

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 И V_2O_5 С ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ИТТРИЯ

© 2010 Т. В. Кожевникова¹, П. К. Пенской¹, В. Ф. Кострюков¹, И. Я. Миттова¹,
Б. Л. Агапов¹, И. В. Кузнецова², С. В. Куцев³

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

² Воронежская государственная технологическая академия, пр-т. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

³ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т 49, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 01.07.2010 г.

Аннотация. Использование оксидных композиций, состоящих из хемостимулятора (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 , V_2O_5) и инертного по отношению к окисляемому полупроводнику оксида (Al_2O_3 , Y_2O_3) позволило обнаружить линейное изменение толщины оксидного слоя на GaAs в зависимости от состава композиций, представляющее собой аддитивную прямую. Для композиций с участием Y_2O_3 эта аддитивность зафиксирована во всем интервале составов. При отсутствии взаимодействий между оксидами в композициях, заключающихся в образовании совместных фаз и твердых растворов, выявлены дополнительные факторы, обуславливающие отклонения от аддитивности. В присутствии Al_2O_3 изменяется режим собственных превращений оксидов-хемостимуляторов композиции, приводящих, в конечном счете, к изменению характера их воздействия на окисление GaAs.

Ключевые слова: полупроводники, тонкие пленки, окисление, хемостимулятор, нелинейность.

ВВЕДЕНИЕ

Термическое окисление арсенида галлия в атмосфере кислорода при отсутствии каких-либо дополнительных химических соединений получило название собственного [1]. Помимо процессов окисления компонентов подложки с образованием соответствующих оксидов имеет место взаимодействие $As_2O_3 + Ga \leftrightarrow Ga_2O_3 + As$ [2]. Эта реакция представляет собой отрицательный канал связи между стадиями покомпонентного окисления, поскольку на внутренней границе раздела сегрегируется мышьяк, что приводит к ухудшению характеристик структуры, и формируется слой, состоящий преимущественно из Ga_2O_3 и обладающий полупроводниковыми свойствами. Введение в окислительную атмосферу соединений-хемостимуляторов, в частности, оксидов *p*- и *d*-элементов, позволяет ускорить рост оксидной пленки на поверхности GaAs за счет передачи кислорода компонентам подложки и изменить механизм процесса, блокируя вышеуказанный отрицательный канал связи [1].

При изучении термического окисления арсенида галлия под воздействием двух оксидов, способ-

ных передавать кислород компонентам полупроводника, установлена нелинейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции этих оксидов [3, 4]. Показано, что эта нелинейная зависимость обусловлена взаимодействиями между оксидами композиции в твердой и газовой фазах, приводящими к возникновению дополнительных каналов связи между ними [5].

В [6] рассмотрен процесс термического окисления GaAs в присутствии двух оксидов, один из которых (Ga_2O_3) термодинамически не может передавать кислород ни галлию, ни мышьяку (композиция $Sb_2O_3 + Ga_2O_3$). Такой оксид получил название инертного оксида (компонента) по отношению к окислению GaAs. Была установлена линейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава в широком интервале составов композиции оксидов. Согласно [7], в условиях эксперимента Ga_2O_3 инертен и по отношению к Sb_2O_3 , поскольку не образует с ним совместных фаз и твердых растворов. Однако было установлено, что малые добавки оксида галлия к Sb_2O_3 приводят к

уменьшению толщины оксидного слоя на GaAs по сравнению с практически аддитивным воздействием, т.е. имеет место отрицательное отклонение достигаемой толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от аддитивности.

Отсюда возникает вопрос о принципиальной возможности полностью аддитивного изменения толщины оксидного слоя на GaAs в зависимости от состава композиции оксидов. В случае реализации аддитивной зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов становится возможным гибко регулировать концентрацию хемостимулятора и создавать высокочувствительные сенсорные слои с заданными свойствами.

Цель настоящей работы — установление характера процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов Sb₂O₃, Bi₂O₃, MnO, MnO₂, V₂O₅ с инертными Al₂O₃ и Y₂O₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисляемыми образцами служили полированные монокристаллические пластины GaAs марки АГЦЦ-1 (111), которые сначала подвергали химическому травлению в свежеприготовленном растворе HCl : HNO₃ : H₂O = 2 : 1 : 2 с целью идентификации А и В поверхностей. При этом на поверхности А (галлиевой) наблюдались многочисленные ямки травления, которые отсутствовали на поверхности В (мышьяковой). Рабочей являлась «галлиевая» сторона полупроводниковой пластины. Предокислительную обработку поверхности GaAs осуществляли в концентрированной плавиковой кислоте (49%) в течение 10 минут с последующей отмывкой в дистиллированной воде.

Для приготовления композиций оксидов использовались порошкообразные Sb₂O₃, Bi₂O₃, MnO, MnO₂ и V₂O₅ а также инертные оксиды Al₂O₃ и Y₂O₃ (все квалификации ЧДА). Оксид алюминия был предварительно отожжен в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 6 часов для исключения присутствия неконтролируемой влаги в атмосфере при термическом окислении арсенида галлия. Все оксиды подвергали механическому измельчению в вибраторе Ардэна в течение 15 минут (каждый оксид измельчался отдельно для исключения механохимического синтеза продуктов взаимодействия) и взвешивали на аналитических весах в количестве, необходимом для приготовления серии составов с шагом 20 мол. %. Навеску композиции заданного состава перемешивали и

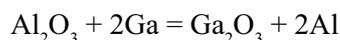
помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs (на расстоянии 10 мм от поверхности композиции оксидов). Контейнер помещали в горизонтальный кварцевый реактор, предварительно разогретый до заданной температуры в печи МТП-2М-50-500. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось измерителем ПИД-регулятором ТРМ-10 (±1 °С). Процесс осуществляли при 530 °С в потоке кислорода со скоростью 30 л/ч в течение 10—40 мин. методом доокисления. Выбор режима окисления был обусловлен необходимостью сравнения результатом с полученными ранее [5, 6].

Толщину оксидного слоя на GaAs определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М) [8], состав слоев — методами ИК спектроскопии (ИКС, SPECORD-M80) [9] и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, CamScan) [10]. Превращения в композициях оксидов идентифицировали методами термогравиметрии (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D) [11] и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4) [12]. Изменение удельной поверхности композиции оксидов при нагревании определяли методом тепловой десорбции азота (БЭТ) [13].

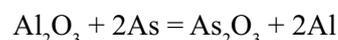
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор компонентов для используемых в процессе окисления GaAs композиций оксидов обусловлен следующими причинами:

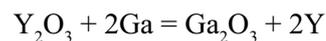
Оксиды алюминия и иттрия в условиях эксперимента инертны по отношению к GaAs. В-первых, об этом свидетельствуют данные термодинамического расчета по [14], демонстрирующие неспособность данных оксидов к транзитной передаче кислорода компонентам окисляемого полупроводника:



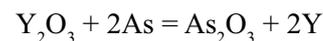
$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2512 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2400 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2782 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^{\circ} = 2564 \text{ кДж/моль}.$$

Во-вторых, контрольные эксперименты по собственному окислению GaAs и в присутствии Y₂O₃ и Al₂O₃ в аналогичных условиях показали полную идентичность кинетики процесса и отсутствие следов алюминия и иттрия в полученных

Таблица 1. Результаты ИКС оксидных слоев на GaAs, полученных в атмосфере кислорода в «чистых» условиях (собственное окисление) и в присутствии Al_2O_3 и Y_2O_3 в аналогичных условиях

Собственное окисление			
Связь			Режим процесса
	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	
В присутствии Al_2O_3			
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	
В присутствии Y_2O_3			
Ga—As	540	—	530 °C 40 минут
Ga—O	430	900	
As—O	839	967	

оксидных слоях (ИКС и ЛРСМА, табл. 1 и 2 соответственно).

С целью проверки инертности оксидов композиции по отношению друг к другу в наших условиях их, а также используемые композиции отжигали в кислороде при температуре эксперимента (530 °C) в течение 1 часа. Методом РФА (табл. 3) показано, что инертные компоненты (Al_2O_3 и Y_2O_3) при отжиге не претерпевают никаких изменений.

Из табл. 3 следует, что индивидуальный Sb_2O_3 в условиях эксперимента окисляется до Sb_2O_4 . В присутствии Al_2O_3 он обнаружен в виде β - Sb_2O_3 и Sb_2O_4 . Сам Bi_2O_3 не претерпевает никаких изменений, однако, в присутствии Al_2O_3 обнаружена фаза BiO . Индивидуальные оксиды марганца в условиях эксперимента не истощаются, а лишь претерпевают частичное превращение: $MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ и $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$. При наличии Al_2O_3 в композициях с MnO и MnO_2 такие превращения не только имеют место, но и протекают более полно с образованием малоактивного по отношению к окислению арсенида галлия Mn_3O_4 ($MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$, $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$).

Таблица 2. Результаты ЛРСМА оксидных слоев, полученных при собственном термоокислении GaAs и в присутствии Al_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 530 °C в течение 40 мин.

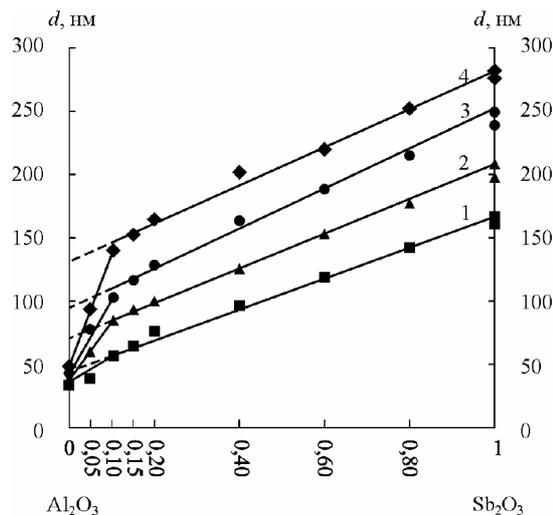
	Содержание элементов в оксидной пленке, ат. %				
	Ga	As	O	Al	Y
собственное окисление	46,60	8,49	44,97	—	—
в присутствии Al_2O_3	46,64	8,24	45,41	—	—
в присутствии Y_2O_3	46,78	8,40	44,81	—	—

Индивидуальный оксид ванадия, как и в присутствии оксида иттрия, не изменяется, а вот в присутствии оксида алюминия (композиция $(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$) имеет место частичное превращение $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$. Никаких совместных фаз и твердых растворов для данного режима отжига этим методом не обнаружено. Таким образом, подтверждено, что в условиях эксперимента оксиды алюминия и иттрия химически не взаимодействуют с оксидами-хемостимуляторами и инертны по отношению к окисляемому полупроводнику. Однако, в присутствии Al_2O_3 изменяется характер собственных превращений некоторых оксидов-хемостимуляторов.

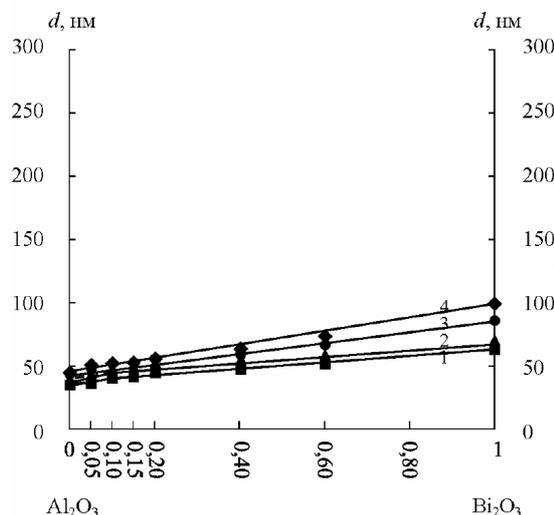
Результаты кинетических исследований процессов термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов $Al_2O_3+Sb_2O_3$ и $Al_2O_3+Bi_2O_3$ представлены на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, в случае применения композиции $Al_2O_3+Sb_2O_3$ (рис. 1а) можно выделить линейный участок изменения толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции в пределах 10—100 мол. % Sb_2O_3 , т.е. на основном протяжении оси составов. Однако экстраполяция прямых (1—4) к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 1а) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Для процесса окисления арсенида галлия под воздействием композиции $Al_2O_3+Bi_2O_3$ (рис. 1б) при времени окисления 10—20 минут на протяжении составов 10—100-% Bi_2O_3 также имеет место линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции. Но, как и в предыдущем случае, экс-

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и их композиций после отжига при температуре 530 °С в течение 40 мин.

Образец	Фазовый состав
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
MnO ₂	MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
MnO	MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; β-Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃ ; BiO
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (V ₂ O ₅) _{0,2}	γ-Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (V ₂ O ₅) _{0,8}	γ-Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ ; V ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (V ₂ O ₅) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (V ₂ O ₅) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅



(a)



(б)

Рис. 1. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Al₂O₃+Sb₂O₃ (a) и Al₂O₃+Bi₂O₃ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

трапеция линейной зависимости к ординате Al₂O₃ дает несколько завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях. Однако на развитой стадии процесса (время окисления 30—40 мин.) аддитивность наблюдается во всем концентрационном интервале композиций Al₂O₃+Bi₂O₃.

Зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава для композиции Al₂O₃+MnO (рис. 2a) в небольшом интервале составов является линейной (с коэффициентом кор-

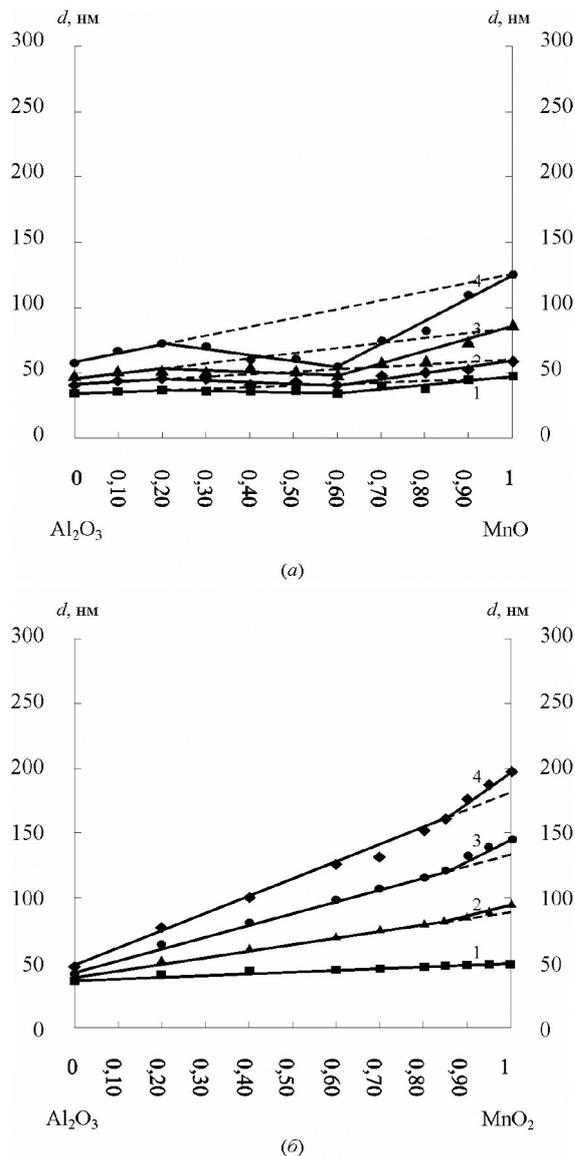


Рис. 2. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (б) при 530°C и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

реляции не хуже 0,97), однако, при добавлении Al_2O_3 к MnO обнаружено отрицательное отклонение от аддитивности с минимумом для состава 40% Al_2O_3 + 60% MnO . При увеличении содержания Al_2O_3 в композиции это отрицательное отклонение уменьшается и, начиная с 80 мол. % Al_2O_3 , наблюдается аддитивная зависимость.

Для аналогичной композиции с участием MnO_2 (рис. 2б) линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия (что аналогично собственному окислению) до 80 мол.% MnO_2 , а экстраполяция к ординате диоксида марганца дает

заниженные значения толщины по сравнению с окислением при индивидуальном воздействии MnO_2 . Для малого времени окисления (кривая 1) аддитивность наблюдается во всем интервале составов, а с увеличением времени процесса отрицательное отклонение от аддитивности выражено все интенсивнее.

Количественной мерой отклонения от аддитивности является относительная интегральная толщина [15], теоретически рассчитываемая по урвнению:

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

где $d_i^0(\tau)$ — толщина, обусловленная индивидуальным действием оксидов, x_i — мольные доли оксидов в композиции, $d(x, \tau)$ — толщина оксидного слоя, полученная экспериментально под воздействием композиции оксидов.

Использование относительных интегральных толщин позволяет более точно определить интервалы составов, при которых имеет место аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов и количественно определить величину отклонения от аддитивности для составов композиции при которых это отклонение от аддитивности имеет место.

Рассчитанные значения относительной интегральной толщины как функции состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3.

Характер изменения относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава композиции для обеих систем в определенной степени аналогичен. Вблизи ординаты Al_2O_3 наблюдаются отклонения от аддитивности. Экстраполяция полученной линейной зависимости к ординате Al_2O_3 приводит к завышенному «эффективному» значению d^R , в то время как в присутствии 100 % Al_2O_3 должно быть $d^R = 0$.

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

Для термического окисления GaAs под воздействием композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ (рис. 4а) имеет место отрицательное отклонение от аддитивности,

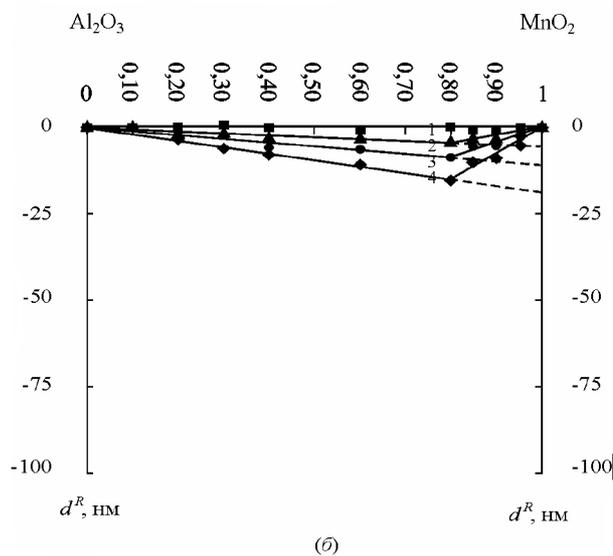
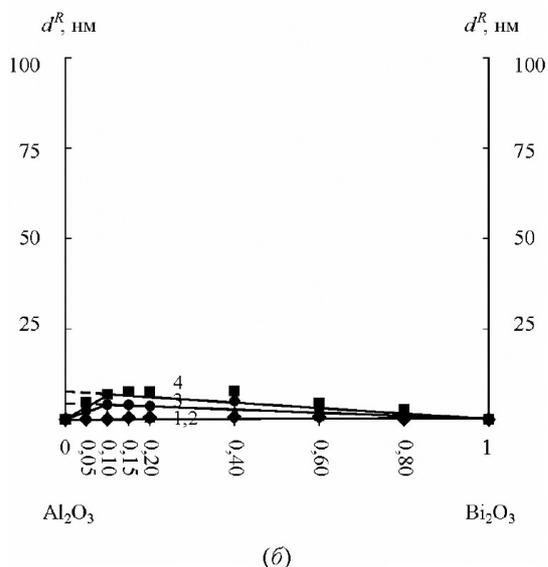
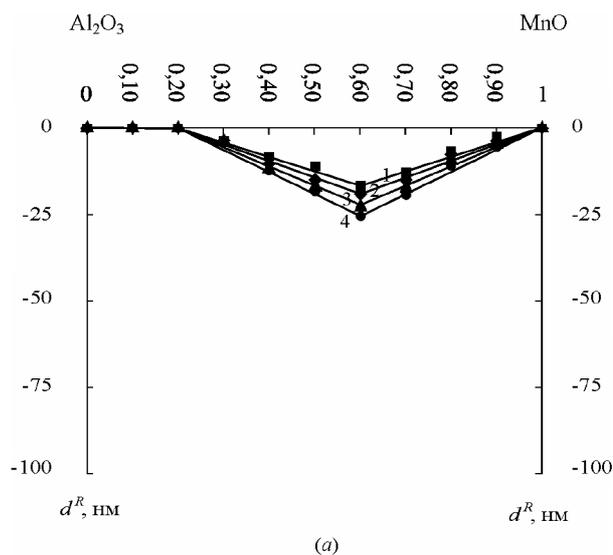
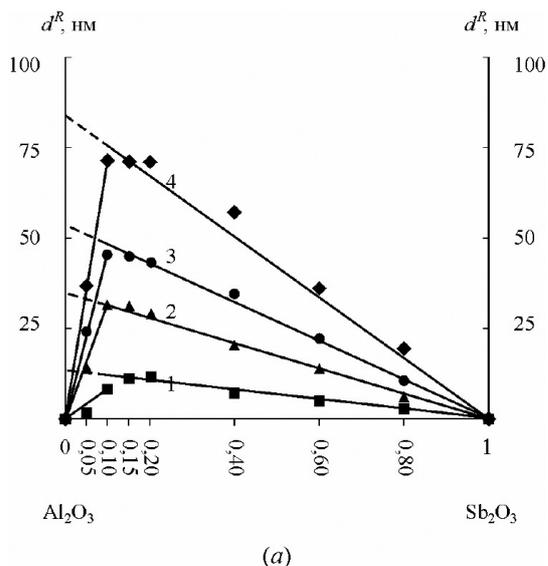


Рис. 3. Зависимость относительной интегральной толщины d^R оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Al_2O_3+Sb_2O_3$ (а) и $Al_2O_3+Bi_2O_3$ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

Рис. 4. Зависимость относительной интегральной толщины d^R оксидной пленки на GaAs от состава композиций Al_2O_3+MnO (а) и $Al_2O_3+MnO_2$ (б) при 530 °С и продолжительности окисления 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

усиливающееся с увеличением времени процесса. Линейное изменение толщины оксидного слоя на GaAs имеет место только для двух составов с максимальным содержанием оксида алюминия, и эта линейность наблюдается для всех времен окисления.

Для композиции с участием оксида марганца (IV) ситуация принципиально иная относительно рассмотренных выше систем. Здесь, как видно из рис. 4б, на графике зависимости относительной интегральной толщины формируемого на GaAs слоя от состава композиции экспериментально

обнаружено отрицательное отклонение от аддитивности вблизи ординаты MnO_2 , в отличие от $Al_2O_3+Sb_2O_3$ и $Al_2O_3+Bi_2O_3$, где в этой области наблюдалась линейность, а вблизи ординаты Al_2O_3 имело место положительное отклонение от аддитивности (рис. 3). Добавление оксида алюминия к оксиду марганца (IV) (рис. 4б) приводит к тому, что реально достигаемая толщина оксидного слоя меньше аддитивно возможной. Однако, если состав $(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$ рассмотреть как опорную точку, то в области составов 0—80 % MnO_2 наблюдается аддитивность. Можно отметить, что для времени

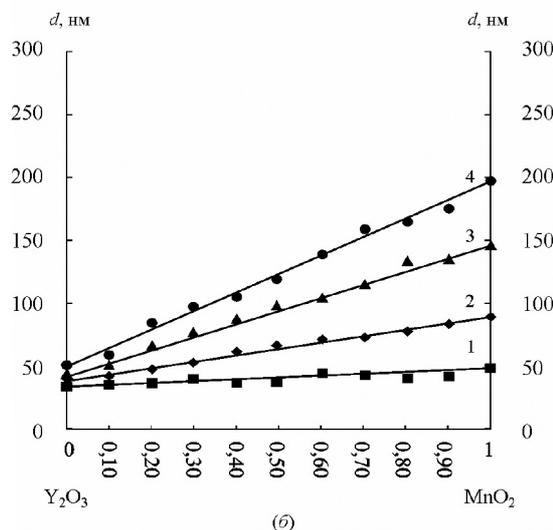
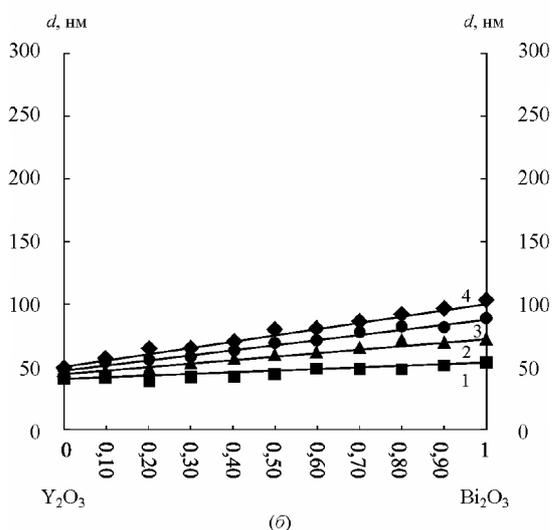
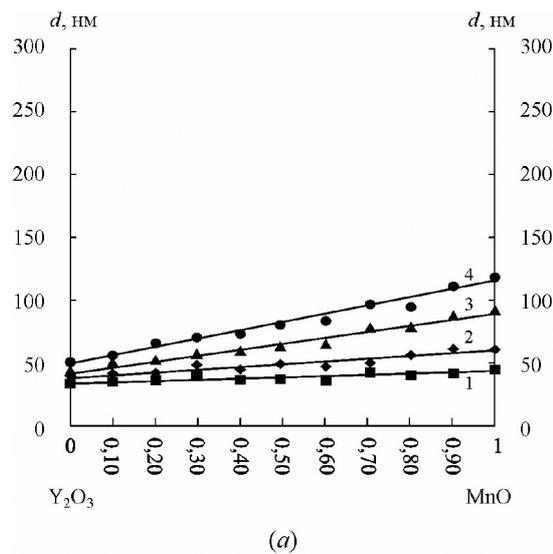
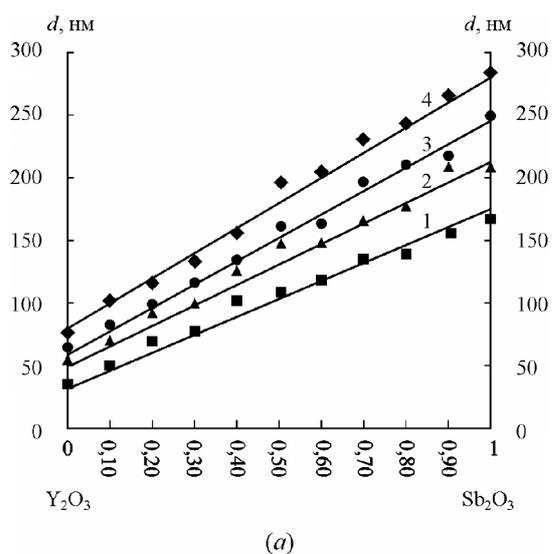


Рис. 5. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Y_2O_3+Sb_2O_3$ (а) и $Y_2O_3+Bi_2O_3$ (б) при $530^\circ C$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

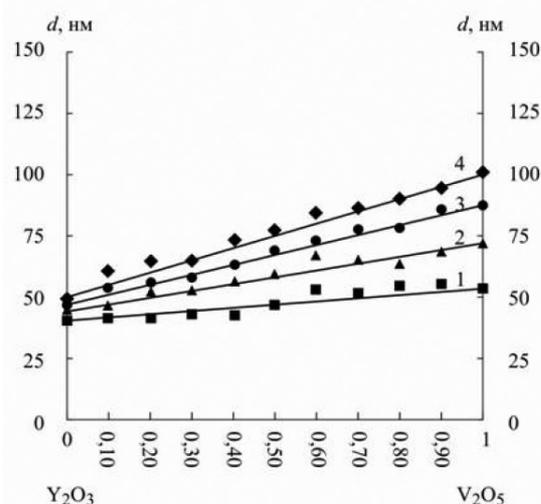
Рис. 6. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Y_2O_3+MnO (а) и $Y_2O_3+MnO_2$ (б) при $530^\circ C$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

окисления 10 минут (рис. 4б) во всем диапазоне составов прослеживается аддитивная зависимость.

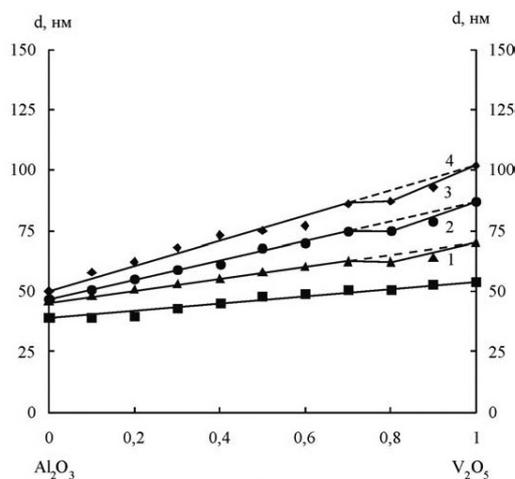
Для процессов окисления арсенида галлия под воздействием композиций $Y_2O_3+Sb_2O_3$, $Y_2O_3+Bi_2O_3$, Y_2O_3+MnO и $Y_2O_3+MnO_2$ экспериментально получена аддитивная линейная зависимость во всем концентрационном интервале составов с коэффициентом корреляции — 0,97. При этом точки на ординате Y_2O_3 всегда соответствуют собственному окислению GaAs в аналогичных условиях, т. е. действительно наблюдается линейная зависимость, аддитивно определяемая толщиной оксидного слоя, полученного на GaAs под воздействием оксидов,

способных передавать кислород компонентам подложки, и в их отсутствие (рис. 5, 6).

На рис. 7 представлены зависимости толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава при его термическом окислении под воздействием композиций оксида ванадия с Y_2O_3 и Al_2O_3 . Полученные зависимости для композиций с участием оксида иттрия коррелируют с приведенными выше данными и, как и в случае других композиций с участием Y_2O_3 , демонстрируют аддитивную зависимость толщины оксидного слоя на GaAs во всем интервале составов композиции. Для термического окисления GaAs под воздействием компо-



(a)



(б)

Рис. 7. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $Y_2O_3+V_2O_5$ (a) и $Al_2O_3+V_2O_5$ (б) при $530\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности окисления t — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут

зиций $Al_2O_3+V_2O_5$ зависимость толщины оксидного слоя от состава также очень близка к аддитивной, с незначительным отклонением вблизи состава $(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$, чего для рассмотренных выше композиций с участием оксида алюминия не наблюдалось (имели место существенные отклонения от аддитивности в широких интервалах составов).

Таким образом, при термическом окислении GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов с Y_2O_3 и Al_2O_3 возможны три принципиально различных варианта зависимости толщины оксидного слоя на поверхности полупро-

водника от состава композиции оксидов. В первом случае, для композиций оксида иттрия со всеми исследованными оксидами-хемостимуляторами, наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оксидов во всем интервале составов. Во втором случае также наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов в широком интервале составов, но для некоторых из них имеет место отклонение от аддитивности. Это композиция Al_2O_3+MnO , для которой минимум отклонения несколько растянут по оси составов, что связано с разнообразием промежуточных степеней окисления марганца (РФА, см. табл. 3). В третьем случае (композиции $Sb_2O_3+Al_2O_3$ и $Bi_2O_3+Al_2O_3$), так же, как и в первом, в широком интервале составов наблюдается линейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов. Однако, эта линейная зависимость не совпадает с аддитивной прямой — экстраполяция линейной зависимости к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 3) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях, а для композиции $Al_2O_3+MnO_2$ (пунктир на рис. 4б) при экстраполяции к ординате MnO_2 зафиксированы заниженные значения толщины по сравнению с реально достигаемой при окислении под воздействием индивидуального диоксида марганца.

При отсутствии химических взаимодействий определяющую роль могут играть дополнительные факторы, в частности, процессы спекания, влияющие на динамику испарения оксидов и эффективность их воздействия. В случае воздействия композиций оксидов существенное влияние может оказывать активирующее воздействие второго компонента на спекание первого. При отсутствии химического сродства между компонентами композиций это воздействие может стать доминирующим.

Определение площади удельной поверхности порошковых композиций и их компонентов (табл. 4) показало, что для индивидуального оксида сурьмы после десятиминутного отжига при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ удельная поверхность немного возрастает, видимо, за счет перехода $Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$ (РФА, см. табл. 3). Общей закономерностью полученных результатов является отсутствие резкого изменения площади удельной поверхности композиции оксидов в результате их нагревания, т.е. спекания оксидов в процессе отжига не происходит. Исключение составляет композиция 60 мол.% Al_2O_3

Таблица 4. Результаты исследования удельной поверхности индивидуальных оксидов и их композиций

Образец	$s_{уд}^0$, м ² /г	$s_{уд}^1$, м ² /г
Al ₂ O ₃	105,25	104,51
Y ₂ O ₃	9,14	9,13
Sb ₂ O ₃	0,78	0,94
Bi ₂ O ₃	0,94	0,93
MnO	5,94	5,81
MnO ₂	10,78	10,75
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (20% — 80%)	19,37	18,94
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (80% — 20%)	64,09	64,16
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (20% — 80%)	4,48	3,51
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (80% — 20%)	8,16	8,07
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (20% — 80%)	20,04	19,54
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (80% — 20%)	65,88	64,53
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (20% — 80%)	5,54	4,54
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (80% — 20%)	9,88	9,03
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (80% — 20%)	74,48	74,14
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (20% — 80%)	29,89	25,56
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (20% — 80%)	10,58	10,34
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (80% — 20%)	9,98	9,75
Al ₂ O ₃ —MnO (40% — 60%)	26,35	25,34
Al ₂ O ₃ —MnO (60% — 40%)	48,72	24,58
Y ₂ O ₃ —MnO (20% — 80%)	6,43	6,32
Y ₂ O ₃ —MnO (80% — 20%)	8,04	7,95

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

+40 мол% MnO, для которой имеет место практически двукратное уменьшение удельной поверхности в ходе высокотемпературной обработки.

Как показано выше, оксиды алюминия и иттрия в условиях процесса химически инертны по отношению к оксидам-хемостимуляторам композиции (РФА, см. табл. 3) в том смысле, что не образуют с ними совместных фаз и твердых растворов. Однако в некоторых случаях присутствие инертного компонента изменяет температурный диапазон и характер превращений оксидов-хемостимуляторов. Согласно результатам термогравиметрических исследований (табл. 5) в сочетании с данными РФА (см. табл. 3), Bi₂O₃ в интервале температур до 650 °С не испытывает никаких изменений, а в присутствии Al₂O₃ в интервале 460—550 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что интерпретировано как частичный переход в фазу BiO (РФА).

Индивидуальный Sb₂O₃ при нагревании на воздухе в интервале температур 20—460 °С никаких изменений не испытывает. В области 460—550 °С отмечается экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы, что, согласно литературным данным [16] и данным РФА, отвечает образованию при температурах выше 400 °С устойчивого соединения Sb₂O₄. В композициях с оксидом иттрия также осуществляется переход в высокотемпературную модификацию Sb₂O₄. Однако, хотя Al₂O₃ в условиях процесса химически инертен по отношению к Sb₂O₃, в его присутствии изменяется температурный диапазон и характер этих превращений. Для композиции с оксидом алюминия в интервале температур 460—510 °С имеется небольшой экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы (частичное окисление до Sb₂O₄), с последующим восстановлением исходной массы Sb₂O₃ и эндотермическим эффектом в интервале температур 510—580 °С (диссоциация Sb₂O₄). Таким образом, добавление Al₂O₃ в качестве инертного компонента к оксиду сурьмы снижает вероятность перехода Sb₂O₃ → Sb₂O₄. Возможно, это происходит за счет того, что в присутствии Al₂O₃ возрастает концентрация дефектов, ответственных за скорость диффузионного массопереноса [17], то есть при добавлении оксида алюминия к оксиду сурьмы увеличивается концентрация катионных вакансий в Sb₂O₃, что способствует стабилизации оксидной фазы сурьмы в степени окисления +3. Результаты термогравиметрических исследований (табл. 5)

Таблица 5. Результаты дериватографических исследований индивидуальных оксидов и их композиций

Образец	T, °C	Характер эффекта
Al ₂ O ₃	—	—
Y ₂ O ₃	—	—
Sb ₂ O ₃	460—550	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
Bi ₂ O ₃	—	—
MnO ₂	618—675	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
MnO	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—510	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
	510—580	Sb ₂ O ₄ → Sb ₂ O ₃ ; эндотермический эффект
Y ₂ O ₃ —Sb ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—550	Sb ₂ O ₃ → Sb ₂ O ₄ ; экзотермический эффект
Al ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (50% — 50%)	460—550	Bi ₂ O ₃ → BiO; эндотермический эффект
Y ₂ O ₃ —Bi ₂ O ₃ (50% — 50%)	—	—
Al ₂ O ₃ —MnO ₂ (50% — 50%)	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
	567—618	Эндотермический эффект (Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄)
Y ₂ O ₃ —MnO ₂ (50% — 50%)	618—675	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ —MnO (50% — 50%)	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)
	567—618	Эндотермический эффект (Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄)
Y ₂ O ₃ —MnO (50% — 50%)	300—480	Экзотермический эффект (MnO → MnO ₂)
	480—567	Эндотермический эффект (MnO ₂ → Mn ₂ O ₃)

показали, что для диоксида марганца в области температур 618—675 °C отмечен эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, и соответствующий, по данным РФА, превращению MnO₂ в Mn₂O₃. Для композиции 40 мол. % Al₂O₃ + 60 мол. % MnO₂ при 480—567 °C также имеется эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы. Следом за ним — еще один эндотермический эффект при 567—618 °C. Поэтому можно считать, что добавление оксида алюминия к MnO₂ приводит к смещению температуры перехода последнего в Mn₂O₃ примерно на 100 °C (табл. 5) и в присутствии Al₂O₃ понижение степени окисления марганца происходит более полно (MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄).

Для композиции состава 20 % Al₂O₃ + 80 % MnO₂, наряду с образованием малоактивного в процессе окисления арсенида галлия Mn₃O₄, отмечено незначительное спекание оксида марганца (IV) (см. табл. 4). Этот фактор должен еще более ослаблять воздействие MnO₂ на термическое окисление GaAs, и на графике зависимости толщины слоя от состава композиции наблюдается отрицательное отклонение от аддитивной прямой (см. рис. 4б). Для индивидуального MnO₂ методом РФА в составе исходной навески зафиксировано присутствие Mn₂O₃ за счет термической диссоциации, что качественно коррелирует с данными дериватографии (см. табл. 5). Mn₂O₃ обладает наибольшим давлением пара (3·10⁻¹ мм. рт. ст.) [18], что благоприятно сказыва-

ется на его способности оказывать воздействие на окисление GaAs, в присутствии же Al_2O_3 , как это следует из данных РФА, происходит более глубокое разложение MnO_2 ($p(O_2, \text{ мм. рт. ст.}) = 4 \cdot 10^{-2}$ [18]) до Mn_3O_4 ($p(O_2, \text{ мм. рт. ст.}) = 4 \cdot 10^{-5}$ [18]). Дериwатографические исследования показывают двухэтапную потерю массы при более низких температурах (480—567 и 567—618 °C), характеризующую частичную более глубокую диссоциацию $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$.

Оксид марганца (II) при 300—400 °C превращается в MnO_2 , который затем при 480—567 °C переходит в Mn_2O_3 . Присутствие Al_2O_3 в композициях с MnO приводит к интенсификации превращений MnO в Mn_3O_4 (РФА; $MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$). Для этой же композиции наблюдается заметное спекание (см. табл.4) (MnO), и как следствие отрицательно отклонение от аддитивности с минимумом для состава 40 % Al_2O_3 + 60 % MnO (см. рис. 4а).

Аддитивность совместного воздействия и отклонения от нее качественно подтверждаются элементарным анализом полученных оксидных слоев методом ЛРСМА, результаты которого представлены в табл. 6.

Из табл. 6 следует, что количественное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в слоях закономерно изменяется в зависимости от содержания их оксидов в композиции. Относительное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в полученном оксидном слое рассчитывали следующим образом. Содержание элемента, определенное в оксидном слое при индивидуальном воздействии оксида-хемостимулятора, принимали за 1, а остальные полученные значения на эту величину делили. При этом предполагали, что, поскольку второй оксид — условно инертный, то в первом приближении содержание элемента-хемостимулятора в слое должно быть пропорционально его содержанию в композиции.

Для композиций с участием оксида иттрия относительное содержание сурьмы, висмута, марганца и ванадия в полученных оксидных слоях практически совпадает с таковым в исходных композициях во всем исследованном интервале составов, и для этих композиций наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции. То есть при линейном окислении, действительно, инертный компонент, добавляемый ко второму оксиду, позволяет регулировать его содержание в полученных оксидных слоях.

При термоокислении GaAs в присутствии $(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$ (область положительного отклонения см. рис. 3а) имеет место повышенное содержание сурьмы в оксидном слое по сравнению с исходным составом. В случае же композиций оксида висмута с оксидом алюминия относительное содержание висмута в слоях совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем исследованном интервале составов, и здесь (на развитой стадии процесса) соблюдается аддитивность (см. рис. 3б).

Для композиций оксида алюминия с оксидом марганца (II) в области отрицательного отклонения (см. рис. 4а) составу $(Al_2O_3)_{0,4}(MnO)_{0,6}$ соответствует пониженное содержание марганца в слое по сравнению с содержанием, обеспечивающим линейную зависимость.

В случае воздействия композиций $(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$, $(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$ и 100 % MnO_2 при соотношении марганца в навесках 0,20 : 0,80 : 1, в полученных оксидных пленках это соотношение равно 0,21 : 0,38 : 1. Из такого соотношения содержания марганца в оксидном слое можно объяснить минимум на графике концентрационной зависимости относительной интегральной толщины оксидного слоя от состава (см. рис. 4б). Так, для композиций с минимальным содержанием диоксида марганца его соотношения в исходной навеске и в результирующем оксидном слое сохраняются (линейная область). При дальнейшем его увеличении в композиции концентрация марганца в оксидном слое значительно ниже по сравнению с ожидаемой (нелинейная область).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что оксид иттрия является оксидом, действительно полностью инертным как по отношению ко всем рассмотренным оксидам, так и к окисляемому полупроводнику. Обнаруженное впервые аддитивное изменение толщины слоя на GaAs на протяжении всего интервала составов композиций с участием оксида иттрия, обусловлено отсутствием химических взаимодействий в них (РФА), и обосновано неизменностью относительного содержания оксида, влияющего на окисление GaAs, в сформированных слоях по сравнению с исходными оксидными композициями для всех их составов (ЛРСМА) и практическим постоянством удельной поверхности используемых композиций на протяжении всего процесса окисления GaAs (БЭТ).

В присутствии же Al_2O_3 (условно инертный оксид) для Sb_2O_3 и Bi_2O_3 относительное содержание

Таблица 6. Результаты ЛРСМА оксидных слоев на поверхности GaAs, полученных его термоокислением в присутствии исследованных композиций при 530 °С в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание элемента-хемостимулятора в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание хемостимулятора в исходной композиции и в оксидном слое
	Sb	Sb(комп.) : Sb(слой)
Sb_2O_3	3,06	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	1,25	0,20 : 0,40
$(Al_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,51	0,80 : 0,82
$(Y_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	0,72	0,20 : 0,23
$(Y_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,61	0,80 : 0,83
	Bi	Bi(комп.) : Bi(слой)
Bi_2O_3	0,47	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,11	0,20 : 0,23
$(Al_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
$(Y_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,10	0,20 : 0,22
$(Y_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
	Mn	Mn (комп.) : Mn (слой)
MnO_2	1,97	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,42	0,20 : 0,21
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	0,75	0,80 : 0,38
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,49	0,20 : 0,24
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	1,65	0,80 : 0,83
MnO	1,87	1 : 1
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,39	0,20 : 0,20
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	0,78	0,60 : 0,41
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,41	0,20 : 0,21
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	1,59	0,80 : 0,83
	V	Bi(комп.) : Bi(слой)
V_2O_5	1,27	1:1
$(Al_2O_3)_{0,8}(V_2O_5)_{0,2}$	0,34	0,20:0,26
$(Al_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$	0,77	0,80:0,60
$(Y_2O_3)_{0,8}(V_2O_5)_{0,2}$	0,30	0,20:0,23
$(Y_2O_3)_{0,2}(V_2O_5)_{0,8}$	1,03	0,80:0,81

хемостимулятора в выращенных слоях (ЛРСМА) повышено по сравнению с исходными композициями и, как следствие, усиливается их ускоряющее воздействие на оксидирование GaAs. Методами РФА и дериватографии показано, что Al_2O_3 тормозит переход Sb_2O_3 в малоактивный Sb_2O_4 и способствует частичному превращению Bi_2O_3 в более летучую фазу BiO . Ослабление же эффективности воздействия оксидов марганца (II) и (IV) происходит за счет интенсификации их превращений (РФА в сочетании с термогравиметрией) в малоактивный по отношению к окислению GaAs оксид Mn_3O_4 , что коррелирует с пониженным относительным содержанием марганца в оксидных слоях (ЛРСМА). Для композиций Al_2O_3+MnO в области отрицательного отклонения от аддитивности воздействие MnO ослаблено и процессом спекания, обеспечивающим снижение удельной поверхности композиций при используемых параметрах окисления в 2 раза (БЭТ).

Al_2O_3 , будучи инертным по отношению к процессу окисления GaAs (ИКС, ЛРСМА, данные кинетики), и не образуя совместных фаз и твердых растворов с оксидами-хемостимуляторами, является условно инертным оксидом, поскольку он изменяет характер и температурный диапазон собственных превращений оксидов-хемостимуляторов. Вышеуказанные факторы обуславливают отклонения от линейной зависимости толщины формируемого на GaAs слоя от состава композиций Al_2O_3 +хемостимулятор.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1898—1919.
2. Wilmsen C.W. // Thin Solid Films. 1976. V. 30. № 1—2—3. P. 105—117.
3. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Пишестанчик В.Р. и др. // Журн. Неорган. химии. 2002. Т. 47. № 6. С. 886—891.
4. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. и др. // Журн. Неорган. химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 559—562.
5. Миттова И.Я. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия химия, биология. 2000. С. 5—12.
6. Миттова И.Я., Лопатин С.И., Пишестанчик В.Р. и др. // Ж. Неорган. Химии. 2005. Т 50. № 10. С. 1599—1602.
7. Пенской П.К. Автореф. дисс... канд. химич. наук. Воронеж, 2009. 191 с.
8. Кольцов С.И., Громов В.К., Рачковский Р.Р. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ. Л.: Наука, 1983. 248 с.
9. Накомото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Пер. с англ. М. Мир, 1984.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
12. X-ray diffraction date cards, ASTM.
13. Грег С. Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
14. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. 2. 394 p.
15. Миттова И.Я., Пишестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. // Докл. РАН 1996. Т. 349. № 5. С. 641—643.
16. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы (серия «Аналитическая химия элементов»). М.: Наука, 1978. 223 с.
17. Масленникова Г.И., Мамаладзе Р.А., Мидзута С. и др. Керамические материалы. 1991. 320 с.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов М.: Наука, 1997. 543 с.

Кожевникова Татьяна Викторовна — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: kozhevnikova-tv@yandex.ru

Пенской Петр Константинович — научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: sad666@hotmail.ru

Кострюков Виктор Федорович — доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Kozhevnikova T.V. — post graduate student of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: kozhevnikova-tv@yandex.ru

Penskoy P.K. — scientific employee Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: sad666@hotmail.ru

Kostryukov V.F. — assistant professor, Voronezh State University; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна — профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 531213, e-mail: imittov@yahoo.co.uk

Агапов Борис Львович — сотрудник центра коллективного пользования, Воронежский государственный университет

Кузнецова Ирина Владимировна — доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия; e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Куцев Сергей Викторович — Московский институт стали и сплавов

Mittova I.Ya. — grand PhD, professor, doctor of chemical sciences, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: imittov@yahoo.co.uk

Agapov B. L. — The employee of the centre of collective using

Kuznetsova I. V. — grand PhD, assistant professor of the general and inorganic chemistry, Voronezh State Technological Academy; e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Kutsev S.V. — grand PhD, Moscow institute of a steel and alloys