

На правах рукописи



003484688

Пенской Петр Константинович

Stelly

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ GaAs
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ
ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2
С ИНЕРТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

26 НОЯ 2009

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2009

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Миттова Ирина Яковлевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зверева Ирина Алексеевна

доктор химических наук, доцент
Зарцын Илья Давидович

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится “3” декабря 2009 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета

Автореферат разослан “2” ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Г. В. Семенова

Общая характеристика работы

Актуальность

Арсенид галлия – один из интереснейших бинарных полупроводников как с научной, так и с практической точек зрения. К настоящему времени накопилось обширное количество экспериментального материала, относящегося к получению и исследованию свойств кристаллов арсенида галлия и приборов на его основе. Одним из сложных моментов остается создание оксидных слоев на поверхности полупроводников и соответствующих гетероструктур. Полученные в процессе собственного окисления $A^{III}B^V$ оксидные слои по своим свойствам оказались неудовлетворительными, что стимулировало поиск новых процессов и методов их создания.

При изучении термического окисления арсенида галлия под воздействием бинарных композиций оксидов-хемостимуляторов была выявлена неаддитивность их хемостимулирующего воздействия, проявляющаяся в виде нелинейной зависимости толщины оксидного слоя на GaAs от состава композиций хемостимуляторов. Установлено, что эта нелинейность обусловлена взаимодействиями между хемостимуляторами, приводящими к возникновению дополнительных каналов связи между ними. Отсюда возникает вопрос о принципиальной возможности линейного изменения толщины оксидного слоя на GaAs в зависимости от состава в случае использования композиций двух или более оксидов. Для установления этого факта, а также возможных отклонений от линейности и их причин необходим обоснованный выбор компонентов композиций, причем указанные взаимодействия могут быть устранены, если один из оксидов будет химически инертен по отношению к другому и к окисляемому полупроводнику. Работа выполнена в рамках НИР номер госрегистрации 0120.045468 «Исследование нелинейности совместного воздействия активных компонентов на процессы термического окисления полупроводников A^3B^5 , структуру и электронные свойства полупроводников A^4B^6 » и 0120.0602176 «Исследование воздействия активных компонентов-хемостимуляторов на кинетику и механизм окисления, структуру и свойства бинарных полупроводников в процессах синтеза функциональных материалов», выполняемых по аналитической ведомственной программе «Развитие потенциала высшей школы».

Целью работы явилось установление характера процесса термического окисления GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 с инертными компонентами Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 .

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Исследование воздействия оксидов-хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 в композициях с инертными компонентами Ga_2O_3 , Al_2O_3 и Y_2O_3 на процесс термического окисления GaAs.

2. Установление особенностей изменения толщины оксидных слоев от состава композиций в зависимости от природы инертного компонента.

3. Выявление роли инертного компонента в процессах хемостимулированного окисления арсенида галлия.

4. Выяснение характера превращений, протекающих в условиях эксперимента в оксидных композициях, и их влияния на процесс окисления GaAs, состав и свойства формируемых слоев.

5. Установление газового отклика полученных оксидных пленок в интервале температур 20–400 °С.

Научная новизна

– установлены закономерности воздействия оксидов-хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 в композициях с инертными компонентами Ga_2O_3 , Al_2O_3 и Y_2O_3 на процесс термического окисления GaAs;

– обнаружено, что в широком интервале составов композиций наблюдается линейная зависимость толщины оксидного слоя на GaAs от состава, однако, эта зависимость не всегда является аддитивной по толщинам, достигаемым в присутствии индивидуальных компонентов;

– доказана принципиальная возможность и осуществлена практическая реализация аддитивного воздействия двух оксидов на процесс термического окисления GaAs;

– обнаружены и объяснены отклонения от аддитивности изменения толщины оксидного слоя на GaAs от состава композиции при добавлении к хемостимулятору химически инертного оксида, обусловленные ускорением или торможением собственных превращений хемостимуляторов и интенсификацией процессов спекания оксидов в композициях.

Практическая значимость

Инновационный потенциал данной работы определяется необходимостью подбора компонентов композиции, способного обеспечить аддитивную зависимость толщины оксидного слоя от состава, что позволяет гибко регулировать концентрацию хемостимулятора и создавать высокочувствительные сенсорные слои с заданными свойствами.

Проведенные исследования поддержаны грантами: Межвузовская научная программа Университеты России № УР.06.01.001 «Нелинейные эффекты совместного воздействия хемостимуляторов в процессах термического окисления полупроводников», грант РФФИ № 03-03-96500-р2003цчр_а «Нелинейные эффекты в процессах хемостимулированного синтеза диэлектрических оксидных слоев на $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ », грант РФФИ №06-03-96338-р_центр_а «Воздействие хемостимуляторов на кинетику и механизм термического окисления полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в процессах формирования тонких пленок и гетероструктур».

Положения, выносимые на защиту

1. Линейность изменения толщины оксидного слоя от состава композиции как общая закономерность термоокислирования GaAs под воздействием композиций хемостимуляторов (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2) с химически инертными оксидами (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3). Для композиций хемостимуляторов Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2 в присутствии Ga_2O_3 и Al_2O_3 установлена линейная зависимость толщины в широком интервале составов, для композиций Y_2O_3 -хемостимулятор – во всем интервале составов.

2. Ga_2O_3 приводит к усилению спекаемости хемостимуляторов и отклонениям от линейной зависимости толщины слоя, формируемого окислированием GaAs, от состава композиции хемостимулятор-инертный оксид.

3. Воздействие Al_2O_3 на хемостимуляторы термического окисления GaAs обуславливает интенсификацию их собственных превращений, ускоряющих ($\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BiO}$) или тормозящих ($\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$) рост оксидных слоев.

4. Дозированное введение хемостимуляторов из композиций с Y_2O_3 в процессе формирования слоев на GaAs обеспечивает усиление их газового отклика по сравнению с собственным оксидом до 40 %.

Публикации

Основное содержание работы отражено в 7 статьях, 13 тезисах и материалах научных конференций.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: III (2003) и VII (2007) Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск); V Международной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2004); Юбилейной X Международной конференции по физике и технологии тонких пленок МКФТПП-X (Ивано-Франковск, 2005); III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2006» (Воронеж, 2006); международной конференции «Structural Chemistry of Partially Ordered System, Nanoparticles and Nanocomposites» (Санкт-Петербург, 2006); VI школе молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Москва, 2006); международной конференции «Научные чтения, посвященные 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М. В. Мохосоева» (Улан-Удэ, 2007); международной конференции Nanoworld «Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld» (Санкт-Петербург, 2007); международной конференции ICFM'2007 «Функциональные материалы» (Крым, 2007); Всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2007). XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (Москва 2008 г.)

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы, 3 приложений. Изложена на 191 странице машинописного текста, включая 13 таблиц, 30 рисунков и список литературы, содержащий 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложено современное состояние проблемы термического окисления арсенида галлия, как собственного, так и химически стимулированного. Показано, что в случае влияния композиций из двух хемостимуляторов на процесс термического окисления GaAs, имеют место положительные, отрицательные или знакопеременные отклонения от аддитивной зависимости толщины оксидного слоя от состава и обсуждены их причины. Рассмотрен гипотетический вариант линейного характера этой зависимости и сформулирована необходимость постановки данного исследования.

Вторая глава отражает методику эксперимента. Образцами служили двусторонне полированные пластины монокристаллического арсенида галлия марки АГЦЦ-1, (111) с концентрацией носителей $8,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, предварительно обработанные в HF (49%) с последующей отмывкой в дистиллированной воде. Порошкообразные хемостимуляторы (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO и MnO_2) и инертные оксиды (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3) отвечали квалификации ЧДА. Образцы окисляли при температуре 530°C в печи МТП-2М-50-500 (точность регулировки температуры $\pm 1^\circ\text{C}$) в потоке кислорода со скоростью 30 л/ч в течение 10—40 мин. методом доокисления.

Толщину оксидных слоев на GaAs определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М, ЛЭФ-754 с точностью ± 1 нм), состав слоев – методами ИК-спектроскопии (ИКС, SPECORD-M80) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, KamScan). Превращения в композициях идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4) и термогравиметрии (ДТА/ДТГ, дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D). Оценку спекаемости композиций проводили по изменению площади удельной поверхности, определяемой методом тепловой десорбции азота (БЭТ, TRISTAR-3000 с точностью $\pm 0,02 \text{ м}^2/\text{г}$). Исследования состава паровой фазы при испарении композиций

оксидов осуществляли масс-спектрометрически эффузионным методом Кнудсена (масс-спектрометр МС-130). Удельное сопротивление оксидных пленок определяли четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4 с погрешностью $\pm 2\%$. Газовый отклик рассчитывали как отношение сопротивления пленки на воздухе к сопротивлению пленки в исследуемом газе. Для интерпретации отклонений от линейности использовали первичные диаграммы состав-свойство (состав композиции оксидов – толщина формируемого слоя) и соответствующие зависимости относительной интегральной толщины, определяемой из соотношения $d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - [x_1 \cdot d_1^0(\tau) + x_2 \cdot d_2^0(\tau)]$, где $d_1^0(\tau)$ – толщина, обусловленная индивидуальным действием оксидов, x_i – мольные доли оксидов в композиции, $d(x, \tau)$ – толщина слоя на GaAs, полученная под воздействием композиции оксидов.

В третьей главе представлены собственные результаты термического окисления GaAs под воздействием бинарных композиций хемостимуляторов с инертными компонентами, выбор которых обусловлен следующим. Ga₂O₃ инертен по отношению к GaAs, поскольку сам является продуктом окисления поверхности арсенида галлия и имеет очень низкое давление пара (10^{-20} Па при 530 °С). Для Al₂O₃ и Y₂O₃ термодинамически невозможна реакция транзитной передачи кислорода компонентам полупроводника (для Al₂O₃ ΔG соответствующей реакции > 2500 кДж/моль, для Y₂O₃ – > 2700 кДж/моль), и давление пара низко (10^{-30} Па при 530 °С для Al₂O₃ и 10^{-34} Па при 530 °С для Y₂O₃). Известно, что оксиды-хемостимуляторы и соответственно Ga₂O₃, Al₂O₃ и Y₂O₃ химически инертны по отношению друг к другу при температуре эксперимента. С целью проверки взаимной инертности в наших условиях индивидуальные оксиды, а также их композиции отжигали в кислороде при температуре эксперимента (530 °С) в течение 1 часа. Методом РФА (табл. 1) показано, что инертные компоненты (Ga₂O₃, Al₂O₃ и Y₂O₃) при отжиге не претерпевают никаких изменений.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных оксидов и композиций с инертными компонентами в процессе термического окисления GaAs

Образец	Определяемая фаза	Образец	Определяемая фаза
Ga ₂ O ₃	β -Ga ₂ O ₃	(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	γ -Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃ ; BiO
Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	β -Ga ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	(Ga ₂ O ₃) _{0,4} (MnO ₂) _{0,6}	β -Ga ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
MnO ₂	MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃	(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	γ -Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
MnO	MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃	(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	γ -Al ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Ga ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	β -Ga ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₃	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	β -Ga ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	γ -Al ₂ O ₃ ; β -Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄	(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	β -Ga ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	γ -Al ₂ O ₃ ; β -Sb ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄	(Ga ₂ O ₃) _{0,4} (MnO) _{0,6}	β -Ga ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄	(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	γ -Al ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₄	(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	γ -Al ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃ ; Mn ₃ O ₄
(Ga ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	β -Ga ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	Y ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	β -Ga ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	Y ₂ O ₃ ; MnO; MnO ₂ ; Mn ₂ O ₃
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	γ -Al ₂ O ₃ ; Bi ₂ O ₃		

Из табл. 1 следует, что индивидуальный Sb₂O₃ в условиях эксперимента окисляется до Sb₂O₄. В присутствии Al₂O₃ он обнаружен в виде β -Sb₂O₃ и Sb₂O₄. Bi₂O₃ не претерпевает никаких изменений, однако, в присутствии Al₂O₃ обнаружена фаза BiO. Индивиду-

альные оксиды марганца в условиях эксперимента не истощаются, а лишь претерпевают частичное превращение: $MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ и $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$. При наличии Al_2O_3 в композициях с MnO и MnO_2 приведенные выше превращения не только имеют место, но и протекают более полно с образованием малоактивного Mn_3O_4 ($MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$, $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$). Никаких совместных фаз и твердых растворов для данного режима отжига этим методом не обнаружено. Контрольные эксперименты по собственному окислению GaAs и в присутствии инертных компонентов в аналогичных условиях показали полную идентичность кинетики процесса и отсутствие следов алюминия и иттрия в полученных оксидных слоях (ИКС и ЛРСМА). Таким образом установлено, что в условиях эксперимента оксиды галлия, алюминия и иттрия являются компонентами, химически инертными как по отношению ко всем рассмотренным хемостимуляторам, так и к окисляемому полупроводнику.

Исследованием термического окисления GaAs в присутствии композиций Sb_2O_3 – Ga_2O_3 и Bi_2O_3 – Ga_2O_3 экспериментально обнаружена линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции в интервале 0–60 мол. % хемостимулятора (рис. 1, 2). В случае воздействия композиций Al_2O_3 – Sb_2O_3 и Al_2O_3 – Bi_2O_3 (рис. 1, 2) линейность изменения толщины оксидного слоя установлена на промежутке составов 10–100 мол. % хемостимулятора. Для процесса окисления GaAs под воздействием композиций Al_2O_3 – Bi_2O_3 (рис. 2) на развитой стадии (время окисления 30–40 мин.) линейность наблюдается во всем концентрационном интервале составов. Таким образом, для одного и того же хемостимулятора, но в присутствии разных инертных оксидов экспериментально установлена различная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции. Аналогичная зависимость для окисления GaAs под воздействием композиций Ga_2O_3 – MnO_2 , Ga_2O_3 – MnO (рис. 3) является линейной в интервале составов 60–100 % Ga_2O_3 . Для композиций Al_2O_3 – MnO_2 (рис. 4) линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия до 80 мол. % MnO_2 . При окислении GaAs под воздействием композиций Al_2O_3 – MnO (рис. 4) линейная зависимость установлена в интервале составов (80–100 % Al_2O_3).

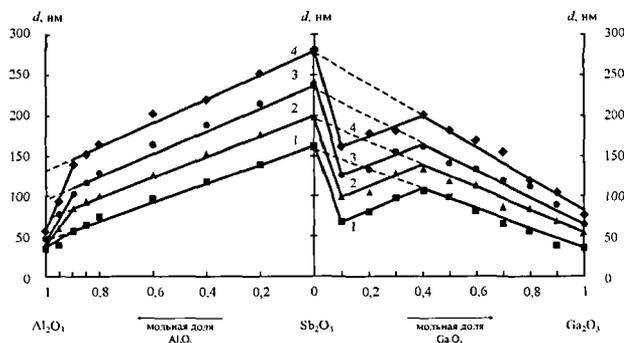


Рис. 1. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Al_2O_3 – Sb_2O_3 и Ga_2O_3 – Sb_2O_3 при $530^\circ C$ и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

Для процессов окисления арсенида галлия под воздействием композиций Y_2O_3 со всеми исследованными хемостимуляторами (рис. 5, 6) экспериментально получена линейная зависимость во всем концентрационном интервале составов¹. При этом точки на

¹ Установленная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности арсенида галлия от состава для композиций хемостимуляторов с инертными компонентами в указанных интервалах составов является линейной с коэффициентом корреляции не хуже 0,97.

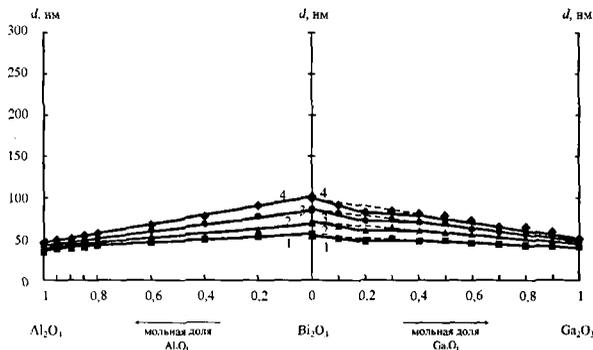


Рис. 2. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 530°C и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

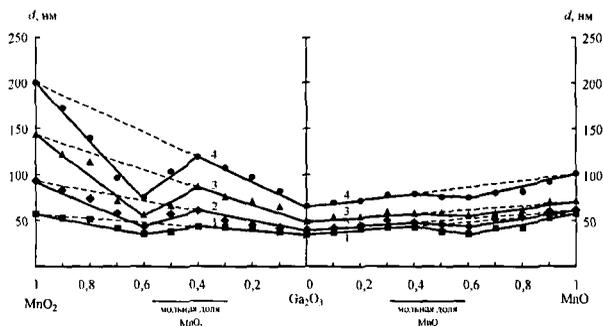


Рис. 3. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ при 530°C и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

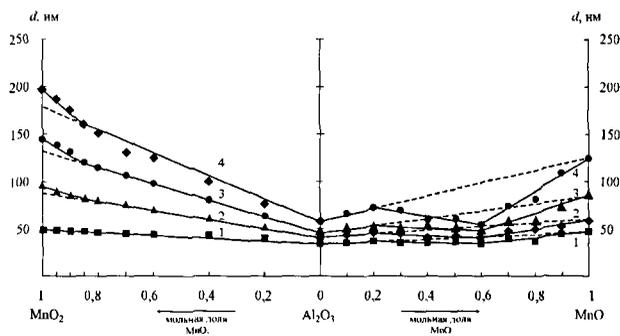


Рис. 4. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ при 530°C и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

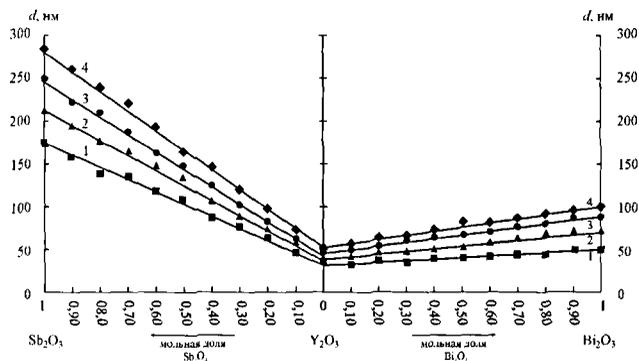


Рис. 5. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 530°C и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

ординате Y_2O_3 соответствуют собственному окислению GaAs в отсутствие хемостимулятора, т. е. действительно наблюдается линейная зависимость, аддитивно определяемая толщиной оксидного слоя, полученного на GaAs под воздействием хемостимулятора и в его отсутствие (рис. 5, 6).

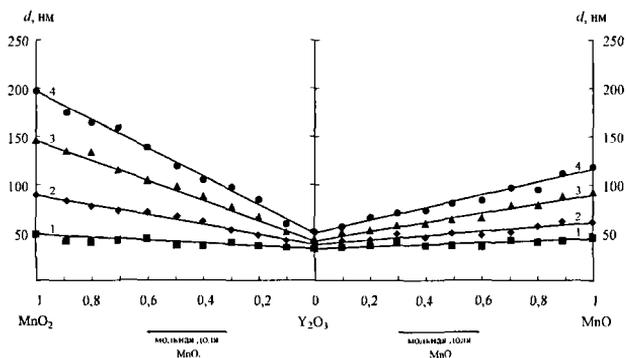


Рис. 6. Зависимость толщины d оксидной пленки на GaAs от состава композиций Y_2O_3 - MnO_2 и Y_2O_3 - MnO при $530^\circ C$ и продолжительности окисления 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 минут

Таким образом, при термическом окислении GaAs при совместном воздействии оксидов-хемостимуляторов с инертными оксидами возможны три принципиально различных варианта зависимости толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от состава композиции оксидов. В первом случае, для композиций оксида иттрия со всеми оксидами-хемостимуляторами наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции оксидов во всем интервале составов. Во втором случае также наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов в широком интервале составов, но для некоторых из них имеет место отклонение от аддитивности. Так для композиций Sb_2O_3 - Ga_2O_3 и Bi_2O_3 - Ga_2O_3 (см. рис. 1, 2) в области малых концентраций (10–20 мол. %) оксида галлия установлено отрицательное отклонение от аддитивности. Аналогичный характер отклонения зависимости толщины оксидного слоя от состава композиций получен для композиций Ga_2O_3 - MnO_2 , Ga_2O_3 - MnO (рис. 3) и Al_2O_3 - MnO (рис. 4), однако минимум отклонения несколько растянут по оси составов, что связано с разнообразием промежуточных степеней окисления оксидов марганца. В третьем случае (композиции Sb_2O_3 - Al_2O_3 и Bi_2O_3 - Al_2O_3), так же, как и для первого случая, в широком интервале составов наблюдается линейная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции оксидов. Однако, эта линейная зависимость не совпадает с аддитивной прямой – экстраполяция линейной зависимости к ординате Al_2O_3 (пунктир на рис. 1, 2) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным окислением GaAs в аналогичных условиях, а для композиции Al_2O_3 - MnO_2 (пунктир на рис. 4) при экстраполяции к ординате MnO_2 зафиксированы заниженные значения толщины по сравнению с достигаемой при окислении, стимулированном индивидуальным диоксидом марганца.

В четвертой главе приводятся результаты определения газочувствительности и расчета газовых откликов слоев на основе GaAs, полученных под воздействием композиций Sb_2O_3 - Y_2O_3 , Bi_2O_3 - Y_2O_3 и MnO_2 - Y_2O_3 , так как для них была получена аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности GaAs от состава композиции. При реализации такой зависимости инертный оксид, добавляемый к хемостимулятору в качестве второго компонента, позволяет регулировать концентрацию хемостимулятора в полученных оксидных слоях.

Для собственных оксидных слоев на GaAs установлен газовый отклик в атмосфере этанола ($S_{g \max} = 1,10$ усл. ед.). Введение до 20 мол. % вышеуказанных хемостимуляторов в композицию приводит к увеличению газового отклика (от 15% до 30%). С увеличением концентрации хемостимуляторов в композиции до 80 мол. % газовый отклик возрастает до 40%.

В пятой главе приведены данные исследования используемых оксидных композиций методами тепловой десорбции азота (БЭТ) и дериватографии, а также сформированных оксидных слоев методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Обобщены результаты исследований, представленные в предыдущих главах. При отсутствии химических взаимодействий между инертными компонентами и хемостимуляторами определяющую роль могут играть процессы спекания, влияющие на динамику испарения оксидов и эффективность их хемостимулирующего воздействия. В случае бинарных композиций оксидов существенное влияние может оказывать активирующее воздействие второго компонента на спекание первого. В связи с этим была проведена оценка спекаемости композиций.

Определение площади удельной поверхности порошковых композиций и их компонентов (табл. 2) методом тепловой десорбции азота показало, что в области отрицательного отклонения происходит резкое снижение удельной поверхности; при отжиге композиций Ga₂O₃-хемостимулятор в 1,7–6 раз по сравнению с исходной композицией. Для линейного интервала окисления изменение удельной поверхности не столь значительно (~ в 1,1–1,2 раза). Таким образом установлено, что при термоокислении GaAs под воздействием композиций с участием Ga₂O₃ добавки инертного оксида вызывают спекание хемостимулятора (табл. 2).

Таблица 2

Результаты исследования удельной поверхности композиций с инертными компонентами и индивидуальных оксидов

Образец	$s_{уд}^0$, м ² /г	$s_{уд}^1$, м ² /г	Образец	$s_{уд}^0$, м ² /г	$s_{уд}^1$, м ² /г
Ga ₂ O ₃	8,68	8,66	(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	65,88	64,53
Al ₂ O ₃	105,25	104,51	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	5,54	4,54
Y ₂ O ₃	9,14	9,13	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	9,88	9,03
Sb ₂ O ₃	0,78	0,94	(Ga ₂ O ₃) _{0,4} (MnO ₂) _{0,6}	9,01	4,50
Bi ₂ O ₃	0,94	0,93	(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	8,85	8,67
MnO	5,94	5,81	(Al ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	74,48	74,14
MnO ₂	10,78	10,75	(Al ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	29,89	25,56
(Ga ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	7,62	1,27	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO ₂) _{0,8}	10,58	10,34
(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	6,93	5,55	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO ₂) _{0,2}	9,98	9,75
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	19,37	18,94	(Ga ₂ O ₃) _{0,4} (MnO) _{0,6}	5,26	2,27
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	64,09	64,16	(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	6,38	6,20
(Y ₂ O ₃) _{0,2} (Sb ₂ O ₃) _{0,8}	4,48	3,51	(Al ₂ O ₃) _{0,4} (MnO ₂) _{0,6}	26,35	25,34
(Y ₂ O ₃) _{0,8} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	8,16	8,07	(Al ₂ O ₃) _{0,6} (MnO ₂) _{0,4}	48,72	24,58
(Ga ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	7,34	1,87	(Y ₂ O ₃) _{0,8} (MnO) _{0,2}	8,04	7,95
(Ga ₂ O ₃) _{0,8} (Bi ₂ O ₃) _{0,2}	7,32	6,88	(Y ₂ O ₃) _{0,2} (MnO) _{0,8}	6,43	6,32
(Al ₂ O ₃) _{0,2} (Bi ₂ O ₃) _{0,8}	20,04	19,54			

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

В области отрицательного отклонения (60–80 мол. % хемостимулятора) для композиций оксида марганца (II) с Al₂O₃, аналогично системам Ga₂O₃-хемостимулятор, происходит изменение удельной поверхности (~ в 2 раза). При отжиге всех композиций с участием Y₂O₃ резкого изменения площади удельной поверхности не наблюдается (~1,1–1,2 раза), т. е. спекания хемостимулятора в процессе отжига практически не происходит.

Оксиды галлия, алюминия и иттрия в условиях процесса химически инертны по отношению к рассматриваемым хемостимуляторам (см. табл. 1, РФА), однако в ряде случаев присутствие инертного компонента изменяет температурный диапазон и характер превращений оксидов-хемостимуляторов.

Термогравиметрические исследования (табл. 3) в сочетании с данными РФА (табл. 1) показали, что в присутствии Al_2O_3 изменяется температурный диапазон и характер превращений хемостимуляторов. Индивидуальный Bi_2O_3 и этот же оксид, находящийся в композициях с Ga_2O_3 и Y_2O_3 , в интервале температур до $650^\circ C$ не испытывает никаких изменений, а в присутствии Al_2O_3 в интервале $460-550^\circ C$ наблюдается эндотермический эффект, что интерпретировано, с учетом данных РФА, как переход в BiO . Для индивидуального Sb_2O_3 и его композиций с Ga_2O_3 и Y_2O_3 при нагревании на воздухе в интервале $460-550^\circ C$ зафиксирован экзотермический эффект, что обусловлено окислением до Sb_2O_4 (РФА). В присутствии Al_2O_3 в интервале температур $460-510^\circ C$ отмечен небольшой экзотермический эффект (окисление до Sb_2O_4 , РФА), с последующим эндотермическим эффектом в интервале температур $510-580^\circ C$ ($Sb_2O_4 \rightarrow Sb_2O_3$, РФА). MnO_2 при $618-675^\circ C$ претерпевает диссоциативный распад до Mn_2O_3 , а в композиции с Al_2O_3 наблюдается двухэтапная потеря массы при более низких температурах ($480-567$ и $567-618^\circ C$), характеризующая частичную более глубокую диссоциацию $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (РФА). Оксид марганца (II) при $300-400^\circ C$ превращается в MnO , который затем при $480-567^\circ C$ переходит в Mn_2O_3 . Присутствие Al_2O_3 в композициях с MnO приводит к интенсификации превращений MnO в Mn_3O_4 (РФА; $MnO \rightarrow MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$).

Таблица 3

Результаты дериватографических исследований используемых оксидов и их композиций

Образец	T, °C	Характер эффекта
Ga_2O_3	—	—
Al_2O_3	—	—
Y_2O_3	—	—
Sb_2O_3	460–550	Экзотермический эффект ($Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$)
Bi_2O_3	—	—
MnO_2	618–675	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
MnO	300–480	Экзотермический эффект ($MnO \rightarrow MnO_2$)
	480–567	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
$Ga_2O_3-Sb_2O_3$ (50%–50%)	460–550	Экзотермический эффект ($Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$)
	460–510	Экзотермический эффект ($Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$)
$Al_2O_3-Sb_2O_3$ (50%–50%)	510–580	Эндотермический эффект ($Sb_2O_4 \rightarrow Sb_2O_3$)
$Y_2O_3-Sb_2O_3$ (50%–50%)	460–550	Экзотермический эффект ($Sb_2O_3 \rightarrow Sb_2O_4$)
$Ga_2O_3-Bi_2O_3$ (50%–50%)	—	—
$Al_2O_3-Bi_2O_3$ (50%–50%)	460–550	Эндотермический эффект ($Bi_2O_3 \rightarrow BiO$)
$Y_2O_3-Bi_2O_3$ (50%–50%)	—	—
$Ga_2O_3-MnO_2$ (50%–50%)	618–675	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
	480–567	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
$Al_2O_3-MnO_2$ (50%–50%)	567–618	Эндотермический эффект ($Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$)
	618–675	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
$Y_2O_3-MnO_2$ (50%–50%)	300–480	Экзотермический эффект ($MnO \rightarrow MnO_2$)
Ga_2O_3-MnO (50%–50%)	480–567	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
	300–480	Экзотермический эффект ($MnO \rightarrow MnO_2$)
Al_2O_3-MnO (50%–50%)	480–567	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)
	567–618	Эндотермический эффект ($Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$)
Y_2O_3-MnO (50%–50%)	300–480	Экзотермический эффект ($MnO \rightarrow MnO_2$)
	480–567	Эндотермический эффект ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$)

Аддитивность совместного воздействия и отклонения от нее качественно подтверждаются данными элементного анализа полученных оксидных слоев (ЛРСМА, табл. 4). Определение содержания элементов-хемостимуляторов в полученных слоях в сравнении с их содержанием в композициях с инертным компонентом (табл. 4) показало, что для композиций с участием Y_2O_3 относительное содержание элемента-хемостимулятора в слоях совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем интервале составов. При отклонениях же от аддитивности содержание этих элементов больше ($Al_2O_3-Sb_2O_3$, $Al_2O_3-Bi_2O_3$) или ($Ga_2O_3-Sb_2O_3$, $Ga_2O_3-Bi_2O_3$, Ga_2O_3-MnO , $Ga_2O_3-MnO_2$, Al_2O_3-MnO , $Al_2O_3-MnO_2$) меньше ожидаемого².

Таблица 4

Содержание элемента-хемостимулятора в оксидных слоях на поверхности GaAs (ЛРСМА), полученных термоокисидированием в присутствии исследованных композиций при 530 °С в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание элемента-хемостимулятора в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание хемостимулятора в исходной композиции и в оксидном слое
	Sb	Sb(комп.) : Sb(слой)
Sb_2O_3	3,06	1 : 1
$(Ga_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	0,69	0,20 : 0,21
$(Ga_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	1,76	0,80 : 0,53
$(Al_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	1,25	0,20 : 0,40
$(Al_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,51	0,80 : 0,82
$(Y_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	0,72	0,20 : 0,23
$(Y_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	2,61	0,80 : 0,83
	Bi	Bi(комп.) : Bi(слой)
Bi_2O_3	0,47	1 : 1
$(Ga_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,10	0,20 : 0,21
$(Ga_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,23	0,80 : 0,48
$(Al_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,11	0,20 : 0,23
$(Al_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
$(Y_2O_3)_{0,8}(Bi_2O_3)_{0,2}$	0,10	0,20 : 0,22
$(Y_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$	0,38	0,80 : 0,81
	Mn	Mn(комп.) : Mn(слой)
MnO_2	1,97	1 : 1
$(Ga_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,45	0,20 : 0,23
$(Ga_2O_3)_{0,4}(MnO_2)_{0,6}$	0,88	0,60 : 0,45
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,42	0,20 : 0,21
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	0,75	0,80 : 0,38
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO_2)_{0,2}$	0,49	0,20 : 0,24
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO_2)_{0,8}$	1,65	0,80 : 0,83
	MnO	1 : 1
$(Ga_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,38	0,20 : 0,20
$(Ga_2O_3)_{0,4}(MnO)_{0,6}$	0,91	0,60 : 0,48
$(Al_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,39	0,20 : 0,20
$(Al_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	0,78	0,60 : 0,41
$(Y_2O_3)_{0,8}(MnO)_{0,2}$	0,41	0,20 : 0,21
$(Y_2O_3)_{0,2}(MnO)_{0,8}$	1,59	0,80 : 0,83

² Относительное содержание хемостимулятора в полученном оксидном слое рассчитывали следующим образом. Содержание элемента-хемостимулятора, определенное в оксидном слое при его индивидуальном воздействии, принимали за 1, а остальные полученные значения на эту величину делили.

Эти отклонения в относительном содержании хемостимуляторов коррелируют с положительными и отрицательными отклонениями от аддитивности в экспериментах по окислению GaAs (рис. 1–6).

Использование компонента, инертного как к окисляемому полупроводнику, так и к оксиду-хемостимулятору, позволило обнаружить линейное изменение толщины оксидного слоя в зависимости от состава композиций при хемостимулированном окислении GaAs. Для композиций хемостимулятор– Y_2O_3 эта аддитивность зафиксирована во всем интервале составов. При отсутствии взаимодействий между оксидами в композициях выявлены дополнительные факторы, обуславливающие отклонения от аддитивности и приводящие к возникновению нелинейности изменения толщины оксидных слоев в зависимости от состава используемых композиций. Добавки Ga_2O_3 к хемостимуляторам интенсифицируют процесс их спекания, что негативно влияет на динамику испарения и существенно снижает хемостимулирующую активность. В присутствии Al_2O_3 изменяется режим собственных превращений хемостимуляторов (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2) при отжиге. Эти изменения в поведении оксидов в присутствии инертного оксида алюминия приводят, в конечном счете, к изменению характера их хемостимулирующего воздействия на оксидирование GaAs.

ВЫВОДЫ

1. Окисдированием GaAs под воздействием композиций хемостимуляторов (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO , MnO_2) с химически инертными по отношению к ним и к окисляемому полупроводнику оксидами (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3) установлено линейное изменение толщины формируемого оксидного слоя от состава композиций. Протяженность линейного интервала этой зависимости определяется физико-химической природой обоих оксидов, составляющих композицию.

2. Y_2O_3 является оксидом, действительно полностью инертным как по отношению ко всем рассмотренным хемостимуляторам, так и к окисляемому полупроводнику (отсутствие следов иттрия в оксидных слоях на поверхности GaAs, ЛРСМА и ИКС). Аддитивное изменение толщины слоя на GaAs, обнаруженное на протяжении всего интервала составов композиций хемостимулятор– Y_2O_3 , обусловлено отсутствием химических взаимодействий в них (РФА), и обосновано неизменностью относительного содержания компонентов хемостимуляторов в сформированных слоях по сравнению с исходными оксидными композициями для всех их составов (ЛРСМА) и практическим постоянством удельной поверхности используемых композиций на протяжении всего процесса окисления GaAs (БЭТ).

3. Для собственных оксидных слоев на GaAs в интервале температур 20–400 оС установлен газовый отклик ($S_{g\max} = 1,10$ усл. ед.) в атмосфере этанола. Введение хемостимулятора в растущий оксидный слой приводит к увеличению газового отклика на 20–40 % (для образцов, окисленных под воздействием композиций Sb_2O_3 – Y_2O_3 $S_{g\max} = 1,32$ усл. ед.; для Bi_2O_3 – Y_2O_3 $S_{g\max} = 1,18$ усл. ед.; для MnO_2 – Y_2O_3 $S_{g\max} = 1,40$ усл. ед.).

4. Под воздействием композиций хемостимуляторов Sb_2O_3 и Bi_2O_3 с Ga_2O_3 в процессе окисления GaAs вблизи ординаты хемостимулятора нарушается линейная зависимость изменения толщины оксидного слоя от состава композиций. При окислении GaAs оксидами марганца (II) и (IV) в композициях с Ga_2O_3 область нелинейности растянута по оси составов, что связано с разнообразием промежуточных степеней окисления хемостимуляторов. Для всех исследованных систем добавление оксида галлия интенсифицирует спекание оксидов-хемостимуляторов, обуславливая снижение удельной поверхности композиций при используемых режимах окисления в 1,7–6 раз (БЭТ). Этот процесс негативно влияет на динамику испарения, в результате чего относительное со-

держание хемостимуляторов в выращенных слоях снижается по сравнению с исходными композициями (ЛРСМА), и при их воздействии на окисление GaAs имеет место отрицательное отклонение от аддитивности.

5. В присутствии Al_2O_3 , инертного по отношению к окисляемому полупроводнику (отсутствие следов алюминия в оксидных слоях на поверхности GaAs, ЛРСМА и ИКС), для Sb_2O_3 и Bi_2O_3 усиливается их хемостимулирующее действие на окисление GaAs и соответственно относительное содержание хемостимуляторов в выращенных слоях (ЛРСМА) повышено по сравнению с исходными композициями. Методами РФА и дериватографии показано, что Al_2O_3 тормозит переход Sb_2O_3 в малоактивный Sb_2O_4 и способствует частичному превращению Bi_2O_3 в более летучую фазу BiO . Ослабление же эффективности воздействия оксидов марганца (II) и (IV) происходит за счет интенсификации их превращений (РФА в сочетании с термогравиметрией) в малоактивный по отношению к окислению GaAs оксид Mn_2O_4 , что коррелирует с пониженным относительным содержанием марганца в оксидных слоях (ЛРСМА). Для композиций Al_2O_3 - MnO в области отрицательного отклонения от аддитивности хемостимулирующее действие MnO ослаблено и процессом спекания, обеспечивающим снижение удельной поверхности композиции при используемых параметрах окисления в 3 раза (БЭТ).

6. Обнаруженные отклонения от аддитивности для окисления GaAs под воздействием Sb_2O_3 , MnO и MnO_2 в присутствии Al_2O_3 усиливаются с ростом времени процесса из-за влияния оксида алюминия на характер собственных химических превращений хемостимуляторов (РФА, дериватография). Для композиций Ga_2O_3 -хемостимулятор в области нелинейности развитие отрицательного отклонения практически отсутствует, что обусловлено спецификой процесса спекания и соответственно снижением хемостимулирующей активности.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Композиция оксидов MnO_2 + MnO как неаддитивный хемостимулятор процесса термоокисления GaAs / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 1. – С. 19–23.

2. Роль инертного компонента Ga_2O_3 в композиции с оксидом активатором Sb_2O_3 в процессе хемостимулированного окисления GaAs / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 10. С. 1599–1602.

3. Эффект совместного воздействия композиций хемостимуляторов (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2) с инертным компонентом (Al_2O_3) в процессе термоокисления арсенида галлия / **П. К. Пенской** [и др.] // Доклады РАН. – 2007. – Т. 414, № 6. – С. 665–667.

4. Неаддитивная линейность при хемостимулирующем воздействии оксидов-активаторов в композициях с инертным компонентом на процесс термического окисления GaAs / **П. К. Пенской** [и др.] // Журн. неорган. химии. 2008. – Т. 53, № 2. – С. 227–232.

5. Характер влияния инертных компонентов (Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3) на хемостимулирующее действие активатора (Sb_2O_3) термического окисления GaAs / **П. К. Пенской** [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 10. – С. 1564–1570.

6. Газочувствительность слабелегированных слоев, полученных окислением GaAs в присутствии PbO и Bi_2O_3 / **П. К. Пенской** [и др.] // Вестник ВГУ, сер. Химия. Биология. Фармация. – 2008. – № 1. С. 26–31.

7. Влияние инертного компонента Al_2O_3 в композициях с оксидами-активаторами (Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2) на процесс термоокисления GaAs / **П. К. Пенской** [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 3. – С. 236–243.

8. Пиняева О.А. Взаимовлияние оксидов бинарной композиции ($MnO+MnO_2$) в процессе хемостимулированного термического окисления GaAs / О. А. Пиняева, **П. К. Пенской** // Материалы III Международной научной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”. – Кисловодск, 2003. – С. 56–58.

9. Роль степени окисления элемента в нелинейных эффектах воздействия композиций его оксида с другими хемостимуляторами / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Материалы Международной конференции “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”. – Воронеж, 2004. – С. 101–103.

10. Особенности концентрационной зависимости неаддитивности совместного воздействия композиций $Ga_2O_3+Sb_2O_3$ на процесс термоокисидирования GaAs / В. Ф. Кострюков... **П. К. Пенской** [и др.] // Сборник материалов X Юбилейной Международной конференции по физике и технологии тонких пленок МКФТТП-Х. – Ивано-Франковск, 2005. – С. 131.

11. Кострюков В.Ф. Термоокисидирование GaAs под воздействием композиций оксида марганца (IV) с инертным компонентом (Al_2O_3) / В. Ф. Кострюков, **П. К. Пенской** // Материалы III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2006». – Воронеж, 2006. – С. 349–351.

12. Peculiarities of formation of nano-sized oxide layers on the surface of GaAs under influence of compositions, which contain an inert component / V. F. Kostryukov... **P. K. Pensky** [etc.] // Structural Chemistry of Partially Ordered System, Nanoparticles and Nanocomposites: Topical Meeting of the European Ceramic Society. – SPb., 2006. – P. 42–43.

13. Роль инертных компонентов (Ga_2O_3 и Al_2O_3) в композициях с оксидом-активатором (Sb_2O_3) в процессе термоокисидирования GaAs / **П. К. Пенской** [и др.] // Сборник материалов VI школы молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». – М., 2006. – С. 20.

14. Хемостимулирующее воздействие Bi_2O_3 и MnO_2 в композициях с инертным разбавителем Al_2O_3 / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Сборник материалов «Научные чтения, посвященные 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М. В. Мохосова». – Улан-Удэ, 2007. – С. 109–110.

15. The influence of Bi_2O_3 in mixtures with Al_2O_3 and Y_2O_3 on the process of formation nano-sized oxide layers on the surface of gallium arsenide / **P. K. Pensky** [etc.] // Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld: Topical Meeting of the European Ceramic Society. – SPb., 2007. – P. 126.

16. Synthesis of nano-sized oxide layers on the surface of GaAs, at presence of the inert component / **P. K. Pensky** [etc.] // Материалы международной конференции «Функциональные материалы» ICFM'2007, Крым, Украина, Симферополь, 2007. – С. 434.

17. Особенности воздействия композиций оксидов марганца (II) и алюминия на процесс термического окисления арсенида галлия / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Материалы VII Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2007. – С. 429–430.

18. Нелинейные эффекты при воздействии оксидов галлия и марганца (II) на процесс термического окисления GaAs / И. Я. Миттова... **П. К. Пенской** [и др.] // Сборник материалов VI Всероссийской школа-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». – Воронеж, 2007. – С. 360–361.

3

19. Характер воздействия MnO в композициях с Y_2O_3 на процесс термоокисидирования арсенида галлия / **П. К. Пенской** [и др.] // XV Материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008». – М., 2008. – С. 402.

20. Особенности термического окисления GaAs в присутствии композиций $Ga_2O_3 + MnO_2$, $Al_2O_3 + MnO_2$, $Y_2O_3 + MnO_2$ / И. Я. Митгова... **П. К. Пенской** [и др.] // Материалы VIII Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2008. – С. 342–344.

Пять работ (1—5) опубликованы в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК.

Отпечатано в РА «Оптовик Черноземья»
Воронеж, ул. Ленина, 73

Подписано в печать 27.10.2009. Формат 60×84/16.

Усл. п. л. 1,0. Тираж 100. Заказ 894.

-10-