованы, главным образом, в твердой и газовой фазах. Обнаружено, что при отдельном введении оксидов-активаторов в газовую фазу и при их совместном введении характер нелинейных эффектов совместного хемостимулирующего воздействия в процессе термического окисления арсенида галлия различается. Для исследованных композиций активаторов ( $\text{PbO} + \text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO} + \text{MnO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}$ ) отрицательный нелинейный эффект при отдельном введении активаторов выражен существенно сильнее, чем при совместном испарении, т.е. разностный эффект, определяющий вклад твердофазных взаимодействий между активаторами, оказывается положительным.

Исследование термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов марганца (II и IV) с оксидами свинца и ванадия выявило неаддитивную зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов-активаторов [1, 2]. Эта нелинейность была интерпретирована как результат взаимного влияния активаторов друг на друга с возникновением дополнительного связывающего канала между стадиями процесса. В работах [3, 4] было показано, что такие каналы связи между стадиями, обуславливающие нелинейные эффекты при совместном воздействии активаторов на процесс термического окисления арсенида галлия, локализованы в твердой и газовой фазах с соизмеримыми вкладами.

Целью работы было установление локализации и характера влияния взаимодействий между активаторами композиций  $\text{MnO} + \text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$  и  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$  на нелинейные эффекты их совместного воздействия на процесс термического окисления GaAs.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксидные слои выращивали на полированных монокристаллических пластинах GaAs марки АГЧЦ-1 (111) (галлиевая сторона). В качестве соединений-активаторов использовали порошкообразные  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO$  и  $V_2O_5$  (квалификации ЧДА). Активаторы вводили в зону реакции через газовую фазу в изотермических по отношению к окисляемой подложке условиях как из единой композиции определенного состава (совместное введение), так и из контейнера, разделенного перегородкой, исключающей возможность твердофазных взаимодействий (пространственное разделение) по методике, описанной в [3]. Окисляемая пластина GaAs служила крышкой контейнера (расстояние от поверхности активаторов до пластины 10 мм). Процесс окисления осуществляли в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 45 мм в потоке газообразного кислорода со скоростью 30 л/ч при температурах 530 и 560 °С в течение 10–40 мин. методом доокисления. Автоматическая регулировка температуры в печи с резистивным нагревом обеспечивала точность  $\pm 2$  °С. Толщину получаемых оксидных пленок определяли эллипсометрически (ЛЭФ-3М) [5] с абсолютной погрешностью  $\pm 1$  нм. Изменение фазового состава в композициях оксидов-активаторов в результате твердофазных взаимодействий определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4) [6]. Определение качественного и количественного элементного состава оксидных слоев, полученных на поверхности GaAs, осуществляли методами инфракрасной спектроскопии (Инфралюм ФТ-02, UR-10) [7], локального рентгеноспектрального микроанализа (KamScan) [8]. Исследования состава паровой фазы при совместном испарении оксидов-активаторов осуществляли масс-спектрометрически эффузионным методом Кнудсена (масс-спектрометр МС-1301) [9].

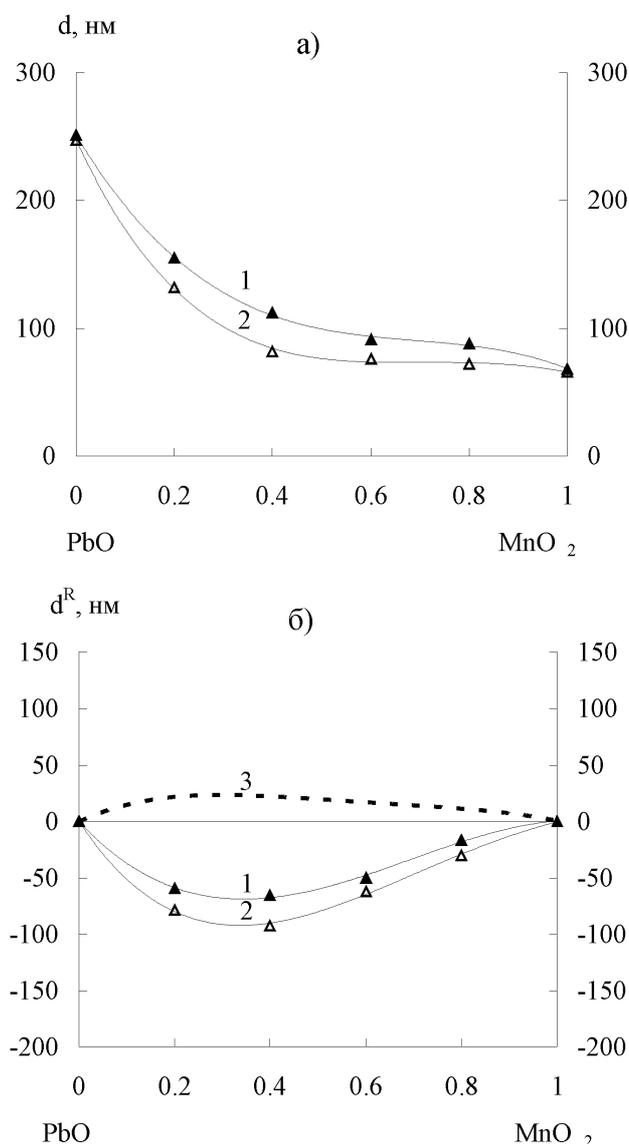
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные зависимости для композиций  $PbO + MnO_2$  для 530 °С и 560 °С представлены на рис. 1 и 2. Зависимости приведены для максимального времени окисления 40 мин., при котором нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.

Для данной системы эксперименты с предварительным окислением GaAs не проводились, исходя из предположения о практическом отсутствии взаимного влияния активаторов на окисляемой поверхности полупроводника (аналогично [3,

4]). Вклад твердофазных взаимодействий также рассчитывался как разность между толщиной оксидного слоя, полученного при совместном воздействии активаторов при их испарении из единой композиции, и толщиной оксидного слоя на поверхности GaAs, полученной при пространственном разделении активаторов (наличие кварцевой перегородки в контейнере).

Как видно из приведенных зависимостей, в случае термического окисления GaAs под действием пространственно разделенных активаторов также наблюдается нелинейность их совместного

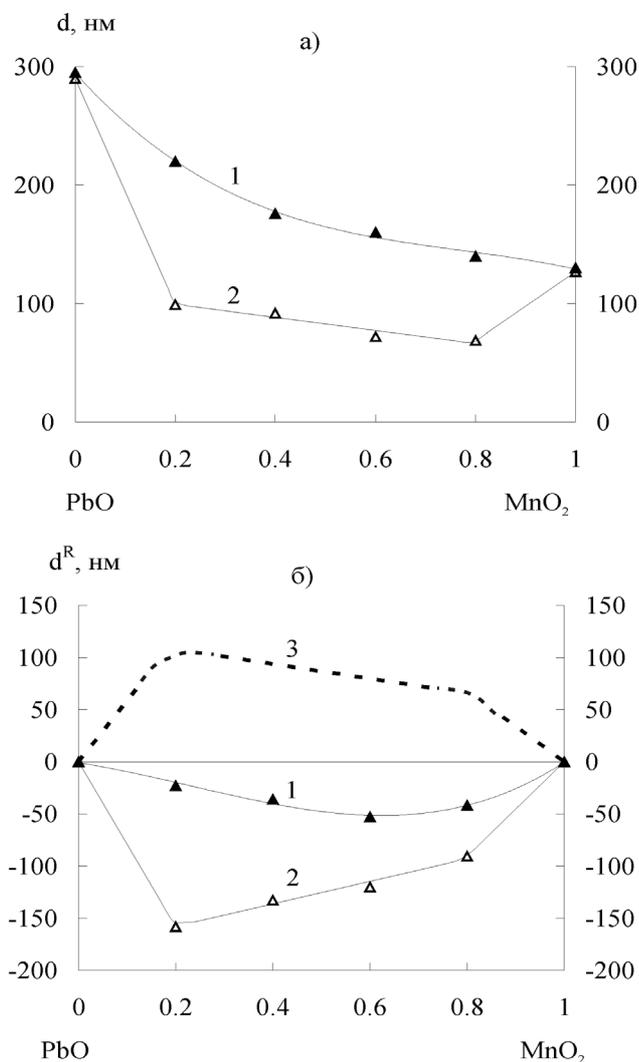


**Рис. 1.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO_2+PbO$  при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

воздействия, заключающаяся в отклонении зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от аддитивного значения. Интересно, что этот нелинейный эффект в случае пространственного разделения выражен даже существеннее, чем при испарении оксидов из единой композиции.

В общих чертах ситуация в системе  $PbO + MnO_2$  напоминает зависимости, полученные ранее и рассмотренные в [3, 4] для композиций с участием оксида свинца и оксидов  $p$ -элементов (сурьмы и висмута). В этом смысле оксид марганца (IV) напоминает оксиды  $p$ -элементов.

Вклад твердофазных взаимодействий для обеих температур положителен, с весьма размытым



**Рис. 2.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO_2 + PbO$  при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

максимумом, приблизительно приходящимся на состав 60%  $PbO + 40\% MnO_2$ . При этом с ростом температуры различие между зависимостями, полученными при совместном и раздельном способах введения активаторов, растет и, соответственно, растет вклад твердофазных взаимодействий в общий нелинейный эффект, что, учитывая положительный знак эффекта, может быть связан с превращением  $PbO \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbO_2$ , зафиксированным РФА ([1]). В композициях же с оксидами  $p$ -элементов ( $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$ ) окисления оксида свинца (II) до оксида свинца (IV), естественно, не наблюдалось [10] и вклад твердофазных взаимодействий был существенно меньше и с иной динамикой зависимости от температуры процесса. Для композиций оксидов только  $p$ -элементов вклад твердофазных взаимодействий с ростом температуры уменьшается, а для композиций с участием оксида марганца (IV) — растет.

Итак, ответственным за характер суммарного нелинейного эффекта воздействия композиций  $PbO + MnO_2$  (отрицательное отклонение во всем интервале составов композиции оксидов-активаторов) является взаимное влияние оксидов друг на друга в паровой фазе, отрицательное по знаку и перекрывающее положительный вклад твердофазных взаимодействий.

Сформированные на поверхности GaAs оксидные слои были исследованы методом ЛРСМА. Температура окисления образцов составляла 560 °С при максимальном времени окисления (40 мин.). Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, имеется четкая зависимость содержания активатора в пленке от того, в какой области проводятся измерения (первая, вторая или третья). Действительно, содержание активатора максимально в области, непосредственно находящейся над ним, и он практически отсутствует в области, находящейся над другим активатором. Кроме того, имеется довольно отчетливая симбатная зависимость содержания активатора в областях 1 и 3 от содержания оксида в композиции. При этом содержание свинца несколько больше содержания марганца, что и следовало ожидать, основываясь как на литературных данных о давлении пара этих оксидов [11], так и на результатах наших собственных масс-спектрометрических исследований, приведенных выше. В области же 2, напротив, содержание активаторов слабо зависит от соотношения оксидов в композиции и, как следствие, наблюдается очень слабая зависимость толщины оксидного слоя на поверхности

**Таблица 1**

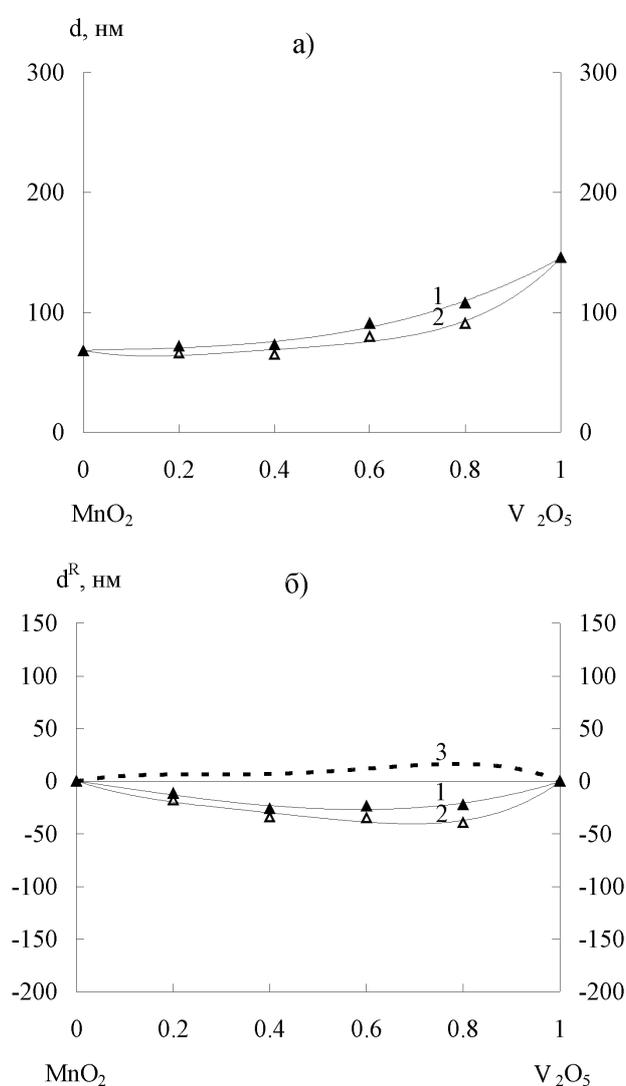
Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций PbO + MnO<sub>2</sub> при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% MnO <sub>2</sub> + 80 мол.% PbO					
1	32,557	3,995	0	0,354	63,074
2	29,439	4,383	0,046	0,068	66,028
3	27,575	5,506	0,135	0,009	66,699
Соотношение активаторов в композиции — 1 : 4					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 1,47					
80 мол.% MnO <sub>2</sub> + 20 мол.% PbO					
1	27,346	5,695	0,003	0,114	66,842
2	33,570	4,882	0,052	0,062	61,415
3	33,192	6,270	0,217	0	60,403
Соотношение активаторов в композиции — 4 : 1					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 1,35					

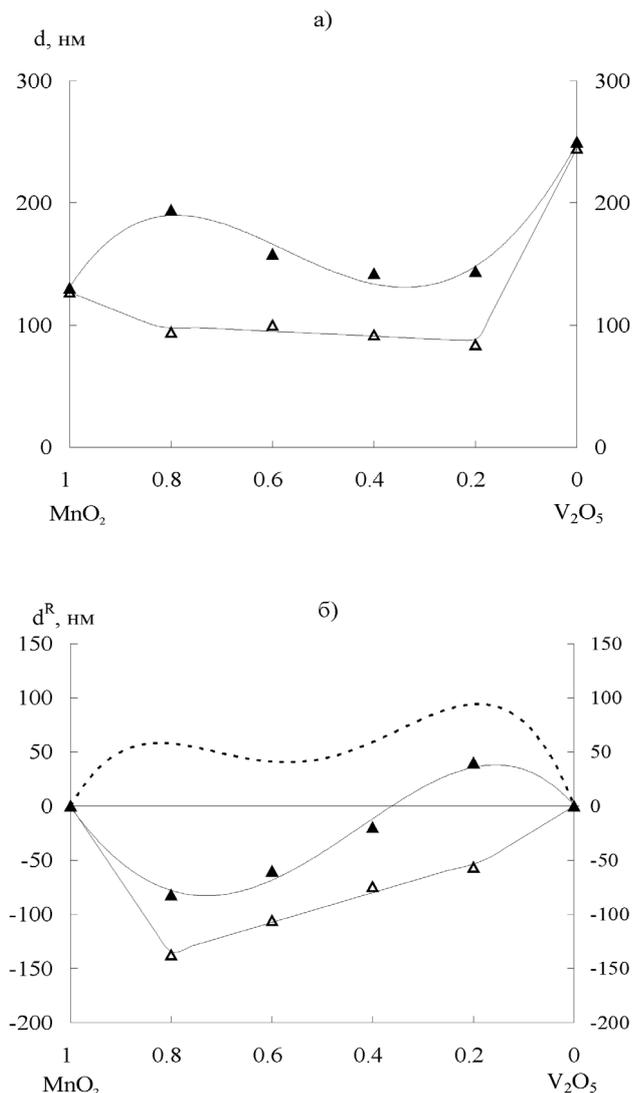
GaAs от состава композиции активаторов (кривая 2 на рис. 2). Если же сравнивать содержание активаторов в оксидных слоях, полученных при совместном введении активаторов и их пространственном разделении, то можно сделать вывод о явной зависимости содержания активатора от способа введения оксидов в окислительную среду. При этом изменяется не только содержание активаторов в оксидной пленке, но и их соотношение между собой. При пространственном разделении активаторов не только уменьшается содержание активатора в пленке (от 3 раз для марганца до 8 раз для свинца), но и изменяется их соотношение между собой. Если при пространственном разделении соотношение активаторов в пленке практически не зависит от состава композиции (что и следовало ожидать, так как оксиды испаряются независимо друг от друга, не контактируя в твердой фазе) и составляет 40% Mn + 60% Pb, то при испарении оксидов из единой композиции соотношение активаторов меняется от 17% Mn + 83% Pb для композиции 20% MnO<sub>2</sub> + 80% PbO (что примерно соответствует соотношению активаторов в навеске) до 40% Mn + 60% Pb для композиции 80% MnO<sub>2</sub> + 20% PbO. Таким образом, можно сделать вывод, что совмес-

тное испарение оксидов-активаторов способствует их внедрению в растущий на поверхности GaAs оксидный слой, что и приводит к большей толщине оксидной пленки (кривые 1 и 2 на рис. 1а). Именно в этом, по всей видимости, и заключается положительный вклад взаимодействий в твердой фазе в суммарный нелинейный эффект.

Полученные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs и относительной интегральной толщины от состава композиции оксидов-активаторов представлены на рис. 3 и 4. Приведены зависимости для максимального времени окисления (40 мин.), поскольку при этом времени нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.



**Рис. 3.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO<sub>2</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 4.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$  при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

В случае пространственного разделения активаторов также наблюдаются нелинейные эффекты зависимости толщины оксидного слоя от состава композиции. При температуре 530 °С характер нелинейных эффектов при совместном воздействии активаторов и их пространственном разделении аналогичен (рис. 3а), а по абсолютной величине значения относительной интегральной толщины близки между собой (рис. 3б). Как следствие, вклад твердофазных взаимодействий между активаторами оказывается незначительным по величине и положительным по знаку, а общее отрицательное отклонение от аддитивности обеспечивается взаимным

влияние оксидов в паровой фазе. При переходе к температуре 560 °С ситуация иная. Различия в нелинейных эффектах зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции при совместном введении активаторов и их пространственном разделении весьма существенны, причем не только по абсолютной величине, но и по характеру. В случае испарения оксидов из единой композиции наблюдается знакопеременный нелинейный эффект с максимумом для 80%  $\text{MnO}_2 + 20\% \text{V}_2\text{O}_5$  и минимумом для 20%  $\text{MnO}_2 + 80\% \text{V}_2\text{O}_5$ . В случае же пространственного разделения активаторов минимум для композиции 20%  $\text{MnO}_2 + 80\% \text{V}_2\text{O}_5$  сохраняется и, в то же время, максимум для композиции 80%  $\text{MnO}_2 + 20\% \text{V}_2\text{O}_5$  исчезает и нелинейный эффект становится отрицательным во всем интервале составов композиции оксидов.

Общий характер вклада твердофазных взаимодействий при изменении температуры окисления от 530 °С до 560 °С меняется не столь кардинально. Он также остается положительным во всем составе композиции активаторов, но при этом существенно возрастает по абсолютной величине, а не явно выраженный максимум смещается в область составов, обогащенных оксидом марганца (IV). Такая зависимость вклада твердофазных взаимодействий от температуры (существенно возрастание с ростом температуры) указывает на их химическую природу, что частично подтверждается результатами РФА. Вклад же взаимного влияния активаторов в паровой фазе также возрастает по абсолютной величине, оставаясь отрицательным, и полностью перекрывает положительный вклад взаимодействий в твердой фазе (за исключением состава 80%  $\text{MnO}_2 + 20\% \text{V}_2\text{O}_5$ ), обеспечивая отрицательный суммарный нелинейный эффект зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ .

С целью установления количественного состава полученных оксидных пленок, они были исследованы методом ЛРСМА. Температура окисления образцов составляла 560 °С при максимальном времени окисления (40 мин.).

Поскольку при раздельном введении активаторов на подложке образуются три различных зоны, анализ проводили в трех различных местах пластины, соответствующих этим зонам (область 1 — над  $\text{V}_2\text{O}_5$ , область 2 — совместное воздействие  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$ , область 3 — над  $\text{MnO}_2$ ). Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных результатов, основным компонентом полученных слоев является

Таблица 2

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций  $V_2O_5 + MnO_2$  при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	V	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% $MnO_2 + 80$ мол.% $V_2O_5$					
1	28,589	4,248	0,000	0,334	66,829
2	30,524	4,821	0,052	0,255	64,348
3	29,184	5,248	0,285	0,029	65,254
Соотношение активаторов в композиции — 1 : 4					
Соотношение активаторов в пленке — 1 : 5					
80 мол.% $MnO_2 + 20$ мол.% $V_2O_5$					
1	31,505	4,845	0,016	0,145	63,489
2	30,718	4,654	0,301	0,076	64,248
3	32,118	3,984	1,109	0,000	62,789
Соотношение активаторов в композиции — 4 : 1					
Соотношение активаторов в пленке — 4 : 1					

галлий, который, очевидно, находится в окисленном состоянии (большое содержание в пленке кислорода). Помимо галлия в пленках содержатся также мышьяк и используемые активаторы, т.е. ванадий и марганец, причем налицо четкая зависимость содержания активатора как от состава композиции, так и от исследуемой зоны на поверхности GaAs. Чем больше в композиции данного активатора, тем, соответственно, больше его и в полученном оксидном слое. При этом в области собственно над активатором он присутствует в максимальном количестве, а в области над другим оксидом-активатором он практически отсутствует, что и приводит к тому, что толщина оксидных слоев в областях 1 и 3 практически совпадает с таковой полученной при индивидуальном воздействии того или иного активатора. Обращает на себя внимание факт существенного уменьшения содержания в сформированном слое оксидов-активаторов при их раздельном воздействии по сравнению с испарением из единой композиции [1]. Для оксида марганца (IV) эта величина составляет от 2 до 3 раз, а для оксида ванадия —  $\approx 3$  раза. При этом тенденция сохранения соотношения активаторов в навеске и в результирующем оксидном слое, отме-

ченная в [1], имеет место и при окислении GaAs с пространственным разделением активаторов. Для композиции 80%  $V_2O_5 + 20\%$   $MnO_2$  в оксидном слое на поверхности GaAs обнаружено 83,1% V + 16,9% Mn, а для композиции — 20%  $V_2O_5 + 80\%$   $MnO_2$  — 20,2% V + 79,8% Mn соответственно. Таким образом, испарение активаторов из единой композиции способствует их включению в результирующий оксидный слой на поверхности GaAs. Взаимное влияние активаторов в твердой фазе действительно является положительным, что и приводит к большим по абсолютной величине значениям толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, полученной под воздействием активаторов, испаряющихся из единой композиции, по сравнению с таковой, получаемой при окислении GaAs под воздействием пространственно разделенных оксидов ванадия (V) и марганца (IV).

На рис. 5 (для 530 °C) и рис. 6 (560 °C) представлены концентрационные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, полученные под воздействием композиций PbO + MnO при их пространственном разделении.

Как следует из полученных зависимостей общий характер нелинейных зависимостей полученных при пространственном разделении активаторов в очень незначительной степени отличается от такового, полученного при испарении из единой композиции. Как следствие этого вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект оказывается также весьма незначительным (кривая 3 на рис. 5 и 6). Кроме этого следует обратить внимание на слабую зависимость этого вклада, как от состава композиции активаторов, так и от температуры проведения процесса. При этом по знаку вклад твердофазных взаимодействий является положительным. Следовательно, основную ответственность за суммарный нелинейный эффект несет взаимное влияние активаторов в паровой фазе, которое является отрицательным по знаку и существенно перекрывает незначительный положительный вклад твердофазных взаимодействий. Из приведенных на рис. 1, 2, 5, 6 зависимостей отчетливо прослеживается зависимость вклада твердофазных взаимодействий от степени окисления одного из оксидов входящих в состав композиции, а именно  $MnO_2$  и MnO. Оксид марганца (IV) претерпевает при нагревании более существенные химические превращения, что известно из литературы [12, 13] и из наших предыдущих исследований [14], чем оксид марганца (II). Отсюда и следует более существенный вклад твер-

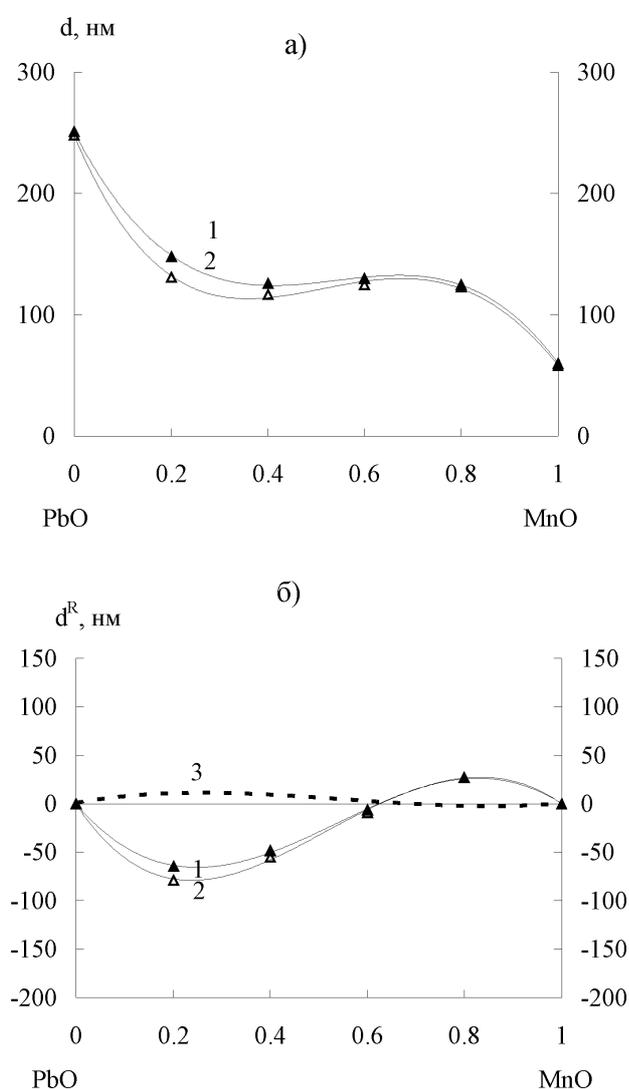
дофазных взаимодействий в композициях с его участием и более ярко выраженные нелинейные эффекты при термическом окислении GaAs даже при пространственном разделении активаторов.

Поскольку непосредственно определить состав паровой фазы при испарении пространственно разделенных активаторов не представляется возможным, его влияние было, оценено исследуя состав полученных слоев на поверхности GaAs. Для этого использовались ИК-спектроскопия и ЛРСМА. Анализу подвергались одни и те же образцы, полученные в следующих условиях: температура — 560 °C; время — 40 мин; составы — 20% PbO + 80%

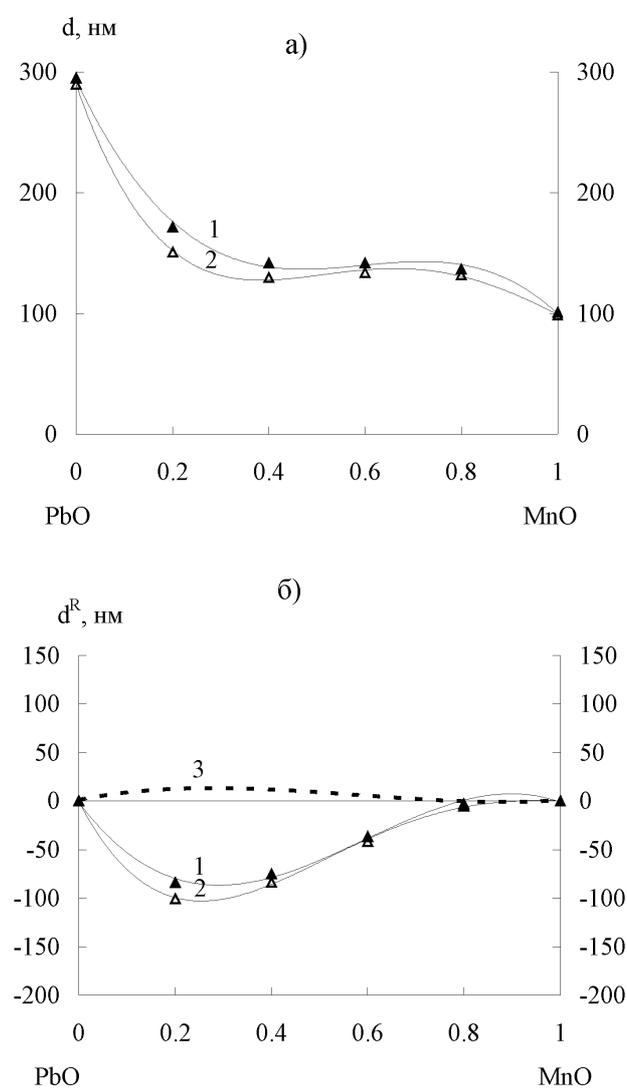
MnO и 80% PbO + 20% MnO. Результаты аналогичны полученным при окислении GaAs под воздействием композиций  $PbO + MnO_2$ .

В табл. 3 представлены результаты ЛРСМА (область 1 — над оксидом свинца (II), область 2 — совместное воздействие, область 3 — над оксидом марганца (II)).

Как следует из приведенной таблицы, в случае термического окисления GaAs под воздействием PbO и MnO прослеживается зависимость содержания активаторов в пленке не только от области, в которой мы проводим исследование, но и от состава композиции активаторов, чего ранее (в компо-



**Рис. 5.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO + PbO$  при 530 °C: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 6.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции  $MnO + PbO$  при 560 °C: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

**Таблица 3**

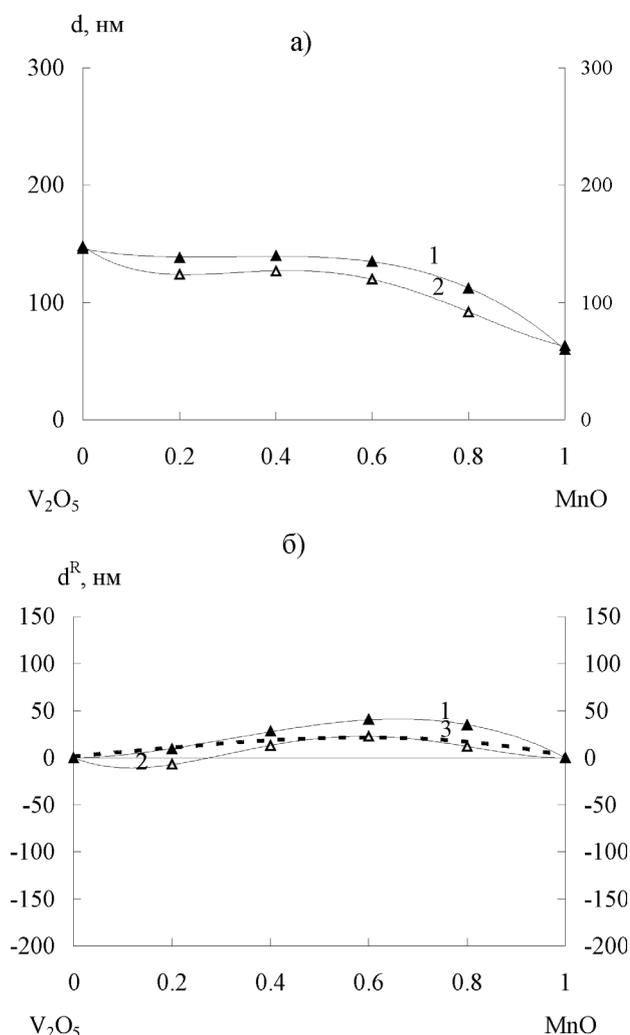
Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций PbO + MnO при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% PbO + 80 мол.% MnO					
1	32,557	3,995	0	0,059	63,389
2	39,423	11,424	0,090	0,046	49,017
3	37,460	8,034	0,151	0,010	54,345
80 мол.% PbO + 20 мол.% MnO					
1	37,841	12,675	0,009	0,379	49,096
2	40,017	12,667	0,062	0,137	47,117
3	41,412	14,020	0,144	0,099	44,325

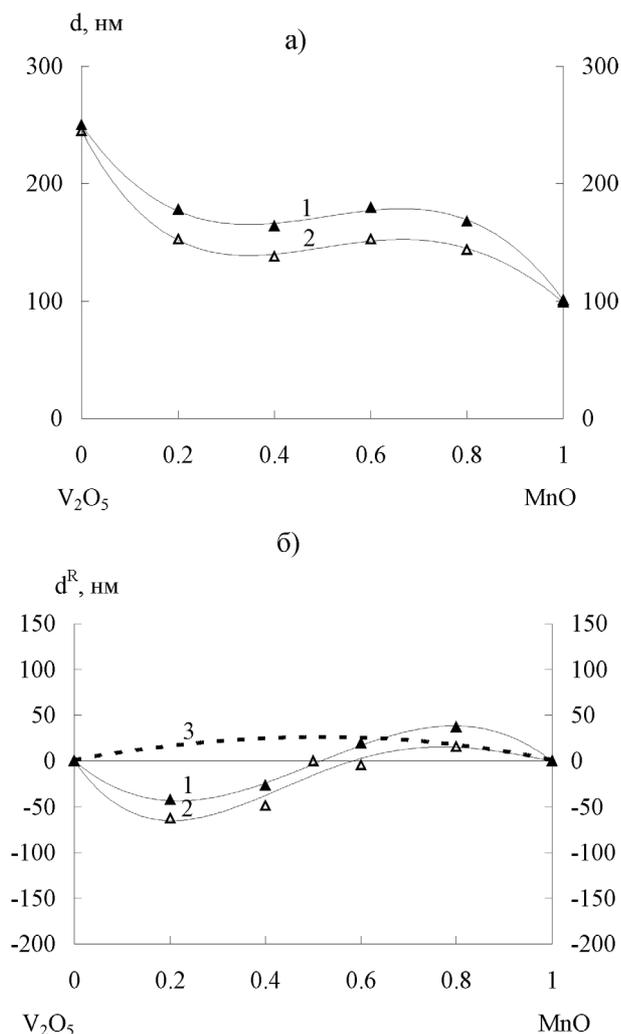
зициях с участием MnO<sub>2</sub>) не наблюдалось. Соотношение активаторов между собой в навеске и на поверхности GaAs не сохраняется: в навеске 20% PbO + 80% MnO — в пленке — 43,8% Pb + 66,2% Mn; в навеске 80% PbO + 20% MnO — в пленке — 68,8% Pb + 31,2% Mn. Т.е. при уменьшении содержания в композиции MnO в четыре раза его абсолютное содержание в пленке падает только на 30%, а относительное в два раза. При этом стоит отметить, что для композиций обогащенных и оксидом свинца и оксидом марганца (IV) их относительное содержание в пленке меньше, чем в исходной композиции. При этом стоит отметить повышенное содержание в пленках марганца по сравнению с окислением в присутствии композиции с участием MnO<sub>2</sub>, что в принципе согласуется с литературными данными об испарении этих оксидов (MnO<sub>2</sub> испаряется, преимущественно отщепляя кислород, а MnO не только с диссоциацией, но и в виде молекул [12, 13]). В то же время оксид марганца (II) является слабым хемостимулятором (малые значения толщины оксидного слоя при его индивидуальном воздействии) и его повышенное содержание в оксидных слоях, очевидно, и приводит к отрицательному отклонению от аддитивности. При испарении PbO и MnO из единой композиции состава 80% PbO + 20% MnO содержание их в пленке практически не меняется и составляет 83,9% Pb + 16,1% Mn. Следовательно, при совместном испарении активаторов включение оксида свинца в оксидный слой происходит более пред-

почтительно по сравнению с отдельным испарением активаторов, а он является более активным хемостимулятором, нежели оксид марганца (II), что и можно трактовать как положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный отрицательный нелинейный эффект воздействия композиций оксида свинца и марганца (II) на процесс термического окисления GaAs.

Исследование пространственной локализации каналов связи между MnO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проводили аналогично описанному выше. Полученные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs и относительной интегральной толщины от состава композиции оксидов-активаторов представлены на рис. 7 и 8 для 530 и 560 °С соответс-



**Рис. 7.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 530 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.



**Рис. 8.** Зависимости толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) от состава композиции MnO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 560 °С: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов.

твенно. Приведены зависимости для максимального времени окисления (40 мин.), поскольку при этом времени нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.

Как видно из приведенных рисунков, общий вид зависимостей относительной интегральной толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, а также вклада твердофазных взаимодействий в общий нелинейный эффект напоминает зависимости, полученные для термического окисления GaAs под воздействием композиций оксида марганца (II) с оксидом свинца (рис. 1 и 2), и существенно отличаются от таковых для термического окисления GaAs под воздействием оксида ванадия с оксидом

марганца (IV) (рис. 3 и 4). Вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект является положительным по знаку, весьма незначителен по абсолютной величине и очень мало меняется с ростом температуры окисления. В то же время для вклада взаимодействий в паровой фазе мы наблюдаем кардинально отличную зависимость. При 530 °С вклады взаимодействий в твердой и в паровой фазах практически во всем интервале составов являются положительными. Такой вариант установлен нами впервые. При переходе к 550 °С, напротив, для большинства составов наблюдается отрицательный вклад взаимодействий в твердой фазе, качественно аналогичный исследованным ранее системам.

Оксидные слои на поверхности GaAs полученные под воздействием композиций составами 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 20% MnO и 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 80% MnO были исследованы ЛРСМА. Время окисления — 40 минут, температура — 560 °С. В табл. 4 представлены результаты ЛРСМА. Область 1 — над оксидом ванадия (V), область 2 — совместное воздействие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO, область 3 — над оксидом марганца (II).

Как видно из таблицы, содержание активаторов в оксидном слое на поверхности GaAs закономерно изменяется не только в зависимости от области, в которой проводится измерение, но и от состава композиции, в присутствии которой проходило окисление. При этом интересно отметить, что в композициях соотношение активаторов меняется

**Таблица 4**  
Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO при их пространственном разделении

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	V	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
80 мол.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 20 мол.% MnO					
1	32,577	3,995	0,010	0,098	63,320
2	29,439	4,383	0,025	0,052	66,101
3	27,575	5,506	0,112	0,000	66,808
20 мол.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 80 мол.% MnO					
1	27,346	5,695	0,005	0,084	66,869
2	33,570	4,882	0,086	0,042	61,420
3	33,192	6,270	0,130	0,001	60,408

от 4 : 1 до 1 : 4 как для одного, так и для другого оксида, а в композиции соотношение активаторов составляет от 67,5% V + 32,5% Mn, до 33% V + 67% Mn. Т.е. отношение активаторов в пленке меняется от  $\approx 2 : 1$  до  $1 : 2$ . В то же время при совместном испарении соотношение активаторов в оксидном слое, полученном под действием композиций тех же составов, остается практически постоянным 1,6—1,7 : 1 [4].

Таким образом, испарение происходит с образованием неких промежуточных образований (отсюда и независимость содержания активаторов в пленке от состава композиции активаторов), что приводит к увеличенному содержанию в пленках более активного хемостимулятора ( $V_2O_5$ ) (особенно в области составов, обогащенных оксидом марганца (II)), что и приводит к положительному отклонению от аддитивности и может трактоваться как положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что взаимное влияние между активаторами, приводящее к нелинейному эффекту их совместного воздействия на процесс термоокисидирования GaAs локализованы в твердой и газовой фазах. При реализации взаимодействий между активаторами в твердой фазе (при их совместном введении), они способствуют некоторому пролонгированному существованию в паровой фазе молекулярных оксидных форм, обеспечивая тем самым положительный эффект. Газофазные же процессы взаимодействия между активаторами имеют преимущественно диссоциативный характер, что приводит к ослаблению хемостимулирующей эффективности и отрицательному вкладу в нелинейные эффекты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Саратова А.Ю. // Журн. Неорганической химии 2004. Т. 49. № 7. С. 1085—1088.
2. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Лопатин С.И., Донкарева И.А., Пиестанчик В.Р., Саратова А.Ю. // Журн. Неорганической химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 948—952.
3. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А. // Докл. РАН 2002. Т. 386. № 4. С. 499—501.
4. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Пиестанчик В.Р., Донкарева И.А., Аганов Б.Л. // Журн. Неорганической химии. 2006. Т. 51 №. 8. С. 845—850.
5. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
6. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М.: «Высшая школа», 1988. С. 122—124.
7. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
8. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. под ред. В. И. Петрова. Кн. 1, 2. М.: Мир, 1984. 486 с.
9. Физические методы исследования неорганических веществ / Т.Г. Баличева и др.; под ред. А.Б. Никольского. М.: Academia. 2006. 442 с.
10. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 775—777.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
12. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 426 с.
13. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд. АН СССР. 1962. 349 с.
14. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Пенской П.К., Пиняева О.А., Пиестанчик В.Р. // Журн. Неорганической химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 19—23.