

На правах рукописи



Томина Елена Викторовна

**ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ GaAs И InP ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ d-МЕТАЛЛОВ (Ni, Co, V), ИХ ОКСИДОВ
И КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Миттова Ирина Яковлевна

Официальные оппоненты:

Кауль Андрей Рафаилович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений, заведующий;

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук», лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», главный научный сотрудник;

Арсентьев Иван Никитич, доктор технических наук, профессор, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», Центр физики наногетероструктур, лаборатория «Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей», ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: **федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»**

Защита состоится «16» марта 2017 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте www.science.vsu.ru/disser.

Автореферат разослан «20» декабря 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сладкопепцев Борис Владимирович

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Структуры металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) – важнейшие объекты современной полупроводниковой электроники. Помимо реализации в технологии производства MOSFET транзисторов, МДП – структуры находят еще множество других применений: транзисторы с туннельным МОП-эмиттером, различные фотодетекторы, в том числе и на основе перспективных бинарных полупроводниковых материалов типа InP и GaAs. Структуры с несколькими последовательными диэлектрическими слоями широко используются в полевых транзисторах, изготовленных по Gate stack технологии, ячейках памяти, резонансно – туннельных системах, в том числе и на основе оксидных и галогенидных слоев.

Для современной твердотельной электроники, кроме базового кремния, перспективны полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, которые могут стать основой для создания новых конкурентоспособных устройств и приборов ультрамалых размеров (десятки и даже единицы нанометров). Полупроводники $A^{III}B^V$, а именно фосфид индия (InP) и арсенид галлия (GaAs), помимо целого ряда характеристик, превосходящих Si и Ge, характеризуются энергетическими параметрами монокристаллической фазы, очень близкими к параметрам монокристаллического кремния, что дает возможность изготавливать на их основе гибридные приборы интегральной электроники, совместимые с кремнием. Оптоэлектронные приборы (светодиоды, фотодиоды, лазеры) в средней ИК области спектра 1.6 – 5.0 мкм являются перспективными для экологического мониторинга окружающей среды и медицинской диагностики. Помимо этого, на основе полупроводников $A^{III}B^V$ возможно создание гетероструктур полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП), применяемых для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ являются объектами для реализации одного из приоритетных направлений современной науки – развития представлений неорганической химии, химии твердого тела и полупроводников на уровне наноразмеров, термодинамики и кинетики сложных гетерогенных процессов. Установление функций хемостимуляторов в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза и вычленение совокупности факторов, определяющих характеристики наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок на GaAs и InP, позволит решить фундаментальную научную проблему: детализировать корреляцию «способ синтеза – состав – структура – свойство» в тонкопленочных гетероструктурах и создать основу целевого формирования функциональных наноразмерных пленок на полупроводниках $A^{III}B^V$.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 гг. в рамках программного мероприятия 1 «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов» (№ Г.Р. 01200602176); государственного задания Министерства образования и науки РФ 3.1673.2011 на 2012-2013 гг. (№ Г.Р. 01201263907 от 18.06.2012); госу-

дарственного задания высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект №225); поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований: гранты 03-03-96500-p2003цчр_a, 06-03-96338-p_центр_a, 09-03-97552-p_центр_a, 10-03-00949-a, 13-03-00705-a, 16-43-360595 p_a.

Степень разработанности темы исследования.

Одна из основных задач целевого формирования функциональных гетероструктур (в том числе и МДП, и ПДП) на $A^{III}B^V$ – получение на них качественных полупроводниковых, диэлектрических пленок нанометрового масштаба толщины и улучшение свойств границ раздела полупроводник – диэлектрик (полупроводник) и диэлектрик (полупроводник) – окружающая среда. Наряду с такими высокотехнологичными методами, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (МО CVD), требующими сложных технических решений и повышенных мер безопасности, оксидирование полупроводников остается одним из распространённых способов создания оксидных пленок на $A^{III}B^V$. Однако непосредственное термическое оксидирование полупроводников типа $A^{III}B^V$ не привело к развитию МДП-технологии на их основе, что связано с низким качеством полученных пленок и несовершенством границы раздела оксид/полупроводник, обусловленными самим механизмом процесса. Наличие «канала связи» между псевдопараллельными стадиями окисления компонентов $A^{III}B^V$ приводит в случае InP к обогащению пленок неокисленным индием и потере ими диэлектрических свойств, а для GaAs – к сегрегации мышьяка в элементарном состоянии на внутренней границе раздела гетероструктуры.

Термическое оксидирование, будучи простым, экономичным и воспроизводимым способом формирования функциональных пленок на полупроводниках $A^{III}B^V$, перспективно при условии решения следующих проблем: подавление негативной стадии сложного процесса собственного оксидирования GaAs и InP; снижение рабочих параметров оксидирования при увеличении скорости роста пленок с целью предотвращения деградации гетероструктур на основе полупроводников с летучим компонентом и получения пленок с приемлемыми целевыми характеристиками (электрическая прочность, заданное удельное сопротивление и т.д.). Задача усложняется при переходе к нанометровому диапазону толщин, поскольку во многих известных процессах регулярный рост пленок начинается на достаточно развитом этапе, когда толщина уже приближается к 100 нм.

Решение проблемы возможно за счет изменения механизма процесса термооксидирования $A^{III}B^V$ – с собственного на хемостимулированный. Согласно принципу химического усложнения системы (Ю.Д. Третьяков), введение хемостимуляторов способно направленно подавлять отрицательные каналы связи процессов собственного оксидирования $A^{III}B^V$ за счет протекания новых реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями.

На современном уровне развития неорганической химии каждая составляющая корреляции «способ синтеза – состав – структура – свойство» представляет собой сложное интегрированное понятие, особенно на уровне наноразмеров. Разработка системного подхода к обоснованному выбору сочетания факторов, определяющих последовательность ступенчатого хемостимулированного синтеза пленок, их состав, структуру и свойства обеспечивает управление целевыми характеристиками конечного продукта.

Цель работы.

Установление механизма воздействия и функций хемостимуляторов, определяющих характеристики итогового продукта, в процессах ступенчатого синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок термическим оксидированием GaAs и InP с нанесенными наноразмерными слоями d-металлов Ni, Co, V и их оксидов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование кинетики термического оксидирования гетероструктур Me (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs), композиции оксидов (V₂O₅+PbO, NiO+PbO)/InP;
2. Установление влияния физико-химической природы, толщины и метода нанесения слоя хемостимулятора (на примере GaAs), а также состава композиции оксидов-хемостимуляторов (для (V₂O₅+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP) на кинетику оксидирования InP и GaAs, состав, морфологию и свойства сформированных термооксидированием пленок;
3. Исследование воздействия сформированных электровзрывным синтезом на поверхности InP наноразмерных островков V₂O₅, выполняющих роль активных центров, на кинетику термооксидирования полупроводника на начальном этапе процесса и установление динамики изменения состава, морфологии поверхности и свойств синтезируемых пленок;
4. Выявление роли взаимодействий на границе раздела при формировании гетероструктур Me (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs) в процессах их термооксидирования;
5. Установление механизма формирования многокомпонентных пленок при термооксидировании InP и GaAs с нанесенными наноразмерными слоями d-металлов (Ni, Co, V) и их оксидов, а также nanoостровковых гетероструктур V₂O₅/InP;
6. Выявление различий в механизмах термического оксидирования гетероструктур (V₂O₅+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP, обусловленных природой d – элемента в нанесенных композициях, и установление синергетических эффектов совместного воздействия хемостимуляторов.
7. Определение оптимальных сочетаний факторов хемостимулированного синтеза, приводящих к реализации определенного механизма термооксидирования GaAs и InP, целенаправленной модификации состава и свойств формируемых оксидных пленок.

Научная новизна:

– установлено, что природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника в сочетании с природой полупроводниковой подложки образуют совокупность иерархически взаимосвязанных факторов, определяющих механизм ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок;

– доказано, что химические свойства ванадия и его пентаоксида при жестком методе магнетронного нанесения их наноразмерных слоев на поверхность InP и GaAs обуславливают воздействие хемостимулятора в процессах термоокисидирования V/InP и V₂O₅/InP (GaAs) по каталитическому механизму;

– вскрыта роль наноразмерных островков V₂O₅ на поверхности InP как более активных по сравнению с собственными центрами интенсивного роста оксидной пленки, определяющих механизм процесса на начальном этапе;

– впервые методом спектральной эллипсометрии доказано эффективное кинетическое и химическое блокирование неокисленного индия в пленки, формирующиеся при окисидировании гетероструктур V₂O₅/InP и V₂O₅+PbO/InP, определяемое природой наносимого хемостимулятора и жестким методом нанесения на поверхность (магнетронное распыление);

– выявлен концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм термоокисидирования гетероструктур V₂O₅+PbO/InP с увеличивающимся вкладом каталитической составляющей по мере возрастания содержания V₂O₅ в композиции;

– установлены синергетические эффекты совместного воздействия оксидов в композициях V₂O₅+PbO и NiO+PbO в процессах хемостимулированного окисидирования фосфида индия и определена их физико-химическая природа;

– разработаны и предложены схемы процессов термоокисидирования гетероструктур Me (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), (V₂O₅+PbO, NiO+PbO)/InP с идентификацией стадий по конечному продукту, отражающие транзитный и каталитический характер взаимодействия хемостимуляторов с компонентами полупроводников.

Теоретическая и практическая значимость:

– предложен системный подход к определению последовательности ступенчатого хемостимулированного синтеза, который учитывает физико-химическую природу хемостимуляторов, способ и метод введения их в систему, а также природу полупроводниковой подложки. Данный подход вносит вклад в развитие представлений неорганической химии, химии твердого тела, химии полупроводников, кинетики сложных гетерогенных процессов и обеспечивает выявление корреляции «способ синтеза – состав – структура – свойство» в неравновесных тонкопленочных системах нанометрового масштаба с твердыми реагентами, катализатором и продуктами;

– установленный характер химических превращений, протекающих при термоокислении гетероструктур Ni(Co,V)/InP(GaAs), NiO(Co₃O₄, V₂O₅)/InP(GaAs), (V₂O₅+PbO, NiO+PbO)/InP, с идентификацией стадий по конечному продукту;

– эффективное блокирование отрицательного канала связи процессов собственного термоокисления InP и GaAs в ходе ступенчатого хемостимулированного синтеза предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки (0,3-0,5 % In против 17% для собственного оксида), сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела (в 2-5 раз возрастает содержание мышьяка в виде As₂O₃, As₂O₅, [AsO₄]³⁻) и обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих (k = 0,02-0,06) пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до 7×10^6 В/см);

– выбор последовательности ступенчатого хемостимулированного синтеза функциональных пленок на GaAs и InP играет определяющую роль в управлении составом и свойствами образующихся тонкопленочных гетероструктур и достижении целевых характеристик итогового продукта;

– системный подход к одновременной реализации нескольких направлений воздействия хемостимуляторов, выбору типа и последовательности стадий ступенчатого синтеза перспективен для разработки новых процессов создания на поверхности бинарных полупроводников InP и GaAs наноразмерных (в том числе, до 100 нм) пленок с различными свойствами, что является одной из важных задач неорганической химии как фундаментальной основы создания функциональных материалов, при этом формируемые тонкопленочные гетероструктуры могут быть использованы для создания новых функциональных устройств.

Методология и методы исследования.

Выбор InP и GaAs в качестве полупроводниковых подложек, помимо их перспективности как основы создания новых конкурентоспособных устройств и приборов твердотельной электроники ультрамалых размеров, обусловлен еще и тем, что они могут выступать как модельные материалы для изучения гетерогенных процессов с сопряженными стадиями, протекающих в неравновесных условиях. Разная направленность «отрицательного канала связи» между стадиями покомпонентного окисления бинарного полупроводника для InP и GaAs необходима для выявления влияния природы подложки на реализацию транзитного (характерны расход хемостимулятора и высокая эффективная энергия активации (ЭЭА)) либо каталитического (характерны циклическая регенерация хемостимулятора и низкая ЭЭА) механизмов взаимодействия одинаковых хемостимуляторов с полупроводниками.

Способ введения хемостимуляторов в систему из газовой фазы, как показали предшествующие работы, создает условия для протекания преимущественно транзитного термоокисления A^{III}B^V. Однако нанесение хемостимулятора на поверхность InP мягким методом с использованием золь-гель процессов не обеспечивает хорошего сопряжения нанесенного слоя с подложкой, что влечет за собой реализацию транзитного механизма окисления

ния таких гетероструктур. Поэтому гетероструктуры наноразмерный слой хемостимулятора / полупроводник $A^{III}B^V$ в данной работе сформированы жесткими, различными по своей энергетике, методами магнетронного распыления и вакуумно-термического испарения.

Реализация каталитического механизма действия хемостимулятора в процессах оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ требует наличия у d-элементов, являющихся катализаторами большого числа гетерогенных окислительно-восстановительных процессов, нескольких устойчивых степеней окисления, легко переходящих друг в друга. Для дифференциации транзитного и каталитического механизмов оксидирования в качестве хемостимуляторов выбраны оксиды NiO (устойчива степень окисления +2 у металла), Co_3O_4 (устойчива степень окисления +2 и в меньшей мере +3) и V_2O_5 (практически в равной мере устойчивы степени окисления +5 и +4), резко различающиеся по кислотно-основной природе, которая определяет возможность протекания вторичных твердофазных взаимодействий.

Оксидирование гетероструктур $Me/A^{III}B^V$ выявляет роль переходного нестехиометрического слоя $Me_xA^{III}_yB^V_z$ на межфазной границе раздела, образующегося при напылении Ni, Co и V, в определении направления развития процесса оксидирования, что позволяет установить влияние на состав и свойства формируемых пленок метода нанесения хемостимулятора (магнетронное распыление и вакуумно-термическое испарение).

Создание наноразмерных активных центров V_2O_5 на поверхности InP методом электровзрыва проводника необходимо для подтверждения каталитического механизма оксидирования фосфида индия с нанесенным на поверхность пентаоксидом ванадия уже на начальном этапе.

Исследование оксидирования InP с поверхностью, модифицированной наноразмерными слоями композиции хемостимуляторов $V_2O_5 + PbO$, один из которых является катализатором (V_2O_5), а другой – транзитором (PbO), демонстрирует смену механизмов хемостимулированного оксидирования с транзитного на каталитический с ростом содержания V_2O_5 в композиции. Использование композиций оксидов $V_2O_5 + PbO$ и $NiO + PbO$ выявляет синергетические эффекты взаимного усиления действия катализатора V_2O_5 и транзитора PbO , двух транзиторов NiO и PbO (по сравнению с индивидуальными хемостимуляторами) и позволяет установить их природу.

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа: лазерной и спектральной эллипсометрии (ЛЭ, СЭ), рентгенофазового анализа (РФА), Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК спектроскопии (ИКС), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА), атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, тип полупроводниковой подложки определяют характеристики итогового продукта в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок термоокисидированием GaAs и InP.

2. Нанесенные на поверхность GaAs и InP наноразмерные слои хемостимуляторов – d-металлов Ni, Co, V и их оксидов – обуславливают транзитный механизм термоокисидирования гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co₃O₄)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP, каталитический – V/InP и V₂O₅/InP (GaAs), транзитно-каталитический – (V₂O₅+PbO)/InP.

3. Высокая энергия конденсирующихся частиц при магнетронном нанесении слоев Ni и Co (до десятка эВ) в сравнении с их вакуумно-термическим испарением (0,01-0,1 эВ), не меняя транзитный характер воздействия хемостимуляторов, обеспечивает более интенсивные химические взаимодействия на границе раздела, стабилизирует для Ni и Co степень окисления +3 в виде Ni₂O₃ и Co₂O₃, а также приводит к ускоренному образованию арсенатов в результате вторичных взаимодействий оксидов.

4. Смена механизма окисидирования с собственного на хемостимулированный реализует многофункциональное воздействие хемостимуляторов в процессах синтеза термических оксидных пленок на GaAs и InP, заключающееся в блокировании отрицательного канала их собственного окисидирования, быстром формировании пленок заданной толщины, снижении рабочих параметров процесса с целью предотвращения деградации гетроструктур, целенаправленном изменении состава и свойств наноразмерных функциональных пленок.

5. Кинетическое и химическое блокирование отрицательного канала связи между стадиями собственного термоокисидирования InP («металлизация» пленок из-за включения неокисленного индия) и GaAs (сегрегация мышьяка в элементарном состоянии на внутренней границе раздела) в процессах хемостимулированного синтеза, определяемое природой хемостимулятора и жестким методом его нанесения на поверхность, обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками.

Личный вклад автора.

Определение цели – обоснование объектов и задач исследования, анализ и систематизация литературных источников, планирование эксперимента, обработка и обобщение комплекса экспериментальных и расчетных данных, интерпретация результатов, формулировка выводов выполнены лично автором. Экспериментальные исследования и публикации результатов работы выполнены в соавторстве, вклад соискателя составил 90 %.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских съездах, конференциях, совещаниях, семинарах: Международная конференция по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 2001, 2003, 2005, 2007); Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 2002); Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2002); Всероссийская конференция (с международным участием) “Химия поверхности и нанотехнология” (Санкт-Петербург- Хилово, 2002, 2006, 2009); Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН” (Воронеж, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2015); Международная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск, 2003, 2004, 2005, 2006, 2008); Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004” (Екатеринбург, 2004); Международная конференция “NNN-topical meeting of the ceramic society” (Санкт-Петербург, 2004, 2006); школа-семинар “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения” (Москва, 2006); Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld: Nano-2007 (Saint-Petersburg, 2007); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007, Волгоград, 2011, Екатеринбург 2016); Международная конференция “Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии” (Ставрополь, 2010, 2012); Международная конференция “Sviridov Readings: Conf. of Chemistry and Chemical Education” (Минск, Беларусь, 2010, 2012, 2015); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Суздаль, 2012, 2014); Всероссийская конференция с международным участием “Байкальский материаловедческий форум” (Улан-Удэ, 2012, 2015); Всероссийская конференция с международным участием “Полифункциональные химические материалы и технологии” (Томск, 2013); Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО – 2013 (Звенигород, 2013); Международная конференция “От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии” (Ижевск, 2015).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 30 статей в реферируемых журналах из Перечня ВАК, при этом 20 статей входит в базу данных Web of Science, а 3 статьи – в базу данных Scopus.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа содержит введение, семь глав основного текста, выводы, список литературы, включающий 373 наименования литературных источников; изложена на 342 страницах, включает 52 таблицы, 125 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе очерчен круг проблем, не позволяющих в полной мере реализовать огромный потенциал применения фосфида индия и арсенида галлия в твердотельной электронике. Проанализированы и обобщены классические и современные литературные данные по различным методам оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$: термическому, анодному, плазмохимическому, химическому, стимулированному обработкой фотонами, магнитными импульсами и т.д. Подробно рассмотрены основные закономерности собственного термооксидирования арсенида галлия и фосфида индия, механизм формирования и состав собственных термических оксидов на InP и GaAs. Введено представление о хемостимуляторах, их природе и влиянии при введении через газовую фазу на процесс формирования оксидных пленок на $A^{III}B^V$. Подробно проанализированы процессы формирования границ раздела слой хемостимулятор/полупроводник и протекающие при этом химические взаимодействия.

Во второй главе приведено обоснование выбора хемостимуляторов, способа их введения в систему и методов нанесения на поверхность $A^{III}B^V$, а также самих полупроводниковых подложек; режимов оксидирования образцов, комплекса используемых методов исследования.

В качестве подложек при создании исследуемых гетероструктур использовали пластины арсенида галлия марки САГОЧ-1 (100) *n*-типа с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и фосфида индия марки ФИЭ-1А (100) *n*-типа с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Гетероструктуры Me (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni, Co, V)/InP(GaAs), ($V_2O_5 + PbO$, NiO+PbO)/InP создавали распылением на модернизированной установке УВН-2М индивидуальных и составных ванадиево(никелево)-свинцовых мишеней диаметром 55 мм и толщиной 8 мм с содержанием основного вещества: V – 99,8%, Ni – 99,35%, Co – 99,8%, и Pb – 98,70%. Для установления влияния метода нанесения хемостимулятора на процессы формирования термических оксидных пленок гетероструктуры Ni(Co)/GaAs формировали также вакуумно-термическим испарением никеля и кобальта в вакуумном универсальном посту ВУП-5. Наноостровки V_2O_5 на поверхности InP с концентрацией порядка $10\text{-}20 \text{ мкм}^{-2}$ и латеральными размерами 80-150 нм формировали методом электровзрыва проводника (расстояние между источником и подложкой – 25 мм, длина взрываемого проводника – 30 мм).

Толщину напыленных слоев и пленок, сформированных термооксидированием, контролировали лазерной эллипсометрией (ЛЭФ-3М, ЛЭФ-754, $\pm 1 \text{ нм}$), спектральной эллипсометрией («Эллипс-1891») и растровой электронной микроскопией скола исследуемых гетероструктур («JEOL» JSM-6380LV). Состав напыленных слоев $V_2O_5 + PbO$ и NiO+PbO устанавливали локальным рентгеноспектральным микроанализом (JXA-840, точность 0,05%). Фазовый состав всех сформированных пленок определяли методами рентге-

нофазового анализа при малых углах и в режиме усреднения по поверхности для увеличения нижнего порога обнаружения фаз (вращающийся образец, Termo-scientific ARL X'tra) и ИК спектроскопии (Инфралом ФТ-02, Specord – M82 и Bruker). Элементный анализ исследуемых образцов с построением профилей распределения по толщине пленок осуществляли методом Оже-электронной спектроскопии (установка ЭСО-3 с анализатором DESA-100) в сочетании с послойным травлением плёнок ионами аргона. Состав поверхности сформированных пленок контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (SIA 100 CAMECA-Riber). Морфологию поверхности образцов в процессе оксидирования, а также концентрацию островков, их размер и характер распределения по поверхности, исследовали сканирующей туннельной микроскопией (комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА»), атомно-силовой микроскопией (Femtoscan-001) и растровой электронной микроскопией (JEOL JSM-6380 LV). Обработку (построение профилей, 3D-визуализация) проводили с использованием соответствующего программного обеспечения туннельного микроскопа и редактора SPIP. Для определения степени окисленности подложки образцы исследовали методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (спектрометр-монохроматор РСМ-500, глубина проникновения излучения ~50 нм (3kV) и ~100 нм (6kV)). Оптические характеристики сформированных пленок контролировали спектральной эллипсометрией («Эллипс-1891»). Электрофизические свойства пленок – электрическую прочность и удельное сопротивление – определяли на установке, состоящей из универсального источника питания УИП-1, предметного столика с манипулятором и подвижным вертикальным электродом.

Для оксидирования образцов кислородом (скорость потока – 30 л/ч) в температурном диапазоне 400 – 590°C в течение 70 мин. использовали проточный кварцевый реактор горизонтальной трубчатой печи МТП-2МР с точностью регулировки температуры $\pm 1^\circ$ (ПИД-регулятор ОВЕН ТРМ10).

Величину ЭЭА процессов оксидирования образцов определяли из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости степенного кинетического уравнения $d = (k \cdot \tau)^n$ и уравнения Крегера-Циглера – $\partial x / \partial \tau = k/x \cdot \tau$ (для $(V_2O_5+PbO, NiO+PbO)/InP$), а на начальном этапе оксидирования островковых структур расчёт ЭЭА проводили по изохронным сечениям. Относительный прирост толщины пленок рассчитывали по формуле

$$a = \frac{\Delta d_{\text{MexOy/InP}} - \Delta d_{\text{InP}}}{\Delta d_{\text{InP}}} \cdot 100\% , \text{ где } \Delta d_{\text{MexOy/InP}} - \text{изменение толщины оксидной плён-}$$

ки при оксидировании гетероструктур с нанесённым слоем хемостимулятора либо их композиции за вычетом толщины последнего, а Δd_{InP} – изменение толщины оксидной плёнки при собственном оксидировании фосфида индия.

Для количественного описания нелинейных эффектов совместного воздействия компонентов композиции хемостимуляторов рассчитывали величины относительных интегральных толщин.

В третьей главе представлены результаты изучения процессов термоокисидирования арсенида галлия и фосфида индия с магнетронно и термически нанесенными наноразмерными слоями d-металлов Ni, Co, V различной толщины. Образующаяся на интерфейсе при формировании Ni(Co,V)/InP(GaAs) переходная область $Me_xA_y^{III}B_z^V$ термически распадается с преимущественным образованием фосфидов и арсенидов и в значительной степени определяет начальный этап окисидирования исследуемых гетероструктур. Термоокисидирование гетероструктур Ni(Co,V)/InP(GaAs), за исключением V/InP, осуществляется по транзитному механизму, о чем свидетельствуют значения ЭЭА, сравнимые либо превышающие ЭЭА процессов собственного окисидирования полупроводников при значениях $n_{cp} < 0,5$ (табл. 1), расход хемостимуляторов-транзиторов, увеличение времени хемостимулирующего действия транзистора с ростом толщины нанесенного слоя.

Таблица 1

Кинетические параметры процессов термоокисидирования GaAs и InP под воздействием наноразмерных слоев металлов на поверхности

Гетероструктура, метод формирования, характеристики	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$ в уравнении $d = (k\tau)^{n_{cp}}$	ЭЭА, кДж/моль	Относительный прирост толщины плёнок, электрофизические параметры
Ni (50 нм)/GaAs, вакуумно-термическое испарение	$0,35 \pm 0,03$	317	до 30 %, $\rho = 3 \times 10^8$ Ом·см; $E = 9 \times 10^5$ В/см
Co(50 нм)/GaAs, вакуумно-термическое испарение	$0,60 \pm 0,03$	16	до 25-30 % $\rho = 2 \times 10^8$ Ом·см; $E = 3 \times 10^5$ В/см
Ni(80 нм)/InP, магнетронное распыление	$0,16 \pm 0,03$	351	до 50 % ; $\rho = 2 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,7 \times 10^6$ В/см
Co (80 нм)/InP, магнетронное распыление	$0,11 \pm 0,03$	490	до 60%; $\rho = 1,7 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,5 \times 10^6$ В/см
V(50 нм)/GaAs, магнетронное распыление	$0,16 \pm 0,01 / 0,05 \pm 0,01$	190/635	до 55%/10 %;
V(25 нм)/GaAs, магнетронное распыление	$0,23 \pm 0,01 / 0,09 \pm 0,01$	205/336	до 60%/15 %; $\rho = 3 \times 10^8$ Ом·см; $E = 7 \times 10^5$ В/см
V(25 нм)/InP, магнетронное распыление	$0,27 \pm 0,03$	40	до 100 %; $\rho = 1,5 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,8 \times 10^6$ В/см
V(15 нм)/InP, магнетронное распыление	$0,37 \pm 0,05$	45	до 95 %;
Эталон GaAs, собственное окисидирование			ЭЭА = 110 кДж/моль
Эталон InP, собственное окисидирование			ЭЭА = 273 кДж/моль

Фосфаты и арсенаты, являющиеся основными компонентами соответствующих пленок, при оксидировании гетероструктур d-Me/A^{III}B^V формируются в гораздо более мягких режимах, нежели при собственном оксидировании полупроводников.

Для гетероструктуры V/InP реализуется каталитический механизм оксидирования (рис.1, а, б), что проявляется резким снижением (более чем в 6 раз) ЭЭА процесса по сравнению с ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия (табл. 1), относительным приростом толщины пленок до 100%, независимостью значения ЭЭА от толщины слоя нанесенного металла (25 и 15 нм), регенерацией V₂O₅ в каталитическом цикле V⁴⁺ ↔ V⁵⁺. Формирование фосфатного каркаса вследствие значительного увеличения содержания разнообразных фосфатов в пленках (данные ИКС, УМРЭС) обуславливает улучшение электрофизических параметров последних (удельное сопротивление достигает величины порядка 10⁹ Ом · см). Транзитный механизм оксидирования гетероструктуры V/GaAs (рис. 1, в) обусловлен влиянием природы полупроводниковой подложки и характером химических взаимодействий при трансформации переходной области.

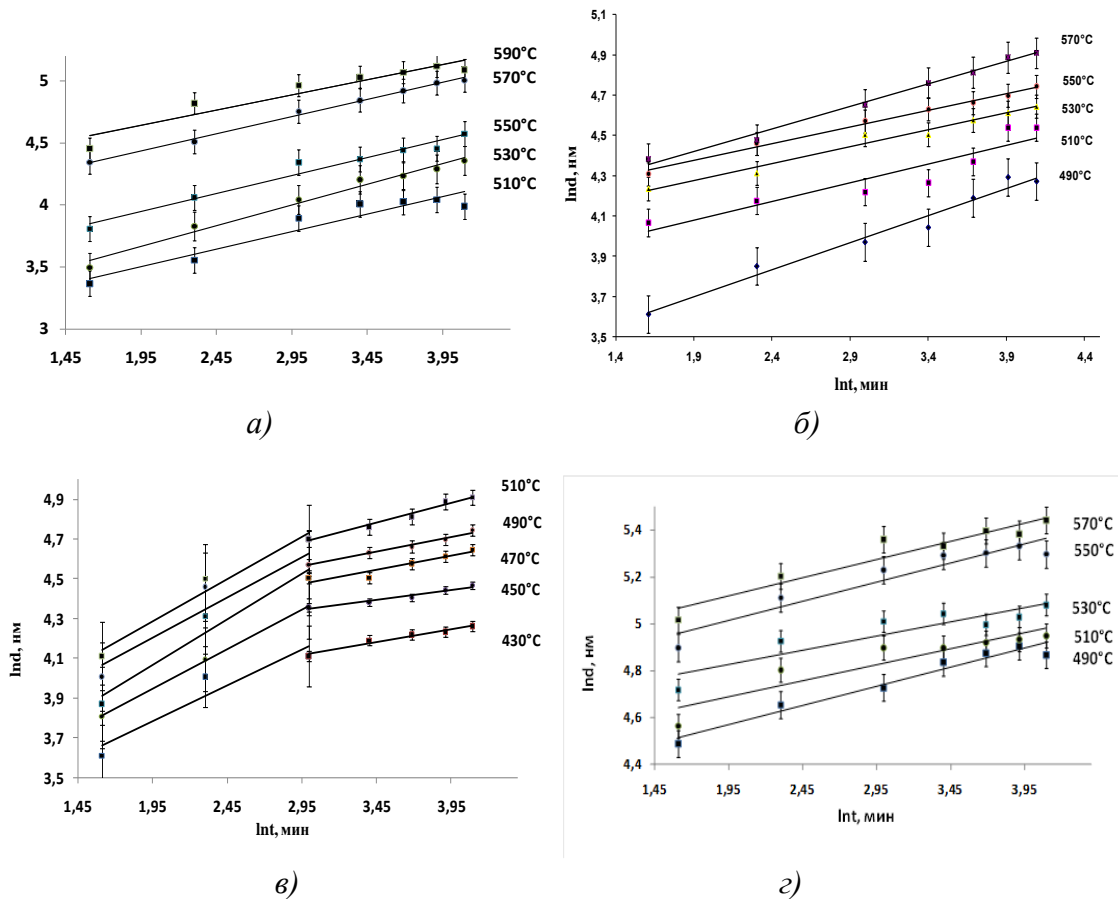


Рис. 1. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур V(15 нм)/InP (а), V(25 нм)/InP (б), V(50 нм)/GaAs (в), Co(80 нм)/InP (г)

Схемы эволюции гетероструктур d-Me/A^{III}B^V в процессе термооксидирования представлены на рис. 2.

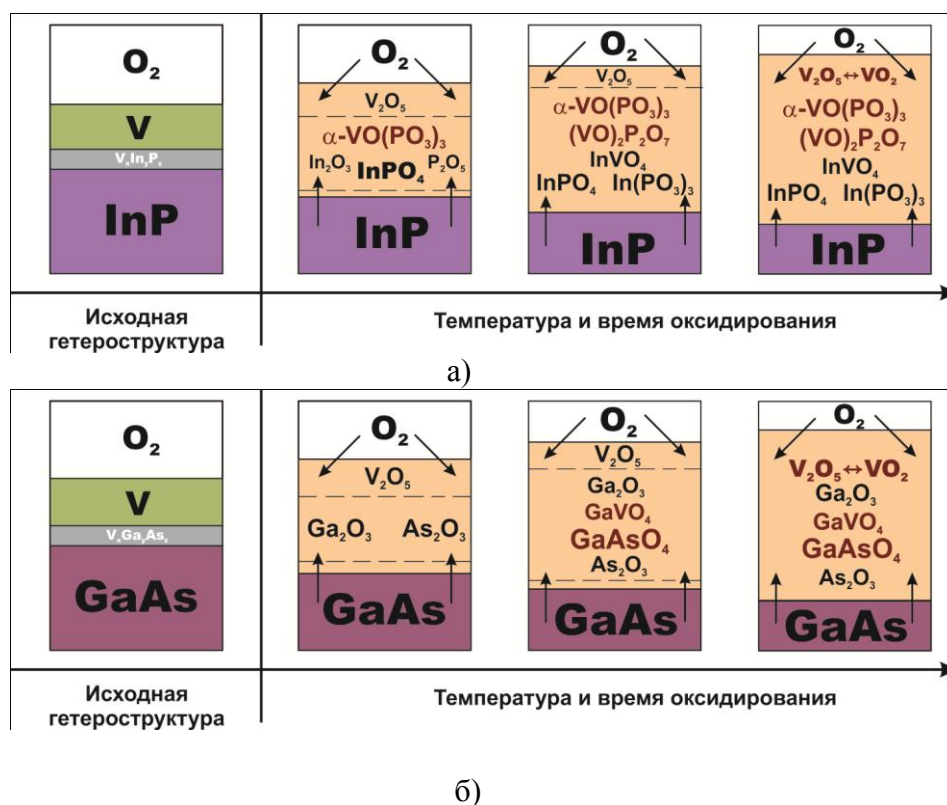


Рис. 2. Схемы эволюции гетероструктур V/InP (а) и V/GaAs (б) в процессе термического оксидирования

Выявлено влияние метода формирования (магнетронное распыление и вакуумно-термическое испарение) гетероструктур Ni(Co)/GaAs на процесс их термооксидирования. В случае термически сформированных гетероструктур продукты термического распада $Me_xGa_yAs_z$, например, NiAs, присутствует в пленках при низких температурах и малых временах оксидирования, а при магнетронном – при всех режимах оксидирования (РФА). Магнетронное формирование гетероструктур способствует стабилизации оксидов наносимых металлов в неустойчивой степени окисления Ni_2O_3 и Co_2O_3 , тогда как при вакуумно-термическом напылении металлы присутствуют в пленках в виде наиболее стабильных оксидов NiO и Co_3O_4 . Для магнетронных гетероструктур Me/GaAs арсенаты фиксируются уже на начальных этапах оксидирования, тогда как в случае термически синтезированных Me/GaAs образование арсенатов отмечается на развитых этапах процесса и при более высоких температурах.

В четвёртой главе представлены результаты по термооксидированию GaAs и InP с магнетронно нанесенными на поверхность наноразмерными слоями NiO, Co_3O_4 , V_2O_5 . Резкое снижение ЭЭА оксидирования гетероструктур V_2O_5/InP и $V_2O_5/GaAs$ в сравнении со значениями этой величины, характерными для процессов, протекающих по транзитному механизму, независимость значения ЭЭА от толщины нанесенного слоя V_2O_5 (табл. 2), циклическая регенерация ванадия $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$, динамика изменения относительного прироста толщины пленок говорят о реализации взаимодействия V_2O_5 с компонентами полупроводниковых подложек по каталитическому типу, что

обусловлено прежде всего химической природой оксида ванадия и жестким методом (магнетронное распыление) его нанесения на поверхность полупроводников.

Таблица 2

Кинетические параметры процессов термоокисидирования GaAs и InP под воздействием наноразмерных слоев оксидов металлов на поверхности

Гетероструктура, метод формирования, характеристики	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$ в уравнении $d = (k\tau)^{ncp}$	ЭЭА, кДж/моль	Относительный прирост толщины плёнок, электрофизические параметры
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС NiO(40нм)/GaAs	0,35±0,03	64	до 35 %; $\rho = 5 \times 10^8$ Ом·см; $E = 6 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС Co ₃ O ₄ (70нм)/GaAs	0,38±0,01	133	до 55 %; $\rho = 9 \times 10^8$ Ом·см; $E = 8 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС V ₂ O ₅ (25нм)/GaAs	0,29±0,05	40	до 90 %; $\rho = 7 \times 10^8$ Ом·см; $E = 6 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС NiO(30нм)/InP	0,13±0,01	169	до 50 %;
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС Co ₃ O ₄ (80нм)/InP	0,35±0,05/ 0,03±0,01	60/870	до 80 %;
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС V ₂ O ₅ (25нм)/InP	0,20±0,07	30	до 110 %; %; $\rho = 3,6 \times 10^9$ Ом·см; $E = 3 \times 10^6$ В/см
V _x O _y /InP, (ММ) диспергирование геля V ₂ O ₅ ¹	0,29±0,03	210	до 20 %;

Воздействие наноразмерных слоев NiO и Co₃O₄ в процессах термоокисидирования InP и GaAs развивается по транзитному типу, в пользу чего свидетельствуют значения ЭЭА, являющиеся величиной одного порядка с ЭЭА собственного окисидирования полупроводников (табл. 2), расход оксидов-хемостимуляторов с развитием процесса во времени, что ведет к значительному уменьшению относительного прироста толщины пленок на развитом этапе процесса (табл. 2), характерному для транзитного механизма окисидирования. Толщина нанесенного слоя оксида-транзитора определяет длительность его хемостимулирующего воздействия в процессах окисидирования.

Максимальное из всех исследуемых оксидов хемостимулирующее действие V₂O₅ в процессах окисидирования InP и GaAs проявляется в интенсивном развитии процессов фосфато- и арсенатообразования при низких (450-480 °С) температурах (табл. 3), эффективной кинетической и химической

¹ Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термоокисидирование полученных структур / Б.В. Сладкопеев [и др.] // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 205-212

блокировке диффузии неокисленного индия в пленку (содержание индия 0,3-0,5 %, данные СЭ, рис. 3) и предотвращении сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела (возрастает содержание As в пленках в виде As_2O_3 , As_2O_5 , $[AsO_4]^{3-}$), лучших электрофизических параметрах пленок из всех сформированных (табл. 2). Рисунок 3 иллюстрирует хорошую сходимость в длинноволновой области экспериментальных и рассчитанных по модели Коши спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ для оксидированного образца $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$, что подтверждает правомерность применения модели Коши и свидетельствует об отсутствии в пленках поглощения, вызванного неокисленным индием.

Таблица 3

Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур $V_2O_5/A^{III}B^V$ (данные ИКС, РФА).

Гетероструктура	Режим оксидирования		Идентифицированные соединения	
	T, °C	τ , мин.	ИКС	РФА
$V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$	20	0	InP, In_2O_3 , V_2O_5	V_2O_5
	480	60	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha-VO(PO_3)_3$, $(VO)_2 P_2O_7$	InP, $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , VO_2 ,
	520	60	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha-VO(PO_3)_3$, $(VO)_2 P_2O_7$	InP, $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , VO_2 ,
	560	60	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha-VO(PO_3)_3$, $(VO)_2 P_2O_7$	InP, $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , VO_2 ,
$V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$	20	0	GaAs, Ga_2O_3 , V_2O_5	V_2O_5
	480	60	GaAs, Ga_2O_3 , As_2O_3 , $[AsO_4]^{3-}$, V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$	VO_2 , V_4O_9 , V_3O_7 , V_2O_5 , Ga_2O_3 , As_2O_3
	560	60	GaAs, Ga_2O_3 , As_2O_3 , $[AsO_4]^{3-}$, V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$	VO_2 , V_4O_9 , V_3O_7 , V_2O_5 , Ga_2O_3 , As_2O_3

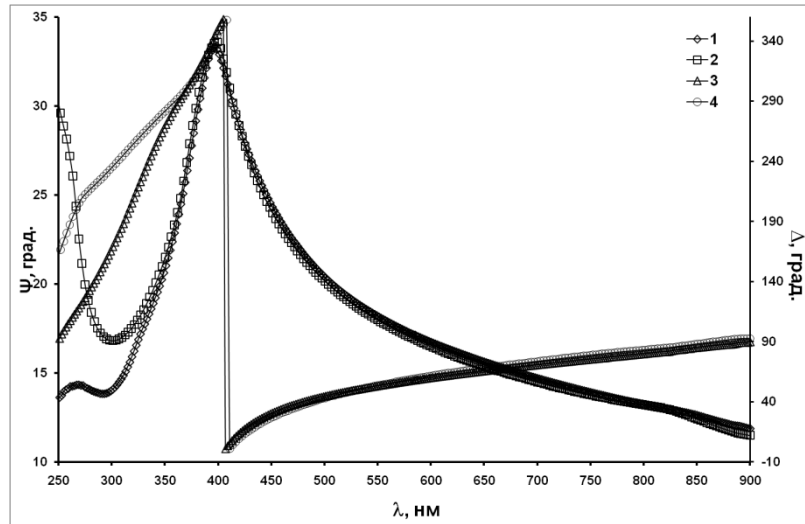


Рис. 3. Измеренные (кривые 1,3) и рассчитанные (кривые 2,4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров Ψ (кривые 1,2) и Δ (кривые 3,4) для образца $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$, оксидированного в режиме $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин.

Схемы эволюции гетероструктур $d-Me_xO_y/A^{III}B^V$ в процессе термоокисления представлены на рис. 4.

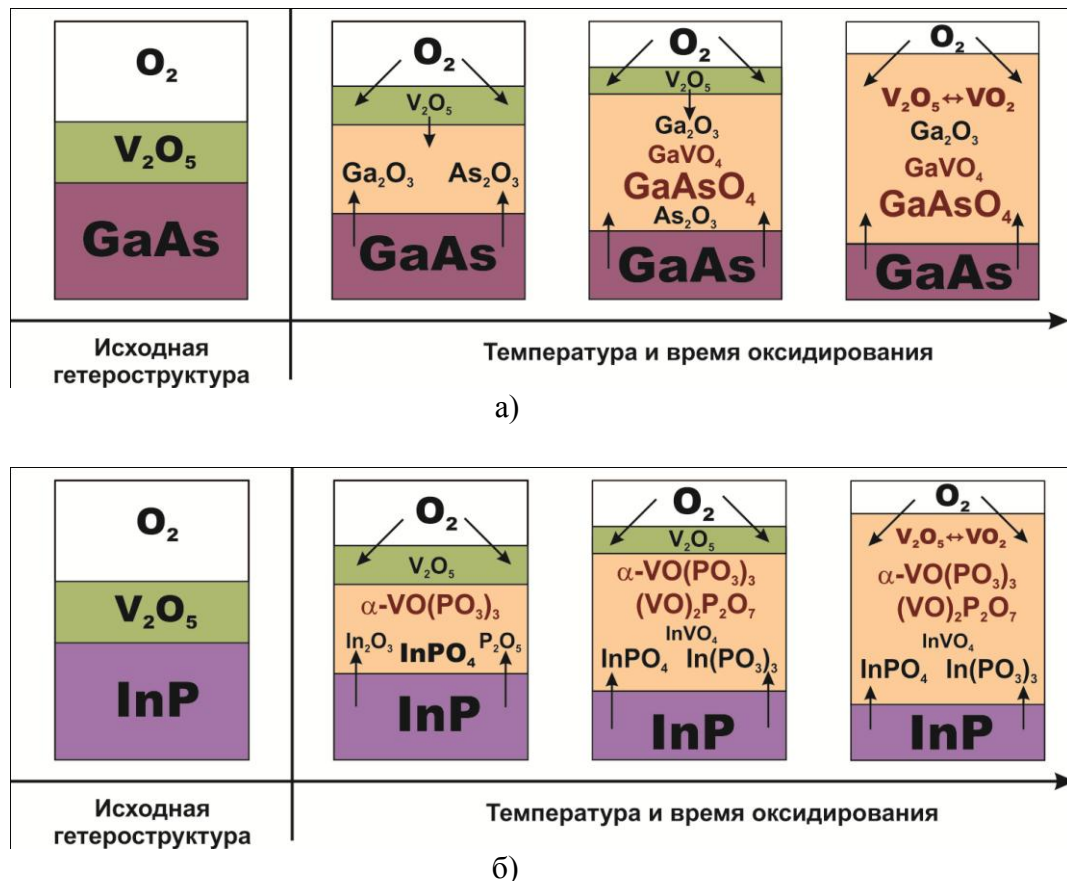


Рис. 4. Схемы эволюции гетероструктур $V_2O_5/GaAs$ (а) и V_2O_5/InP (б) в процессе термического окисления

В пятой главе представлены доказательства каталитического механизма действия V_2O_5 на начальном этапе процесса окисления InP . Наноостровки V_2O_5 на поверхности InP представляют собой искусственно созданные, другой химической природы, активные центры реакции, подавляю-

щие развитие процесса оксидирования на собственных активных центрах поверхности полупроводника. Каталитический механизм действия островков реализуется преимущественно на начальном этапе оксидирования. Методом СТМ установлено, что именно в первые 10 минут происходит наиболее интенсивный процесс зарастания поверхности фосфида индия между нанесёнными островками (рис. 5, а, б). На начальном этапе оценочный расчёт ЭЭА, проведённый по изохронным сечениям, для 5 и 10 минут даёт значения 60 и 70 кДж/моль соответственно (табл. 4), что подтверждает вывод о каталитическом механизме действия островков. Максимальный прирост толщины плёнок по сравнению с эталоном составляет при 480 °С 80% и 40% для 5 и 10 мин соответственно.

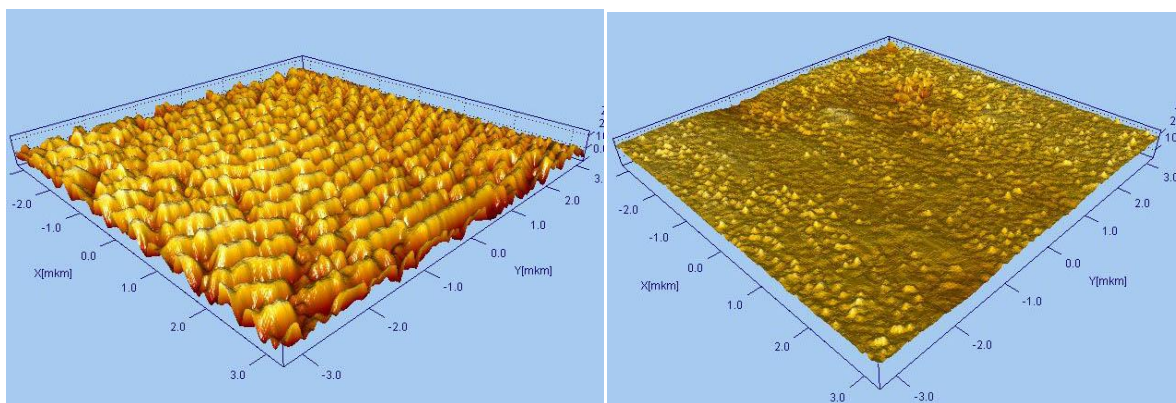


Рис. 5. 3D-изображения поверхности неоксидированной наноструктуры V_2O_5/InP (а) и оксидированной в режиме 530 °С, 8 мин (б).

Таблица 4

Значения параметров уравнения $d = (k \cdot t)^n$ и ЭЭА для процесса оксидирования островковых структур V_2O_5/InP на развитом этапе

t, °С	480	500	530	550
$\ln k_{ср.}$	10,59	13,89	13,63	15,35
$n \pm \Delta n,$ $\frac{1}{n} \text{ мин}^{-1}$	$0,32 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$
$n_{ср}$	$0,23 \pm 0,02$			
ЭЭА, кДж/моль	280			

Для развитого (более 10 мин.) этапа ЭЭА, равная 280 кДж/моль, практически совпадает с величиной 270 кДж/моль для собственного оксидирования InP. Значения n в интервале от 0,1 до 0,3 (табл. 4) указывают на неизменность механизма определяющего процесса и его лимитирующей стадии и, рассматриваемые совместно с достаточно высокой ЭЭА, свидетельствуют об отсутствии катализа на этом этапе. Для него преимущественно характерны твердофазные взаимодействия первичных продуктов реакций (In_2O_3 и P_2O_5) с образованием фосфатов

В шестой главе рассмотрены данные по воздействию магнетронно нанесенных композиций оксидов V_2O_5+PbO и $NiO+PbO$ на термооксидирование InP. Установлен концентрационно-зависимый транзитно-каталитический

механизм процесса оксидирования (V_2O_5+PbO)/InP, заключающийся в закономерной смене типа процесса с транзитного на каталитический с ростом содержания V_2O_5 в композиции. Из значений ЭЭА для разных составов зита (табл. 5) прослеживается динамика уменьшения этой величины счением концентрации оксида ванадия в нанесенной композиции (рис. 6) к минимальному значению 32 кДж/моль для максимального содержания V_2O_5 , равного 75 %, что подтверждает усиление каталитической составляющей хемостимулированного оксидирования полупроводника. Каталитический вклад V_2O_5 сохраняется и при использовании композиции катализатор + транзитор, характеризующейся минимальным из исследуемых содержанием V_2O_5 в 10 мол %. При этом ЭЭА процесса на первом этапе оксидирования (V_2O_5+PbO)/InP (10 мол % V_2O_5) снижается практически в два раза по нению с собственным оксидированием InP (табл. 5).

Каталитический характер действия пентаоксида ванадия в составе композиции V_2O_5+PbO подтверждается уменьшением на порядок значения ЭЭА по сравнению с собственным и транзитным оксидированием фосфида индия (ЛЭ), циклической регенерацией хемостимулятора-катализатора V_2O_5 $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ и расходом хемостимулятора-транзитора PbO (ИКС, РФА, УМРЭС), интенсивным формированием фосфатного каркаса и ростом концентрации целевого продукта $InPO_4$ в пленках с увеличением концентрации V_2O_5 в композиции (табл.6).

Таблица 5

Кинетические параметры процессов термооксидирования гетероструктур (V_2O_5+PbO)/InP и ($NiO+PbO$)/InP

Гетероструктура							
$(V_2O_5+PbO)/InP$			$(NiO+PbO)/InP$				
Состав, мол. %	п _{ср} в уравнении $d = (k\tau)^{n_{ср}}$		ЭЭА, кДж/моль	Состав, мол. %	п _{ср} в уравнении $d = (k\tau)^{n_{ср}}$		ЭЭА, кДж/моль
PbO-100%	0,08±0,04		175	PbO-100%	0,08±0,04		175
V_2O_5 -10%, PbO-90%	0,16±0,05	0,05±0,003	115	NiO-14%, PbO-86%	0,14±0,007	0,03±0,002	166
V_2O_5 -30%, PbO-70%	0,23±0,06		86	NiO-16%, PbO-84%	0,15±0,008		180
V_2O_5 -40%, PbO-60%	0,23±0,07		70	NiO-32%, PbO-68%	0,19±0,04		221
V_2O_5 -44%, PbO-56%	0,21±0,05		67	NiO-48%, PbO-52%	0,21±0,02		205
V_2O_5 -60%, PbO-40%	0,20±0,06		43	NiO-68%, PbO-32%	0,17±0,01		219
V_2O_5 -65%, PbO-35%	0,22±0,08		37	NiO-88%, PbO-12%	0,10±0,01		163
V_2O_5 -75%, PbO-25%	0,25±0,04		32	NiO-100%	0,11±0,01		169
V_2O_5 -100%	0,21±0,05		29	-			-

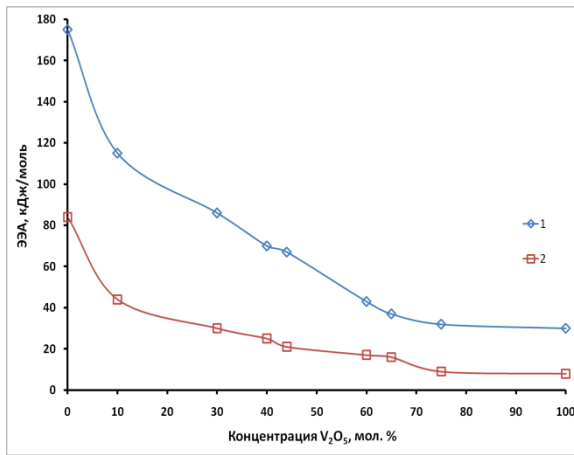


Рис. 6. Зависимость ЭЭА процесса термоокисидирования гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ от содержания V_2O_5 в композиции хемостимуляторов: ЭЭА, рассчитанные с использованием степенного кинетического уравнения $d = (k \cdot \tau)^n$ (1); ЭЭА, рассчитанные с использованием уравнения Крегера-Циглера $\partial x / \partial \tau = k/x \cdot \tau$ (2).

Таблица 6

Результаты полуколичественного расчета по данным УМРЭС для гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ и $(NiO+PbO)/InP$

Гетеротруктура	Режим окисидирования		Соединения (содержание, %)		
	T, °C	τ , мин.	PbO	InP	InPO ₄
$(V_2O_5+PbO)/InP$, 10 мол. % V_2O_5	475	70	85,4	12,5	2,1
$(V_2O_5+PbO)/InP$, 40 мол. % V_2O_5	475	70	57,7	0,0	42,3
$(V_2O_5+PbO)/InP$, 44 мол. % V_2O_5	475	70	53,7	0,0	46,3
$(V_2O_5+PbO)/InP$, 60 мол. % V_2O_5	475	70	50,8	0,0	49,2
$(V_2O_5+PbO)/InP$, 65 мол. % V_2O_5	475	70	47,2	0,0	52,8
$(NiO+PbO)/InP$, 14 мол. % NiO	475	60	50,8	44,3	4,9
$(NiO+PbO)/InP$, 48 мол. % NiO	475	60	53,7	39	5,3
$(NiO+PbO)/InP$, 68 мол. % NiO	475	60	50,8	44,3	4,9

При окисидировании гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ обнаруживается взаимное усиление хемостимулирующего воздействия как катализатора, так и транзистора на термоокисидирование полупроводника по сравнению с индивидуальным действием. Максимальное положительное отклонение относительной интегральной толщины пленок, сформированных окисидированием $(V_2O_5+PbO)/InP$, от аддитивности (принципа суперпозиции) наблюдается при максимальном содержании оксида ванадия в композиции 75 % и температуре 475 °C (рис.7, а), что соответствует соотношению эвтектической смеси, плавящейся как раз при 475 °C, и оксида ванадия 1:1 (75% V_2O_5 в исходном композите).

Для процессов окисидирования гетероструктур $(NiO+PbO)/InP$ при общем положительном отклонении от аддитивной прямой (рис. 7, б) для всех исследуемых составов композиции оксидов и температур процесса макси-

мальный синергетический эффект взаимного влияния оксидов выявляется при содержании NiO 48 мол. %.

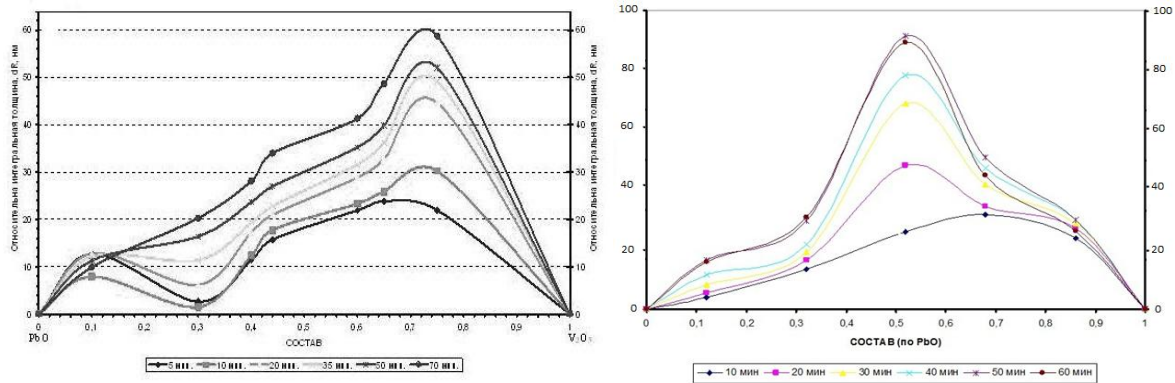


Рис. 7. Концентрационные зависимости относительной интегральной толщины сформированных пленок для гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ (а) и $(NiO+PbO)/InP$ (б), окисленных при температуре $475\text{ }^\circ\text{C}$ и времени: 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин.

Спектрально-эллипсометрическое исследование показывает, что модель Коши хорошо описывает спектры пленок, сформированных окислением гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ и $(NiO+PbO)/InP$, о чем свидетельствует хорошая сходимость измеренных и рассчитанных по модели Коши спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ (рис. 8, а). Для пленки, сформированной окислением гетероструктуры $(NiO+PbO)/InP$ с содержанием NiO 32 % в режиме $450\text{ }^\circ\text{C}$, 70 мин, рассчитанный согласно модели плёнки с неизвестными оптическими константами показатель преломления n в длинноволновой области, имеет характерную для диэлектриков дисперсию при очень небольшом показателе поглощения k (рис. 8, б).

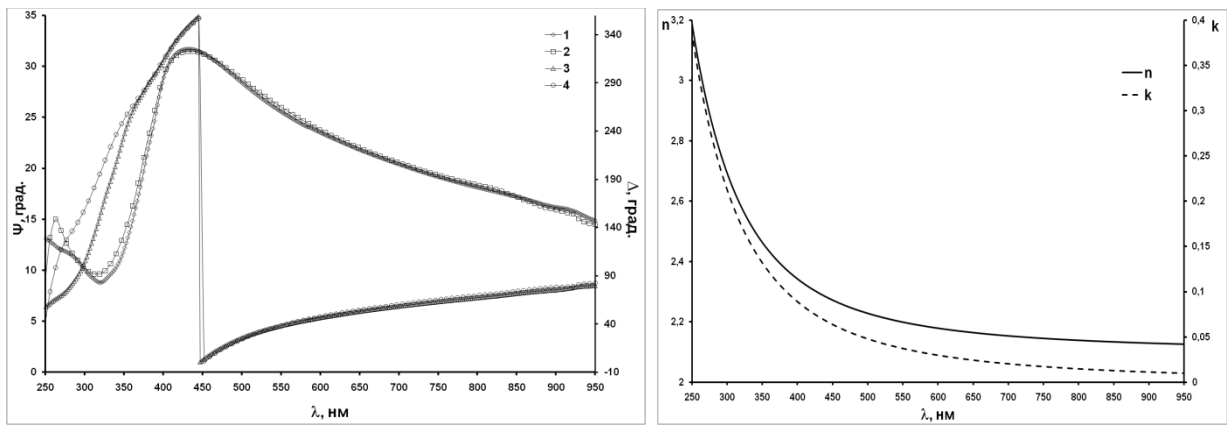


Рис. 8. Измеренные (кривые 1,3) и рассчитанные (кривые 2,4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров Ψ (кривые 1,2) и Δ (кривые 3,4) (а) и показатель преломления n и поглощения k плёнки (б) для образца $(NiO+PbO)/InP$, 32 % NiO, окисленного в режиме $450\text{ }^\circ\text{C}$, 70 мин

В рамках модели гетерогенной среды для окисленных гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ поглощение соответствует содержанию неокисленного индия менее 1%, что свидетельствует об эффективном кинетическом и химическом блокировании диффузии индия в пленку. Это приводит к значи-

тельному улучшению электрофизических характеристик пленок по сравнению с собственным оксидом на InP: значения диэлектрической прочности образцов достигают 7×10^6 В/см, а удельного сопротивления – $8 \cdot 10^8$ Ом·см (табл. 2).

В седьмой главе рассмотрено и подтверждено многофункциональное воздействие нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемостимуляторов – d-металлов Ni, Co, V, их оксидов и композиций оксидов – на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок. Совокупность взаимосвязанных факторов, таких как физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, тип полупроводниковой подложки, определяет выбор последовательности ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных оксидных пленок. Установлено, что физико-химическая природа хемостимулятора является одним из основополагающих факторов, определяющих механизм хемостимулированного оксидирования полупроводника. При использовании в качестве хемостимуляторов d-металлов и их оксидов вероятность разветвления процесса оксидирования за счет новых положительных каналов связи выше, нежели в случае оксидов p-металлов, прежде всего, за счет существования d-элемента в нескольких степенях окисления в условиях эксперимента. Применение оксидов в хемостимулированном синтезе пленок позволяет четко дифференцировать воздействие катионообразователя хемостимулятора на термооксидирование полупроводников, тогда как, например, сложные соли (сульфаты, ванадаты и др.), выступающие хемостимуляторами оксидирования, оказывают влияние на процесс по линии и катионообразователя, и анионообразователя.

Обоснованный выбор природы хемостимулятора определяет способ его введения в систему (рис. 9). Оксиды являются тем классом хемостимуляторов, которые могут быть введены в систему через газовую фазу или нанесены в виде наноразмерных слоев на поверхность полупроводниковой подложки. Для хемостимулятора, по своей физико-химической природе способного взаимодействовать с полупроводником как по транзитному, так и по каталитическому типу, способ его введения в систему фактически задает реализацию того или иного механизма термооксидирования. Ранее было показано, что введение через газовую фазу оксидов d-элементов, в том числе и V_2O_5 , априори предопределяет транзитный механизм хемостимулирующего воздействия, поэтому никель, кобальт, ванадий и их оксиды, используемые в работе в качестве хемостимуляторов, наносились на поверхность арсенида галлия и фосфида индия.

Выбранный метод нанесения хемостимулятора на поверхность $A^{III}B^V$ – жесткий или мягкий (рис.9) – оказывает значительное влияние на механизм хемостимулированного синтеза пленок.

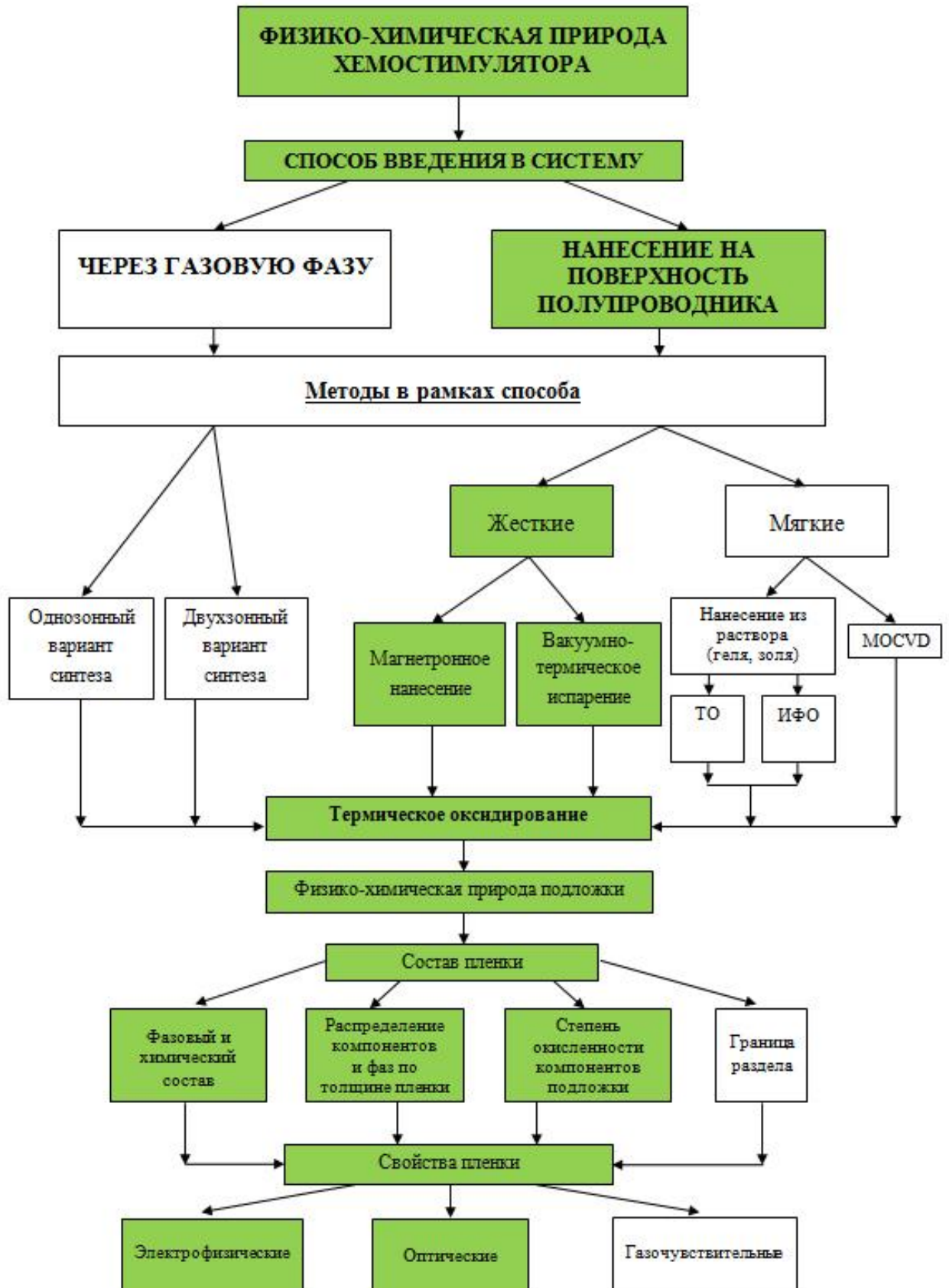


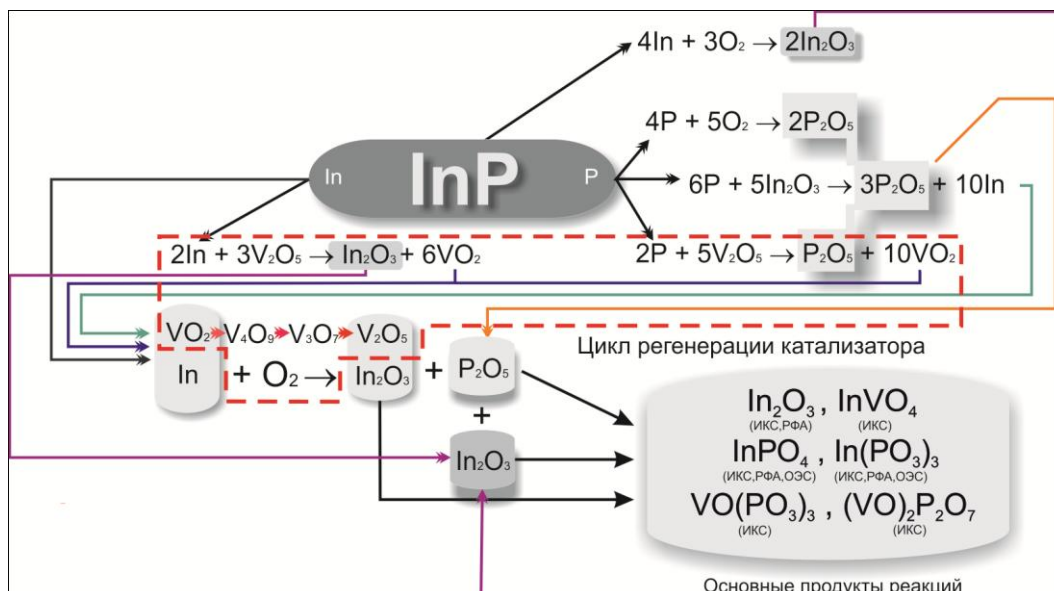
Рис. 9. Схема синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок под воздействием хемотримulators в процессе термооксидирования полупроводников

Уникальность физико-химической природы V_2O_5 как хемостимулятора проявляется не только в способности к реализации и транзитного, и каталитического механизма термооксидирования GaAs и InP в зависимости от способа введения в систему, но также и в возможности использовать жесткие и мягкие методы формирования гетероструктур $V_2O_5/A^{III}B^V$. Нанесение V_2O_5 диспергированием геля из аэрозольной фазы (мягкий метод) на поверхность фосфида индия обеспечивает реализацию транзитного механизма оксидирования полупроводника, даже после жесткой импульсной фотонной обработки (ИФО) сформированных мягким методом гетероструктур V_xO_y/InP (рис. 9). В случае магнетронного напыления (жесткий метод) наноразмерных слоев хемостимуляторов на поверхность полупроводника образовавшаяся граница раздела представляет собой фактически протяженный двумерный активный центр с уже сформированными связями окислитель-полупроводник. Подобное активирующее действие метода нанесения хемостимулятора позволяет более ярко проявиться каталитическому характеру взаимодействий хемостимулятора с подложкой с самого начала процесса, в то же время сохраняя все особенности процесса, обусловленные природой хемостимулятора. Выбор магнетронного распыления в качестве основного жесткого метода формирования исследуемых гетероструктур, как показали результаты работы, является вполне оправданным.

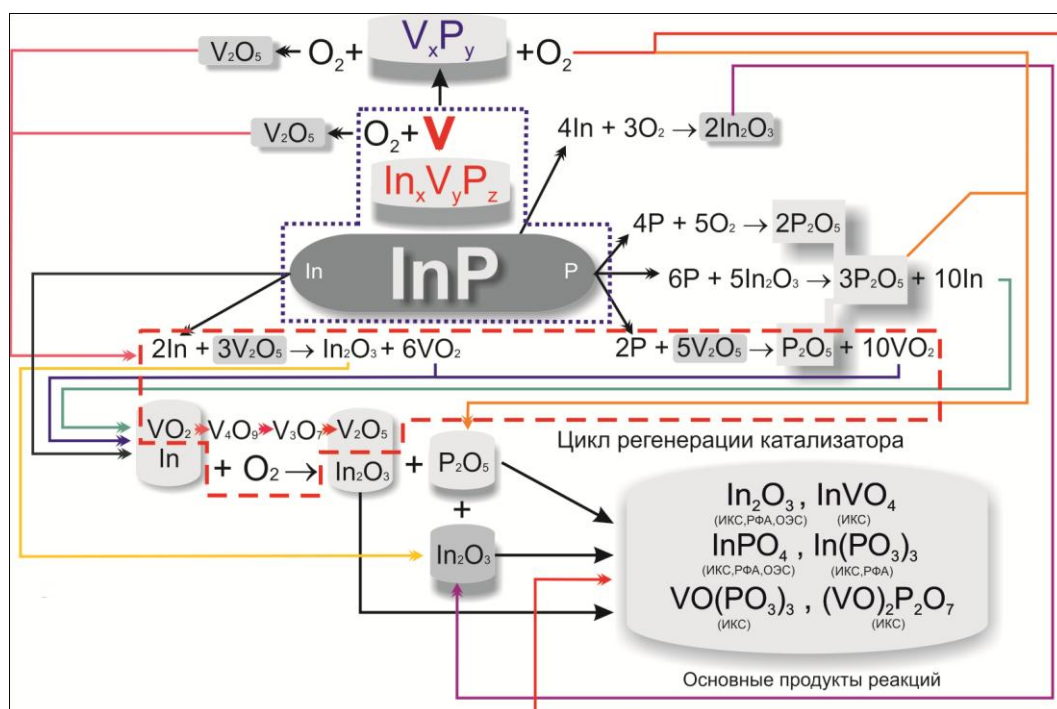
Формирование гетероструктур на двух полупроводниках типа $A^{III}B^V$ – GaAs и InP – со значительно различающимся «химизмом» компонентов B^V и разной направленностью отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления выявляет воздействие природы полупроводниковой подложки на процессы формирования, состав, структуру и свойства пленок. Более выраженная металличность индия, чем галлия, и большая неметалличность фосфора в сравнении с мышьяком, изначально предполагают ярко выраженную склонность их оксидов к солеобразованию в результате кислотно-основных взаимодействий, что позволяет четко проследить роль вторичных превращений в процессах формирования пленок. Более тонкие эффекты воздействия природы полупроводниковой подложки можно установить при сравнении полупроводников, различающихся только по аниону (GaAs и GaP), либо по катиону (InP и GaP), что будет предметом дальнейших исследований.

Химические свойства V, V_2O_5 и магнетронный метод формирования гетероструктур V/InP и V_2O_5/InP (GaAs) реализуют их термооксидирование по каталитическому механизму (рис.10). Доказательством легкости и обратимости перехода $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$ является обнаружение методом РФА кислородных соединений ванадия V_3O_7 и V_4O_9 , выступающих участниками серии фазовых превращений:





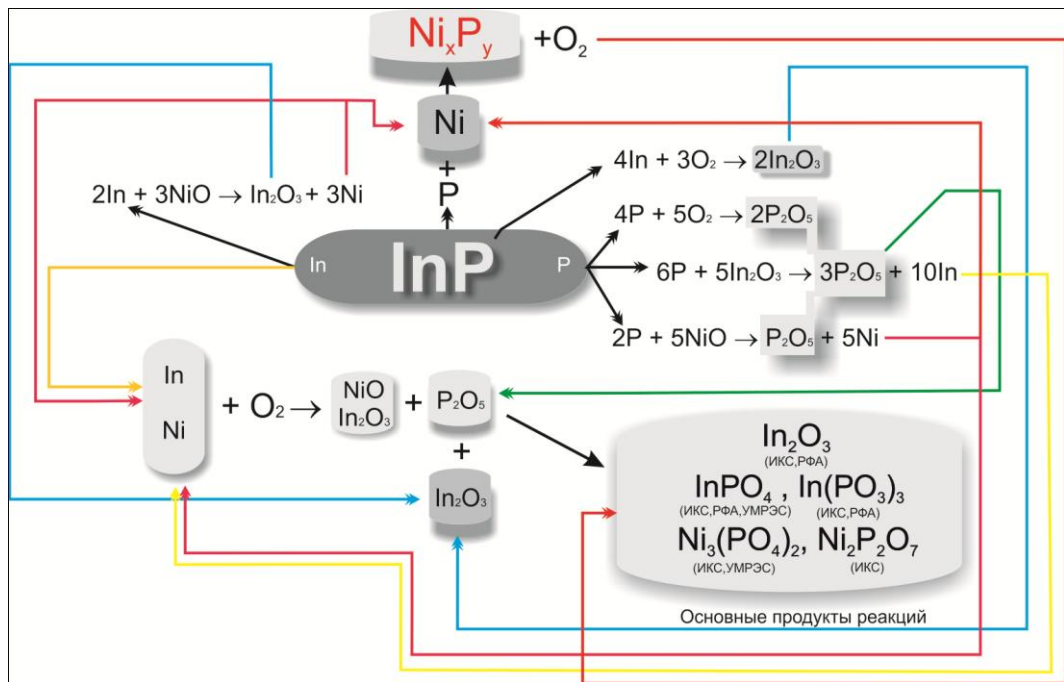
а)



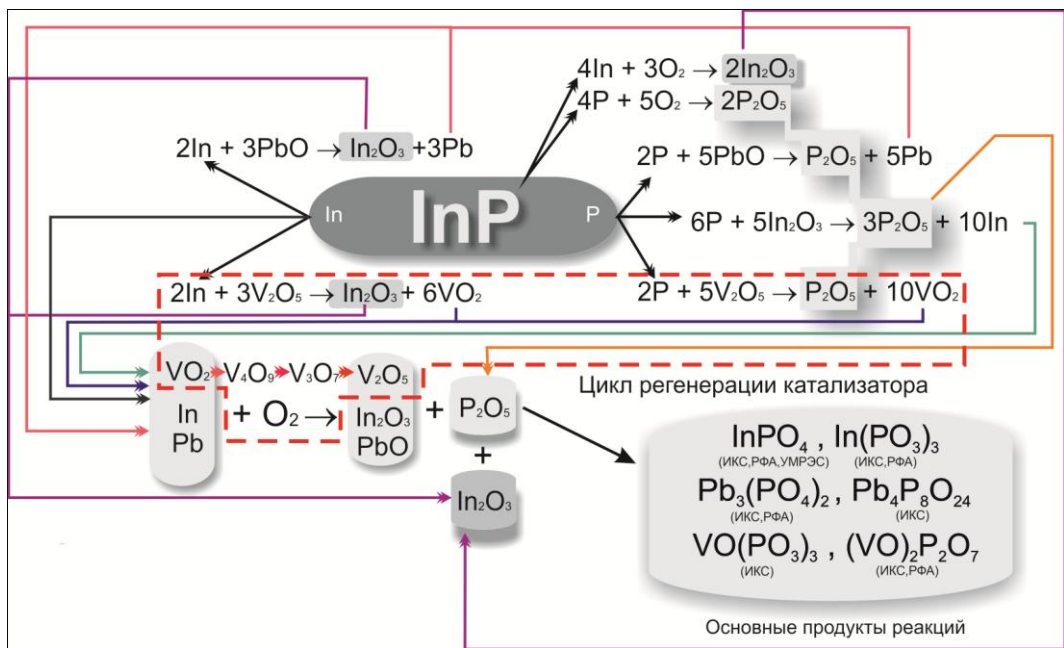
б)

Рис. 10. Схема химических превращений при термоокислении гетероструктур $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ и V/InP с идентификацией стадий по конечному продукту.

Сочетание физико-химической природы хемостимуляторов, магнетронного метода их нанесения, природы полупроводниковых подложек в совокупности определяют транзитный механизм термоокисления $\text{Ni}(\text{Co})/\text{InP}(\text{GaAs})$, V/GaAs , $\text{NiO}(\text{Co}_3\text{O}_4)/\text{InP}$ (GaAs), $(\text{NiO}+\text{PbO})/\text{InP}$ (рис.11, а) и концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм процесса окисления $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ (рис.11, б).



а)



б)

Рис. 11. Схема химических превращений при термоокислении гетероструктур NiO/InP (а) и $(V_2O_5+PbO)/InP$ (б) с идентификацией стадий по конечному продукту.

В целом хемостимулированное термоокисление полупроводников $A^{III}B^V$ за счет изменения механизма процесса с собственного на транзитный, каталитический или концентрационно-зависимый транзитно-каталитический позволяет достичь следующих основных целей (рис.12):

1) блокирование отрицательного канала связи между реакциями по-компонентного окисления при собственном термоокислении $A^{III}B^V$;

Функции хемостимулятора

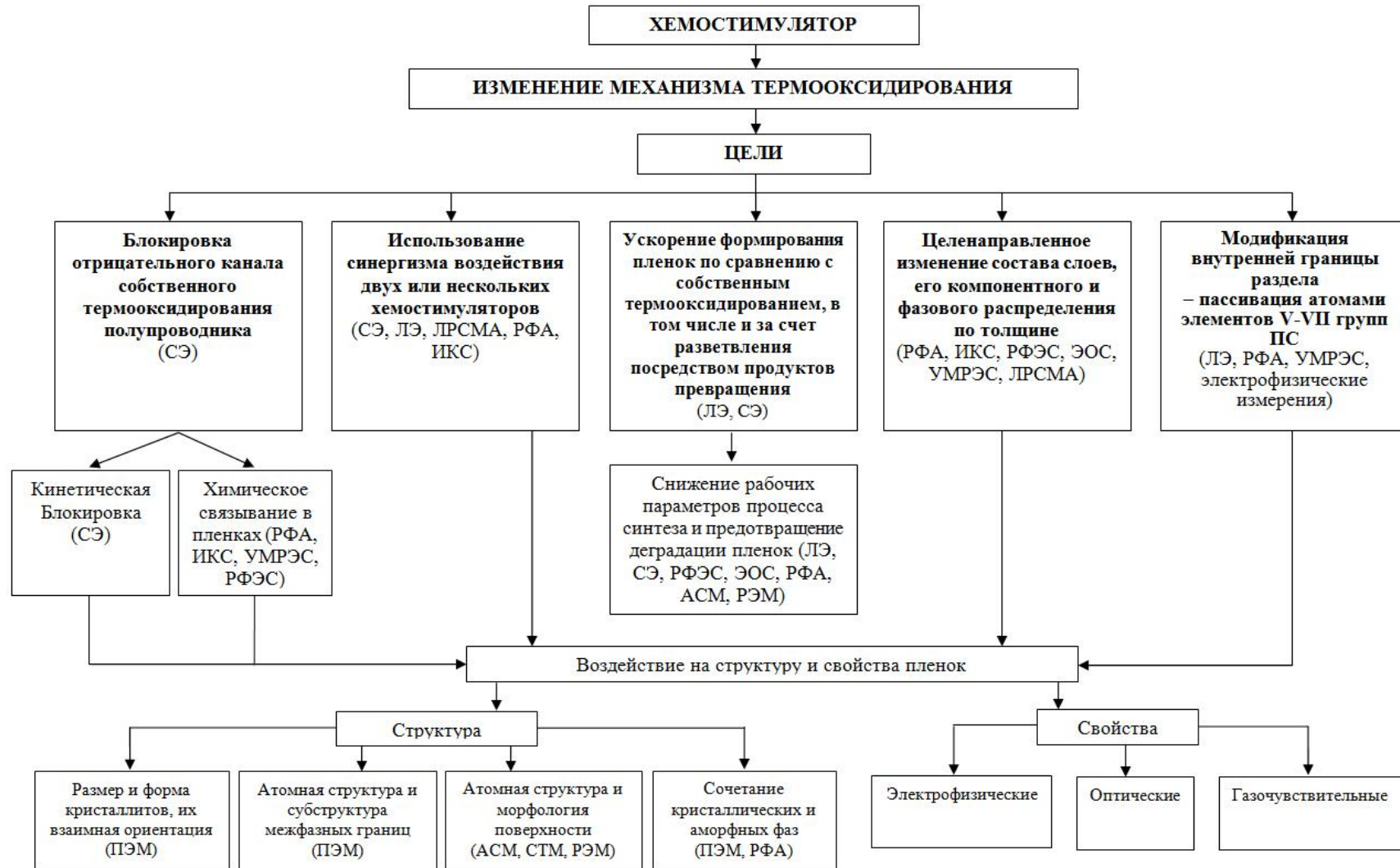


Рис. 12. Функции хемостимулятора в процессах формирования термических оксидных пленок ступенчатым хемостимулированным синтезом

2) ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного оксидирования, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения хемотриммулятора;

3) снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации пленок;

4) целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки;

5) модификация внутренней границы раздела;

6) использование синергизма воздействия двух или нескольких хемотриммуляторов на структуру и свойства формируемых пленок.

Анализ результатов работы позволяет утверждать, что обоснованно подобранная совокупность факторов, определяющих механизм ступенчатого хемотриммулированного синтеза и характеристики формируемых термооксидированием $A^{III}B^V$ наноразмерных пленок, приводит к практической реализации заявленных целей (рис. 12). Доказательства многофункционального воздействия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемотриммуляторов (d-металлов Ni, Co, V и их оксидов) на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок представлены в табл 7.

Таблица 7

Доказательства многофункционального воздействия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев d-металлов Ni, Co, V и их оксидов на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок

Достиженные цели хемотриммулированного оксидирования (по рис. 12)	Доказательства достижения целей
1. Блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термооксидировании полупроводников	1. Ускоренное накопление в пленках оксидов компонентов A^{III} и B^V за счет транзита или катализа в сравнении с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС). 2. Содержание в пленках свободного индия, выделяющегося в результате негативной стадии собственного оксидирования, менее 0,5 % за счет кинетического блокирования и химического связывания (СЭ, ЭОС, РФА) 3. Отсутствие сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела пленка/GaAs в результате взаимодействия хемотриммуляторов с полупроводником (ЭОС, ЛЭ, СЭ).
2. Ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного оксидирования, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения	Относительный прирост толщины пленок по сравнению с собственным термооксидированием GaAs и InP до 50-80% для транзитного механизма оксидирования, до 110% – для каталитического; до 150-170% – для транзитно-каталитического (ЛЭ, СЭ)
3. Снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации пленок	1. Рост регулярных пленок на GaAs и InP при температурах (430-490 °С), когда не происходит заметного роста пленок при собственном оксидировании

	<p>полупроводников (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p> <p>2. Снижение времени формирования пленок заданной толщины (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p>
4. Целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки	<p>1. Повышенная концентрация в пленках оксидов В^V по сравнению с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС).</p> <p>2. Ускоренное формирование тетраэдрической координации фосфора в сравнении с собственным оксидированием InP (УМРЭС, ЭОС)</p> <p>3. Значительное увеличение степени окисленности индия и минимальное содержание в пленках несвязанного индия (менее 0,5%) (РФА, ИКС, СЭ, ЭОС)</p> <p>4. Резкое понижение температуры начала протекания вторичных взаимодействий с образованием арсенатов (475 °С) и фосфатов (450 °С) при оксидировании гетероструктур Me(MeO)/GaAs(InP) (РФА, ИКС, УМРЭС).</p> <p>5. Повышенное содержание арсенатов и преобладающее содержание фосфатов и полифосфатов в пленках по сравнению с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС)</p>
5. Использование синергизма воздействия двух или нескольких хемостимуляторов на процесс оксидирования, состав и свойства формируемых пленок	<p>1. Значительно больший относительный прирост толщины пленок в сравнении с индивидуальными хемостимуляторами при одинаковой толщине нанесенных слоев (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p> <p>2. Интенсификация фосфатообразования по сравнению с индивидуальными хемостимуляторами и разнообразие спектра образующихся фосфатов (РФА, ИКС, УМРЭС).</p> <p>3. Полное связывание оксидов-транзисторов (PbO и NiO) на развитых этапах процесса в фосфаты и полифосфаты, что улучшает электрофизические характеристики пленок (РФА, ИКС, УМРЭС).</p>

ВЫВОДЫ

1. Нанесенные на поверхность GaAs и InP наноразмерные слои d-металлов Ni, Co, V и их оксидов, изменяя механизм процесса термооксидирования полупроводников с собственного на транзитный, каталитический или концентрационно-зависимый транзитно-каталитический, оказывают целенаправленное многофункциональное воздействие на состав и свойства итогового продукта.

2. Совокупность иерархически взаимосвязанных факторов: физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, физико-химическая природа подложки – определяет выбор пути ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных оксидных пленок.

3. Химические свойства V и V_2O_5 , способ введения в систему и энергия частиц осаждаемого слоя реализуют термоокисидирование V/InP и V_2O_5 /InP (GaAs) по каталитическому механизму, что доказывается резким снижением ЭЭА и ее независимостью от толщины слоя катализатора (ЛЭ, СЭ); регенерацией катализатора (РФА, ИКС, ЭОС); большим (до 110%) приростом относительной толщины пленок и динамикой ее изменения во времени (ЛЭ, СЭ), каталитической активностью искусственно созданных активных центров V_2O_5 (РФА, РФЭС, РЭМ, АСМ).

4. Физико-химическая природа хемостимуляторов, метод нанесения на поверхность полупроводника, природа полупроводниковых подложек в совокупности определяют транзитный механизм термоокисидирования Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co₃O₄)/InP(GaAs), (NiO+PbO)/InP и концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм процесса окисидирования (V_2O_5 +PbO)/InP (ЛЭ, СЭ, РФА, ИКС, УМРЭС, ЭОС) с проявляющимся синергизмом совместного воздействия композиции оксидов (ЛЭ, СЭ, РФА, ИКС).

5. Присутствие высокоэнергетических частиц металлов при магнетронном методе нанесения слоев Ni и Co на поверхность GaAs в сравнении с их вакуумно-термическим испарением (при неизменности транзитного механизма окисидирования Ni(Co)/GaAs) увеличивает интенсивность химических взаимодействий на формирующейся границе раздела (РФА), стабилизирует нехарактерную для Ni и Co в условиях эксперимента степень окисления +3 в виде Ni₂O₃ и Co₂O₃ (РФА, ИКС), приводит к более быстрому накоплению оксидов галлия и мышьяка (РФА, ИКС, УМРЭС) и образованию арсенатов посредством вторичных взаимодействий.

6. Разработанные схемы механизмов термоокисидирования гетероструктур (транзитный – для Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co₃O₄)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP, каталитический – для V/InP и V_2O_5 /InP (GaAs), транзитно-каталитический – для (V_2O_5 +PbO)/InP) отражают идентифицированные по конечному продукту (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС, ЭОС, СЭ) стадии формирования пленок сложного состава с учетом различного характера взаимодействий хемостимуляторов с компонентами полупроводников.

7. Эффективное кинетическое и химическое блокирование отрицательного канала связи между стадиями собственного термоокисидирования InP и GaAs посредством хемостимулятора предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки (0,3-0,5 % In против 17% для собственного оксида), сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела (в 2-5 раз возрастает содержание As в виде As₂O₃, As₂O₅, [AsO₄]³⁻) и обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих (k=0,02-0,06) пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до 7×10^6 В/см).

Основные научные публикации по теме диссертации:

1. Каталитический эффект нанослоя композита ($V_2O_5 + PbO$) в процессе термоокислительного кристалла InP / В.М. Иевлев, И.Я. Миттова, А.А. Самсонов, **Е.В. Томина**, В.М. Кашкаров // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 417, № 4. – С. 497-501
2. Определение толщины и оптических постоянных наноразмерных пленок, выращенных термоокислительным InP с магнетронно нанесенными слоями хемостимуляторов V_2O_5 , $V_2O_5 + PbO$, $NiO + PbO$ / И.Я. Миттова, В.А. Швец, **Е.В. Томина**, А.А. Самсонов, Б.В. Сладкопечев, Н.Н. Третьяков // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 10. – С. 1037-1044.
3. Экспресс-контроль толщины и спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, полученных термоокислительным InP и структур V_xO_y/InP / И.Я. Миттова, В.А. Швец, **Е.В. Томина**, Б.В. Сладкопечев, Н.Н. Третьяков, А.А. Лапенко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 173-179.
4. Термоокислительное InP наноразмерными слоями V_2O_5+PbO разного состава / А.А. Самсонов, И.Я. Миттова, Д.П. Валухов, **Е.В. Томина**, А.Н. Лукин // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 138-145.
5. Влияние nanoостровков V_2O_5 на состав и структуру поверхности InP в процессе термоокислительного / И.Я. Миттова, Б.В. Сладкопечев, **Е.В. Томина**, А.И. Донцов // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 901-906.
6. Синтез и каталитические свойства nanoостровков V_2O_5 , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко, Б.В. Сладкопечев // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 441-446.
7. Динамика состава и структуры поверхности InP при его окислении в присутствии V и V_2O_5 / А.А. Лапенко, С.В. Лисицын, **Е.В. Томина**, Д.П. Валухов, И.Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1293-1299.
8. Взаимодействие наноразмерных пленок NiO с поверхностью GaAs / **Е.В. Томина**, А.С. Сухочев, Е.К. Мещерякова, И.Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 593-599.
9. Миттова И.Я. Окисление пленок ванадия на подложке из InP / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 263-267.
10. Термическое окисление поверхности InP, модифицированной смесями NiO+PbO разного состава / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Самсонов, А.Н. Лукин, С.П. Симонов // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 391-399.
11. Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко, А.О. Хорохордина // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 519-523.

12. Термоокисидирование гетероструктур Co/GaAs / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.С. Сухочев, А.О. Васюкевич // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 12. – С. 1485-1488.
13. Термическое окисление полупроводников $A^{III}B^V$ с наноразмерными слоями V_2O_5 на поверхности / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко, Б.В. Сладкопцев // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 304-309.
14. Термическое окисление арсенида галлия с поверхностью, модифицированной оксидами переходных металлов / **Е.В. Томина**, И.Я. Миттова, А.С. Сухочев, Б.В. Сладкопцев // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 297-306.
15. Sukhochev A.S. Thermal oxidation of gallium arsenide with transition metal nanolayers on the surface / A.S. Sukhochev, **E.V. Tomina**, I.Ya. Mittova // Glass Physics and Chemistry. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 724-741.
16. Effect of modification of an InP surface by $(V_2O_5 + PbO)$ and $(NiO + PbO)$ oxide mixtures of different compositions on the thermal oxidation process and the characteristics of the formed oxide films / I.Y. Mittova, **E.V. Tomina**, A.A. Samsonov, B.V. Sladkoptsev, N.N. Tretyakov, A.V. Zabolotskaya, V.V. Kozik // Russian Physics Journal. – 2015. – V. 57, № 12. – P. 1691–1696.
17. Особенности кинетики и механизма формирования пленок при окисидировании гетероструктур V_2O_5/InP , сформированных методами реактивного магнетронного распыления и электрического взрыва проводника / Б.В. Сладкопцев, И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.В. Заболотская, А.А. Самсонов, А.И. Донцов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7-2. – С. 148-153.
18. Влияние модифицирования поверхности InP композициями оксидов (V_2O_5+PbO) и $(NiO+PbO)$ разного состава на процесс термоокисидирования полупроводника и характеристики формируемых оксидных пленок / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.В. Заболотская, А.А. Самсонов, В.В. Козик, Б.В. Сладкопцев, Н.Н. Третьяков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 12. – С. 68-72.
19. Фазовый состав и морфология поверхности диэлектрических и полупроводниковых пленок, сформированных термоокисидированием гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ и $(NiO+PbO)/InP$ / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.В. Заболотская, А.А. Самсонов, Б.В. Сладкопцев, Н.Н. Третьяков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7-2. – С. 90-95.
20. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии / В.А. Швец, С.В. Рыхлицкий, И.Я. Миттова, **Е.В. Томина** // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 92-99.
21. Влияние тонких слоев кобальта на поверхности арсенида галлия на окисление полупроводника / **Е.В. Томина**, А.С. Сухочев, Е.К. Мещерякова, И.Я. Миттова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 11. – С. 88-92.

22. Твердофазные превращения при термическом окислении гетероструктур CoO/GaAs / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.О. Хорохордина, А.С. Сухочев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 9. – С. 69-72.
23. Твердофазные превращения при термическом окислении гетероструктур Ni/GaAs / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.С. Сухочев, А.Н. Прокин, А.О. Васюкевич // Микроэлектроника. – 2002. – Т. 31, № 2. – С. 99-103.
24. Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко, Б.В. Сладкопцев // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 116-138
25. Особенности хемостимулированного термоокисидирования фосфида индия в зависимости от метода нанесения хемостимулятора V_2O_5 на поверхность полупроводника / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, Б.В. Сладкопцев, А.А. Самсонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 60-66.
26. Зависимость механизма хемостимулирующего действия V_2O_5 от способа введения его в систему при термоокисидировании InP / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, Н.Н. Третьяков, Б.В. Сладкопцев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 305-311.
27. Сладкопцев Б.В. Роль активных центров V_2O_5 в процессе окисления InP / Б.В. Сладкопцев, **Е.В. Томина**, И.Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 1. – С. 96-104.
28. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников $A^{III}B^V$ с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины / Б.В. Сладкопцев, А.А. Лапенко, А.А. Самсонов, **Е.В. Томина**, И.Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 268-275.
29. Управление топохимическими реакциями термоокисления на поверхности монокристаллов $A^{III}B^V$ / **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко, А.А. Самсонов, Б.В. Сладкопцев, И.Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 172-182.
30. Миттова И.Я. Формирование многокомпонентных слоев при термоокисидировании планарных наноструктур V/InP и V/GaAs / И.Я. Миттова, **Е.В. Томина**, А.А. Лапенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 72-76.