

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА Al_2O_3 В КОМПОЗИЦИЯХ С ОКСИДАМИ-АКТИВАТОРАМИ (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2) НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ GaAs

© 2008 г. П. К. Пенской, И. Я. Миттова, В. Ф. Кострюков, Е. Ю. Кононова, Е. А. Реутова

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

Поступила в редакцию: 10.06.2008 г.

Аннотация. Исследовано хемостимулированное термическое окисление арсенида галлия под воздействием оксидов-активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях с инертным по отношению к окислению GaAs компонентом Al_2O_3 . Показано, что эффективность хемостимулирующего действия активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях с инертным разбавителем Al_2O_3 в широком интервале составов линейно зависит от содержания активатора. Однако вблизи ординат компонентов наблюдаются отклонения от аддитивности. Для Sb_2O_3 и Bi_2O_3 отмечено усиление хемостимулирующего действия вблизи ординаты Al_2O_3 . Для MnO_2 , наоборот, — заметное ослабление при добавлении 20 мол. % Al_2O_3 . Для Sb_2O_3 и MnO_2 отклонения от аддитивности усиливаются с ростом времени процесса. Для Bi_2O_3 эти отклонения заметны при малом времени процесса, а на развитых стадиях линейная зависимость наблюдается во всем интервале составов композиций Al_2O_3 — Bi_2O_3 . Результаты дериватографических исследований в сочетании с данными рентгенофазового анализа показали, что Al_2O_3 в композициях с оксидами-активаторами влияет на их поведение при нагревании на воздухе: тормозит окисление Sb_2O_3 до Sb_2O_4 , усиливает диссоциативное испарение Bi_2O_3 , способствует двухэтапному разложению MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 .

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

ВВЕДЕНИЕ

Произвольная классификация изолирующих диэлектрических слоев, используемых для полевых транзисторов на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с МДП-структурой, может быть создана на основе способов их получения или их макроскопических свойств. Слои, формируемые на поверхности различных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ путем электрохимического анодирования, термического или плазменного окисления или с помощью процессов ионной бомбардировки, называют гомоморфными диэлектрическими слоями. Такие слои зачастую неоднородны по своему составу и содержат непостоянное количество атомных компонентов соответствующих полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, кислорода и примесей, входящих в пленки во время их роста. Их кристаллическая фаза, степень упорядоченности и морфология изменяются в зависимости от способа получения. Естественные пленки оксидов не имеют стехиометрического состава, простран-

ственно неоднородны и обладают более высокой проводимостью, чем это допустимо для диэлектрических слоев [1].

Для преодоления этой трудности было предложено использовать при термоокислении $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ различные вещества, позволяющие повысить качество получаемых пленок. Эти вещества были впоследствии названы хемостимуляторами, а сам процесс с их участием получил наименование хемостимулированного термоокисления [2].

Каждый хемостимулятор своеобразно взаимодействовал с подложкой, вызывая те или иные изменения в характере протекающих на ней процессов. В связи с этим возник интерес к изучению процессов термоокисления с использованием композиций активаторов. Практика показала, что совместное воздействие хемостимуляторов не является линейной функцией состава композиции. В зависимости от физико-химической природы хемостимуляторов, входящих в композицию, имеет место положительное, отрицательное или знакопе-

ременное отклонение от аддитивности [3]. В таких многостадийных процессах появляются новые связывающие каналы, обусловленные взаимодействиями между хемостимуляторами как в твердой, так и в газовой фазах, с помощью которых и осуществляется воздействие на собственный, отрицательный канал связи между стадиями.

Основной теоретической концепцией, объясняющей наблюдаемые отклонения от аддитивности, была концепция химического взаимодействия активаторов в композиции [3].

Поскольку многочисленные эксперименты показали, что при наличии химического сродства активаторов друг к другу имеют место нелинейные эффекты зависимости толщины растущего оксидного слоя от состава композиции активаторов, возник вопрос, как будет развиваться процесс, если компоненты-активаторы будут инертны друг к другу. На начальном этапе исследования данного вопроса предстояло выяснить, какое влияние на кинетику и механизм процесса окажет компонент, являющийся инертным как к самому хемостимулятору, так и к окисляемому полупроводнику.

Цель данной работы — исследование процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов-активаторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 с инертным разбавителем Al_2O_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс окисления осуществляли на полированных монокристаллических пластинах GaAs марки АГЧЦ-1 (100). В качестве соединений-активаторов использовали порошкообразные оксиды Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 в композициях переменного состава с инертным разбавителем Al_2O_3 . Эффективность используемых хемостимуляторов, и их индивидуальное воздействие на процесс термооксидирования GaAs было изучено ранее [3]. Каждый оксид подвергали механическому измельчению в вибраторе Ардэна в течение 15 минут и взвешивали на аналитических весах в количестве, необходимом для приготовления серии составов с шагом 10 мол. %. Навеску композиции заданного состава перемешивали и помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs (на расстоянии 10 мм от поверхности активатора). Контейнер помещали в горизонтальный кварцевый реактор, предварительно разогретый до заданной температуры в печи резистивного нагрева. Процесс осуществляли при температуре 530 °С в потоке кислорода со скоростью 30 л/ч в течение 10—40 мин методом доокисления. Автоматическая

регулировка температуры в печи обеспечивала точность ± 2 °С.

Толщину оксидного слоя на GaAs определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М) [4], состав слоев — методами ИК-спектроскопии (SPECORD-M80) [5] и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, CamScan) [6]. Превращения в композициях активаторов с инертным компонентом идентифицировали методами термогравиметрии (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D) [7] и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4) [8]. Оценку спекаемости композиций проводили по изменению площади удельной поверхности, определяемой методом тепловой десорбции азота (БЭТ, TRISTAR-3000) [9].

Выбор в качестве инертного компонента оксида алюминия обусловлен термодинамической невозможностью транзитной передачи кислорода от Al_2O_3 компонентам окисляемого полупроводника. Во избежание возможного влияния адсорбированной оксидом алюминия воды перед экспериментом порошок Al_2O_3 отжигали при 800 °С в течение 6 часов. Термогравиметрические и ИК-спектроскопические исследования показали, что в обработанном таким образом Al_2O_3 адсорбированная вода отсутствует. Контрольные эксперименты по собственному окислению GaAs в потоке кислорода и в присутствии Al_2O_3 показали полную идентичность кинетики процесса и отсутствие следов алюминия в полученных оксидных слоях (ИКС и ЛРСМА).

Кроме того, известно, что исследуемые активаторы в композициях с Al_2O_3 инертны по отношению друг к другу даже при более высоких температурах, чем используемые в эксперименте [10]. С целью проверки взаимной инертности в наших условиях композиции, а также индивидуальные оксиды, были подвергнуты отжигу при температуре 530 °С. Отожженные образцы были исследованы методом РФА. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из результатов рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и композиций (табл. 1), оксид алюминия присутствует исключительно в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оксид сурьмы существует в виде Sb_2O_4 . Оксид висмута не претерпевает никаких изменений. При отжиге композиций никаких совместных фаз не обнаружено. В процессе отжига диоксид марганца не истощается, а лишь претерпевает частичное превращение в Mn_2O_3 , что совпадает с литературными данными [11] и ранее опубликованными работами [12, 13]. Следует от-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и композиций с инертным компонентом в процессе термического окисления GaAs

Образец	Режим отжига	Определяемая фаза
Al_2O_3	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Sb_2O_3	530 °C, 1 час	Sb_2O_4
Bi_2O_3	530 °C, 1 час	Bi_2O_3
MnO_2	530 °C, 1 час	MnO_2 ; Mn_2O_3
Al_2O_3	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Sb_2O_3	530 °C, 10 мин.	Sb_2O_4
Bi_2O_3	530 °C, 10 мин.	Bi_2O_3
MnO_2	530 °C, 10 мин.	MnO_2 ; Mn_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,8}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,5}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,8}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,5}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{MnO}_2)_{0,8}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_2O_3 ; Mn_3O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{MnO}_2)_{0,5}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_2O_3 ; Mn_3O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{MnO}_2)_{0,2}$	530 °C, 10 мин.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_2O_3 ; Mn_3O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{MnO}_2)_{0,8}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_3O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{MnO}_2)_{0,5}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_3O_4
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{MnO}_2)_{0,2}$	530 °C, 1 час	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MnO_2 ; Mn_3O_4

метить, что в присутствии Al_2O_3 оксид сурьмы при небольшом времени отжига (10 мин) существует в виде $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ и Sb_2O_4 . При увеличении времени отжига до 1 часа фаза Sb_2O_3 исчезает и остается только Sb_2O_4 . Диоксид марганца в присутствии инертного компонента испытывает более глубокое превращение в Mn_2O_3 и Mn_3O_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по термическому окислению GaAs под воздействием рассматриваемых систем представлены на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ можно выделить линейный участок в пределах 20—100 мол. % Sb_2O_3 , т.е. на основном протяжении оси составов. Однако экстраполяция прямых (1—4) к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 1, а) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Для процесса окисления арсенида галлия под воздействием композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ при времени окисления 10—20 минут (рис. 1, б) на протяжении составов 20—100 % Bi_2O_3 также имеет место линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции. Но, как и в предыдущем случае, экстраполяция линейной зависимости к ординате Al_2O_3 дает несколько завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с окислением GaAs в отсутствие активатора в аналогичных условиях. Однако на развитой стадии процесса (время окисления 30—40 мин.) аддитивность наблюдается во всем концентрационном интервале композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$.

Для композиции с участием MnO_2 (см. рис. 1, в), напротив, линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия (что аналогично собственному окислению) до 80 мол. % MnO_2 , а экстраполяция к ординате диоксида марганца дает заниженные значения толщины по сравнению с окислением при индивидуальном хемотростимулирующем воздействии MnO_2 . При этом для малого времени окисления (кривая 1) аддитивность наблюдается во всем интервале составов, а с увеличением времени процесса отрицательное отклонение от аддитивности выражено все интенсивнее.

Количественной мерой отклонения от аддитивности является относительная интегральная толщина [14]:

$$d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - [x_1 \cdot d_1^0(\tau) + x_2 \cdot d_2^0(\tau)],$$

где $d_i^0(\tau)$ — толщина, обусловленная индивидуальным действием каждого из активаторов, x_i —

мольные доли активаторов в композиции, $d(x, \tau)$ — толщина оксидного слоя, полученная под воздействием композиции активаторов. Рассчитанные значения относительной интегральной толщины как функции состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ представлены на рис. 2.

Характер изменения относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава композиции для систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ в определенной степени аналогичен. Вблизи ординаты инертного компонента наблюдаются отклонения от аддитивности. Экстраполяция полученной линейной зависимости к ординате Al_2O_3 приводит к завышенному «эффективному» значению d^R , в то время как в присутствии 100 % инертного разбавителя должно быть $d^R = 0$.

С увеличением времени процесса для композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ это отклонение существенно возрастает, в то время как для композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ отклонение от аддитивности отмечается лишь при малом времени окисления, а с увеличением времени (см. рис. 2, б, кривые 3, 4) зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оказывается аддитивной во всем интервале составов.

Для композиции с участием оксида марганца (IV) ситуация принципиально иная относительно рассмотренных выше систем. Здесь, как видно из рис. 2., на графиках зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции экспериментально обнаружено отрицательное отклонение вблизи ординаты MnO_2 , в отличие от $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$, где в области близкой к ординате активатора наблюдалась аддитивность, а вблизи ординаты Al_2O_3 имело место положительное отклонение от аддитивности. Добавление оксида алюминия к оксиду марганца (IV) приводит к тому, что реально достигаемая толщина оксидного слоя меньше аддитивно возможной. Экстраполяция линейных прямых приводит к пересечению ординаты MnO_2 в некоторых фиктивных точках, лежащих ниже расчетных значений относительной интегральной толщины для индивидуального диоксида марганца. Можно отметить, что при времени окисления 10 мин во всем диапазоне составов прослеживается аддитивная зависимость.

Обнаруженные эффекты — аддитивность и отклонения от нее — качественно подтверждаются элементарным анализом полученных оксидных слоев (по данным ЛРСМА), результаты которого пред-

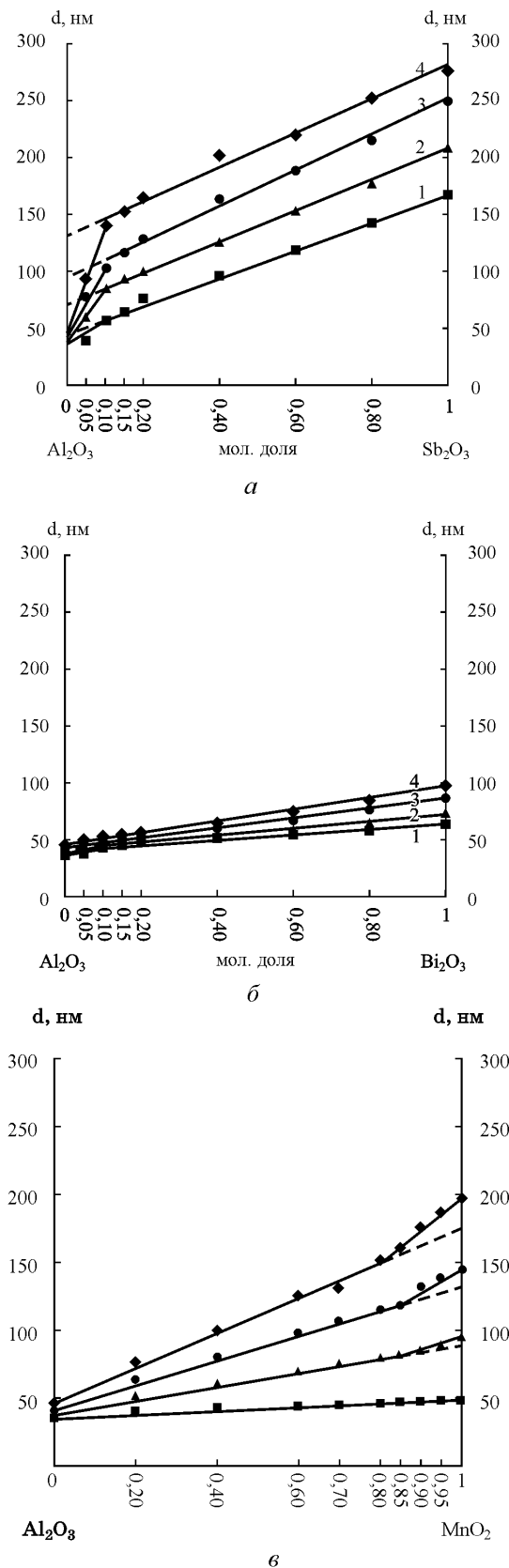


Рис. 1. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ (б), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$ (в) при 530 °C в течение: 1 — 10 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 40 мин.

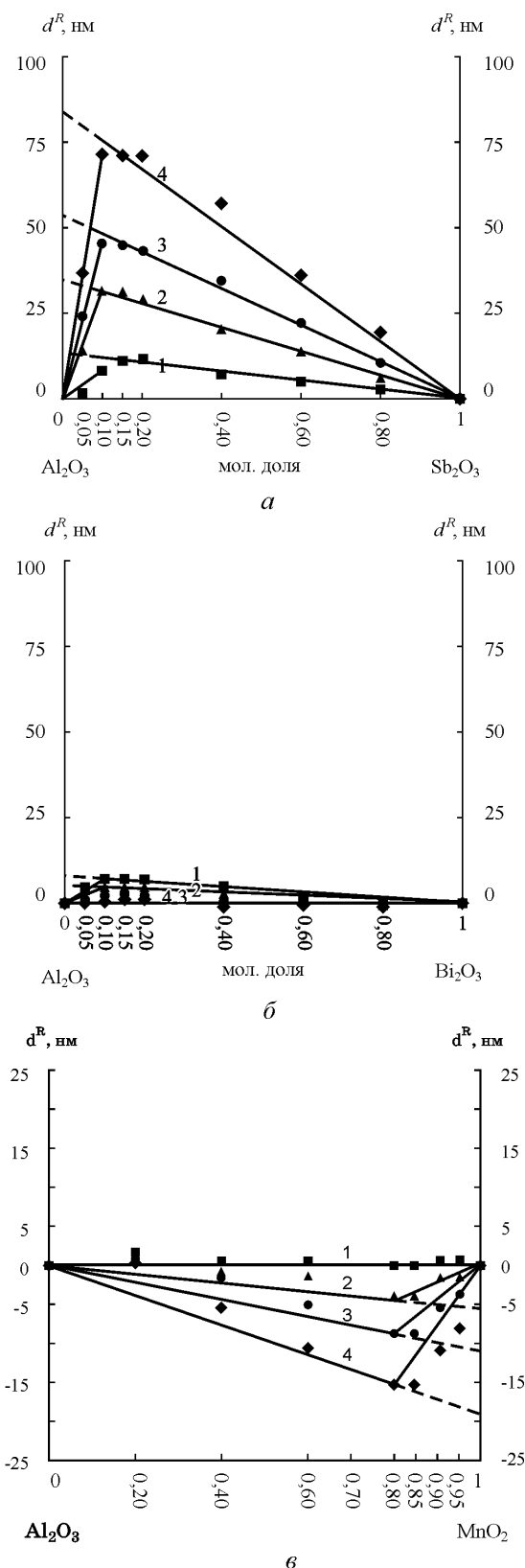


Рис. 2. Зависимость относительной интегральной толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиций Al_2O_3 — Sb_2O_3 (а), Al_2O_3 — Bi_2O_3 (б), Al_2O_3 — MnO_2 (в) при 530 °С в течение: 1 — 10 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 40 мин.

ставлены в табл. 2. Для композиций с участием оксида висмута относительное содержание висмута в слоях совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем исследованном интервале составов, и здесь (на развитой стадии процесса) соблюдается аддитивность (см. рис. 2, б). Для композиций с участием оксида сурьмы составу 20 % Sb_2O_3 соответствует повышенное содержание сурьмы в слое по сравнению с исходным составом, а для системы Al_2O_3 — MnO_2 , напротив, отмечено пониженное содержание марганца в слое по сравнению с его содержанием в композиции для состава 80 % MnO_2 .

Оксид алюминия в условиях процесса химически инертен по отношению к рассматриваемым активаторам (см. табл. 1), однако в его присутствии изменяется температурный диапазон и характер превращений оксидов-активаторов. Согласно результатам термогравиметрических исследований (табл. 3) в сочетании с данными РФА (см. табл. 1), Bi_2O_3 в интервале температур до 650 °С не испытывает никаких изменений, а в присутствии Al_2O_3

Таблица 2. Содержание элементов-активаторов в оксидных слоях на поверхности GaAs (JPCMA), полученных термоокислительным в присутствии композиций Al_2O_3 — Sb_2O_3 , Al_2O_3 — Bi_2O_3 , Al_2O_3 — MnO_2 при 530 °С в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание элемента-активатора в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание активатора в исходной композиции и в оксидном слое
	Sb	Sb(комп.) : Sb(слой)
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	1,254	0,20 : 0,40
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,8}$	2,507	0,80 : 0,81
Sb_2O_3	3,059	1 : 1
	Bi	Bi(комп.) : Bi(слой)
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}$	0,107	0,20 : 0,22
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}$	0,383	0,80 : 0,81
Bi_2O_3	0,472	1 : 1
	Mn	Mn(комп.) : Mn(слой)
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{MnO}_2)_{0,2}$	0,421	0,20 : 0,21
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{MnO}_2)_{0,8}$	0,751	0,80 : 0,38
MnO_2	1,969	1 : 1

в интервале 460—550 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что интерпретировано как диссоциативное испарение. Таким образом, в присутствии оксида алюминия усиливается возможность диссоциативного испарения Bi_2O_3 [15].

Для индивидуального Sb_2O_3 при нагревании на воздухе в интервале 470—550 °С зафиксировано увеличение массы на 5 % с экзотермическим эффектом, что, в соответствии с литературными данными [16], а также результатами РФА, обусловлено частичным окислением до Sb_2O_4 . Для композиции с оксидом алюминия в интервале температур 460—510 °С — **небольшой экзотермический эффект**, сопровождающийся увеличением массы на 1 % (частичное окисление до Sb_2O_4), с последующим восстановлением исходной массы Sb_2O_3 и эндотермическим эффектом в интервале температур 510—580 °С. Из этого можно заключить, что добавление инертного компонента к оксиду сурьмы снижает вероятность перехода Sb_2O_3 в Sb_2O_4 .

Результаты термогравиметрических исследований (см. табл. 3) показали, что для оксида марганца в области температур 618—675 °С отмечен эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, и соответствующий, по данным РФА, превращению MnO_2 в Mn_2O_3 . Для композиции 40 мол. % Al_2O_3 + 60 мол. % MnO_2 при 480—567 °С также имеется эндотермический эффект, сопро-

ждающийся потерей массы. Следом за ним — еще один эндотермический эффект при 567—618 °С. Поэтому можно считать, что добавление оксида алюминия к MnO_2 приводит к смещению температуры перехода последнего в Mn_2O_3 примерно на 100 °С (см. табл. 3) и в присутствии Al_2O_3 понижение степени окисления марганца происходит более полно ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$).

Для состава композиции 20 % Al_2O_3 + 80 % MnO_2 , наряду с образованием малоактивного Mn_3O_4 , отмечено спекание активатора (табл. 4). Возможно, в результате этого хемотримулирующее действие активатора еще более ослаблено, и на графике зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции наблюдается отрицательное отклонение от аддитивной прямой. Для индивидуального MnO_2 методом РФА в составе исходной навески зафиксировано присутствие Mn_2O_3 за счет термической диссоциации, что качественно коррелирует с данными дериватографии. Mn_2O_3 является наиболее активным оксидом (давление пара $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-1}$ мм.рт.ст.) [11]. В присутствии же Al_2O_3 , как это следует из данных РФА, происходит более глубокое разложение MnO_2 ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.) до Mn_3O_4 ($p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.) [11]. Дериватографические исследования показывают двухэтапную потерю массы при более низких температурах (480—567 и 567—618 °С), характеризующую частичную более глубокую диссоциа-

Таблица 3. Результаты дериватографических исследований оксидов-хемотримуляторов и их композиций с инертными компонентами

Образец	$m_{\text{исх}}$, мг	Δm , мг	%	T , °С; характер эффекта
Al_2O_3	154	—	—	—
Sb_2O_3	230	+ 12	5	460—550 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$); экзотермический эффект
Bi_2O_3	300	—	—	—
MnO_2	304	— 4	1,4	567—618 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
Al_2O_3 — Sb_2O_3 50%—50%	148	+ 1	0,7	460—510 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$); экзотермический эффект
		— 1	0,7	510—580 ($\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
Al_2O_3 — Bi_2O_3 50%—50%	309	— 4	1,3	460—550 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_4\text{O}_6 + \text{BiO} + \text{Bi} + \text{O}_2$) эндотермический эффект
Al_2O_3 — MnO_2 50%—50%	300	— 4	1,4	480—567 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$); эндотермический эффект
		— 4	1,4	567—618 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$); эндотермический эффект

Таблица 4. Результаты исследования удельной поверхности композиций Al_2O_3 — Sb_2O_3 , Al_2O_3 — Bi_2O_3 , Al_2O_3 — MnO_2 и их индивидуальных компонентов

Образец	$s^0_{\text{уд}}$, м ² /г	$s^1_{\text{уд}}$, м ² /г
Al_2O_3	105,2572	104,5143
Sb_2O_3	0,7861	0,9476
Bi_2O_3	1,8441	1,8776
MnO_2	3,6098	3,5443
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,8}$	19,3751	18,9461
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	64,0981	64,1649
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}$	22,4332	21,9543
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}$	67,1215	66,9667
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{MnO}_2)_{0,8}$	28,6647	16,5437
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{MnO}_2)_{0,2}$	70,4467	69,3765

где $s^0_{\text{уд}}$ — удельная поверхность неотожженных образцов; $s^1_{\text{уд}}$ — удельная поверхность после десятиминутного отжига при температуре 530 °С

цию $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$. Соответственно, при небольших добавках Al_2O_3 этот эффект должен быть выражен менее явно, что ведет к существенному увеличению ускорения процесса термического окисления GaAs.

Таким образом, установлено, что инертный компонент Al_2O_3 изменяет активирующее действие хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 и MnO в ходе термического окисления GaAs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании термического окисления GaAs под воздействием композиций-оксидов, в которых один из них химически инертен как по отношению ко второму, так и к окисляемой подложке, показано, что хемостимулирующее действие активаторов в композициях с инертным компонентом в основном интервале составов композиции линейно зависит от содержания активатора. Тем не менее, вблизи ординат компонентов наблюдаются отклонения от аддитивности: для композиций с оксидами p -элементов (Sb_2O_3 и Bi_2O_3) отмечено усиление хемостимулирующего действия вблизи ординаты инертного компонента. Данные эффекты обусловлены влиянием инертного Al_2O_3 на поведение хемостимуляторов при нагревании, в результате которо-

го для оксида сурьмы затрудняется переход $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$, а для Bi_2O_3 усиливается диссоциативное испарение. Для композиций с оксидами d -элементов (MnO_2), наоборот, имеет место ослабление эффективности вблизи ординаты активатора за счет двухэтапного разложения MnO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсенид галлия в микроэлектронике: Пер. с англ. с сокращ. и доп. / Под. ред. Н. Айнспрука, У. Уиссмана. М.: Мир, 1988. 555 с.
2. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А. // Докл. РАН 2002. Т. 386. № 4. С. 499—501.
3. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs: монография. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 161 с.
4. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
5. Накомото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
6. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Пер. с англ. М. Мир, 1984.
7. Логвиненко В. А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 111 с.
8. X-ray diffraction data cards, ASTM.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
10. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Справочник. Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, Вып. 5. Ч. 1—2. 1986.
11. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд. АН СССР, 1962.
12. Миттова И. Я., Пиняева О. А., Богданова О. Ю., Долгополова Э. А., // Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 13—18 октября 2002 г., С. 80—82.
13. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Пенской П.К., Пиняева О.А., Пишестанчик В.Р. // Журнал неорг. Химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 19—23.
14. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 5. С. 641—643.
15. Казенас Е. К., Чижигов Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
16. Аналитическая химия сурьмы (серия «Аналитическая химия элементов») А. А. Немодрук. М.: Наука, 1978. 223 с.

Пенской Петр Константинович, аспирант кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Кострюков Виктор Федорович, доцент кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Кононова Елена Юрьевна, студентка кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Реутова Елизавета Андреевна, студентка кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Penskoy Pyotr K., post-graduate student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Mittova Irina Ya., professor, head of chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Kostryukov Victor F., associate professor, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Kononova Elena Yu., student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Reutova Elisaveta A., student, chair of Inorganic Chemistry of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru