

На правах рукописи

Донкарева Ирина Александровна



**ОБЛАСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
МЕЖДУ ОКСИДАМИ-АКТИВАТОРАМИ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2006

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Миттова Ирина Яковлевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Пономарева Наталия Ивановна

кандидат химических наук, доцент
Кузнецова Ирина Владимировна

Ведущая организация: Ставропольский государственный университет

Защита состоится 23 ноября 2006 г. в 12-40 часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд.290.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «20» октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание диэлектрических слоев и гетероструктур диэлектрик/полупроводник на поверхности соединений $A^{III}B^V$ и, в частности, GaAs за счет собственного термического окисления осложнено протеканием побочных процессов, неблагоприятно сказывающихся на свойствах как самого диэлектрического слоя, так и границы раздела полупроводник/оксид. Одним из путей решения этой проблемы является так называемое хеомостимулированное окисление¹, позволяющее осуществить кинетическую блокировку неблагоприятных стадии за счет целенаправленного изменения маршрутов гетерогенных процессов при введении в систему определенных соединений-активаторов. При введении активаторов в газовую фазу была обнаружена неаддитивность их совместного хеомостимулирующего воздействия², что, в принципе, позволяет более гибко управлять маршрутами многоканальных реакций и целенаправленно формировать функциональные слои с широкой вариацией состава и свойств. Помимо прикладных аспектов проблемы, исследования нелинейных эффектов при совместном воздействии активаторов позволяют расширить представления о кинетике и механизме многомаршрутных гетерогенных реакций – химической индукции, термодинамическом и кинетическом сопряжении, каталитических процессах в открытых неравновесных тонкопленочных системах. Таким образом, эти исследования важны как в научном, так и в прикладном отношении. Однако, в предыдущих исследованиях не были выявлены области, в которых могут осуществляться связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за наблюдаемые нелинейные эффекты. Между тем, ответ на этот вопрос принципиально важен для более глубокого понимания механизма совместного воздействия активаторов в процессах хеомостимулированного термического окисления полупроводников при создании на их поверхности тонкопленочных диэлектрических слоев.

Цель работы. Установление областей локализации взаимодействий между оксидами р- и d-элементов, обуславливающих неаддитивность хеомостимулирующего воздействия их композиций на термическое окисление арсенида галлия.

Для достижения поставленной цели требовалось решение следующих задач исследования:

1. Изучение нелинейных эффектов при совместном хеомостимулирующем воздействии бинарных композиций активаторов $PbO - MnO_2$ и $MnO_2 - V_2O_5$ на процесс термического окисления GaAs в зависимости от состава композиций, температуры и времени процесса.
2. Исследование воздействия композиций оксидов-активаторов $Sb_2O_3 - Bi_2O_3$, $PbO - Sb_2O_3$, $PbO - Bi_2O_3$, $PbO - MnO_2$ и $V_2O_5 - MnO_2$ при раз-

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

² Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейный эффект совместного воздействия активаторов на процесс термоокисления арсенида галлия // Доклады Академии Наук. 1996. Т.349. N 5. С.641-643.

дельном введении компонентов в газовую фазу в сравнении с процессами при их совместном введении.

3. Установление элементного состава оксидных слоев, полученных на поверхности арсенида галлия, и твердофазных взаимодействий в композициях активаторов при помощи инструментальных методов анализа.
4. Определение состава паровой фазы над композициями активаторов в сравнении с испарением индивидуальных оксидов.
5. Развитие представлений о вкладе твердофазных и газофазных взаимодействий между оксидами, ответственных за наблюдаемые нелинейные эффекты их совместного хемостимулирующего воздействия при термоокислении GaAs.

Методы исследования

- толщину оксидных слоев на поверхности арсенида галлия определяли методом лазерной эллипсометрии (эллипсометр ЛЭФ-3М);

- изменение фазового состава в композициях оксидов-активаторов в результате твердофазных взаимодействий определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4);

- определение качественного и количественного элементного состава оксидных слоев, полученных на поверхности GaAs, осуществляли методами инфракрасной спектроскопии (Инфралюм ФТ-02, UR-10), рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (VRA – 30, Carl Zeiss Yena), локального рентгеноспектрального микроанализа (KamScan);

- исследования состава паровой фазы при совместном испарении оксидов-активаторов осуществляли масс-спектрометрически эффузионным методом Кнудсена (масс-спектрометр МС-1301).

Научная новизна

- установлено, что взаимодействия между оксидами-активаторами реализуются, главным образом, в твердой фазе и в газовой фазе при их испарении. Взаимодействия между ними на поверхности окисляемого полупроводника не оказывают существенного влияния на наблюдаемые нелинейные эффекты;

- показано, что при отсутствии ярко выраженного химического сродства между активаторами (система $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$) процессы, протекающие в твердой и газовой фазе, приводят к взаимному ослаблению их хемостимулирующей активности (отрицательный нелинейный эффект) примерно в равной степени (56 и 44 % соответственно);

- обнаружено, что при химическом взаимодействии между активаторами в твердой фазе (системы $\text{PbO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - \text{MnO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_2$) имеет место взаимное усиление хемостимулирующей активности (положительный нелинейный эффект), в то время, как процессы в газовой фазе приводят к существенному отрицательному отклонению от аддитивного совместного хемостимулирующего действия;

- обнаружено, что для различных систем активаторов и составов композиций содержание элементов-активаторов в оксидных слоях на поверхности GaAs при раздельном испарении активаторов в целом ниже, чем при совместном, что указывает на меньшую их хемостимулирующую активность в этих условиях и

объясняет усиление отрицательного нелинейного эффекта совместного воздействия активаторов при взаимодействиях между ними только в газовой фазе;

- показано, что взаимное влияние активаторов в паровой фазе проявляется, главным образом, в усилении диссоциативных процессов, увеличением содержания атомарных свинца и висмута, что и является одной из причин усиления отрицательных отклонений от аддитивности. Вместе с тем, при реализации твердофазных взаимодействий паровая фаза содержит более богатые кислородом молекулярные формы, продукты взаимодействия исходных оксидов (например, PbSb_2O_4) или затормаживается собственная диссоциация (например, MnO_2 в присутствии V_2O_5), что обеспечивает взаимное усиление хемостимулирующей активности;

- установлена общая закономерность, в соответствии с которой во всех случаях, когда между компонентами-активаторами реализуются взаимодействия в твердой фазе, они способствуют сохранению в паровой фазе молекулярных оксидных форм, обеспечивая, тем самым, положительный эффект. Только когда химические взаимодействия между компонентами не наблюдаются (система $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$), положительный вклад отсутствует. Таким образом, собственно газофазные процессы в композициях оксидов активаторов имеют преимущественно диссоциативный характер, а возможность ассоциации в газовой фазе обусловлена твердофазными взаимодействиями.

На защиту выносятся:

1. Локализация взаимодействий между активаторами в композициях оксидов p- и d- элементов, воздействующих на окисление GaAs через газовую фазу.
2. Способ отдельного введения оксидов-активаторов в газовую фазу, позволяющий выявить специфику нелинейных эффектов за счет взаимодействий в газовой фазе.
3. Результаты исследования состава паровой фазы над композициями оксидов-активаторов при их совместном испарении в сравнении с испарением индивидуальных оксидов.
4. Закономерности изменения элементного состава оксидных слоев на поверхности GaAs в зависимости от состава композиций оксидов-активаторов и способа их введения в систему.
5. Взаимодействия между активаторами в твердой и газовой фазах как фактор, определяющий нелинейные эффекты их совместного хемостимулирующего воздействия при окислении арсенида галлия.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть применены для более гибкого управления процессами хемостимулированного термического окисления бинарных полупроводников, составом и свойствами образующихся оксидных слоев как элементов гетероструктур диэлектрик/полупроводник.

Проведенные исследования поддержаны грантами: грант РФФИ № 02-03-32418 "Механизм формирования гетероструктур при хемостимулированном окислении полупроводников", грант РФФИ № 03-03-96500-р2003цчр_а "Нелинейные эффекты в процессах хемостимулированного синтеза диэлектрических

оксидных слоев на $A^{III}B^V$ », грант РФФИ № 06-03-96338-р_центр_а “Воздействие хемостимуляторов на кинетику и механизм термического окисления полупроводников $A^{III}B^V$ в процессах формирования тонких пленок и гетероструктур”, Межвузовская научная программа Университеты России №УР.06.01.020 “Процессы хемостимулированного окисления полупроводников”, Межвузовская научная программа Университеты России №УР.06.01.001 “Нелинейные эффекты совместного воздействия хемостимуляторов в процессах термического окисления полупроводников”.

Апробация. Результаты работы были доложены на: Международной школе-семинаре «Нелинейные процессы в дизайне материалов» (Воронеж, 2002); Всероссийских научных чтениях (с международным участием), посвященных 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2002); I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2002», Воронеж, 2002); II, IV и VI Международных научных конференциях «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2002, 2004, 2006).

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи (в изданиях РАН) и 8 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, содержит 140 страниц машинописного текста, включая 16 таблиц, 17 рисунков и библиографический список, содержащий 95 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ имеющихся литературных данных по проблеме исследования. Рассмотрены особенности термического окисления арсенида галлия. Показано, что этот процесс осложнен протеканием вторичных взаимодействий, приводящих к накоплению недоокисленного мышьяка на внутренней границе раздела и, следовательно, к деградации функциональных свойств гетероструктуры полупроводник/диэлектрик.

Показано, что одним из эффективных путей разрешения этой проблемы является хемостимулированное термическое окисление, суть которого заключается в введении в систему определенных соединений-активаторов, обеспечивающих ускоренное окисление компонентов полупроводника и кинетическую блокировку неблагоприятных вторичных взаимодействий, наблюдающихся при его собственном окислении. Рассмотрены процессы хемостимулированного окисления арсенида галлия под воздействием оксидов ряда p- и d-элементов, вводимых в газовую фазу, обсуждены особенности их кинетики и механизма.

Особое внимание уделено обсуждению особенностей совместного воздействия двух оксидов-активаторов, вводимых в составе единой композиции при термическом окислении GaAs. В этих процессах обнаружены нелинейные эффекты, проявляющиеся в неаддитивном изменении толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника в зависимости от состава композиций активаторов. Эти нелинейные эффекты интерпретированы на основе представлений о связывающих взаимодействиях между активаторами, обусловленных различием их химической природы. Показано, что описанные нелинейные эффекты

обусловлены, главным образом, кислотно-основными и окислительно-восстановительными взаимодействиями между активаторами, обеспечивающими возникновение дополнительных каналов связи между ними, которые, в свою очередь, приводят к несоблюдению принципа линейной независимости параллельных процессов, что и является причиной наблюдаемых отклонений от аддитивности при совместном хеомостимулирующем воздействии активаторов в составе единой композиции.

На основании анализа литературных данных сделан вывод, что к настоящему времени остается открытым вопрос о локализации этих связывающих взаимодействий, которые, в принципе, могут осуществляться между активаторами в твердой фазе, при их совместном испарении в газовой фазе, а также на поверхности окисляемого полупроводника. Ответ на этот вопрос позволит более глубоко понять причины, обуславливающие неаддитивность совместного хеомостимулирующего воздействия активаторов и, таким образом, открывает дополнительные возможности целенаправленного воздействия на кинетику и механизм сложных многоканальных реакций в процессах хеомостимулированного окисления полупроводников.

Во второй главе описаны методики формирования оксидных слоев на поверхности GaAs под воздействием композиций активаторов, методы исследования их фазово-элементного состава, превращений в композициях активаторов, состава паровой фазы при их совместном испарении. Дана характеристика исходных материалов, приведены данные по давлению и составу пара над индивидуальными оксидами-активаторами, используемыми в настоящей работе. Обоснованы температурный и временной режимы осуществления процессов.

Процесс окисления осуществляли в горизонтальном кварцевом реакторе в печи с резистивным нагревом в потоке кислорода. Композиции активаторов загружали в цилиндрический кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина GaAs. Таким образом, введение активаторов осуществлялось через газовую фазу при их испарении в изотермических по отношению к окисляемой подложке условиях. Для сопоставления результатов эксперимента все условия (предокислительная обработка подложки, общая масса навески активаторов, расстояние от поверхности активаторов до окисляемой пластины) были стандартизированы. Окисление осуществляли при температурах 530–560 °С в течение 10–60 мин.

Для изучения особенностей совместного поведения активаторов в газовой фазе была разработана методика их введения, исключающая возможность твердофазных взаимодействий между ними. Контейнер разделялся кварцевой перегородкой на две не контактирующие между собой половины, в которые помещались навески индивидуальных оксидов-активаторов (рис.1). В результате такого пространственного разделения на поверхности GaAs образуются три четко различаемые области. В областях 1 и 3 окисление осуществляется преимущественно под воздействием оксидов (1) и (2) соответственно. Сравнение действия пространственно разделенных оксидов с их воздействием из единой композиции (достигаемая толщина оксидного слоя, содержание в нем элементов-

активаторов) осуществлялось в области 2, в которой реализуется их совместное хемотростимулирующее воздействие.

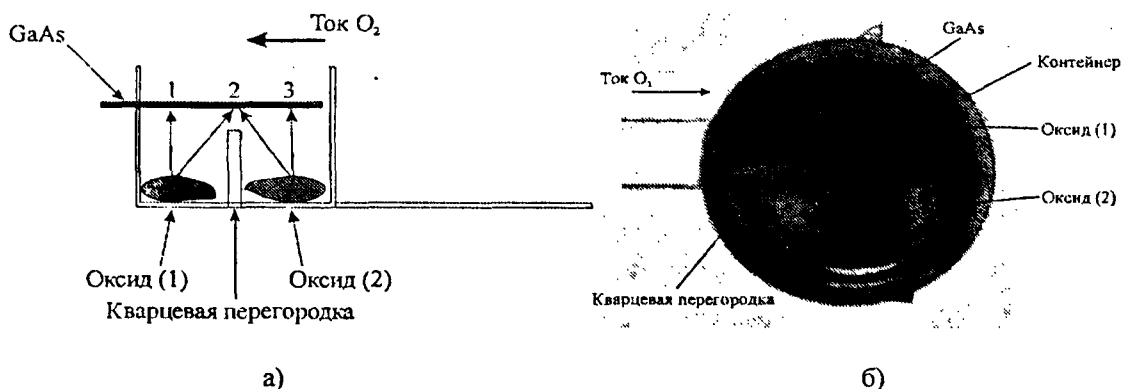


Рис.1. Схема совместного воздействия пространственно разделенных активаторов: а) – схематическое изображение; б) – вид сверху (фотография контейнера с образцом).

Толщину полученных оксидных слоев определяли методом лазерной эллипсометрии. Для выявления характера нелинейных эффектов при воздействии бинарных композиций активаторов в зависимости от состава композиций использовали диаграммы состав – свойство, где по оси ординат представлена относительная интегральная толщина, определяемая из соотношения: $d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - \sum x_i \cdot d_i^o(\tau)$, где $d^R(x, \tau)$ – относительная интегральная толщина; $d(x, \tau)$ – экспериментальная толщина оксидного слоя; $d_i^o(\tau)$ – толщины, обусловленные независимым действием индивидуальных оксидов-активаторов; x_i – мольные доли оксидов-активаторов в композиции.

Фазово-элементный состав полученных на поверхности GaAs оксидных слоев определяли методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Для выявления взаимодействий между активаторами в твердой фазе использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Состав паровой фазы при совместном испарении активаторов в сравнении с индивидуальным испарением изучали методом масс-спектрометрии.³

В третьей главе обсуждаются результаты исследований по выявлению областей локализации каналов связи между соединениями-активаторами при хемотростимулированном термоокислении GaAs с участием бинарных композиций оксидов р-элементов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO при их совместном и раздельном введении в газовую фазу. Для выявления возможного вклада взаимодействий между активаторами на поверхности окисляемого полупроводника в каждом случае процесс окисления осуществляли как на чистой поверхности GaAs, так и на предварительно окисленной в отсутствие активаторов. Результаты представлены на рис.2.

³ Автор приносит благодарность д.х.н. проф. С.И.Лопатину (СПбГУ) за помощь в осуществлении масс-спектрометрических исследований.

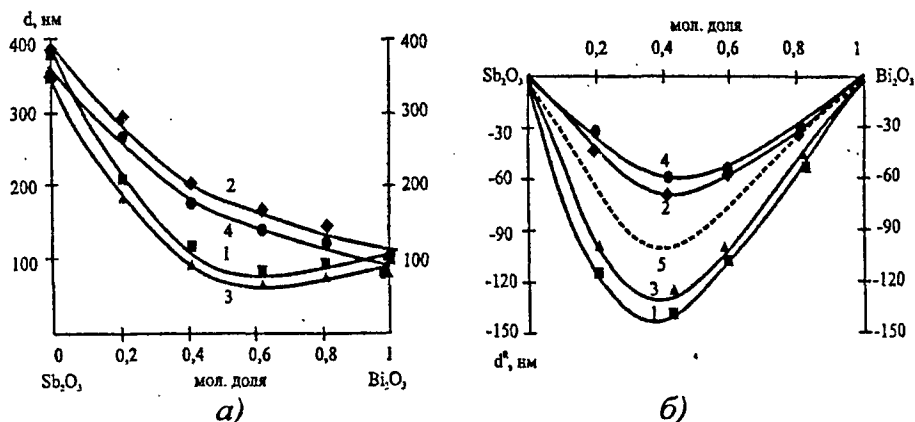


Рис.2. Зависимости толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидного слоя от состава композиции активаторов $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ при времени окисления 40 мин. и температуре 530 °С: 1 – совместное введение, чистая поверхность; 2 – раздельное введение, чистая поверхность; 3 – совместное введение, окисленная поверхность; 4 – раздельное введение, окисленная поверхность; 5 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий в композициях активаторов

Отрицательное отклонение от аддитивного хеомстимулирующего воздействия оксидов-активаторов при их совместном введении (кривые 1, 3) выражено существенно сильнее, чем при раздельном, когда исключены твердофазные взаимодействия (кривые 2, 4). Однако взаимодействия в газовой фазе также приводят к отрицательному нелинейному эффекту. В то же время толщина оксидного слоя в процессах на чистой и предварительно окисленной поверхности GaAs различается незначительно (кривые 1, 2 или 3, 4), т.е. возможные взаимодействия между активаторами на поверхности подложки не играют определяющей роли в наблюдаемых нелинейных эффектах. По разности d^r при совместном и раздельном введении активаторов рассчитан вклад твердофазных взаимодействий между активаторами (кривая 5). Для композиций активаторов $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ общее отрицательное отклонение от аддитивности определяется процессами, локализованными как в твердой, так и в газовой фазе с примерно равными вкладами (примерно 56 и 44 % соответственно).

Согласно данным РФА, заметных химических взаимодействий между активаторами при их отжиге не зафиксировано, что согласуется с литературными данными по диаграмме состояния системы $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Согласно результатам ЛРСМА, элементы-активаторы включаются в состав оксидного слоя на поверхности GaAs (табл.1), что подтверждает их хеомстимулирующее действие по транзитному механизму. А по данным ИКС эти элементы находятся в слое в окисленном состоянии.

Вместе с тем, соотношение элементов-активаторов в исходной навеске и в результирующем слое различается, что особенно заметно в условиях их раздельного введения в газовую фазу (сравнение осуществляли по данным для области 2, см. табл.1). Это свидетельствует о взаимном влиянии испаряемых оксидов в паровой фазе. По данным масс-спектрометрии в паре над композицией $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4}$ зафиксированы молекулярные формы SbO^+ , Sb_3O_4^+ и Sb_4O_6^+ ; в то время как над индивидуальным оксидом сурьмы пар состоит на 100% из

димера Sb_4O_6 . Кроме того, в незначительном количестве (в согласии с табл.1) зафиксирован висмут только в атомарном виде, хотя при собственном испарении оксида висмута содержание атомарного Bi в паре составляет примерно 60%. Таким образом, взаимодействия в паровой фазе приводят к усилению диссоциативных процессов, а следовательно, к уменьшению хемостимулирующей активности оксидов, что и проявляется в виде отрицательного нелинейного эффекта.

Таблица 1

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиции 60% Sb_2O_3 + 40% Bi_2O_3 при совместном и раздельном воздействии

Область на поверхности GaAs (см. рис.1)	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Sb	Bi	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
Совместное испарение					
1	21,069	12,519	0,023	0,030	66,382
2	21,247	15,556	0,053	0,041	63,102
3	22,009	17,338	0,093	0,041	60,520
В композиции – Sb : Bi = 1,5 : 1					
В пленке – Sb : Bi = 1,3 : 1					
Пространственное разделение					
1	16,183	10,766	2,227	0,006	70,819
2	21,631	19,138	0,670	0,004	58,561
3	23,480	22,350	0,049	0,003	54,119
В композиции – Sb : Bi = 1,5 : 1					
В пленке – Sb : Bi = 167 : 1					

Для композиций активаторов $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$ наблюдаются знакопеременные нелинейные эффекты, в согласии с ранее опубликованными результатами. При этом с увеличением как температуры, так и времени процесса положительное отклонение от аддитивности ослабевает по абсолютной величине и по интервалу составов, в то время как отрицательный нелинейный эффект становится более интенсивным. На рис.3 представлены результаты для развитой стадии процесса.

Здесь и далее не проводились эксперименты с предварительно окисленной поверхностью GaAs, учитывая отмеченное выше незначительное различие результатов для окисленной и неокисленной поверхности.

Принципиальным отличием рассматриваемых процессов от обсужденных выше является то, что при раздельном введении активаторов отрицательное отклонение от аддитивного воздействия активаторов выражено в большей степени (кривые 2), чем при совместном испарении (кривые 1), т.е. разностный эффект, обусловленный вкладом твердофазных взаимодействий между активаторами, оказывается положительным (кривые 3).

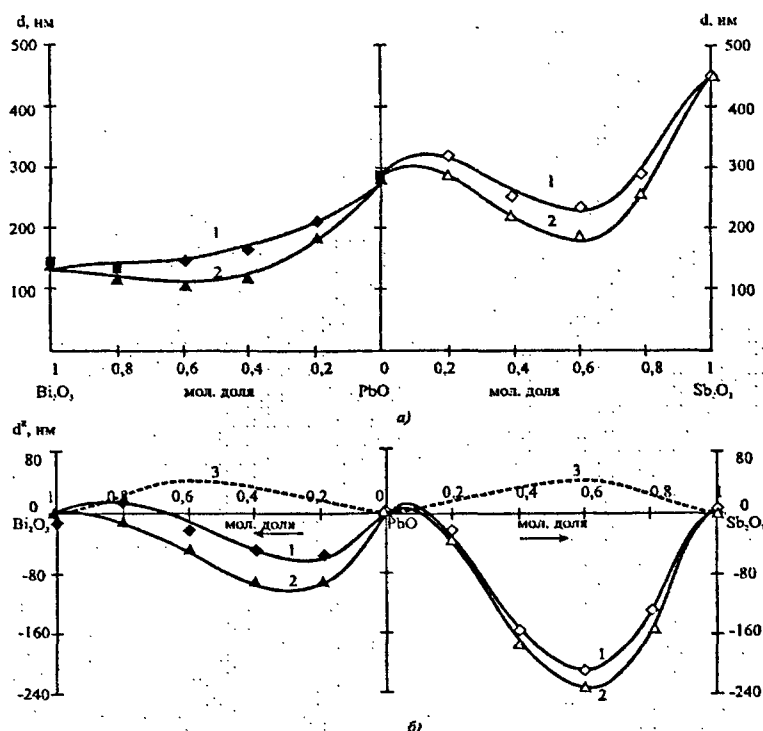


Рис.3. Зависимости толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидного слоя от состава композиций активаторов PbO – Bi₂O₃ и PbO – Sb₂O₃ при времени окисления 40 мин и температуре 550 °C: 1 – совместное введение; 2 – раздельное введение; 3 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий

В системе PbO– Bi₂O₃ известно большое количество промежуточных фаз, которые, однако, не характеризуются выраженной химической индивидуальностью, а в системе PbO – Sb₂O₃ компоненты которой более сильно дифференцированы в кислотно-основном отношении, взаимодействия выражены более ярко, вплоть до образования метаантимонита свинца PbSb₂O₄. Эти взаимодействия накладывают определенный отпечаток на характер нелинейных эффектов при совместном хемостимулирующем воздействии этих оксидов.

Соотношение элементов-активаторов в сформированном оксидном слое при раздельном и совместном их испарении (ЛРСМА) существенно различается (см. табл. 2, 3).

В случае совместного испарения сурьмы в пленке оказывается примерно в 3 раза больше, чем это отвечает относительному содержанию в исходной композиции, а при раздельном введении – примерно в 10 раз больше. Однако в композиции с оксидом висмута свинца в пленке оказывается несравненно больше, чем висмута, особенно при раздельном введении, несмотря на то, что при собственном испарении давление пара над PbO и Bi₂O₃ при температурах эксперимента одного порядка.

Согласно данным масс-спектрометрических исследований, в паре над композицией состава (PbO)_{0,8}(Sb₂O₃)_{0,2}, в отличие от собственного испарения, три- и тетрамерные формы оксида свинца отсутствуют, моно- и димерные формы

представлены крайне незначительно, а доминирует атомарный свинец – соотношение $Pb : PbO : (PbO)_2 = 1 : 0,03 : 0,08$.

Таблица 2

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиции 60% Sb_2O_3 + 40 % PbO

Область на поверхности GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Sb	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
Пространственное разделение					
1	34,754	12,907	0,454	2,184	49,700
2	26,610	6,209	4,026	0,278	58,879
3	24,333	5,804	9,052	0,229	60,583
В композиции $Sb : Pb = 1,5 : 1$					
В пленке – $Sb : Pb = 14,5 : 1$					
Совместное испарение					
	27,210	5,644	4,155	0,925	61,582
Соотношение в композиции – $Sb : Pb = 1,5 : 1$					
Соотношение в пленке – $Sb : Pb = 4,5 : 1$					

Таблица 3

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиции 20% PbO + 80% Bi_2O_3

Область на поверхности GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Bi	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
Пространственное разделение					
1	28,050	7,190	0	5,242	59,517
2	34,832	5,638	0,008	1,663	57,859
3	38,329	8,051	0	0,066	53,554
Соотношение в композиции – $Bi : Pb = 4 : 1$					
Соотношение в пленке – $Bi : Pb = 1 : 208$					
Совместное испарение					
	35,522	16,712	0,059	2,215	46,758
Соотношение в композиции – $Bi : Pb = 4 : 1$					
Соотношение в пленке – $Bi : Pb = 1 : 37$					

Однако при повышенных температурах (в квазиравновесных условиях) в паре зафиксированы молекулы $PbSb_2O_4$ – примерно 10% от содержания атомарного свинца и PbO (соотношение $Pb : PbO : (PbO)_2 : PbSb_2O_4 = 1 : 1 : 0,5 : 0,1$). В паре над композицией $(PbO)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$ также преобладают продукты диссоциации. Это касается и оксида свинца, для которого зафиксированы только атомарный свинец, мономер PbO и димер $(PbO)_2$ в соотношении $1 : 1,2 : 0,16$, т.е. с резким преобладанием Pb по сравнению с собственным испарением. Но особенно это относится к оксиду висмута, который и при собственном испарении существенно диссоциирован ($Bi : BiO = 4 : 1$), а при совместном испарении

с PbO он диссоциирован практически полностью ($\text{Bi} : \text{BiO} = 40 : 0,6$). Преобладание атомарных продуктов диссоциации, естественно, не обеспечивает возможность транзитной передачи кислорода, что и объясняет существенное отрицательное отклонение от аддитивности при раздельном испарении активаторов (в отсутствие вклада твердофазных взаимодействий).

В четвертой главе рассмотрены процессы термического окисления GaAs при совместном и раздельном воздействии оксидов свинца (II) и марганца (IV) — оксидов p - и d -элементов, существенно различающихся по кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам. Показано, что для процесса окисления GaAs под воздействием композиций системы $\text{MnO}_2 - \text{PbO}$ наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности во всем диапазоне составов, которое как при 530 , так и при 560°C увеличивается с ростом времени окисления. Однако с увеличением температуры процесса это отрицательное отклонение уменьшается по абсолютной величине, что особенно хорошо видно на развитой стадии процесса.

На рис.4 приведены полученные экспериментальные результаты по хеомо-стимулирующему воздействию композиций активаторов указанной системы при их совместном и раздельном введении в газовую фазу на развитой стадии процесса.

Как и в рассмотренных выше процессах для композиций активаторов с участием оксида свинца при раздельном введении компонентов отрицательное отклонение от аддитивности выражено существенно более сильно, чем при совместном введении, причем с увеличением температуры и времени процесса этот эффект все более усиливается. Следовательно, разностный эффект, определяемый взаимодействиями в твердой фазе, является положительным и выражен более ярко, чем в рассмотренных выше композициях с участием PbO и оксидов p -элементов.

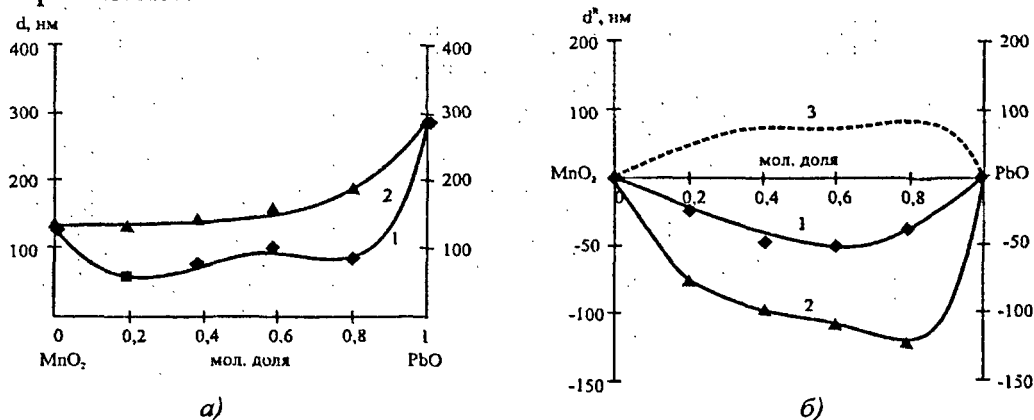


Рис.4. Зависимости толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиций активаторов $\text{PbO}-\text{MnO}_2$ при времени окисления 40 мин и температуре 560°C (обозначения см. на рис.3)

Согласно данным РФА для композиций системы $\text{MnO}_2 - \text{PbO}$, подвергнутых отжигу в течение 30 мин. при 560°C , обнаружено большое разнообразие оксидных фаз с различными степенями окисления. Совместных же фаз, где

присутствовали бы и марганец, и свинец обнаружено не было. Зафиксировано превращение MnO_2 в Mn_3O_4 , а в качестве продуктов превращения оксида PbO фигурируют Pb_3O_4 , и даже PbO_2 , что, по-видимому, связано с окисляющим действием оксида марганца (IV).

Согласно данным ЛРСМА (табл.4) в полученных пленках зафиксировано наличие обоих элементов-активаторов, которые находятся в окисленном состоянии (данные ИКС).

Таблица 4

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs в присутствии композиций $\text{PbO} + \text{MnO}_2$

Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% MnO_2 + 80 мол.% PbO (раздельно)					
1	32.557	3.995	0	0,354	63.074
2	29.439	4.383	0,046	0,068	66.028
3	27.575	5.506	0,135	0,009	66.699
Соотношение в композиции – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 4$					
Соотношение в пленке – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 1,47$					
80 мол.% MnO_2 + 20 мол.% PbO (раздельно)					
1	27.346	5.695	0,003	0,114	66.842
2	33.570	4.882	0,052	0,062	61.415
3	33.192	6.270	0,217	0	60,403
Соотношение в композиции – $\text{Mn} : \text{Pb} = 4 : 1$					
Соотношение в пленке – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 1,35$					
Элементный состав пленок					
	Ga	As	Mn	Pb	O
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %
20 мол.% MnO_2 + 80 мол.% PbO (совместно)					
	28,548	3,421	0,089	0,425	67,517
Соотношение в композиции – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 4$					
Соотношение в пленке – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 4$					
80 мол.% MnO_2 + 20 мол.% PbO (совместно)					
	31,124	4,156	0,136	0,324	64,260
Соотношение в композиции – $\text{Mn} : \text{Pb} = 4 : 1$					
Соотношение в пленке – $\text{Mn} : \text{Pb} = 1 : 2,4$					

При совместном введении активаторов для композиции, обогащенной оксидом свинца, соотношение элементов-активаторов в композиции и в пленке совпадает, а для композиции, обогащенной оксидом марганца, относительное содержание свинца в пленке существенно выше, чем в исходной навеске активаторов. Это можно объяснить окислением PbO до более летучего и обладающего большей хемостимулирующей эффективностью PbO_2 (РФА), что и приводит к положительным отклонениям от аддитивности за счет взаимодействий

между активаторами в твердой фазе. При раздельном испарении, независимо от соотношения компонентов в исходных композициях, их соотношение в результирующих слоях практически одинаково.

Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара над композициями $\text{PbO} - \text{MnO}_2$ различного состава показывают, что, хотя в паре и зафиксированы все молекулярные формы, характерные для собственного испарения PbO , тем не менее, соотношение между ними сдвинуто в сторону преобладания атомарного свинца. При совместном испарении с MnO_2 содержание атомарного Pb в паре примерно в два раза выше, чем при индивидуальном испарении PbO . Таким образом, в присутствии MnO_2 , в отличие от Sb_2O_3 и Bi_2O_3 , в паре отмечены и полимерные формы оксида свинца, однако тенденция к диссоциативному распаду (увеличению содержания атомарного свинца) здесь также просматривается, хотя и менее ярко выражена. Это и определяет меньшую хемостимулирующую активность композиций по сравнению с индивидуальными оксидами PbO и MnO_2 , а следовательно — наблюдаемый отрицательный нелинейный эффект при совместном воздействии композиций $\text{PbO} - \text{MnO}_2$.

В пятой главе рассмотрены процессы окисления GaAs под воздействием композиций активаторов системы $\text{MnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, оба компонента которой являются производными d-элементов, обладают окислительными свойствами и кислотным характером.

При 530°C и малом времени окисления наблюдается знакопеременное отклонение от аддитивной прямой на фоне общего незначительного изменения относительной интегральной толщины с составом. С ростом времени знакопеременное отклонение исчезает, сменяясь отрицательным во всем интервале составов и существенно увеличиваясь по абсолютной величине. При температуре 560°C наблюдается знакопеременный эффект не только для всех временных промежутков, но и с увеличением времени процесса происходит усиление положительного отклонения от аддитивности.

Результаты исследования особенностей нелинейных эффектов при совместном и раздельном введении активаторов представлены на рис.5 (для высокой температуры и максимального времени процесса).

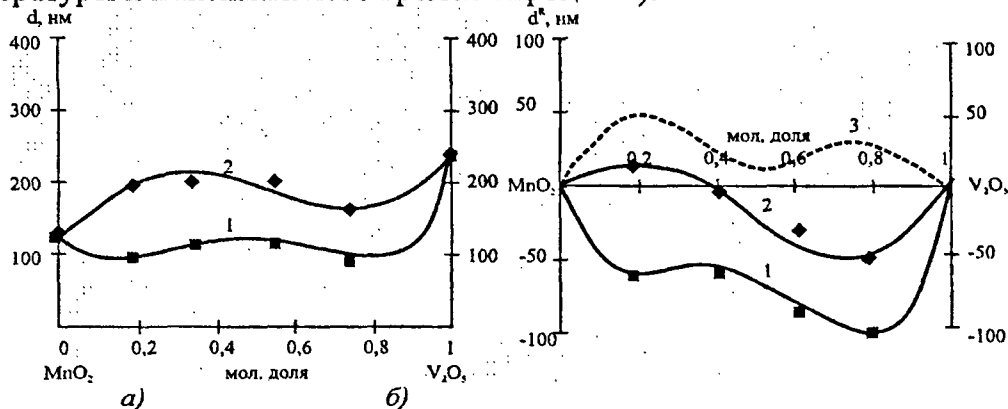


Рис.5. Зависимости толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиций активаторов $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_2$ при времени окисления 40 мин. и температуре 560°C (обозначения см. на рис.3)

Различия в нелинейных эффектах зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции $\text{MnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ при совместном введении активаторов и их пространственном разделении весьма существенны, причем не только по абсолютной величине, но и по характеру. В случае испарения оксидов из единой композиции наблюдается знакопеременный нелинейный эффект с максимумом для композиции $(\text{MnO}_2)_{0,8}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,2}$ и минимумом для композиции, содержащей 80% V_2O_5 . В случае же пространственного разделения активаторов нелинейный эффект становится отрицательным во всем интервале составов композиции оксидов. Общий характер вклада твердофазных взаимодействий при изменении температуры окисления от 530 до 550 °C остается положительным во всем составе композиции активаторов, но при этом существенно возрастает по абсолютной величине, и появляются два максимума, приходящиеся на составы, обогащенные оксидом марганца (IV) и оксидом ванадия соответственно. Такая зависимость вклада твердофазных взаимодействий от температуры (существенное возрастание с ростом температуры) указывает на их химическую природу, что частично подтверждается результатами РФА. Для композиций, отожженных в потоке кислорода при 560 °C в течение 30 мин, были обнаружены оксид ванадия, оксиды марганца в различных степенях окисления (кроме MnO_2 , еще Mn_2O_3 и Mn_3O_4) а также такая фаза как, $\text{V}-\delta\text{-Mn}$. Следовательно, менее полное восстановление оксида марганца (IV) способствует транзитной активности хемостимулятора и приводит к положительному отклонению от аддитивности за счет твердофазных взаимодействий.

Сопоставление относительных количеств марганца и ванадия в пленках при совместном и отдельном их введении для композиций разного состава (ЛРСМА) показывает, что эти количества сопоставимы между собой (см. табл. 5). Так, для композиции $(\text{MnO}_2)_{0,2}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,8}$ при отдельном введении соотношение $\text{Mn} : \text{V} = 1 : 5$, а при совместном введении это соотношение равно $\text{Mn} : \text{V} = 1 : 4$, т.е. при избытке оксида ванадия содержание марганца в пленке, а, следовательно, и в паровой фазе при совместном введении несколько выше. Для композиции состава $(\text{MnO}_2)_{0,8}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,2}$ наоборот, при отдельном введении имеем соотношение $\text{Mn} : \text{V} = 4 : 1$, а при совместном — $\text{Mn} : \text{V} = 2,6 : 1$, т.е. при совместном введении содержание марганца в пленке несколько уменьшается. Присутствие элементов-активаторов в полученных пленках и сам факт ускоренного окисления арсенида галлия под воздействием композиций $\text{MnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ являются косвенным доказательством того, что в паровой фазе присутствуют некоторые оксидные молекулярные формы активаторов, поскольку только они и могут обеспечить в данных условиях транзитное взаимодействие с компонентами подложки.

Поскольку известно, что при испарении индивидуального MnO_2 происходит его диссоциация, при масс-спектрометрическом исследовании особое внимание было уделено экспериментам по контролю уменьшения массы при одинаковой изотермической выдержке образцов в вакууме. Потерю массы образцов относили к массе навески, используемой в экспериментах по термическому окислению GaAs (0,3000 г или 300 мг).

Таблица 5

Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термоокислении GaAs
в присутствии композиций $V_2O_5 + MnO_2$

Элементный состав пленок					
Ga	As	Mn	V	O	
ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	
20 мол.% MnO₂ + 80 мол.% V₂O₅ (совместно)					
29,486	3,583	0,164	0,648	66,119	
Соотношение в композиции – Mn : V = 1 : 4					
Соотношение активаторов в пленке – 1 : 4					
80 мол.% MnO₂ + 20 мол.% V₂O₅ (совместно)					
28,843	3,871	0,643	0,254	66,389	
Соотношение в композиции – Mn : V = 4 : 1					
Соотношение в пленке – Mn : V = 2,53 : 1					
Область на GaAs	Элементный состав пленок				
	Ga	As	Mn	V	O
	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%
20 мол.% MnO₂ + 80 мол.% V₂O₅ (раздельно)					
1	28,589	4,248	0,000	0,334	66,829
2	30,524	4,821	0,052	0,255	64,348
3	29,184	5,248	0,285	0,029	65,254
Соотношение в композиции – Mn : V = 1 : 4					
Соотношение в пленке – Mn : V = 1 : 5					
80 мол.% MnO₂ + 20 мол.% V₂O₅ (раздельно)					
1	31,505	4,845	0,016	0,145	63,489
2	30,718	4,654	0,301	0,076	64,248
3	32,118	3,984	1,109	0,000	62,789
Соотношение в композиции – Mn : V = 4 : 1					
Соотношение в пленке – Mn : V = 4 : 1					

При нагревании композиций $MnO_2 - V_2O_5$ до 550 °C происходит выделение кислорода. В композициях, а также чистом диоксиде марганца происходит неполное восстановление MnO_2 до MnO (выделяется 41,43 мг кислорода вместо 55,17 мг). V_2O_5 , в свою очередь, не восстанавливается до V_2O_4 (потеря кислорода 15,96 мг вместо 26,37 мг). В присутствии внешнего кислорода, например на воздухе, а тем более в токе кислорода, масса выделившегося кислорода должна уменьшаться, в первую очередь это коснется V_2O_5 .

В шестой главе обобщены результаты исследования и рассмотрены общие закономерности реализации связывающих взаимодействий между оксидами-активаторами, осуществляемых в твердой и газовой фазах.

В принципе, система, в которой осуществляются процессы хемостимулированного термического окисления полупроводников в атмосфере кислорода при одновременном испарении соединений-активаторов, состоит из двух подсистем, сопряженных через газовую фазу. При этом взаимодействия, осуществляемые в одной подсистеме (композиция оксидов-активаторов), влияя на общее

давление пара и состав паровой фазы над оксидами, неизбежно оказывают влияние на процессы, протекающие в другой подсистеме (рост оксидного слоя на поверхности полупроводниковой подложки). Связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за нелинейные эффекты их кооперативного хеомстимулирующего воздействия, могут реализоваться в самой композиции, в газовой фазе и на поверхности окисляемого полупроводника. Эксперименты по окислению под воздействием композиций активаторов чистых и окисленных образцов GaAs (см. гл.3) показали, что на рассматриваемых этапах процесса взаимодействия между активаторами на поверхности если и имеют место, то не являются определяющими, поскольку их вклад в наблюдаемые отклонения от аддитивности невелик, а главные составляющие – взаимодействия в навеске активаторов и в газовой фазе.

На основании приведенных данных о характере нелинейных эффектов при совместном и раздельном введении активаторов, относительном содержании элементов-активаторов в результирующих оксидных слоях и составе паровой фазы при совместном испарении активаторов в сравнении с индивидуальными оксидами можно сформулировать следующую общую закономерность (рис.6).

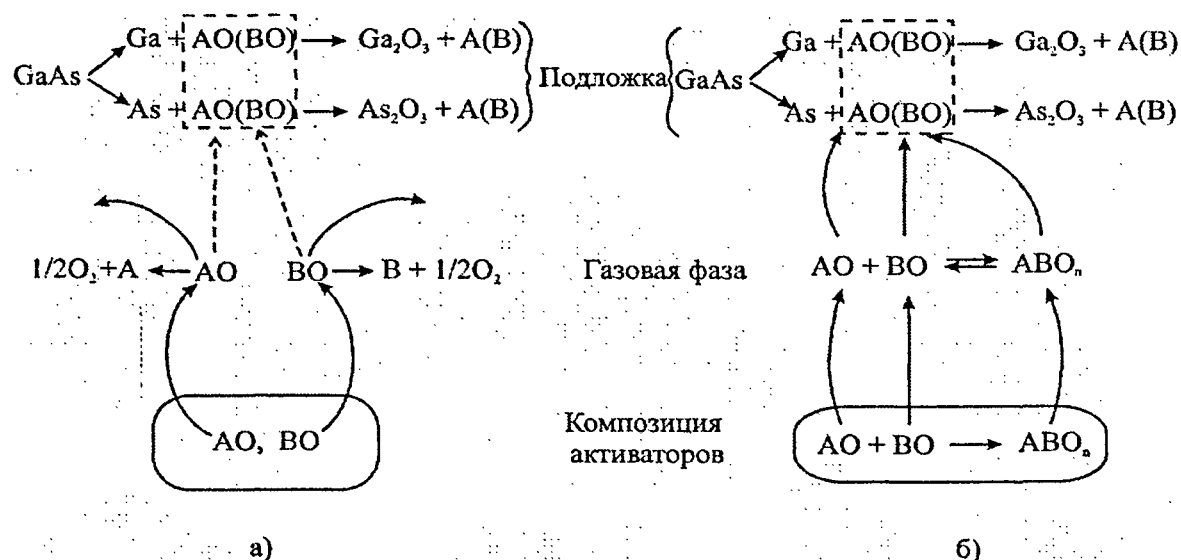


Рис.6. Общая схема хеомстимулирующего воздействия на окисление GaAs композиций активаторов в отсутствие (а) и при наличии (б) взаимодействий между ними в твердой фазе (без учета стехиометрических индексов)

Процессы, протекающие собственно в газовой фазе (при раздельном испарении оксидов), в случае малого взаимного химического сродства компонентов носят сами по себе диссоциативный характер (см. рис.6, а), что приводит к возрастанию неупорядоченности, «увеличению хаоса». Явления упорядочения, или «самоорганизации», как известно, возможны лишь в неравновесных открытых системах и особенно ярко выражены при твердофазных взаимодействиях. Поэтому, если в твердой фазе возможны взаимодействия с образованием фаз индивидуального характера (система $\text{PbO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$), то они накладывают отпечаток и на процессы в газовой фазе (возможность образования двухкомпонентных

кислородсодержащих молекул) (см. рис.6, б). Это, в отличие от собственных процессов дезагрегации, приводит к появлению дополнительных агрегатов, «возрастанию упорядоченности». Если компоненты в твердой фазе между собой фактически не взаимодействуют (система $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$), то и в газовой фазе никаких дополнительных взаимодействий, кроме диссоциативных, не наблюдается. Если же взаимодействия в твердой фазе возможны, но не очень ярко выражены (система $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$), то реализуется промежуточный вариант. Дополнительные агрегаты в паре не образуются, диссоциативные процессы преобладают, но сам процесс испарения стимулируется, общее давление пара несколько увеличивается. Таким образом, взаимодействия между активаторами в твердой фазе (в одной подсистеме) влияют как на давление, так и на состав паровой фазы, а, следовательно, и на скорость роста оксидного слоя на поверхности полупроводника (в другой подсистеме). Существенно то, что хемотронирующей активностью могут обладать лишь кислородсодержащие молекулы пара, способные к непосредственной транзитной передаче кислорода компонентам подложки. Чем больше их содержание в паре и выше давление пара, тем более эффективен данный объект в качестве хемотрониста.

В целом, обобщая полученные результаты, можно констатировать, что связывающие взаимодействия между активаторами локализованы преимущественно в твердой и газовой фазах, но имеют различный характер. Во всех случаях, когда между компонентами-активаторами реализуются взаимодействия в твердой фазе (при их совместном введении), они так или иначе способствуют некоторому «удержанию» в паровой фазе молекулярных оксидных форм, обеспечивая, тем самым, положительный эффект. Только когда химические взаимодействия между компонентами не наблюдаются, положительный вклад отсутствует. Таким образом, обнаруженная закономерность, в соответствии с которой собственно газофазные процессы в композициях оксидов активаторов имеют преимущественно диссоциативный характер, а возможность ассоциации в газовой фазе обусловлена твердофазными взаимодействиями, действительно, может считаться достаточно общей.

ВЫВОДЫ

1. С использованием метода раздельного введения активаторов в газовую фазу, исключающего возможность твердофазных взаимодействий между ними, показано, что связывающие взаимодействия между активаторами, ответственные за наблюдаемые нелинейные эффекты при их совместном хемотронирующем воздействии, локализованы, главным образом, в твердой и газовой фазах. Обнаружено, что при раздельном введении оксидов-активаторов в газовую фазу и при их совместном введении характер нелинейных эффектов совместного хемотронирующего воздействия в процессе термического окисления арсенида галлия различается. В то же время осуществление процесса на чистой и предварительно окисленной поверхности GaAs приводит к практически одинаковым результатам, что доказывает несущественность возможного вклада взаимодействий на поверхности подложки в общий нелинейный эффект совместного хемотронирующего воздействия активаторов.

2. Для композиций активаторов $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, в которых отсутствуют заметные химические взаимодействия между компонентами в твердой фазе, отрицательное отклонение от аддитивности при раздельном введении выражено менее сильно, чем при их совместном введении. Отрицательный вклад твердофазных и газофазных процессов при этом составляет примерно 56 и 44 % соответственно.
3. Для остальных исследованных композиций активаторов ($\text{PbO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - \text{MnO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_2$) отрицательный нелинейный эффект при раздельном введении активаторов выражен существенно сильнее, чем при совместном испарении, т.е. разностный эффект, определяющий вклад твердофазных взаимодействий между активаторами, оказывается положительным.
4. Методом РФА показано, что между оксидами-активаторами в твердой фазе в процессе отжига реализуются разнообразные взаимодействия, определяемые различием кислотно-основных или окислительно-восстановительных свойств оксидов.
5. Исследованием элементного состава полученных оксидных слоев (ЛРСМА) обнаружено, что для различных систем активаторов и составов композиций содержание элементов-активаторов при раздельном испарении оксидов в целом ниже, чем при совместном, что указывает на меньшую их хемостимулирующую активность в этих условиях и объясняет усиление отрицательного нелинейного эффекта совместного воздействия активаторов при взаимодействиях между ними только в газовой фазе.
6. Масс-спектрометрическое исследование состава паровой фазы над бинарными композициями оксидов показало, что их взаимное влияние проявляется, главным образом, в усилении диссоциативных процессов в паре, увеличении содержания атомарных свинца и висмута, не обладающих способностью к транзитной передаче кислорода, что и является одной из причин усиления отрицательных отклонений от аддитивности за счет взаимного влияния активаторов в газовой фазе. Вместе с тем, при возможности твердофазных взаимодействий в паровой фазе появляются более богатые кислородом молекулярные формы, продукты взаимодействия исходных оксидов (например, PbSb_2O_4) или затормаживается собственная диссоциация (например, MnO_2 в присутствии V_2O_5).
7. На основании комплекса проведенных исследований сформулирована общая закономерность, в соответствии с которой во всех случаях, когда между компонентами-активаторами реализуются взаимодействия в твердой фазе, они способствуют сохранению в паровой фазе молекулярных оксидных форм, обеспечивая, тем самым, положительный эффект. Только когда химические взаимодействия между компонентами не наблюдаются (система $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$), положительный вклад отсутствует. Таким образом, собственно газофазные процессы в композициях оксидов активаторов имеют преимущественно диссоциативный характер, а возможность ассоциации в газовой фазе обусловлена твердофазными взаимодействиями.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Пространственная локализация взаимодействий между соединениями-активаторами при хемостимулированном термоокислении GaAs / И.Я.

- Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Доклады РАН. - 2002. - Т.386, №4. - С. 499 – 501.
2. Взаимное влияние активаторов при хемостимулированном термоокислении GaAs с пространственным разделением связывающих стадий / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2003. - Т.48, №4. - С. 559 – 562.
 3. Хемостимулированное термическое окисление GaAs при совместном воздействии оксида марганца (IV) с оксидами свинца (II) и ванадия (V) / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2004. - Т.49, №7. - С. 1085 – 1088.
 4. Вклад твердофазных взаимодействий между оксидами-активаторами в нелинейный эффект их совместного воздействия на процесс термоокисления GaAs / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2006. - Т.51, №8. – С. 826-831.
 5. Термическое окисление GaAs с предварительно окисленной поверхностью под воздействием композиций $Sb_2O_3-Bi_2O_3$ / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Международная школа-семинар “Нелинейные процессы в дизайне материалов” для молодых ученых, аспирантов и студентов, Воронеж, 19-21 апр. 2002 г. – Воронеж, 2002 г. - С. 74 – 76.
 6. Совместное воздействие Sb_2O_3 и Bi_2O_3 на процесс термоокисления GaAs при пространственном разделении активаторов / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева, Улан-Удэ, 27-30 июня 2002 г. - Улан-Удэ, 2002. - С. 60 – 62.
 7. Особенности термического окисления GaAs под воздействием бинарных композиций в системах: MnO_2-PbO и $MnO_2-V_2O_5$ / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные проблемы микро- и нанотехнологии”, Кисловодск, 13-18 октября 2002 г. – Кисловодск, 2002. - С. 50 – 51.
 8. Пространственное расположение сопрягающих стадий при термическом окислении GaAs под воздействием оксидов сурьмы и висмута / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // I Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах “ФАГРАН-2002”, Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г. – Воронеж, 2002. - С. 224 – 225.
 9. Пшестанчик В.Р. Термическое окисление GaAs при совместном воздействии оксидов свинца и марганца (IV) / В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков, **И.А. Донкарева** // I Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах “ФАГРАН-2002”, Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г. – Воронеж 2002. - С. 234 – 235.
 10. Вклад твердофазных взаимодействий между оксидами-активаторами в нелинейный эффект их совместного воздействия на процесс термоокисления GaAs / И.Я. Миттова... **И.А. Донкарева** [и др.] // IV Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные проблемы микро-

- и нанотехнологии”, Кисловодск, 19-24 сент. 2004 г. – Кисловодск, 2004. - С. 377 – 380.
11. Особенности совместного воздействия MnO_2 и PbO на процесс термического окисления GaAs при их пространственном разделении / И.Я. Миттова... И.А. Донкарева [и др.] // IV Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные проблемы микро- и нанотехнологии”, Кисловодск, 19-24 сент. 2004 г. - Кисловодск, 2004. - С. 436 – 438.
12. Миттова И.Я. Область и характер взаимного влияния активаторов при воздействии их композиций на термическое окисление GaAs / И.Я. Миттова, В.Ф. Кострюков, И.А. Донкарева // VI Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные проблемы микро- и нанотехнологии”, Кисловодск, 17-22 сент. 2006 г. - Кисловодск, 2006. - С. 92.

