

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^V$: ХЕМОСТИМУЛИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ОБЗОР

© 2018 Е. В. Томина, И. Я. Митгова, Б. В. Сладкопепцев, В. Ф. Кострюков, А. А. Самсонов,
Н. Н. Третьяков

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.05.2018

Аннотация. Рассмотрены особенности хемотимулирующего воздействия оксидов металлов на процесс термоокисления полупроводников $A^{III}B^V$. Установлено, что химическая природа оксида-хемотимулятора и способ его введения в систему (из газовой фазы или нанесение на поверхность полупроводника) определяют механизм процесса. Оксиды *p*-металлов (PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3) реализуют транзитный механизм окисления независимо от способа их введения в систему. Оксиды *d*-металлов (MnO_2 , V_2O_5 , CrO_3), вводимые через газовую фазу, выступают в роли хемотимуляторов-транзиторов. Воздействие наноразмерных слоев NiO и Co_3O_4 развивается по транзитному типу. Для нанесённых на поверхность полупроводника наноразмерных слоёв V_2O_5 механизм их воздействия на процесс окисления $A^{III}B^V$ в значительной мере определяется методом нанесения (в рамках одного способа) – мягким или жёстким.

Ключевые слова: фосфид индия, арсенид галлия, термоокисление, хемотимулятор, наноразмерные плёнки.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

I. ВВЕДЕНИЕ

Хемотимулированное термоокисление полупроводников $A^{III}B^V$ за счет изменения механизма процесса с собственного на транзитный либо каталитический позволяет блокировать отрицательный канал связи между реакциями окисления компонентов A^{III} и B^V при собственном термическом окислении $A^{III}B^V$, добиться ускоренного формирования пленок в сравнении с собственным окислением, в том числе и за счет разветвления процесса посредством продуктов превращения хемотимулятора, значительно снизить рабочие параметры процесса и предотвратить деградацию пленок, целенаправленно изменять состав пленок [1, 2].

В [3] было рассмотрено хемотимулирующее воздействие нанесённых слоёв *d*-металлов в процессах термоокисления GaAs и InP. Оксиды являются тем классом хемотимуляторов, которые

могут быть введены в систему через газовую фазу и могут быть нанесены в виде наноразмерных слоёв на поверхность полупроводниковой подложки. Для хемотимулятора, по своей физико-химической природе способного взаимодействовать с полупроводником как по транзитному, так и по каталитическому типу [4–7], способ его введения в систему во многом задает реализацию того или иного механизма термоокисления [8].

Введение оксидов из газовой фазы, когда в потоке кислорода только малое количество хемотимулятора достигает поверхности окисляемого полупроводника, позволяет осуществлять прецизионное легирование синтезируемых образцов и формировать пленки, обладающие газочувствительными свойствами [9].

В рамках одного способа – нанесение оксидного хемотимулятора на поверхность полупроводника – можно выделить две группы методов:

жесткие (*ЖМ*), высокоэнергетические, оказывающие влияние на поверхность полупроводника ещё до начала процесса оксидирования (магнетронное распыление, электровзрыв проводника и т. д. [10–13]), и мягкие (*ММ*, низкотемпературные МО CVD, золь-гель процессы и т. д. [14–17]), почти не изменяющие поверхность полупроводника [1].

При нанесении наноразмерных слоев оксидов-хемостимуляторов на полупроводниковую подложку образуется интерфейс, на котором уже в самый начальный момент времени в связанном состоянии присутствует кислород. В данном случае реакционный центр переходного состояния содержит кислород с самого начала процесса оксидирования. Это обеспечивает ускоренное окисление компонентов A^{III} и B^V по сравнению с собственным оксидированием полупроводников, поскольку уже сразу реализуется возможность передачи кислорода компонентам полупроводника при одновременной кинетической блокировке отрицательного канала связи [18]. При этом магнетронный метод нанесения позволяет формировать активную границу раздела, с повышенной химической активностью компонентов интерфейса [19]. Синтез гетероструктур с наноразмерными слоями оксидов-хемостимуляторов обеспечивает создание поверхностных комплексов, задающих скорость роста, наноструктуру и свойства термических оксидных пленок уже в процессе их зарождения, до стадии регулярного роста.

Мягкие методы нанесения слоев V_2O_5 характеризуются отсутствием высокотемпературного воздействия: осаждение геля или золя на поверхность полупроводника происходит при комнатной, а в некоторых случаях и при пониженной температуре [20, 21]. Затем при относительно невысоких температурах (при которых не происходит оксидирование подложки) проводится отжиг с целью удаления химически связанной воды и перекристаллизации пленок. Термооксидирование сформированных гетероструктур протекает по транзитному механизму [22]. Преимуществами мягких методов нанесения в данном случае является относительная простота реализации, варьируемый в широких пределах состав слоев и формирование гладких пленок с низкими значениями шероховатости.

Использование двух полупроводников 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 подлож-

ки на процессы формирования, состав, структуру и свойства пленок. Более выраженная металличность индия, чем галлия, и большая неметалличность фосфора в сравнении с мышьяком [23] 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.

II. ХЕМОСТИМУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ *p*-МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ GaAs и InP

Оксиды *p*-элементов, такие как PbO, Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , выступают эффективными хемостимуляторами термооксидирования $A^{III}B^V$ (табл. 1) как при введении их через газовую фазу [24–26], так и при нанесении на поверхность полупроводниковой подложки [27–29].

В [30] была экспериментально подтверждена транзитная передача кислорода оксидом свинца компонентам полупроводника GaAs при термическом отжиге гетероструктур PbO/GaAs в аргоне, когда оксидная пленка на GaAs формируется в условиях отсутствия кислорода, кроме входящего в состав хемостимулятора PbO.

На примере процесса термического оксидирования InP при введении Sb_2O_3 в газовую фазу [26] впервые было достигнуто не только значительное ускорение процесса (табл. 1; рассчитывается как отношение прироста толщины пленки при хемостимулированном термооксидировании полупроводника к приросту толщины пленки при собственном термооксидировании), но и снижение содержания в пленках недоокисленного индия, а также достижение тетраэдрической координации фосфора кислородом в гораздо менее жестких условиях по сравнению с эталоном.

Для всех оксидов *p*-элементов независимо от способа введения в систему (из газовой фазы либо нанесение на поверхность) характерен транзитный механизм хемостимулирующего воздействия [1] в процессах термооксидирования арсенида галлия и фосфида индия, что и следовало ожидать из общехимических соображений (табл. 1).

Но даже для одного и того же оксида-транзитора способ введения в систему существенно влияет на особенности его хемостимулирующего воздействия [29, 31, 32]. На рис. 1 представлена кинетика термического оксидирования InP при введении PbO через газовую фазу в изотермических условиях. Там же приведена отвечающая данному

Таблица 1. Характеристики процессов термоокисидирования GaAs и InP под воздействием оксидов-хемостимуляторов, введенных из газовой фазы и нанесенных на поверхность полупроводника (гетероструктуры)

[Table 1. Characteristics of the thermal oxidation processes of GaAs and InP under the influence of oxides-chemostimulators introduced from the gas phase and deposited on the surface of a semiconductor (heterostructures)]

Полупроводник [Semiconductor]	Хемостимулятор [Chemostimulator]	ЭЭА, кДж/моль [ЕЕА, kJ/mol]	Ускорение, раз [Acceleration, times]	Диэлектрическая прочность, В/см [Dielectric strength, V/cm]
Газовая фаза [Gas phase]				
GaAs	GeO ₂	110	3	(5–7)·10 ⁵
	SnO	130	3	(5–8)·10 ⁵
	PbO	158	3	(30–70)·10 ⁵ (газочувствительные свойства) [gas-sensitive properties]
	Sb ₂ O ₃	199	26	(8–20)·10 ⁵ (газочувствительные свойства) [gas-sensitive properties]
	Bi ₂ O ₃	240	2	14·10 ⁵ (газочувствительные свойства) [gas-sensitive properties]
InP	Sb ₂ O ₃	133	13-15	(2–5)·10 ⁵
	PbO	175	2	(3–8)·10 ⁵
Гетероструктуры (ЖМ) [Heterostructures, (HM)]				
GaAs	PbO	180	17	(1–6)·10 ⁵
	Sb ₂ O ₄	226	17	
	Bi ₂ O ₃	159	7	
InP	Sb _x O _y	212		(4–12)·10 ⁵
	PbO	175		(2–5)·10 ⁶

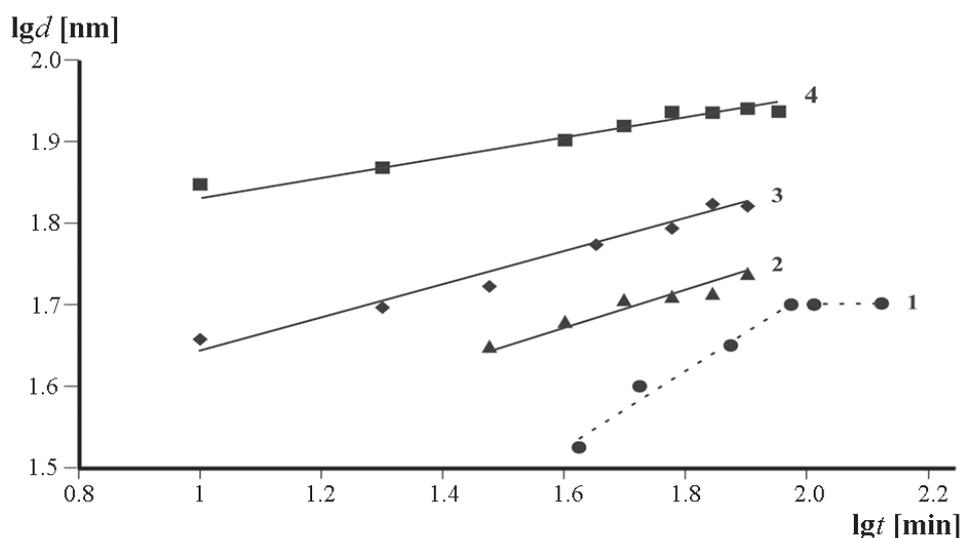


Рис. 1. Кинетические изотермы роста оксидных пленок на фосфиде индия в эталонных условиях и при введении оксида свинца в газовую фазу: 1 – эталон при 575; 2 – 525, 3 – 550; 4 – 575 °С

[Fig. 1. Kinetic isotherms of growth of oxide films on indium phosphide under reference conditions and when lead oxide is introduced into the gas phase: 1 – standard at 575; 2 – 525; 3 – 550; 4 – 575 °C]

температурно-временному интервалу изотерма эталонного оксидирования фосфида индия в отсутствие активатора [33]. Ускорение процесса формирования пленок по сравнению с собственным оксидированием полупроводника (до 2 раз, табл. 1) сопровождается значительным снижением температуры и времени оксидирования.

При этом по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) координация фосфора кислородом до PO_4^{3-} возрастает с увеличением температуры оксидирования (рис. 2). При самой низкой температуре 525 °С соотношение максимумов А и В, «затянутость» левого плеча максимума В на *кривой 1* свидетельствуют о начале формирования тетраэдрической координации фосфора атомами кислорода, тогда как при самой высокой температуре 575 °С (*кривая 3*) спектр характерен для «чистого» аморфного фосфата.

Таким образом, образующиеся на начальных стадиях процесса In_2O_3 и P_2O_5 вступают во взаимодействие с образованием $InPO_4$, тем самым подтверждая предположение о характере определяющего процесса (фосфатообразование) и его лимитирующей стадии (взаимная диффузия оксидов).

При оксидировании InP с напыленным на поверхность слоем оксида свинца в сравнении с введением PbO через газовую фазу температурный интервал синтеза регулярных пленок снижается (рост оксидных пленок оказывается возможным уже при 400 °С). При этом ЭЭА (эффективная энергия активации) составляет 152 кДж/моль, что характерно для транзитного механизма действия хемостимуляторов. По данным Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) основными компонентами пленок являются фосфаты индия и свинца [29], что способствует значительному росту электрической прочности сформированных образцов $(2-5) \cdot 10^6$ В/см по сравнению с вариантом введения PbO через газовую фазу $(2-8) \cdot 10^5$ В/см. Таким образом, при нанесении оксида *p*-элемента на поверхность полупроводника по сравнению с введением того же оксида из газовой фазы степень окисленности компонентов подложки возрастает, усиливается процесс фосфатообразования в ходе вторичных взаимодействий оксидов, улучшаются электрофизические характеристики формируемых пленок (табл. 1).

Схема механизма действия оксидов *p*-элементов с учетом протекающих транзитных взаимодействий с компонентами полупроводника на примере термооксидирования GaAs под влиянием вводимого через газовую фазу Sb_2O_3 представлена на рис. 3.

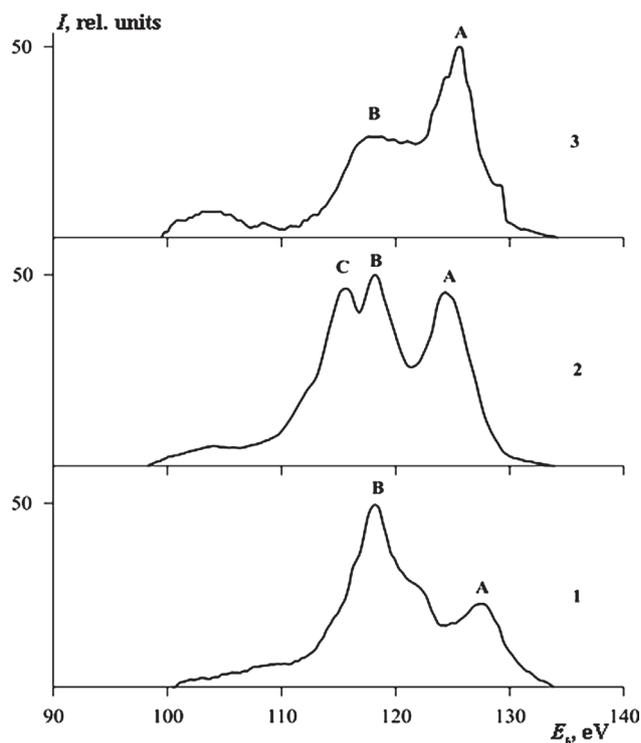


Рис. 2. Рентгеновские $PL_{2,3}$ -спектры образцов, сформированных термооксидированием InP в присутствии оксида свинца в газовой фазе в режимах: 1 – 525 °С, 80 мин; 2 – 550 °С, 60 мин; 3 – 575 °С, 60 мин.

[Fig. 2. X-ray $PL_{2,3}$ spectra of samples formed by thermal oxidation of InP in the presence of lead oxide in the gas phase in the regimes: 1 – 525 °С, 80 min; 2 – 550 °С, 60 min; 3 – 575 °С, 60 min.]

Оксид-хемостимулятор оказывает влияние на обе составляющие полупроводниковой подложки, вовлекая ее компоненты в новые, быстро протекающие химические взаимодействия (показаны в овальных рамках), которые, блокируя собственный «отрицательный» канал связи (выделен пунктиром) обеспечивают не только ускоренный рост оксидной пленки на поверхности полупроводника, но и улучшение электрофизических свойств, в частности, отсутствие омической проводимости.

III. ОКСИДЫ *d*-МЕТАЛЛОВ, ВВОДИМЫЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, КАК ХЕМОСТИМУЛЯТОРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ GaAs И InP

При использовании в качестве хемостимуляторов оксидов *d*-металлов 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 окисле-

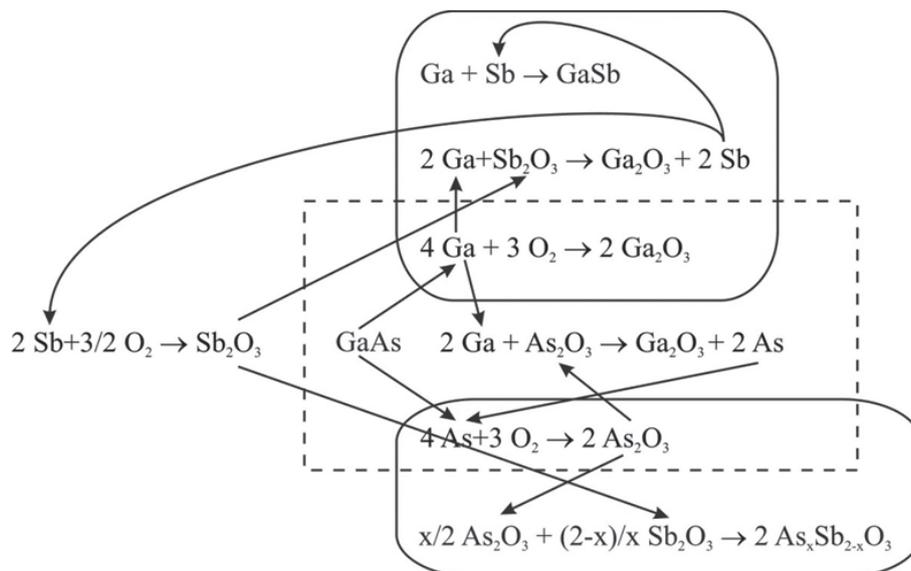


Рис. 3. Механизм процесса термического оксидирования арсенида галлия при введении Sb₂O₃ в газовую фазу [Fig. 3. Mechanism of thermal oxidation of gallium arsenide in the presence of Sb₂O₃ introduced through the gas phase]

ния в условиях эксперимента. Наличие нескольких устойчивых степеней окисления у *d*-металла является необходимым условием для реализации каталитического механизма действия оксида-хемостимулятора в процессе термического оксидирования полупроводников A^{III}B^V. Перспективными в этом плане являются оксиды марганца (MnO₂) и ванадия (V₂O₅), то есть *d*-металлов, имеющих несколько, в равной мере устойчивых, степеней окисления. В качестве сравнения исследовано также действие оксида хрома (VI), который в высшей степени окисления является сильным окислителем, а в низшей (Cr₂O₃), как показывают термодинамические расчеты, не способен проявлять хемостимулирующее действие. Еще одной особенностью CrO₃ является то, что в условиях эксперимента он претерпевает превращения по общей схеме

$CrO_3 \rightarrow Cr_3O_8 \rightarrow Cr_2O_5 \rightarrow (CrO_2) \rightarrow Cr_2O_3$ [34] и хемостимулирующее действие теоретически может оказывать не только сам CrO₃, но и некоторые продукты его разложения.

Для объемных образцов полупроводниковых соединений A³B⁵ известно [35–37], что легирование их марганцем приводит к сегрегации атомов примеси на дислокациях, резко снижает подвижность дислокаций в плоскостях скольжения и тем самым придает новые макроструктурные свойства материалу.

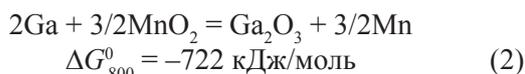
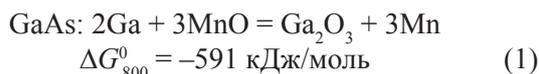
Одной из особенностей V₂O₅ является многообразие форм его существования: он может быть

получен в виде тонких плёнок на разнообразных подложках [38, 39], целого ряда одномерных наноструктур (нанотрубки, нанонити, наноситки и т. д. [40–42]). Особый интерес представляют собой гели оксида ванадия, которые являются объектом интенсивного изучения в течение последней четверти века [43, 44]. Золь-гель синтез наноструктур на основе V₂O₅ получил широкое распространение, чему в немалой степени способствовали простота метода, мягкие условия синтеза и возможность создания различных материалов. При этом он представляется перспективной технологией для получения структур типа металл-диэлектрик-металл (МДМ) на основе гидратированного геля V₂O₅ [45, 46]. Ксерогели оксида ванадия (V) имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости, уровень составляющих которых можно изменять в широких пределах, а микроструктуру ксерогелей – варьировать в зависимости от способа последующей обработки. Основные области возможного использования таких соединений – переключающие устройства, антистатические покрытия, фотохромные и электрохромные преобразователи информации и катодные материалы в низкотемпературных источниках тока [42].

Способность ванадия в высшей степени окисления ковалентно связывать атомы кислорода, его склонность к образованию ванадил-ионов, кислотный характер V₂O₅, позволяющий ему включаться не только в катионную, но и в анионную составляющую формируемых пленок, легкость взаимного

перехода степеней окисления +5 и +4 в оксиде за счет несимметричного расположения ионов кислорода вокруг ионов металла и рыхлости в упаковке металл-кислородных полиэдров [47] – все это определяет высокую хемостимулирующую активность V_2O_5 .

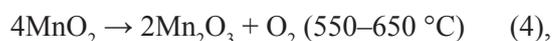
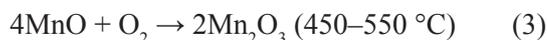
Исходя из термодинамического расчета возможности транзитной передачи кислорода от оксидов марганца (II) и (IV) компоненту A^{III} полупроводника:



и рассчитанных значений давления пара над MnO ($2.7 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при 1600 К) и MnO_2 ($2.3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при 800 К) [48, 49], видно, что MnO_2 должен проявлять большую хемостимулирующую активность в процессах термоокисидирования полупроводников GaAs и InP как при введении из газовой фазы, так и при нанесении на поверхность образца. Для оксида хрома рассчитать подобные характеристики невозможно из-за отсутствия в литературе

необходимых данных для промежуточных оксидов хрома (Cr_3O_8 , Cr_2O_5).

Однако согласно [50] для рассматриваемых оксидов марганца характерны следующие переходы:



то есть Mn в первом случае повышает степень окисления (+2 \rightarrow +3), а во втором случае — понижает (+4 \rightarrow +3). В обоих случаях конечным продуктом является Mn_2O_3 , который, видимо, и будет выступать основным хемостимулятором в процессе оксидирования GaAs, поскольку именно он присутствует в системе в наибольшем количестве, способен к транзитной передаче кислорода ($2\text{Ga} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}$ $\Delta G_{800}^0 = -151$ кДж/моль) и находится в активном состоянии в момент выделения.

Значение ЭЭА для термоокисидирования GaAs под воздействием MnO_2 , вводимого через газовую фазу, составляет 70 кДж/моль (табл. 2). Небольшая разница значений ЭЭА исследуемого процесса и собственного оксидирования GaAs (70 и 110 кДж

Таблица 2. Характеристики процессов термоокисидирования GaAs и InP под воздействием оксидов d-металлов, вводимых через газовую фазу

[Table 2. Characteristics of the thermal oxidation processes of GaAs and InP under the influence of oxides of d-metals introduced through the gas phase]

Оксид-хемостимулятор [Oxide-chemostimulator]	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]	Механизм [Mechanism]	Эффективность (или достоинства, или достигаемые показатели) [Efficiency (or dignity, or achieved indicators)]
GaAs			
MnO_2	70	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 2.6 раз [the relative increase in the thickness of films up to 2.6 times]; $E = 10^5$ В/см [V/cm]
V_2O_5	193	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 6 раз [the relative increase in the thickness of films up to 6 times]; $E = 1.6 \times 10^5$ В/см [V/cm]
CrO_3	150	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 8 раз [the relative increase in the thickness of films up to 8 times]; $E = 10^5$ В/см [V/cm]
InP			
MnO_2	185	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 1.4 раз [the relative increase in the thickness of films up to 1.4 times]; $E = 6 \times 10^4$ В/см [V/cm]
V_2O_5	164	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 9 раз [the relative increase in the thickness of films up to 9 times]; $E = 10^5$ В/см [V/cm]

соответственно) указывает на транзитный характер действия хемостимулятора в рассматриваемом процессе. Значение ЭЭА для процессов оксидирования InP под воздействием MnO₂, вводимого через газовую фазу, составляет 185 кДж/моль, что типично для реакции твердое–твердое без каталитического эффекта [4], и эта величина близка таковой для собственного термооксидирования InP в аналогичных режимах. Следовательно, MnO₂ является транзитором в процессе термооксидирования InP, когда активная передача кислорода от MnO₂ индию и фосфору приводит к значительному расходу хемостимулятора без его заметной регенерации на развитом этапе термооксидирования.

Было установлено [50, 51], что V₂O₅, введенный в газовую фазу, оказывает хемостимулирующее воздействие на термическое оксидирование GaAs и InP по транзитному механизму. Показано [50], что в этом случае для GaAs прирост толщины пленок по сравнению собственным оксидированием достигает 6 раз при значениях ЭЭА 193 и 110 кДж/моль соответственно (табл. 2). Для процесса на InP значение ускорения по толщине составляет 9 раз, ЭЭА равна 164 кДж/моль [51], в то

время как для эталона 273 и 830 кДж/моль для первого и второго участков кинетических кривых соответственно, то есть никакого заметного снижения ЭЭА не обнаружено.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) пленки, сформированные термооксидированием GaAs под воздействием MnO₂, вводимого через газовую фазу, состоят из оксидов марганца MnO₂, Mn₃O₄, Mn₂O₃ и оксидов компонентов полупроводника As₂O₅ и Ga₂O₃ (табл. 3). С ростом температуры оксидирования возрастает интенсивность рефлексов Ga₂O₃ и Mn₂O₃. Для пленок на фосфиде индия характерен аналогичный набор оксидов марганца, идентифицированы оксид и фосфат индия (содержание последнего возрастает с увеличением температуры).

Для пленок, сформированных термооксидированием GaAs под воздействием вводимого через газовую фазу V₂O₅, методом РФА идентифицированы V₂O₅, VO₂, V₂O₃, Ga₂O₃ и As₂O₅ (табл. 4). С увеличением температуры процесса возрастает содержание Ga₂O₃ (рост интенсивности рефлекса Ga₂O₃ ($d = 2.651 \text{ \AA}$) и появляется дополнительный пик Ga₂O₃ ($d = 2.931 \text{ \AA}$)). Для пленок, синтезированных

Таблица 3. Состав пленок, сформированных термооксидированием GaAs и InP под воздействием MnO₂, вводимого через газовую фазу (данные РФА)

[Table 3. Composition of films formed by thermal oxidation of GaAs and InP under the influence of MnO₂ introduced through the gas phase (XRD data)]

Режим оксидирования [Oxidation conditions]	Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacing, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
GaAs, 500 °C, 60 мин [GaAs, 500 °C, 60 min]	4.244; 1.734	As ₂ O ₅
	2.651	Ga ₂ O ₃
	2.829	GaAs
	2.495; 2.112	Mn ₂ O ₃
	2.004	MnO ₂
	1.781	Mn ₃ O ₄
GaAs, 530 °C, 60 мин [GaAs, 530 °C, 60 min]	4.244; 1.734	As ₂ O ₅
	2.651	Ga ₂ O ₃
	2.829	GaAs
	2.495; 2.112	Mn ₂ O ₃
	2.004	MnO ₂
	1.781	Mn ₃ O ₄
InP, 500 °C, 60 мин [InP, 500 °C, 60 min]	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	2.005	MnO ₂
	1.468; 2.935	InP
	2.494; 2.110	Mn ₂ O ₃
	1.451; 3.709	InPO ₄
InP, 530 °C, 60 мин [InP, 530 °C, 60 min]	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	2.005	MnO ₂
	1.468; 2.935	InP
	2.494; 2.110	Mn ₂ O ₃
	1.451; 3.709	InPO ₄

Таблица 4. Состав пленок, сформированных термоокислением GaAs и InP под воздействием V₂O₅, вводимого через газовую фазу

[Table 4. Composition of films formed by thermal oxidation of GaAs and InP under the influence of V₂O₅ introduced through the gas phase]

Полупроводник, режим окисления [Semiconductor, oxidation conditions]	Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacing, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
GaAs, 500 °C, 60 мин [GaAs, 500 °C, 60 min]	4.244; 1.734	As ₂ O ₅
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	2.828	GaAs
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013; 1.921	VO ₂
	2.651	Ga ₂ O ₃
GaAs, 530 °C, 60 мин [GaAs, 530 °C, 60 min]	4.244; 1.734	As ₂ O ₅
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	2.828	GaAs
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013; 1.921	VO ₂
	2.651; 2.931	Ga ₂ O ₃
InP, 500°C, 60 мин [InP, 500 °C, 60 min]	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	1.468; 2.935	InP
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013; 1.921	VO ₂
	1.451; 3.709	InPO ₄
	4.648; 1.915	InVO ₄
InP, 530°C, 60 мин [InP, 530 °C, 60 min]	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	1.468; 2.935	InP
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013; 1.921	VO ₂
	1.451; 3.709	InPO ₄
	4.648; 1.915	InVO ₄

ных окислением InP под воздействием V₂O₅ из газовой фазы, методом РФА помимо оксидов ванадия в разных степенях окисления и оксида индия выявлены рефлексы, отвечающие InPO₄. Незначительное содержание в пленках продуктов вторичных взаимодействий соответствующих оксидов (арсенатов, фосфатов) обуславливает невысокие значения электрической прочности пленок (табл. 2).

Как было указано выше, CrO₃ в процессе своего воздействия на термоокисление GaAs претерпевает ряд превращений. При этом за время эксперимента процесс его термолитически полностью не завершается, и хемостимулирующее действие оказывают все присутствующие в системе промежуточные оксиды. При этом выделить парциальные вклады каждого оксида оказывается невоз-

можным. Можно лишь фиксировать интегральное ускорение процесса в зависимости от температуры и времени.

Исходя из общехимических соображений, можно было бы ожидать, что способность к транзитной передаче кислорода должна уменьшаться с понижением степени окисления хрома в оксидах, равно как и летучесть соответствующих оксидных форм (от легкоплавкого и летучего CrO₃ с молекулярной структурой до тугоплавкого Cr₂O₃, характеризующегося координационным строением, высокой термодинамической стабильностью и практически нелетучего).

Таким образом, с увеличением времени процесса интегральное хемостимулирующее действие продуктов термолитически CrO₃ должно ослабевать, а с увеличением температуры этот эффект должен ста-

новиться более заметным, поскольку возрастает скорость разложения исходного активатора.

Однако эксперимент показывает, что в «CrO₃»-процессе ускорение по толщине возрастает как с увеличением времени, так и температуры. Это и доказывает определяющий хемостимулирующий вклад промежуточных оксидных форм Cr₃O₈ и Cr₂O₅, количество которых нарастает с увеличением как времени, так и температуры процесса.

Общая совокупность процессов, протекающих при термоокислении GaAs арсенида галлия под воздействием CrO₃ и его производных (схема составлена на основании результатов РФА, УМ-РЭС, локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА), инфракрасной спектроскопии (ИКС)), представлена на рис. 4. Из схемы видно, что подавление отрицательного канала связыва-

ния осуществляется именно за счет производных хрома (данное направление показано пунктиром). С одной стороны, имеет место прямая блокировка взаимодействия галлия с оксидом мышьяка за счет вовлечения его в реакции с оксидами хрома в различных степенях окисления, а, с другой стороны, при взаимодействии самой подложки с производными CrO₃ образуются ее окисленные формы (Ga₂O₃, As₂O₃), что также благоприятно сказывается на электрофизических свойствах получаемых пленок.

Хемостимулированное термоокисление GaAs и InP под воздействием оксидов *d*-металлов, вводимых через газовую фазу, позволяет формировать пленки с приемлемыми морфологическими характеристиками (рис. 5). Так для пленок, выращенных термоокислением InP под воздейс-

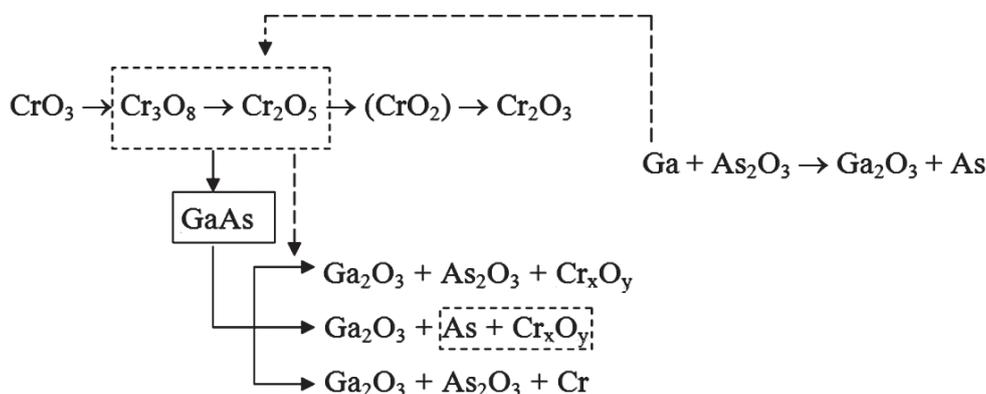


Рис. 4. Схема процесса термоокисления GaAs при введении CrO₃ в газовую окисляющую среду [Fig. 4. Scheme of the process of GaAs thermal oxidation upon the CrO₃ introduced through the gas phase]

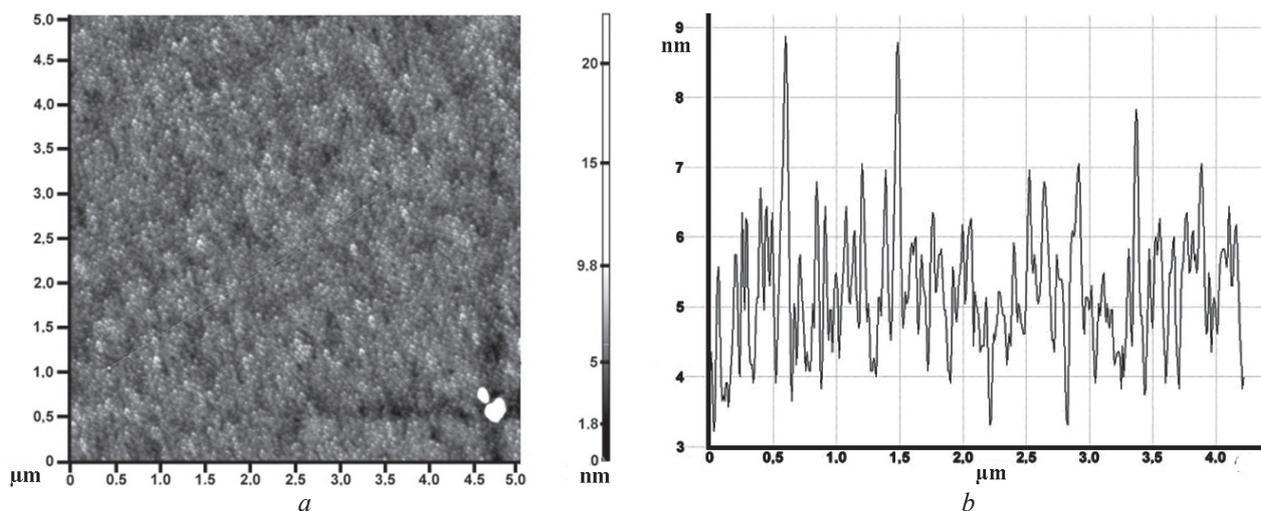


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности (а) и профиль поверхности (b) пленки, сформированной термоокислением InP под воздействием MnO₂, вводимого через газовую фазу, в режиме 530 °С, 60 мин (область сканирования 5×5 мкм²)

[Fig. 5. AFM image of the surface (a) and the surface profile (b) of the film formed by thermal oxidation of InP under the influence of MnO₂ introduced through the gas phase, at 530 °C, 60 min. (scanning area 5×5 μm²)]

твием MnO_2 , максимальный перепад высоты рельефа равен 12 нм, высота поверхности по 10 точкам составляет 14.5 нм, средняя арифметическая S_a и средняя квадратичная S_q шероховатости имеют значения равные 2 и 3 нм соответственно. Латеральный размер кристаллитов порядка 35–40 нм.

Термоокисление InP под воздействием вводимого через газовую фазу V_2O_5 при температуре 530 °C в течение 60 минут приводит к формированию пленок с латеральным размером кристаллитов порядка 40 нм, равномерно распределенных по всей поверхности и имеющих округлую форму (рис. 6). Максимальный перепад высоты рельефа равен 45 нм, высота поверхности по 10 точкам – 23 нм, S_a и S_q имеют значения равные 4.6 и 6 нм соответственно.

IV. ВЛИЯНИЕ НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ InP И GaAs НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ОКСИДОВ d-МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Сравнительный анализ кинетических параметров процессов окисления гетероструктур $NiO(CO_3O_4)/InP$ (GaAs) (табл. 5) позволяет сделать вывод, что для всех исследуемых гетероструктур ЭЭА сравнима, а по большей части превышает ЭЭА процессов собственного окисления полупроводников при значениях $n_{cp} < 0.5$.

При одновременном значительном увеличении относительного прироста толщины пленок по срав-

нению с процессами собственного окисления GaAs и InP с учетом данных физико-химических методов анализа можно говорить о транзитном характере термоокисления данных гетероструктур [52–58].

Схема механизма хемостимулирующего действия оксидов никеля и кобальта по транзитному типу на примере NiO/InP представлена на рис. 7.

Интенсивно протекающие по транзитному типу окислительно-восстановительные взаимодействия оксидов никеля и кобальта с компонентами полупроводниковых подложек в процессах окисления приводят к значительно большей окисленности A^{III} и B^V по сравнению с собственным окислением полупроводников в тех же условиях [33, 59].

Фосфаты и арсенаты, являющиеся продуктами вторичного взаимодействия соответствующих оксидов, при окислении гетероструктур $NiO(CO_3O_4)/InP$ (GaAs) за счет быстрого нарастания концентрации оксидов A^{III} и B^V в ходе транзитных взаимодействий формируются в гораздо более мягких температурно-временных режимах, нежели при собственном окислении GaAs и InP. При этом в силу гораздо большей кислотности оксидов фосфора по сравнению с оксидами мышьяка процессы фосфатообразования выражены гораздо ярче, а спектр образующихся фосфатов намного шире (данные ИКС и РФА), тогда как арсенаты представлены в основном ортоарсенатами (табл. 6).

Практическое отсутствие стадии регенерации NiO и Co_3O_4 (может протекать только частичное

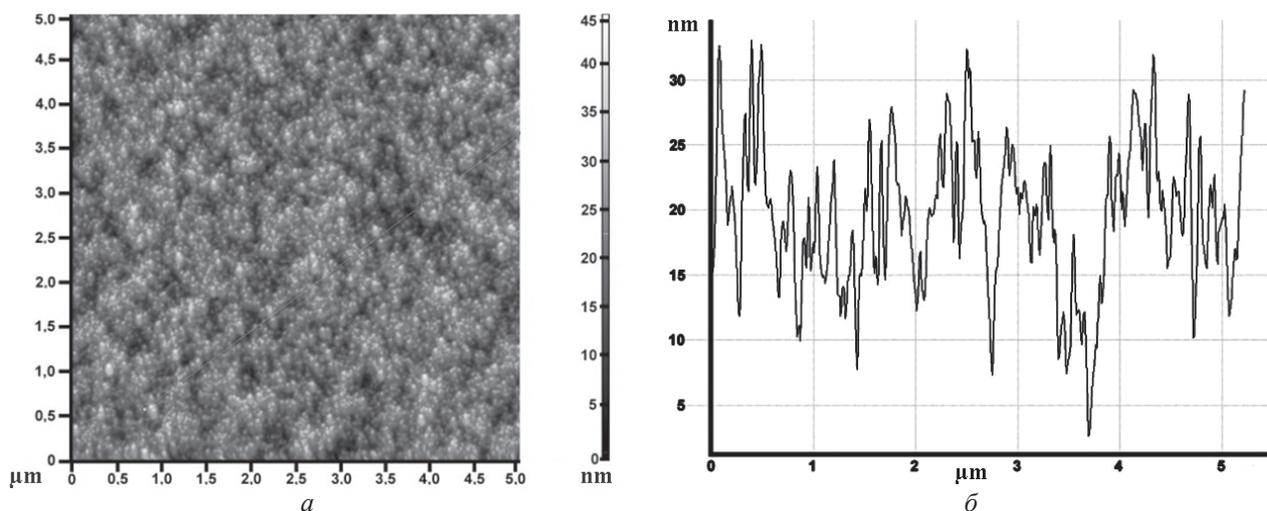


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности (а) и профиль поверхности (б) пленки, сформированной термоокислением InP под воздействием V_2O_5 , вводимого через газовую фазу, в режиме 530 °C, 60 мин (область сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$)

[Fig. 6. AFM image of the surface (a) and the surface profile (b) of the film formed by thermal oxidation of InP under the influence of V_2O_5 introduced through the gas phase, at the 530 °C, 60 min (scanning area $5 \times 5 \text{ μm}^2$)]

Таблица 5. Характеристики процессов термоокисления GaAs и InP под воздействием магнетронно нанесённых наноразмерных слоев оксидов металлов на поверхности (жёсткий метод нанесения)

[Table 5. Characteristics of the thermal oxidation processes of GaAs and InP under influence of magnetron-deposited nanoscale layers of metal oxides deposited on the surface of semiconductor (a hard method of deposition)]

Гетероструктура [Heterostructure]	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]	Механизм [Mechanism]	Эффективность (или достоинства, или достигаемые показатели) [Efficiency (or dignity, or achieved indicators)]
NiO(40 нм [nm])/GaAs	64	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 35 % [the relative increase in the thickness of films up to 35 %]; $\rho = 5 \times 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см} [\Omega\cdot\text{cm}]$; $E = 6 \times 10^5 \text{ В/см} [\text{V/cm}]$
Co ₃ O ₄ (70 нм[nm])/GaAs	133	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 55 % на начальном этапе [the relative increase in the thickness of films up to 55 % at the initial stage]; $\rho = 9 \times 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см} [\Omega\cdot\text{cm}]$; $E = 8 \times 10^5 \text{ В/см} [\text{V/cm}]$
V ₂ O ₅ (25 нм[nm])/GaAs	40	Каталитический [Catalytic]	Относительный прирост толщины плёнок до 90 % [the relative increase in the thickness of films up to 90 %]; $\rho = 7 \times 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см} [\Omega\cdot\text{cm}]$; $E = 6 \times 10^5 \text{ В/см} [\text{V/cm}]$
NiO(30 нм[nm])/InP	169	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 50 %; [the relative increase in the thickness of films up to 50 %]
Co ₃ O ₄ (80 нм[nm])/InP	60/870	Транзитный [Transit]	Относительный прирост толщины плёнок до 80 %; [the relative increase in the thickness of films up to 80 %]
V ₂ O ₅ (25 нм[nm])/InP	30	Каталитический [Catalytic]	Относительный прирост толщины плёнок до 110 %; [the relative increase in the thickness of films up to 110 %]; $\rho = 3.6 \times 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см} [\Omega\cdot\text{cm}]$; $E = 3 \times 10^6 \text{ В/см} [\text{V/cm}]$

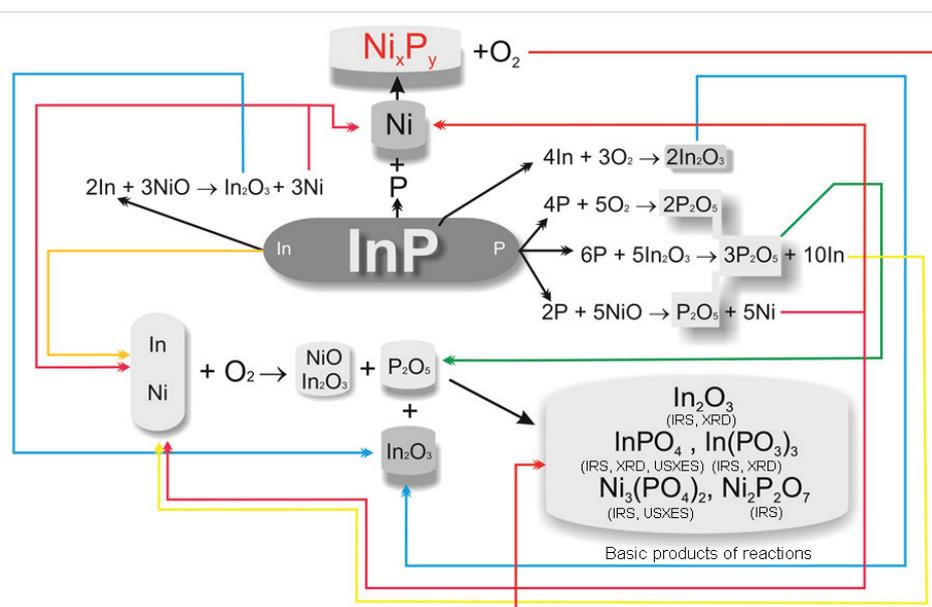


Рис. 7. Схема химических превращений при термоокислении гетероструктуры NiO/InP
[Fig. 7. Scheme of chemical transformations during thermal oxidation of the NiO/InP heterostructure]

Таблица 6. Состав пленок, сформированных окислением гетероструктур NiO(Co₃O₄)/GaAs(InP) (данные ИКС, РФА)

[Table 6. Composition of films formed by oxidation of NiO(Co₃O₄)/GaAs(InP) heterostructures (IRS, XRD data)]

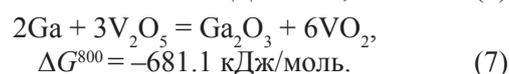
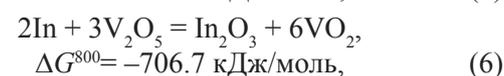
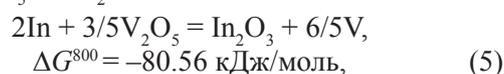
Гетероструктура [Heterostructure]	Режим окислирования [Oxidation condition]		Идентифицированные соединения [Identified compounds]
	T, °C	τ, мин [τ, min]	
NiO(25 нм[nm])/GaAs	450	10	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , NiAs
	450	100	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , Ni ₃ (AsO ₄) ₂ , Ni ₂ As ₂ O ₇
	540	100	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , Ni ₃ (AsO ₄) ₂ , NiAs ₂ O ₄
Co ₃ O ₄ (25 нм[nm])/GaAs	470	40	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , CoO, Co ₃ O ₄
	510	100	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , CoO, Co ₃ O ₄ , Co ₃ (AsO ₄) ₂
NiO(30 нм[nm])/InP	530	30	In ₂ O ₃ , InPO ₄ , In(PO ₃) ₃ , NiO, Ni ₃ (PO ₄) ₂
	530	90	In ₂ O ₃ , InPO ₄ , In(PO ₃) ₃ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , Ni ₇ P ₂ O ₇
Co ₃ O ₄ (80 нм[nm])/InP	480	100	In ₂ O ₃ , InPO ₄ , In(PO ₃) ₃ , Co ₃ O ₄ , Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
	510	100	In ₂ O ₃ , InPO ₄ , In(PO ₃) ₃ , Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇ , Co ₂ P ₄ O ₁₂

окисление металла за счет взаимодействия с про- диффундировавшим кислородом) приводит к рас- ходованию оксидов-транзисторов с развитием про- цесса окислирования во времени за счет осуществ- ления транзита и некоторой диффузии металла в полупроводниковую подложку. Толщина слоя на- пыленного оксида в данном случае определяет мо- мент полного расходования хемостимулятора.

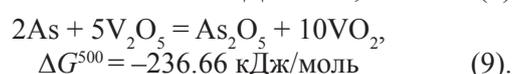
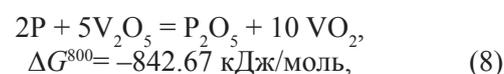
Для нанесённого жёстким методом магнетрон- ного распыления оксида ванадия установлено на- ибольшее хемостимулирующее действие в процес- сах окислирования InP и GaAs, заключающееся в окислительно-восстановительном взаимодействии V₂O₅ с компонентами подложки по каталитическо- му типу. Резкое снижение ЭЭА термоокислирова- ния гетероструктур V₂O₅/InP(GaAs) (более чем в 6 раз) при большом приросте толщины пленок по сравнению с собственным окислированием полу- проводников (90 % для GaAs и 110 % для InP) од- нозначно указывает на то, что процесс взаимодей- ствия хемостимулятора с компонентами полупро- водника не носит транзитный характер, а, вероят- нее всего, является синхронно-каталитическим.

При окислировании гетероструктур V₂O₅/InP с толщиной магнетронно нанесенного слоя V₂O₅ в 300 нм [60] было высказано предположение о ката- литическом механизме хемостимулирующего дей- ствия. Далее было установлено, что при уменьше- нии толщины слоя оксида ванадия на порядок (с 300 до 15–25 нм) изменения ЭЭА практически не происходит, таким образом, независимость значе- ний ЭЭА безусловно свидетельствуют в пользу ката- литического механизма.

В случае окислирования V₂O₅/InP(GaAs) на- блюдается малый расход катализатора V₂O₅ в те- чение термоокислирования [61], свидетельству- ющий о его регенерации в каталитическом цикле V⁴⁺ ↔ V⁵⁺. Это подтверждается и термодинамичес- кими расчетами. Реакция передачи кислорода с об- разованием металлического ванадия гораздо менее энергетически выгодна в сравнении с реакцией пе- рехода V₂O₅ в VO₂:



Кроме реакций (6, 7) возможно осуществле- ние и процессов:



Методами РФА и ИКС в течение всего про- цесса окислирования V₂O₅/InP(GaAs) фиксиру- ется наличие в формирующихся пленках оксидов ванадия V₂O₅ и VO₂ (табл. 7), то есть фактически подтверждается стадия циклической регенерации V₂O₅ [47]:



Для V₄O₉ характерна одна короткая связь V–O в интервале 0.16–0.165 нм, четыре связи в интер- вале 0.187–0.202 нм и одна длинная связь, которая

Таблица 7. Состав пленок, сформированных окислением гетероструктур $V_2O_5/GaAs(InP)$ (жёсткий метод, данные ИКС, РФА)

[Table 7. Composition of films formed by oxidation of $V_2O_5/GaAs(InP)$ heterostructures (hard method, IRS, XRD data)]

Гетероструктура [Heterostructure]	Режим окисливания [Oxidation condition]		Идентифицированные соединения [Identified compounds]	
	$T, ^\circ C$	τ , мин. [τ , min]	ИКС [IRS]	РФА [XRD]
$V_2O_5(25 \text{ нм}[nm])/InP$	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 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha\text{-VO}(PO_3)_3$, $(VO)_2P_2O_7$	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 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha\text{-VO}(PO_3)_3$, $(VO)_2P_2O_7$	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 , $[VO_4]^{3-}$, $\alpha\text{-VO}(PO_3)_3$, $(VO)_2P_2O_7$	InP, $InPO_4$, $In(PO_3)_3$, V_2O_5 , VO_2
$V_2O_5(25 \text{ нм}[nm])/GaAs$	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

для четырех неэквивалентных атомов ванадия равна 0.223, 0.240, 0.250 и 0.300 нм, то есть фактически $1/4$ часть атомов ванадия имеет координационное число 5, более характерное для пентаоксида ванадия [62]. Для оксида V_3O_7 из 36 атомов ванадия в элементарной ячейке 12 имеют октаэдрическую координацию, 16 – окружение в виде тригональной бипирамиды, 8 – в виде квадратной пирамиды, так что формулу этого оксида можно выразить как $V^{4+}V_2^{5+}O_7$. Такие

превращения, характерные для оксидов с неправильной структурой, несимметричным расположением ионов кислорода вокруг иона металла, рыхлой упаковкой, не требуют глубокой перестройки всей кристаллической решетки, протекают очень быстро с малыми затратами энергии.

Динамика изменения относительного прироста толщин пленок с развитием процесса во времени (рис. 8) также говорит о каталитическом типе воз-

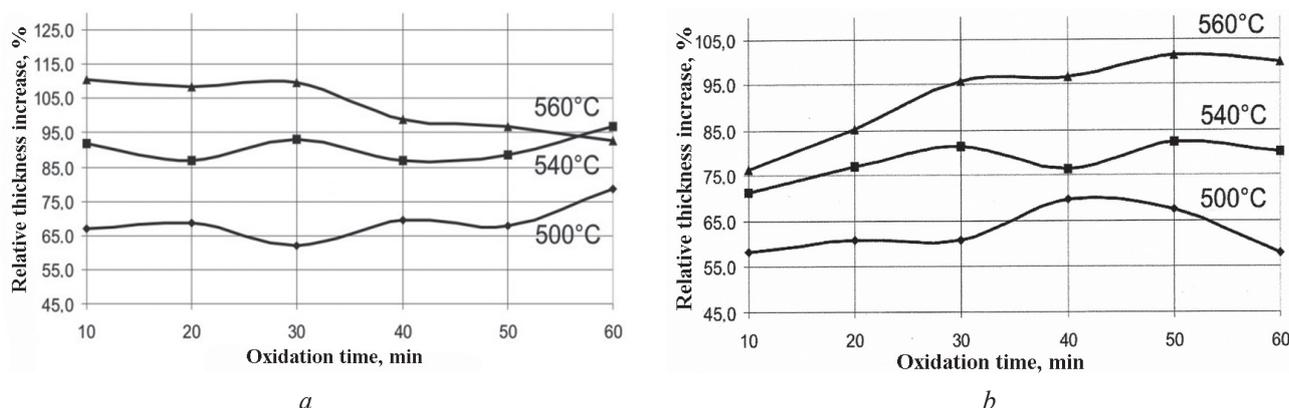


Рис. 8. Относительный прирост толщины пленок в процессах окисливания гетероструктур $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ (a) и $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$ (b) при различных температурах по сравнению с собственным окисливанием полупроводников

[Fig. 8. Relative increase in film thickness in the processes of oxidation of $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ (a) and $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$ (b) heterostructures at different temperatures in comparison with the own oxidation of semiconductors]

действия магнетронно нанесённого V_2O_5 . Ярко выраженное постоянство этой величины во времени, а также ее практическая независимость от толщины слоя нанесенного V_2O_5 (рис. 8a, b) доказывает регенерацию хемостимулятора V_2O_5 и, соответственно, каталитический механизм его действия.

В случае процесса, протекающего по транзитному механизму, форма кривых относительного прироста толщины пленок проходит через максимум при небольших временах оксидирования и завершается спадом на развитом этапе процесса (рис. 9). Так, на кривых относительного прироста толщины пленок, формируемых оксидированием Co_3O_4/InP , на начальном этапе процесса (до 15 мин при $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается резкий максимум (до 80 %), который на развитом этапе процесса сменяется значительным спадом до 35–40 %, характерным для транзитного механизма оксидирования.

Это связано с расходом транзистора за счет протекания транзитных взаимодействий, связывания его в устойчивые соединения (фосфаты) и некоторой диффузии выделившегося в ходе транзита металла в полупроводниковую подложку, и, соответственно, уменьшением хемостимулирующего эффекта с течением процесса.

Каталитический механизм действия V_2O_5 в процессах оксидирования InP и $GaAs$ подтверждает и практическая независимость кинетических параметров процессов (табл. 5) от природы подложки. При отсутствии негативного влияния переходной области $Me_xA_y^{III}B_z^V$ на границе раздела металл/полупроводник проявляется универсальность используемого хемостимулятора как ката-

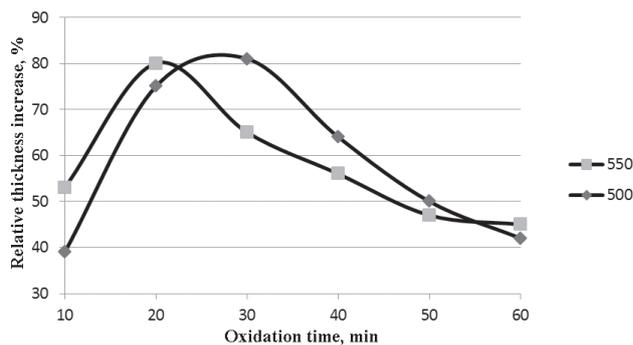


Рис. 9. Относительный прирост толщины пленок в процессе оксидирования гетероструктуры Co_3O_4/InP при различных температурах по сравнению с собственным оксидированием InP

[Fig. 9. The relative increase in the thickness of films during the oxidation of the Co_3O_4/InP heterostructure at different temperatures in comparison with the own oxidation of InP]

лизатора оксидирования бинарных полупроводников $A^{III}B^V$. Схема механизма оксидирования $V_2O_5/A^{III}B^V$ на примере гетероструктуры V_2O_5/InP представлена на рис. 10.

С точки зрения кинетических характеристик интересен процесс оксидирования гетероструктуры Co_3O_4/InP с низкими значениями ЭЭА на первом этапе и высокими – на втором (табл. 5). При оксидировании Co_3O_4/InP термодинамически процесс может протекать с аналогичным энергетическим выигрышем, что и оксидирование InP с нанесенным наноразмерным слоем V_2O_5 :

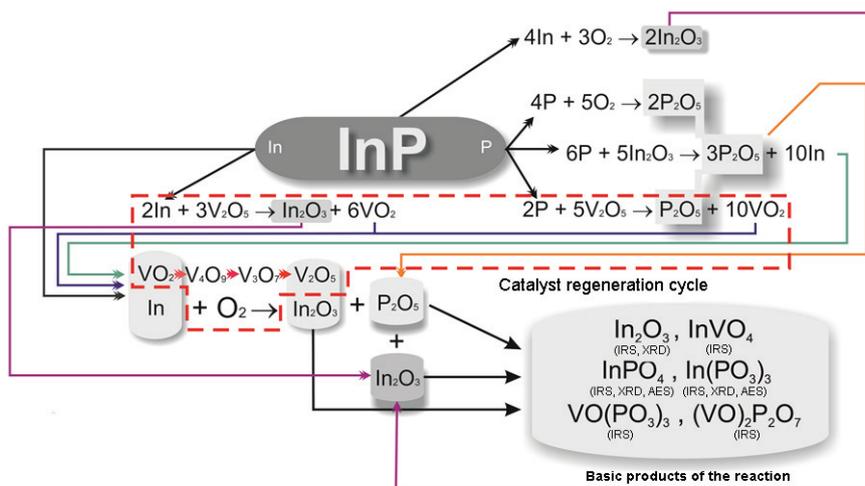
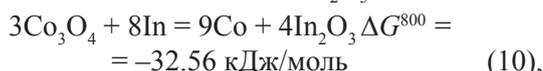
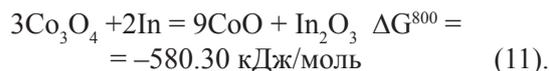


Рис. 10. Схема химических превращений при термооксидировании гетероструктуры V_2O_5/InP

[Fig. 10. Scheme of chemical transformations during thermal oxidation of a V_2O_5/InP heterostructure]



Предпосылки проявления оксидом Co_3O_4 каталитической активности в процессе оксидирования InP выражаются в низкой ЭЭА (60 кДж/моль), но только на первом этапе оксидирования. В дальнейшем начинают преобладать затруднения различной природы, и, прежде всего, затруднённая перестройка кристаллической структуры при переходе CoO в Co_3O_4 и обратно. Об этом свидетельствуют и зависимости относительного прироста толщины плёнок, формируемых оксидированием $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$, от времени процесса (см. рис. 9).

Таким образом, каталитический механизм действия магнетронно нанесённого V_2O_5 (жесткий способ) в процессах оксидирования фосфида индия и арсенида галлия обусловлен, прежде всего, химической природой пентаоксида ванадия, электронной конфигурацией d -металла и ковалентным типом химических связей ванадия с кислородом, способностью легко и обратимо переходить из степени окисления +5 в +4 (за счет неправильной структуры, несимметричного расположения ионов кислорода вокруг ионов металла, рыхлости в упаковке металл-кислородных полиэдров) [47, 62].

Морфология поверхности сформированных оксидированием $d\text{-MeO}/\text{GaAs}(\text{InP})$ плёнок отражает структуру с низкой шероховатостью с латеральными размерами неоднородностей в интервале 200–300 нм. Максимальный перепад высот рельефа таких плёнок составляет 18–24 нм, значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости весьма малы по величине – 1.64 и 2.38 нм соответственно.

Исследование ряда оптических характеристик образцов, формируемых в процессе хемостимулированного синтеза наноразмерных плёнок на InP , методом спектральной эллипсометрии (СЭ) позволяет сделать определенные выводы [63–65]. Показатель поглощения k для собственного оксида на InP достигает значения 0.3, что связано с самим механизмом термооксидирования полупроводника и появлением неокисленного индия в плёнках за счет реализации отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления. При этом объёмное содержание индия в собственном оксиде, определенное методом спектральной эллипсометрии с использованием модели гетерогенной среды, составляет порядка 8 %, что коррелирует с результатами электрофизических измерений, показывающих наличие омической проводимости таких плёнок.

Жесткий же метод магнетронного нанесения хемостимуляторов на поверхность $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ способствует формированию хемостимулированным синтезом слабопоглощающих в диапазоне длин волн 420-900 см^{-1} наноразмерных плёнок, для которых зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ в длинноволновой области имеют классическую для диэлектриков дисперсию. Очень малое поглощение – например, для образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$, оксидированного в режиме 500 °С, 60 мин, равно 0.02, – согласно модели гетерогенной среды интерпретируется включениями индия на уровне до 0.5 %.

Как уже было сказано выше, нанесение пентаоксида ванадия мягкими методами (в рамках одного способа – нанесение на поверхность до начала процесса термооксидирования) приводит к реализации транзитного механизма термооксидирования полупроводника. Уникальность оксида ванадия заключается в том, что нанесение слоёв возможно мягкими методами, в частности, с использованием золь-гель технологии. Очень часто в данном случае для синтеза плёнок оксидов ванадия используются металлоорганические соединения, такие как $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, триэтоксиванадил [14, 66] в различных растворителях. При этом установлено, что фазовый состав синтезированных плёнок, их морфология и свойства зависят от большого числа факторов – от использования разнообразных прекурсоров и растворителей (влияние оказывают концентрация исходного раствора, режим осаждения), вида и условий последующей сушки и отжига (окислительного или восстановительного).

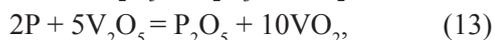
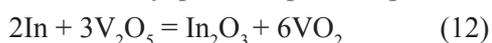
Возможность получения геля и золя пентаоксида ванадия позволяет осаждать его на поверхность $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, используя различные подходы: центрифугирование, осаждение из аэрозоля и т.д., что и было реализовано авторами данного обзора [67]. Развитие процесса оксидирования и характеристики формируемых в результате плёнок во многом определяются видом отжига – термического или импульсного фотонного. Так, осаждение геля V_2O_5 из аэрозоля с последующим термическим отжигом приводит к формированию гладких плёнок. Режимы термического отжига в данном случае подбираются таким образом, чтобы при выбранной температуре не происходило взаимодействие «плёнка-подложка» до начала термооксидирования, то есть, чтобы метод оставался мягким в указанной выше классификации. Варьирование режима отжига позволяет изменять содержание различных оксидных форм ванадия в нанесённом слое. Импульсная фотонная обработка гетероструктур $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$, сфор-

мированных диспергированием геля пентаоксида ванадия, является более эффективной как с точки зрения технологичности процесса (значительное сокращение затрат времени и энергии по сравнению с термическим отжигом), так и с точки зрения существенного увеличения скорости роста оксидных пленок в процессе термоокисления данных гетероструктур по сравнению с термически отожженными. Кроме того, импульсная фотонная обработка приводит к более эффективной и быстрой кристаллизации аморфной фазы геля V_2O_5 по сравнению с термической обработкой. Однако в данном случае назвать такой метод мягким уже нельзя: в процессе фотонного отжига начинается взаимодействие полупроводниковой подложки с нанесенным хемостимулятором, что характерно для жестких методов нанесения (магнетронное напыление и т. д.).

Расчитанные с использованием данных лазерной эллипсометрии значения ЭЭА окисления сформированных мягким методом и прошедших термический отжиг гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$ (210 кДж/моль для InP и 77 кДж/моль для GaAs) свидетельствуют о реализации транзитного механизма процесса. Расходование V_2O_5 в процессе термоокисления подтверждает транзитный характер действия хемостимулятора, поскольку необходимый для протекания катализа цикл регенерации $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ не осуществляется.

При окислении тонкопленочных структур с хемостимулятором, нанесенным мягким методом, процесс одноэтапен, и протекающие реакции таковы:

В плёнке вблизи внутренней границы раздела



активный в момент выделения VO_2 быстро окисляется. Однако появляется ещё одна стадия



приводящая к связыванию хемостимулятора с образованием $InVO_4$ и частичному выводу его из зоны реакции. Причина заключается в том, что жесткий метод позволяет создать соответствующие поверхностные комплексы уже на стадии нанесения хемостимулятора. При использовании мягкого метода образование таких комплексов затруднено, и каталитический механизм в конечном итоге не реализуется.

В нанесенном мягким методом слое хемостимулятора присутствуют низшие оксиды ванадия, т. к. пентаоксид выводится из зоны реакции, а эти

низшие формы практически не вступают в транзит. Они могли бы доокисляться до V_2O_5 , но кислород преимущественно расходуется на окисление индия и фосфора.

Таким образом, создание условий для синхронного каталитического механизма возможно в условиях сплошной границы, сформированной жестким способом, когда эта граница выступает как единый «навязанный» поверхностный комплекс.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование оксидов в качестве хемостимуляторов термического окисления $A^{III}B^V$ изменяет механизм процесса термоокисления полупроводников с собственного на транзитный либо каталитический. Основными факторами, определяющими механизм хемостимулирующего воздействия, являются химическая природа оксида-хемостимулятора и способ его введения в систему. Оксиды *p*-металлов (PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3), имеющих преимущественно одну устойчивую степень окисления, независимо от способа их введения в систему (из газовой фазы либо нанесение на поверхность полупроводника) реализуют транзитный механизм окисления GaAs и InP. Оксиды *d*-металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления (марганца и ванадия), вводимые в систему через газовую фазу, а также оксиды NiO и Co_3O_4 , наносимые на поверхность $A^{III}B^V$ и имеющие преимущественно одну устойчивую степень окисления, воздействуют в процессах термоокисления как хемостимуляторы-транзиторы. Резкое снижение ЭЭА окисления 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 , 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. Именно для этих случаев фиксируются интенсивные процессы фосфато- и арсенатообразования при низких (450–480 °C) температурах, эффективная кинетическая и химическая блокировка диффузии неокисленного индия в пленку (содержание индия 0.3–0.5 %, данные СЭ) и предотвращение сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела. Всё это приводит к значительному улучшению электрофизических параметров пленок вышеописанными способами.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-43-360595 p_a

THERMAL OXIDATION AS A METHOD OF FORMATION OF NANOSCALE FUNCTIONAL FILMS ON A^{III}B^V SEMICONDUCTORS: CHEMOSTIMULATED INFLUENCE OF METAL OXIDES OVERVIEW

© 2018 E. V. Tomina, I. Ya. Mittova, B. V. Sladkoptsev, V. F. Kostryukov, A. A. Samsonov, N. N. Tretyakov

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Received 04.05.2018

Abstract. The use of oxides as chemostimulators of A^{III}B^V thermal oxidation alters the mechanism of the process of thermal oxidation of semiconductors from its own to that of transit or catalytic. The mechanism of the process is determined by the chemical nature of the oxide-chemostimulator and the way it is introduced into the system (from the gas phase or deposition on the semiconductor surface).

The oxides of *p*-metal (PbO, Sb₂O₃, Bi₂O₃), having predominantly one stable oxidation state, realize a transit mechanism of semiconductors oxidation, regardless of the way they are introduced into the system. The oxides of *d*-metals (MnO₂, V₂O₅, CrO₃) introduced through the gas phase act on the processes of thermal oxidation of GaAs and InP as the chemostimulator-transitors. The effect of nanosized NiO and Co₃O₄ layers in the processes of InP and GaAs thermal oxidation develops as a transit type, which is confirmed by EEA values, which are of the same order of magnitude as the EEA of own oxidation of semiconductors, the consumption of oxide-chemostimulators with the passing of the process in time, a significant decrease in the relative increase in film thickness during the advanced stage of the process.

For nanosized layers of vanadium oxide (V) the mechanism of their effect on the process of oxidation of A^{III}B^V is determined to a large extent by the deposition method (within the framework of one way). Thermal oxidation of A^{III}B^V under the influence of vanadium pentoxide layers deposited by soft methods implements the transit mechanism of the process, this is indicated by the expenditure of V₂O₅ in films during thermal oxidation without subsequent regeneration. The catalytic nature of the effect of the magnetron-deposited (hard method) layers of V₂O₅ in the oxidation processes of InP and GaAs is confirmed by a sharp decrease in EEA in comparison with the own oxidation of semiconductors and the independence of its value from the thickness of the deposited V₂O₅ layer, the cyclic regeneration of vanadium V⁵⁺ ↔ V⁴⁺, and the dynamics of the change in the relative increase in film thicknesses. In this case, the processes of phosphate and arsenate formation take place at low temperatures (450-480 °C), an effective kinetic and chemical blocking of the diffusion of unoxidized indium into a film occurs, and segregation of arsenic at the inner interface prevented. All of the above leads to a significant improvement in the electrophysical parameters of the films.

Keywords: indium phosphide, gallium arsenide, thermal oxidation, chemostimulator, nanosized films.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

ACKNOWLEDGMENTS

The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-43-360595 p_a)

REFERENCES

- Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 9, pp. 874–881. DOI: 10.1134/S0020168514090088
- Tomina E. V. *Chemical Stimulated Oxidation of GaAs and InP Under the Influence of d-metals (Ni, Co, V), their Oxides and the Compositions of Oxides*. Diss. doct. chem. sci. Voronezh, 2017, 342 p. (in Russ.)
- Tomina E. V., Mittova I. Ya., Zelenina L. S. *Condensed Matter and Interphase*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 6–24. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/472. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A., Sladkoptsev B. V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 116–138. (in Russ.)
- Ievlev V. M., Mittova I. Ya., Samsonov A. A., Tomina E. V., Kashkarov V. M. *Doklady Chemistry*, 2007, vol. 417, no. 2, pp. 277–281. DOI: 10.1134/S0012500807120014
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A., Sladkoptsev B. V. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 2, pp. 230–234. DOI: 10.1134/S1087659611020106
- Sladkoptsev B. V., Lapenko A. A., Samsonov A. A., Tomina E. V., Mittova I. Ya. *Condensed Matter and Interphase*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 268–275. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_3_2010_009.pdf (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Tretyakov N. N., Sladkoptsev B. V. *Condensed Matter and Interphase*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 305–311. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_013.pdf (in Russ.)
- Kostruykov V. F., Mittova I. Ya. Patent RF, no. 2538415, 2015. (in Russ.)
- Qing Su., Xiaojun Pan, Erqing Xie, Yinyue Wang, Jiawen Qiu, Xueqin Liu *Rare Metals*, vol. 25, no. 6, p. 82–87. DOI: 10.1016/S1001-0521(07)60050-3
- Deepak Raj P., Sudha Gupta, Sridharan M. *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 9401–9407. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.04.110.
- Pervikov A., Lerner M. *Current Applied Physics*, vol. 17, no. 11, pp. 1494–1500. DOI: 10.1016/j.cap.2017.08.017.
- Lerner M. I., Shimanskiy V. V., Saveliev G. G. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.*, 2007, vol. 310, no. 2, pp. 122–126. Available at: http://www.lib.tpu.ru/full-text/v/Bulletin_TPU/2007/v310eng/i2/29.pdf
- Vinichenko D. A., Zlomanov V. P., Vasil'ev V. A., Seregin D. S., Berezina O. Ya. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 3, pp. 279–284. DOI: 10.1134/S0020168511030216
- Yakovleva D., Pergament A., Berezina O., Borisov P., Kirienko D., Pikulev V. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 44, pp. 78–84. DOI: 10.1016/j.mssp.2016.01.003.
- Berezina O., Kirienko D., Pergament A., Stefanovich G., Velichko A., Zlomanov V. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 574, pp. 15–19. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.058
- Vernardou D., Pemble M. E., Sheel D. W. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 188–189, pp. 250–254. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.037.
- Mittova I. Ya. *Vestnik VGU. Serija: Himija, biologija* [Bulletin of the VSU. Series: Chemistry, Biology], 2000, no. 2, pp. 5–12. (in Russ.)
- Ienlev V. M. *Tonkie plenki neorganicheskikh materialov: mehanizm rosta i struktura*. [Thin Films of Inorganic Materials: Growth Mechanism and Structure]. Voronezh, VSU Publ., 2008, 496 p. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sladkoptsev B. V., Dontsov A. I. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, vol. 8, no. 5, pp. 941–949. DOI: 10.1134/S1027451014050140
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sladkoptsev B. V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 307–314. Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume5/5-2/chemistry/paper07/>
- Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sladkoptsev B. V., Samsonov A. A. *Condensed Matter and Interphase*, 2014, vol. 16, no 1, pp. 60–66. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_1_2014_010.pdf (in Russ.)
- Tretyakov Yu. D., et. al. *Neorganicheskaja himija: Himija elementov: Uchebnik dlja stud. him. fak. un-tov* [Inorganic Chemistry: Chemistry of Elements: A Textbook for students. chem. fact. un-tov. Moscow, Academic Book Publ., 2007, 1216 p.
- Mittova I. Ya., Vasil'eva V. V., Terehov V. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1988, vol. 24, no. 12, pp. 1941–1944. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Semenov V. N. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 6, pp. 908–911. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 9, pp. 1829–1832. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1990, vol. 26, no. 10, pp. 2013–2016. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 12, pp. 2488–2490. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Malyshev O. M. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News

- of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 5, pp. 2041–2044. (in Russ.)
30. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Koljukaeva I. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 12, pp. 1954–1958. (in Russ.)
31. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Soshnikov V. V. *Doklady chemistry* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1997, vol. 354, no. 3, pp. 343–345. (in Russ.)
32. Mittova I. Ya., Soshnikov V. V., Kashkarov V. M., Pshestanchik V. R. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1999, vol. 35, no. 1, pp. 13–16. (in Russ.)
33. Mittova I. Ya., Borzakova G. V., Terehov V. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 10, pp. 2047–2051. (in Russ.)
34. Rode T. V. *Kislородnye soedinenija hroma i hromovye katalizatory* [Oxygen Compounds of Chromium and Chromium Catalysts]. Moscow, USSR AS Publ., 1962, pp. 20. (in Russ.)
35. Lobanov N. N., Izotov A. D., Pashkova O. N. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1185–1189. DOI: 10.1134/S0020168515120067
36. Yarzhemsky V. G., Murashov S. V., Izotov A. D. *Doklady Physics*, 2015, vol. 60, no. 11, pp. 491–494. DOI: 10.1134/S1028335815110087
37. Yarzhemsky V. G., Murashov S. V., Izotov A. D. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 11, pp. 1131–1135. DOI: 10.1134/S0020168517110176
38. Guimond S., Sturm J. M., Gübke D., Romanysyn Y., Naschitzki M., Kühlenbeck H., Freund H.-J. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 31, pp. 11835–11846. DOI: 10.1021/jp8011156.
39. Atuchin V. V., Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Kruchinin V. N., Ramana C. V., *Optics and Spectroscopy*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 423–427. DOI: 10.1134/S0030400X14090033
40. Shahid M., Shakir I., Yang S.-J., Kang D. J. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 124, no. 1, pp. 619–622. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.07.023.
41. Diaz-Guerra C., Piqueras J. *Crystal Growth & Design*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 1031–1034. DOI: 10.1021/cg070612w.
42. Zaharova G. S. *Intercalates of Vanadium Oxides and Nanotubules Based on Them: Synthesis, Structure, Properties*. Diss. doct. chem. sci. Ekaterinburg, 2007, 277 p. (in Russ.)
43. Livage J. *Chemistry of Materials*, 1991, no. 3, pp. 578–593. DOI: 10.1021/cm00016a006
44. Grigorieva A. V., Tarasov, A. B., Goodilin E. A., Volkov V. V., Tretyakov Yu. D. *Glass Physics and Chemistry*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 232–236. DOI: 10.1134/S1087659607030078
45. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Kazakova E. L. *Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 11, pp. 478–480. DOI: 10.1134/1.1262883
46. Berezina O. Ya., Velichko A. A., Lugovskaya L. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B. *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 5, pp. 505–511. DOI: 10.1134/S0020168507050123
47. Krylov O. V. *Geterogenyj kataliz* [Heterogeneous Catalysis]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004, 679 p. (in Russ.)
48. Glushko V.P. *Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv. Spravochnoe izdanie* [Thermodynamic Properties of Individual Substances]. Moscow, Nauka Publ., 1985. (in Russ.)
49. Kazenas E. K. *Termodinamika isparenija oksidov* [Thermodynamics of Evaporation of Oxides]. Moscow, LKI Publ., 2007, 474 p. (in Russ.)
50. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Semenov V. N., Kuznetsova I. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 5, pp. 897–900. (in Russ.)
51. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Semenov V. N. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 12, pp. 2491–2494. (in Russ.)
52. Tomina E. V., Sukhochev A. S., Meshcheryakova E. K., Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 5, pp. 520–525. DOI: 10.1134/S0020168507050159
53. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sukhochev A. S., Vasyukevich A. O. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, no. 12, c. 1284–1287. DOI: 10.1023/B:INMA.0000008914.56903.be
54. Tomina E. V., Mittova I. Ya., Sukhochev A. S., Sladkoptsev B. V. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 2, pp. 238–246. DOI: 10.1134/S1087659610020136
55. Sukhochev A. S., Tomina E. V., Mittova I. Ya. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, vol. 34, no. 6, pp. 724–741. DOI: 10.1134/S1087659608060102
56. Tomina E. V., Sukhochev A. S., Meshcheryakova E. K., Mittova I. Ya. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija* [Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2008, no. 11, pp. 88–92. (in Russ.)
57. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Khorohordina A. O., Sukhochev A. S. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija* [Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2004, no. 9, pp. 69–72. (in Russ.)
58. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sukhochev A. S., Prokin A. N., Vasyukevich A. O. *Russian Microelectronics*, 2002, vol. 31, no. 2, pp. 84–87. DOI: 10.1023/A:1014385224423
59. Mittova I. Ya. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 5, pp. 917–927. (in Russ.)

60. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1991, vol. 318, no. 1, pp. 139–143. (in Russ.)

61. Lapenko A. A., Lisitsyn S. V., Tomina E. V., Valyukhov D. P., Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1163–1168. DOI: 10.1134/S0020168508110022

62. Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry: Vol. 3*. Oxford, Oxford University Press, 1984, 1382 p.

63. Shvets V. A., Rykhliitskii S. V., Mittova I. Ya., Tomina E. V. *Technical Physics*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1638–1645. DOI: 10.1134/S1063784213110248

64. Mittova I. Ya., Shvets V. A., Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Tret'yakov N. N., Lapenko A. A. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 179–184. DOI: 10.1134/S0020168513020143

65. Mittova I. Ya., Shvets V. A., Tomina E. V., Samsonov A. A., Sladkopevtsev B. V., Tret'yakov N. N. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 10, pp. 963–970. DOI: 10.1134/S0020168513100075

66. Tutov E. A., Vinichenko D. A., Tutov E. E., Al-Khafaji H. I., Rummyantseva N. A., Zlomanov V. P. *Condensed Matter and Interphase*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 358–362. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_018.pdf (in Russ.)

67. Sladkopevtsev B. V., Tomina E. V., Mittova I. Ya., Dontsov A. I., Pelipenko D. I. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 335–340. DOI: 10.1134/S102745101602018X

Томина Елена Викторовна – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: imittova@mail.ru

Сладкопеевцев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(905) 6505334; e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Кострюков Виктор Федорович – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Самсонов Алексей Алексеевич – к. х. н., ведущий инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(903) 6536485; e-mail: samsonjr@mail.ru

Третьяков Никита Николаевич – выпускник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(952) 5519531; e-mail: nikos31@mail.ru

Elena V. Tomina – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Irina Y. Mittova – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

Boris V. Sladkopevtsev – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(905) 6505334, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Victor F. Kostryukov – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: vc@chem.vsu.ru

Alexey V. Samsonov – Cand. Sci. (Chem.), Lead Engineer of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(903) 6536485, e-mail: samsonjr@mail.ru

Nikita N. Tret'yakov – graduate of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(952) 5519531, e-mail: nikos31@mail.ru