# ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs ПРИ СОВМЕСТНОМ И ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОКСИДОВ СВИНЦА (II) И МАРГАНЦА (IV)

### В. Ф. Кострюков

Воронежский государственный университет

Исследовано воздействие композиций переменного состава PbO и MnO<sub>2</sub> на процесс термического окисления GaAs. Наблюдающийся нелинейный эффект их взаимного влияния обусловлен химическим взаимодействием между оксидами, приводящим к различному включению активаторов в растущий на поверхности GaAs оксидный слой. Показано, что взаимодействия между активаторами, приводящие к нелинейной зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs, локализованы преимущественно в исходной композиции активаторов и в паровой фазе.

#### введение

Создание диэлектрических слоев и гетероструктур диэлектрик/полупроводник на поверхности соединений А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> и, в частности, GaAs за счет собственного термического окисления осложнено протеканием побочных процессов, неблагоприятно сказывающихся как на свойствах самого диэлектрического слоя, так и на границе раздела полупроводник/оксид. Одним из путей решения этой проблемы является так называемое хемостимулированное окисление [1], позволяющее кинетически заблокировать неблагоприятные стадии за счет целенаправленного изменения маршрутов гетерогенных процессов при введении в систему определенных соединений-активаторов. При введении активаторов в газовую фазу была обнаружена неаддитивность их совместного хемостимулирующего воздействия [2], что в принципе позволяет более гибко управлять маршрутами многоканальных реакций и целенаправленно формировать функциональные слои с широкой вариацией состава и свойств. Помимо прикладных аспектов проблемы, исследования нелинейных эффектов при совместном воздействии активаторов позволяют расширить представления о кинетике и механизме многомаршрутных гетерогенных реакций — химической индукции, термодинамического и кинетического сопряжения, каталитических процессов в открытых неравновесных тонкопленочных системах. Таким образом, эти исследования важны как в теоретическом, так и в прикладном отношении. Однако в предыдущих работах не были выявлены области, в которых могут осуществляться связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за наблюдаемые нелинейные эффекты. Между тем, ответ на этот вопрос принципиально важен для более глубокого понимания механизма совместного воздействия активаторов в процессах хемостимулированного термического окисления полупроводников при создании на их поверхности тонкопленочных диэлектрических слоев.

Целью работы являлось выявление нелинейного эффекта совместного воздействия оксидов свинца (II) и марганца (IV) на термическое окисление GaAs и установление областей пространственной локализации связывающих взаимодействий между этими оксидами, обусловливающих неаддитивность их совместного хемостимулирующего действия.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели используемый в эксперименте реактор был модифицирован следующим образом: контейнер разделяли перегородкой на две не контактирующие между собой половины, в которые помещали навески индивидуальных оксидов. В результате этого исключалась возможность взаимодействия в твердой фазе. Оксиды из двух частей контейнера после окисления были исследованы рентгеноспектральным флуоресцентным анализом, и второй оксид обнаружен не был. Следовательно, переноса оксидов через газовую фазу не происходит. Схема модифицированного контейнера представлена на рис. 1.

В результате такого пространственного разделения на поверхности GaAs образуются три четко различаемые области 1, 2, 3. Это различие прослеживается как визуально, так и по свойствам пленки (толщине и составу). Область (1) — пленка получена, условно говоря, под действием только первого оксида; область (2) — второго; область (3) — по действием обоих оксидов вместе. Оксидные пленки в областях (1) и (3) содержат активатор, над которым

 $<sup>\</sup>ensuremath{\mathbb{C}}$ Кострюков В. Ф. 2006





*Puc. 1.* Схема совместного воздействия пространственно разделенных активаторов на процесс термооксидирования GaAs

они непосредственно находятся, а содержание второго оксида очень мало (о результатах локального рентгеноспектрального микроанализа см. ниже). Как следствие, толщины оксидной пленки в этих областях очень близки к таковым, полученным при индивидуальном воздействии первого и второго оксидов соответственно. В области (2) присутствуют оба активатора, и толщина существенно отличается от областей (1) и (3). Таким образом, можно говорить о том, что в области (2) пленка образуется при совместном воздействии активаторов, которые в контейнере пространственно разделены, но могут взаимодействовать в газовой фазе, через которую и осуществляется сопряжение двух подсистем, и на окисляемой поверхности. При сравнении действия пространственно разделенных оксидов с их воздействием из единой композиции в дальнейшем во внимание будет приниматься именно область (2). Нелинейный эффект, получаемый в таком случае, будет обусловлен взаимным влиянием оксидов только на поверхности GaAs и в паровой фазе. Если толщина оксидного слоя в области (2) совпадает с той, что была при испарении оксидов из единой композиции, значит, взаимодействие оксидов в твердой фазе отсутствует и весь нелинейный эффект обусловлен только взаимным влиянием активаторов на поверхности GaAs и в паровой фазе. Если же значения толщин не совпадают, то при испарении активаторов из единой композиции взаимное влияние между ними в навеске имеет место, и разница между толщинами будет составлять вклад взаимодействий в твердой фазе в суммарный нелинейный эффект. По знаку этот вклад может быть как положительным, так и отрицательным.

Как было показано в предыдущих исследованиях [3], взаимное влияние активаторов на поверхности GaAs практически отсутствует, поэтому, определив экспериментально вклад твердофазных взаимодействий, можно вычислить вклад взаимного влияния активаторов в паровой фазе.

Окисление проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в печи резистивного нагрева. Температурную регулировку осуществляли с помощью блока БПРТ-1. В зоне окисления температуру поддерживали с точностью  $\pm 2$  °C.

В эксперименте использовались полированные пластины GaAs марки АГЦЧ-1, ориентации (111). Рабочей стороной подложек во всех экспериментах являлась галлиевая. Предокислительную обработку поверхности GaAs осуществляли в концентрированной плавиковой кислоте (49%) в течение 10 мин. с последующей отмывкой в дистиллированной воде. Активаторами являлись композиции оксида свинца (II) (ЧДА, ГОСТ 9199-68) и оксида марганца (IV) (ЧДА, ГОСТ 4470-79) состава от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол.%. Навеску (0,3000 г) помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs (расстояние до пластины 10 мм), и располагали в рабочей зоне печи. Окисление проводили при температурах 530 и 560 °C; рабочая сторона пластины была обращена к потоку композиции оксидов. Ток кислорода был постоянным и составлял 30 л/час. Окисление проводили методом доокисления за время 10-60 мин. Толщину образовавшихся оксидных слоев определяли эллипсометрически на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М с абсолютной погрешностью ±1 нм [4].

Для случая термического окисления GaAs при пространственном разделении активаторов навески оксидов-активаторов помещали в контейнер, каждый в свой отсек, над ними располагали окисляемый образец арсенида галлия «рабочей» стороной вниз (в нашем случае — галлиевой).

Особое внимание было уделено тому, чтобы пластина арсенида галлия каждый раз помещалась в контейнер одинаковым образом, то есть чтобы та ее часть, которая была над первым оксидом (например,  $Sb_2O_2$ ) при первом временном промежутке окисления (10 мин.), при всех последующих тоже оставалась над этим оксидом. Окисление также проводили в токе кислорода со скоростью 30 л/ч. Температура окисления составляла (для композиций оксидов только *р*-элементов) 500 и 530 °C, а для композиций с участием оксидов *d*-элементов — 530 и 560 °C. Различие в температурах объясняется необходимостью проводить окисление в тех же режимах, что и при испарении оксидов из единой композиции, с целью сравнения получаемых результатов. Время окисления составляло от 10 до 40 мин.

Измерение толщины оксидной пленки при раздельном воздействии оксидов-активаторов проводили эллипсометрически. Для случая пространственного разделения активаторов оно имеет ряд особенностей: после окисления на пластинке отчетливо визуально фиксируются три различные области. Измерение толщины оксидной пленки проводили в каждой из этих трех областей.

Для количественной интерпретации использовалась такая величина, как относительная интегральная толщина [2]. Относительная интегральная толщина  $d^{R}(x,\tau)$  — это разность между толщиной оксидного слоя, достигаемой к данному моменту времени, и ожидаемой в предположении линейно независимых и параллельных вкладов за счет индивидуального действия оксидов-активаторов, рассчитываемых по правилу аддитивности:

$$d^{\scriptscriptstyle R}(x,\tau) = d(x,\tau) - \sum x_i \cdot d^{\scriptscriptstyle 0}_i(\tau), \qquad (1)$$

где  $dR(x,\tau)$  — относительная интегральная толщина;  $d(x,\tau)$  — экспериментальная толщина оксидного слоя;  $d_i^o(\tau)$  — толщины, обусловленные независимым действием индивидуальных оксидов-активаторов;  $x_i$  — мольные доли оксидов-активаторов в композиции.

Полученные оксидные слои исследовались методами инфракрасной спектроскопии (ИКС — ИнфраЛЮМ) [5], локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА — KamScan) [6] и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА — VRA-30) [7], а навески оксидов-активаторов — методами рентгенофазового анализа (РФА — ДРОН-3) [8] и масс-спектрометрии (МС-1301) [9].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные кинетические зависимости представлены на рис. 2 (для 530 °C) и рис. 3 (560 °C). Из приведенных рисунков следует, что для процесса окисления GaAs под воздействием композиций системы  $MnO_2 + PbO$  наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности во всем диапазоне составов, которое как при 530, так и при 560 °C увеличивается с ростом времени окисления.

Подобная ситуация уже имела место при окислении GaAs под воздействием композиций активаторов *p*-элементов [10]. Динамика же изменения



*Рис. 2.* Концентрационная зависимость толщины оксидного слоя (а) и относительной интегральной толщины (б) за время: 1 — 10 мин., 2 — 30 мин., 3 — 60 мин. при 530 °C

MnO<sub>2</sub>

PbO



*Рис. 3.* Концентрационная зависимость толщины оксидного слоя (*a*) и относительной интегральной толщины (*б*) за время: *l* — 10 мин., *2* — 30 мин., *3* — 60 мин. при 560 °C

эффекта в зависимости от температуры процесса иная. С ростом температуры отрицательное отклонение от аддитивности уменьшается, что особенно хорошо видно на развитой стадии процесса. Знакопеременного же отклонения от аддитивности, характерного для процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций с участием PbO [10], не наблюдается.

С целью идентификации процессов, происходящих в композициях оксидов-активаторов при их совместном воздействии на процесс термического окисления GaAs, методом РФА были исследованы композиции, предварительно выдержанные в токе кислорода при 560 °С в течение 30 мин. Результаты, в виде межплоскостных расстояний (Å), приведены в табл. 1.

Таблица 1 Идентифицированные фазы для различных композиций оксидов-активаторов MnO<sub>2</sub> + PbO, отожженных при 560 °C

Ofwarmann is have	Состав композиции		
Оонаруженные фазы	20 MnO <sub>2</sub>	40 MnO <sub>2</sub>	
РЬО	5,906, 1,722	1,918	
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,639	2,876	
PbO <sub>2</sub>	1,208	1,514	
MnO <sub>2</sub>	3,069	1,993	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,006	1,488	
Промежуточные фазы	5,574	5,754, 3,401	

Из таблицы следует, что для системы MnO<sub>2</sub>+ РbO обнаружено большое разнообразие оксидных фаз с различными степенями окисления. Совместных же фаз, где присутствовали бы и марганец и свинец, обнаружено не было, однако на рентгенограммах присутствовали пики довольно высокой интенсивности, идентифицировать которые нам не удалось. В этой системе налицо превращение MnO<sub>2</sub> в Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и протекает оно, по всей видимости, достаточно интенсивно (поскольку происходит одновременное окисление оксида свинца), что и приводит к отрицательному во всем интервале составов отклонению от аддитивности. Оксид свинца претерпевает окислительно-восстановительные превращения в меньшей степени, но в качестве продуктов его превращения фигурируют Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и даже PbO<sub>2</sub>, что может быть объяснено окисляющим действием оксида марганца: (IV)  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_4$ . Таким образом, при совместном введении оксида марганца (IV) с оксидом свинца (II) эти активаторы оказывают взаимное влияние друг на друга еще в контейнере. Это отражается превращением исходных активаторов в соединения с другими степенями окисления (в системе MnO<sub>2</sub> + PbO), что меняет режим испарения и, естественно, приводит к нелинейным эффектам их совместного воздействия на процесс термического окисления GaAs.

Методы РСФА и ИК-спектроскопии являются взаимодополняющими. С помощью первого можно определить наличие в пленках того или иного элемента, а с помощью второго — в каком состоянии он там находится. Для анализа был взят образец, соответствующий минимуму на кривых зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции активаторов (см. рис. 3) при максимальных температуре и времени окисления (т.е. 40% MnO<sub>2</sub> + 60% PbO; 560 °C, 60 мин.). По данным РСФА в составе оксидных слоев обнаружено присутствие марганца. Свинец же зафиксирован не был. Для подтверждения полученного результата (отсутствия в полученных оксидных слоях свинца) этот же образец был исследован методом ИК-спектроскопии. Результаты ИК-спектроскопии образцов представлены в табл. 2.

Наличие минимумов пропускания, отвечающих связи Ga–O и аналогичных наблюдаемым при окислении эталонов в отсутствие активаторов, говорит об образовании Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Особенно стоит отметить присутствие полос, характерных для связей Pb–O и As–O. Можно констатировать, что включение свинца в оксидный слой все-таки происходит, о чем свидетельствуют также результаты ЛРСМА, приведенные ниже, а мышьяк, находящийся, естественно, в пленке как один из двух элементов, образующих подложку, пребывает в окисленном состоянии.

Таким образом, на основе результатов методов ИК-спектроскопии и РСФА можно утверждать, что в условиях эксперимента происходит включение активаторов в растущий на поверхности GaAs оксидный слой, причем в нем присутствуют не только они, но и компоненты подложки — в окисленном состоянии.

Для определения количества вводимых хемостимуляторов в оксидной пленке использовался метод ЛРСМА. Были исследованы образцы, полученные окислением в присутствии композиций 80 мол.% PbO + 20 мол.% MnO<sub>2</sub> и 20 мол.% PbO + 80 мол.% MnO<sub>2</sub>. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Таблица 2
Результаты ИК-спектроскопии оксидных слоев
на поверхности GaAs, полученных под
воздействием композиций MnO, + PbO

Полоса поглощения, см-1	Химическая связь	
540	Ga–As (фон подложки)	
420—440, 670	Ga <b>–O</b>	
900	As–O	
850	РЬ-О	
840	Mn–O	

# Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термооксидировании GaAs в присутствии композиций PbO + MnO,

Таблица 3

Элементный состав пленок						
Ga	As	Mn	Pb	0		
ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%		
20 мол.% MnO <sub>2</sub> 80 мол.% РbO						
28,548	3,421	0,089 0,425		67,517		
Соотношение активаторов в композиции – 1 : 4						
Соотношение активаторов в пленке – 1 : 4						
80 мол.% MnO <sub>2</sub> + 20 мол.% PbO						
31,124	4,156	0,136 0,324		64,260		
Соотношение активаторов в композиции – 4 : 1						
Соотношение активаторов в пленке – 1 : 2,4						

Полученные данные подтверждают выводы ИК-спектроскопии о включении свинца в результирующий оксидный слой на поверхности GaAs, причем его содержание превышает таковое для марганца в случае обоих исследованных составов, что и следовало ожидать, исходя из соотношения давления паров этих оксидов [11]. Обращает на себя внимание также значительное содержание в пленках кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что все элементы в пленке пребывают в окисленном состоянии, что особенно важно для мышьяка, поскольку он, находясь в неокисленном состоянии, существенно ухудшает диэлектрические свойства образующихся оксидных слоев.

Поскольку перенос оксидов-активаторов на поверхность GaAs осуществлялся через газовую фазу, что и обеспечивает сопряжение двух подсистем, исследование ее состава в зависимости от состава композиции активаторов необходимо для выяснения природы процессов, приводящих к отрицательному отклонению от аддитивности.

Методом масс-спектрометрии был исследован весь спектр составов, используемых в эксперименте: от 20% PbO + 80% MnO<sub>2</sub> до 80% PbO + 20% MnO<sub>2</sub>, — и получены следующие результаты:

**80% PbO + 20% MnO**<sub>2</sub>: при температуре 940 К соотношение парциальных давлений монооксида свинца в паре над композицией оксидов и индивидуальным PbO равно 0,75. При подъеме температуры до 977 К соотношение не меняется. В паре над композицией отношение парциальных давлений Pb/PbO существенно выше, чем в паре над индивидуальным монооксидом свинца (1.67 и 0,84 соответственно);

**60% РbO + 40% MnO**<sub>2</sub>: в масс-спектрах пара над исследованными образцами и стандартом в температурном интервале 950—1020 К фиксировались пики ионов Pb<sup>+</sup>, PbO<sup>+</sup>, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> и Pb<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>. Поиск ионов PbMnO<sub>2</sub><sup>+</sup>, PbMnO<sub>3</sub><sup>+</sup> и PbMnO<sub>4</sub><sup>+</sup> к успеху не привел. Соотношение парциальных давлений монооксида свинца в паре над композицией оксидов и индивидуальным PbO равно 0,58;

**40% PbO** + **60% MnO**<sub>2</sub>: при температуре 929 К соотношение парциальных давлений монооксида свинца в паре над композицией и индивидуальным PbO равно 0,84. При подъеме температуры до 992 К соотношение уменьшается до 0,79. Соотношение парциальных давлений Pb/PbO: при 929 К — 0,71 и 0,65 над композицией и PbO соответственно, при 992 К — 0,80 и 0,43;

**20% PbO** + **80% MnO**<sub>2</sub>: при температуре 921 К соотношение парциальных давлений монооксида свинца в паре над композицией и индивидуальным PbO равно 0,71. При подъеме температуры до 972 К соотношение уменьшается до 0,62. Соотношение парциальных давлений Pb/PbO: при 921 К — 1,0 и 1,37 над композицией и PbO соответственно, при 972 К — 0,77 и 0,68.

Для всех композиций соотношение парциальных давлений полимеров оксида свинца в пределах погрешности измерений одинаковое.

Общей закономерностью полученных результатов является уменьшение содержания, по сравнению с испарением индивидуального оксида свинца (II), в паре молекулярных форм свинца (соотношение меняется от 0,58 до 0,84) и увеличение содержания свинца (практически в два раза), что особенно хорошо заметно для композиций, обогащенных оксидом свинца. Очевидно, это является одной из причин наблюдающегося для этого состава максимального отрицательного отклонения от аддитивной прямой зависимости относительной интегральной толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов-активаторов, поскольку хемостимулирующей активностью обладают именно мономерные частицы PbO, а уменьшение их содержания в паре происходит в основном за счет диссоциации (увеличение соотношения парциальных давлений Pb/PbO), а не за счет образования полимерных форм (соотношение парциальных давлений полимеров оксида свинца в пределах погрешности измерений — одинаковое), которые все-таки обладают некоторой хемостимулирующей активностью.



Рис. 4. Зависимости толщины оксидного слоя (*a*) и относительной интегральной толщины ( $\delta$ ) от состава композиции оксидов при 530 °C: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов

На рис. 4 и 5 представлены зависимости толщины оксидного слоя на поверхности от состава композиций PbO + MnO<sub>2</sub> при их пространственном разделении для 530 °C и 560 °C соответственно. Зависимости приведены для максимального времени окисления 40 мин., при котором нелинейные эффекты выражены наиболее ярко.

Как видно из приведенных зависимостей, в случае термического окисления GaAs под действием пространственно разделенных активаторов также наблюдается нелинейность их совместного воздействия, заключающаяся в отклонении зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от аддитивного значения. Интересно, что этот нелинейный эффект в случае пространственного



Рис. 5. Зависимости толщины оксидного слоя (a) и относительной интегральной толщины ( $\delta$ ) от состава композиции оксидов при 560 °C: 1 — совместное введение активаторов; 2 — пространственное разделение; 3 — рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов

разделения выражен даже существеннее, чем при испарении оксидов из единой композиции.

Вклад твердофазных взаимодействий для обеих температур положителен, с весьма размытым максимумом, приблизительно приходящимся на состав 60% PbO + 40% MnO<sub>2</sub>. 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 связано с превращением PbO  $\rightarrow$  Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  PbO<sub>2</sub>, зафиксированным РФА. В композициях же с оксидами *p*-элементов (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) окисления оксида свинца (II) до оксида свинца (IV), естественно, не наблюдалось [10, 12], и вклад твердофазных взаимодействий был существенно меньше и с иной динамикой зависимости от температуры процесса. Для композиций оксидов только р-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<sub>2</sub> (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. 4.

Как следует из данных табл. 4, имеется четкая зависимость содержания активатора в пленке от того, в какой области проводятся измерения (первой, второй или третьей). Действительно, содержание активатора максимально в области, непосредс-

Таблица 4

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

	Элементный состав пленок						
Область на GaAs	Ga	As	Mn	Pb	0		
	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%		
20 мол.% MnO2 + 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							

твенно 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 GaAs от состава композиции активаторов (кривая 2 на рис. 5). 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% Рb 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.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод, что совместное испарение оксидов-активаторов способствует их внедрению в растущий на поверхности GaAs оксидный слой, что и приводит к большей толщине оксидной пленки. Именно в этом, по всей видимости, и заключается положительный вклад взаимодействий в твердой фазе в суммарный нелинейный эффект. Работа поддержана грантом Президента РФ для молодых ученых МК-1347.2005.3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при их примесном термооксидировании / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик // Успехи химии. — 1991. — Т. 60. — С. 1898—1919.

2. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейный эффект совместного воздействия активаторов на процесс термооксидирования арсенида галлия / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Доклады Академии Наук. — 1996. — Т. 349. — №5. — С. 641—643.

3. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А. Пространственная локализация взаимодействий между соединениями-активаторами при хемостимулированном термооксидировании GaAs / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков, И. А. Донкарева // Докл. РАН 2002. — Т. 386. — №4. — С. 499—501.

4. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ / С.И. Кольцов, В.К. Громов, Р.Р. Рачковский. — Л. : Наука, 1983. — 248 с.

5. *Накамото К*. ИК-спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М.: Мир, 1966. — 411с.

6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. — М. : Мир, 1984. — 303 с.

7. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. — М.: Высшая школа, 1988. — С. 122—124.

8. X-ray diffraction date cards, ASTM.

9. Исаев Р.Н. Масс-спектрометрия и ее применение / Р.Н. Исаев. — Барнаул: Алтайс. гос. ун-т, 1990. — 74 с.

10. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В. Ф. Знакопеременная нелинейность совместного активирующего воздействия бинарных композиций оксидов р-элементов при хемостимулированном термическом окислении GaAs / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Докл. РАН 2001. — Т. 378. — №6. — С. 775—777.

11. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. — М. : Наука, 1997. — 543 с.

12. Митова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В. Ф. Нелинейный эффект совместного воздействия активаторов на процесс термооксидирования арсенида галлия / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Докл. РАН 1996. — Т. 349. — №5. — С. 641—643.