004611993

Лапенко Александр Александрович

ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ И ОСТРОВКОВЫХ СТРУКТУР Me/InP (GaAs) и Me_xO_y/InP (GaAs) (Me = V, Co) В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

28 ОКТ 2010

Воронеж — 2010

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Миттова Ирина Яковлевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Голота Анатолий Фёдорович

доктор физико-математических наук, профессор
Терехов Владимир Андреевич

Ведущая организация: Ивановский химико-технологический университет

Защита состоится **«28» октября 2010** г. в **14^{00} час.** на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета

Автореферат разослан **«27» сентября 2010** г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор
Г.В. Семенова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Использование хемостимуляторов, предварительно нанесённых на поверхность полупроводников $A^{III}B^{V}$, обеспечивает их ускоренное окисление, подавляет испарение летучих компонентов и в целом ряде случаев предотвращает накопление на границе раздела и в оксидном слое неокисленных элементов подложки. Теоретически, хемостимулятор может действовать по транзитному или каталитическому механизмам. Если в первом случае ускорение процесса по сравнению с собственным окислением при прочих равных условиях определяется количеством хемостимулятора, то каталитический механизм позволит использовать минимальное количество хемостимулятора при высокой эффективности окисления, подавлении негативных процессов, таких как выделение компонентов хемостимулятора в элементарном состоянии и их диффузия в подложку и улучшении диэлектрических свойств слоёв.

Работа выполнена в рамках НИР номер госрегистрации 0120.0602176 «Исследование воздействия активных компонентов-хемостимуляторов на кинетику и механизм окисления, структуру и свойства бинарных полупроводников в процессе синтеза функциональных материалов», выполняемой по аналитической ведомственной программе «Развитие потенциала высшей школы» НИР № 0115.0435716 и поддержана грантами РФФИ № 06-03-96338-р_центр_а, № 03-03-96500-р2003цчр_а, № 09-03-97552-р_центр_а и № 10-03-00949-а.

Цель работы

Установление механизма эволюции наноразмерных структур Me/InP (GaAs) и Me_xO_y/InP (GaAs) (Me = V, Co) на различных этапах их термооксидирования.

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

1. Исследование кинетики термического окисления структур V/InP, V/GaAs, Co/InP, V_2O_5/InP, V_2O_5/GaAs и Co_xO_y/InP с нанесёнными наноразмерными слоями хемостимуляторов различной толщины, состава и свойств полученных слоёв.
2. Разработка методики формирования искусственных активных центров (металлы, оксиды) нанометрового размера на поверхности полупроводникового монокристалла для изучения начальных этапов хемостимулированного окисления фосфида индия.
3. Исследование особенностей роста зародышей новой фазы на собственных и искуственно созданных активных центрах в процессе термооксидирования фосфида индия.
4. Изучение влияния начального этапа термического окисления структур V/InP, V_2O_5/InP на последующие и анализ особенностей протекающих процессов.

5. Установление роли переходных металлов и их оксидов как катализаторов окисления InP и GaAs; идентификация взаимодействий в системах с твердофазными реагентами, катализатором и продуктами.

Научная новизна

— установлено влияние природы хемостимулятора на окислительную эволюцию структур V/InP, V/GaAs, V_2O_5/GaAs, Co/InP, V_2O_5/InP и Co_xO_y/InP по транзитному или каталитическому механизмам;

— определён характер эволюции поверхности монокристаллов InP с нанесённым слоем сплошного и островкового катализатора при их термическом окислении;

— доказана каталитическая активность соединений ванадия как в виде сплошных наноразмерных слоёв, так и в виде искусственных активных центров в процессах термического окисления арсенида галлия и фосфида индия;

— предложены схемы процессов термооксидирования структур на основе InP с нанесенными наноразмерными сплошными слоями ванадия, кобальта и их оксидов;

— выделены и обоснованы основные черты каталитического механизма в в процессах окисления исследованных структур и на этой основе сформулированы критерии выбора катализатора.

Практическая значимость

Полученные данные могут быть использованы для увеличения эффективности процессов окисления полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ (снижение рабочей температуры, увеличение скорости роста оксидных слоёв, улучшение диэлектрических характеристик) при создании функциональных слоёв.

На основании проведённых по предложенной методике исследований электровзрывного синтеза наночастиц показана возможность создания упорядоченных наноразмерных структур на поверхности целевого материала.

Положения выносимые на защиту

1. Механизм процессов термического окисления наноразмерных структур V/InP, V/GaAs, V_2O_5/GaAs, V_2O_5/InP, Co/InP и Co_xO_y/InP и его зависимость от свойств нанесённого на поверхность хемостимулятора и природы полупроводниковой подложки (лабильность перехода между степенями окисления, особенности кислотно-основных взаимодействий в плёнке, структурные изменения и стабильность переходного слоя на границе раздела);

2. Начальный этап хемостимулированного окисления структур V/InP и V_2O_5/InP с преобладающим влиянием наноостровков ванадия и его оксида над естественными активными центрами на начальном этапе окисления InP;

Схемы процессов окислительной эволюции структур V_2O_5/InP, V/InP, Co/InP и Co_xO_y/InP, отражающие каталитическую роль V_2O_5 и специфику каталитических стадий в системах с твёрдым катализатором, реагентами и продуктами, а также отличия в химических свойствах наносимого хемостимулятора.

Публикации

По материалам работы опубликовано 8 статей (5 из них в реферируемых российских журналах из Перечня ВАК для кандидатских диссертаций) и 15 тезисов докладов на научных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на VIII и X Международных конференциях по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 2001, 2005); III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001); научных чтениях к 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2002), международной школе-семинаре «Нелинейные процессы в дизайне материалов» (Воронеж, 2002), международных конференциях «NNN-topical meeting of the ceramic society» Санкт-Петербург, 2004 и 2006 гг.), II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (Фагран-2004)" (Воронеж, 2004), VI школе-семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Москва, 2006), конференции «Физика и технология тонких плёнок и наносистем» (Воронеж, 2007), VIII международной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии». (Кисловодск 2008), конференции «Физика и технология тонких плёнок и наносистем (Фагран-2008)» (Воронеж, 2008).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы, изложена на 214 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц, 100 рисунков и библиографический список, содержащий 172 наименования литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведён обзор классических и современных литературных источников, имеющих отношение к тематике данной работы. Особое внимание уделено основным принципам и механизму хемостимулированного окисления сложных полупроводников с нанесёнными хемостимуляторами, описанию нанообъектов и методам их получения, перспективным для создания искусственных активных центров (*ИАЦ*).

Во второй главе обоснован выбор объектов, используемых методов формирования, окисления и исследования структур хемостимулятор-полупроводник, а также описания исследуемых процессов.

Характеристики используемых материалов представлены в табл. 1:

Таблица 1. *Используемые материалы*

n-InP [100]	ФИЭ-1А, $C_{онз}=10^{16}$ см$^{-3}$	**V (проволока)**	d=0,5 мм, W(V)=0,99%
n-GaAs [100]	САГОЧ, $C_{онз}=10^{17}$ см$^{-3}$	**Pt (проволока)**	d=0,3 мм, W(Pt)=0,9%
V (мишень)	W(V)=0,99%	**Co (мишень)**	W(Co)=0,99%

Структуры V/InP, V/GaAs, V_2O_5/GaAs, V_2O_5/InP, Co/InP и Co_xO_y/InP получали магнетронным распылением соответствующих мишеней

(модернизированная установка УВН-2М) (табл. 2). В результате помимо чистых металлов на $A^{III}B^{V}$ были осаждены V_2O_5 и $nCoO{\cdot}mCo_2O_3$ (РФА, ИКС). Окисление структур кислородом со скоростью подачи 30 л/ч проводили в режиме 430 – 570°С с шагом в 20°С в течение 5 – 60 мин. Использовали проточный кварцевый реактор горизонтальной трубчатой печи МТП-2МР с точностью регулировки температуры ±2° (ОВЕН ТРМ-201). Толщину плёнок окисленных структур контролировали лазерной эллипсометрией (ЛЭФ-3М, ЛЭФ-3МУ и ЛЭФ-754) и растровой электронной микроскопией (РЭМ) скола («JEOL» JSM-6380LV) в качестве референтного метода. Этим же методом осуществляли контроль морфологии поверхности и поверхностной концентрации наноостровков.

Таблица 2. *Параметры режимов формирования структур.*

Толщина нанесённого слоя	**Режим магнетронного нанесения**		
	I, A	**U, B**	**υ, нм/мин**
V(25 и 50 нм)/GaAs	0,8	400	10
V_2O_5(15 и 25 нм)/GaAs	0,4	500	6
V(15 и 25 нм)/InP	0,8	400	10
V_2O_5(15 и 25 нм)/InP	0,4	500	6
Co(80 нм)/InP	1	500	8
Co_xO_y(80 нм)/InP	0,5	600	5

Величину эффективной энергии активации (ЭЭА) определяли из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса окисления вышеуказанных структур на основании степенного уравнения $\mathbf{d = (k{\cdot}\tau)^n}$.

Искусственные активные центры на поверхности InP создавали методом электровзрыва проводника (ЭВП) на модернизированном ВУП Shimadzu при давлении газа (аргон, кислород) 0,01 мм.рт.ст. (металл) или 760 мм.рт.ст. (оксид). Предложена и оптимизирована методика формирования ИАЦ с приемлемым распределением по размерам (10 – 30 нм). Состав всех сформированных структур и окисленных образцов определяли методами рентгенофазового анализа (РФА) при малых углах и в режиме усреднения по поверхности для увеличения нижнего порога обнаружения фаз (вращающийся образец, Termo-scientific ARL X'tra, ДРОН-4-07 с рентгеновской трубкой БСВ-29 (Co_α с λ = 0,179021 нм, 60 кВ) и ДРОН-3) и ИК спектроскопии (ИКС, Инфралюм ФТ-02, UR-10). Профили распределения элементов по толщине для окисленных образцов V_2O_5/InP и V/InP устанавливали методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС, ЭСО-3), совмещённым с вторичной ионной масс-спектрометрией (ВИМС). Морфологию поверхности островковых и сплошных сруктур контролировали методами РЭМ и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ).

В третьей главе представлены результаты исследования кинетики окисления и физико-химических методов анализа плёночных (V/InP, V/GaAs, Co/InP, V_2O_5/InP, V_2O_5/GaAs и Co_xO_y/InP) и островковых (V/InP и V_2O_5/InP) структур. В качестве примера приведены наиболее характерные кинетические зависимости в двойных логарифмических координатах (рис. 1).

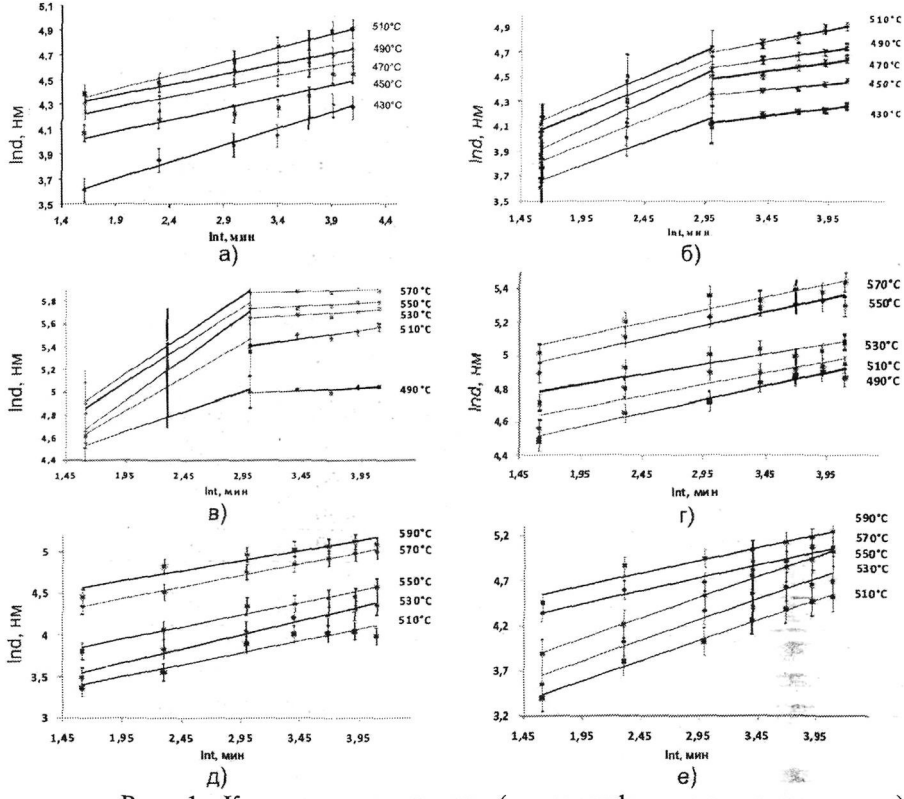


Рис. 1. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) окисления структур: *а – V_2O_5/GaAs 15 нм, б -V/GaAs 25нм, в –Co_xO_y/InP 80 нм, г - Co/InP 80 нм, д - V/InP 15 нм, е - V_2O_5/InP 15 нм*

В ряду структур V/InP, V/GaAs и Co/InP увеличивается стабильность переходного слоя металл-полупроводник, что сказывается на ЭЭА процесса их окисления, которая изменяется от 40 кДж/моль (V/InP), до 490 кДж/моль (Co/InP) (табл. 3).

Таблица 3. *Значения ЭЭА, кДж/моль и степенного показателя ($n_{ср}$) для процессов окисления структур на основе $A^{III}B^{V}$.*

	Значения толщины нанесённого слоя, нм (и степенного показателя пср.)			
	15	**25**	**50**	**80**
V/GaAs		**205(0,23) / 335(0,09)**	**190(0,16) / 635(0,05)**	
V_2O_5/GaAs	**55 (0,27)**	**40 (0,29)**		
V/InP	**40 (0,37)**	**45 (0,27)**		
Co/InP				**490 (0,10)**
Co_xO_y/InP				**60(0,35) / 870(0,03)**
V_2O_5/InP	**37 (0,23)**	**30 (0,20)**		
GaAs (собств. окис.)	**110**			
InP (собств. окис.)	**195**			

Только в случае структур Co/InP зафиксировано наличие фосфидов кобальта (РФА, рис.2а), образующихся при магнетронном синтезе. Нанесённые V и V_2O_5 обусловливают наибольший прирост толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника по сравнению с собственным окислением. Низкая термическая стабильность фосфидов ванадия не позволяет обнаружить их заметные количества на внутренней границе раздела V/InP (рис. 2б), соответственно при окислении этих структур переходный слой на внутренней границе раздела не является значимым диффузионным барьером для компонентов подложки.

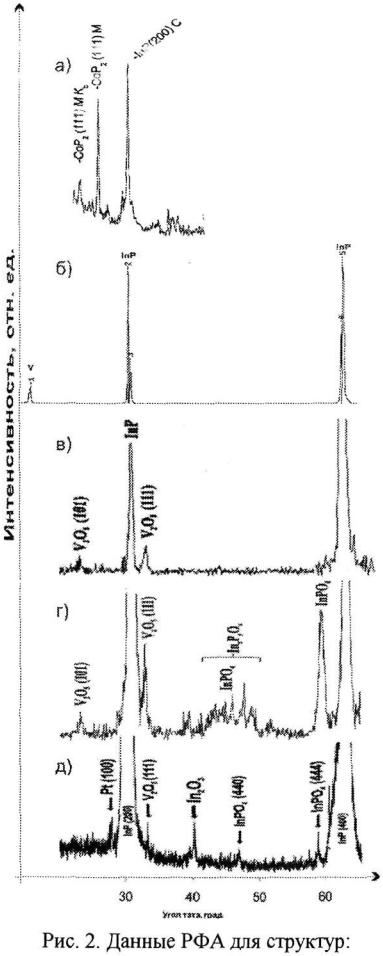


Рис. 2. Данные РФА для структур: а) Co(80нм)/InP, б) V(25нм)/InP, в) V_2O_5(25нм)/InP, г) окисленный образец (*500°C, 30 мин*) V_2O_5(25нм)/InP, *д*) V_2O_5(островки)/InP

С увеличением времени и температуры окисления InP в образцах со сплошным слоем нанесённого хемостимулятора увеличивается содержание фосфатов и полифосфатов (РФА, рис. 2в и 2г). В сформированных слоях отсутствуют неокисленные компоненты подложки и на протяжении всего термоокисления присутствуют соединения ванадия V^{5+} и V^{4+} (РФА, ИКС, рис. 2г, табл. 4). Дуплет на Оже-спектрах (рис. 3а, б) свидетельствует о нахождении индия в окисленном состоянии, что подтверждает данные РФА и ИКС.

V и V_2O_5 в процессе термического окисления частично переходят в ванадаты (IV и V) (ИКС, табл. 4). Кобальт присутствует в слоях в виде его оксида и соответствующих фосфатов; накопление последних выводит хемостимулятор из зоны реакции и затрудняет дальнейшее окисление.

Для исследования начального этапа процесса методом ЭВП на монокристаллическом InP были получены островковые структуры ванадия и его оксида с диаметром островков от 10 до 30 нм (рис. 4). Максимальное значение поверхностной концентрации островков для наноостровков V_2O_5 составило 130 $мкм^{-1}$, металлического ванадия – 40 $мкм^{-1}$. Методом РФА (рис. 2д) при малых углах и в режиме усреднения по поверхности установлено, что на поверхности, помимо веществ, нанесённых электровзрывом (V или V_2O_5), присутствуют продукты окисления подложки: In_2O_3 и $InPO_4$. Образование этих продуктов ещё до окис-

ления при одновременном снижении ЭЭА на порядок (для структур с V_2O_5 на обеих подложках) свидетельствует о синхронном каталитическом механизме процесса, обусловленном природой хемостимулятора и способом его введения в систему. При собственном окислении InP концентрация естественных активных центров (ЕАЦ), на которых зарождается фосфатная фаза, составляет 156 мкм$^{-2}$. До 3 минут при температуре 480°С на поверхности не образуется сплошного слоя оксида и можно наблюдать рост оксидно-фосфатной фазы на собственных дефектах кристаллической структуры полупроводника.

Таблица 4. *Идентифицированные методом ИК спектроскопии связи в исходных и окисленных структурах на основе $A^{III}B^{V}$.*

Исследуемые структуры	Идентифицированные связи		
	неокисленные образцы	окисленные образцы	
V(50 нм)/GaAs	-	**Ga-As** Ga–O (**b-Ga_2O_3**)	V–O (**V_2O_4**) V–O (**V_2O_5**)
V_2O_5(25 нм)/GaAs	Ga-As V–O (**V_2O_5**)	**Ga-As** Ga–O (**b-Ga_2O_3**)	V–O (**VO_4**)$^{3-}$ V–O (**VO_4**)$^{4-}$ V–O (**V_2O_5**)
V(25 нм)/InP	-	**In–P**; In–O (**$InPO_4$**) In–O (**In(P_xO_y)$_n$**)	In–O (In_2O_3) V–O (V_2O_5)
V_2O_5(25 нм)/InP	In–P V–O (**V_2O_5**)	**In–P**; In–O (**In(P_xO_y)$_n$**) In–O (**$InPO_4$**) In–O (**In_2O_3**)	V–O (**VO_4**)$^{3-}$ V–O (**VO_4**)$^{4-}$ V–O (**V_2O_5**)
Co(80 нм)/InP	-	**In-P**; Co–O (**Co_2O_3**) Co–O (**Co_3O_4**) Co–O (**Co(P_xO_y)$_n$**)	In–O (**$InPO_4$**) In–O (**In_2O_3**) In–O (In(P_xO_y)$_n$)
Co_xO_y (80 нм)/InP	In-P Co–O (**Co_2O_3**) Co–O (**Co_3O_4**)	**In-P**; Co–O (**Co_2O_3**) Co–O (**Co_3O_4**) Co–O (**Co(P_xO_y)$_n$**)	In–O (**$InPO_4$**) In–O (**In_2O_3**) In–O (In(P_xO_y)$_n$)

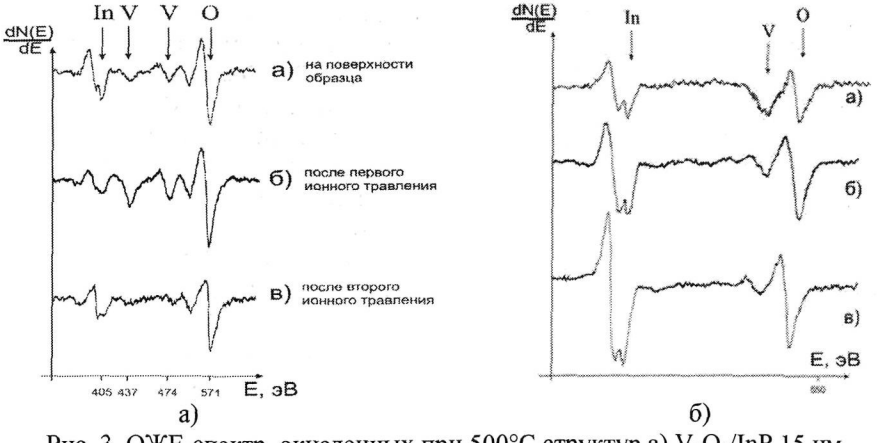
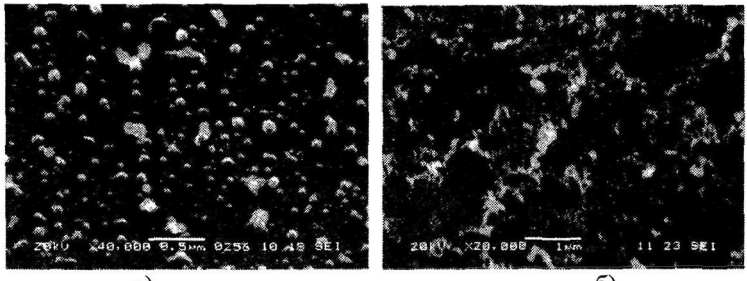


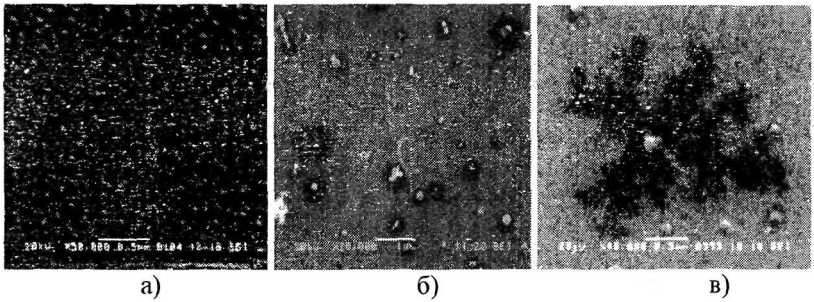
Рис. 3. ОЖЕ-спектр окисленных при 500°С структур а) V_2O_5/InP 15 нм и б) V(15 нм)/InP (после 10 мин окисления)



а) б)

Рис. 4. РЭМ-фотография образцов после ЭВП а) – *V/InP* (×40000) и б) – *V_2O_5(Pt)/InP* (×20000).

При окислении поверхности InP с нанесёнными ИАЦ вокруг наноостровков рост оксидно-фосфатной фазы ускоряется по сравнению с собственным окислением, что следует из результатов РФА и РЭМ при регистрации рассеянных электронов под определённым углом к поверхности InP (фазовый контраст) (ср. рис. 5а с 5б и 5в).



а) б) в)

Рис. 5. РЭМ-фотографии окисленных образцов
а) InP (480°C, 3 мин, ×50000), б) V_2O_5(Pt)/InP (480°C, 3 мин, ×20000) в) V/InP (480°C, 4 мин, ×40000)

<u>В четвертой главе</u> рассмотрен механизм процессов окисления структур V/InP, V/GaAs, V_2O_5/GaAs, V_2O_5/InP, Co/InP и Co_xO_y/InP. Нанесённый V_2O_5 в процессе окисления трансформируется из чистого оксида в ванадаты, проявляя заметные кислотные свойства. В дальнейшем ванадатные формы могут успешно участвовать в каталитическом цикле, передавая связанный кислород компонентам подложки и подвергаясь регенеративному окислению кислородом (РФА и ИКС), что характерно и для GaAs, и для InP. При взаимодействии же Co_xO_y с InP регенерация окислителя затруднена за счёт прочного связывания в фосфатную фазу и из-за необходимости глубокой перестройки кристаллической решётки оксида при смене степеней окисления. В структурах V_2O_5/InP и V/InP такой перестройки не требуется из-за кристаллохимических свойств образующихся при окислении ванадатов. Отсутствие влияния в широком интервале (от 15 до 300 нм) количества нанесённого оксида ванадия на ЭЭА, которая сама по себе очень низка (см. табл. 3), вне зависимости от природы подложки, также указывает на синхронный каталитический механизм

определяющей стадии. Схема процессов окисления структур V_2O_5/InP и V/InP представлена на (рис. 6а).

В случае структур Co/InP и Co_xO_y/InP образование фосфатов кобальта и CoP_2 наряду с вышеупомянутой перестройкой структуры, обусловливают транзитный механизм окисления (рис. 6б).

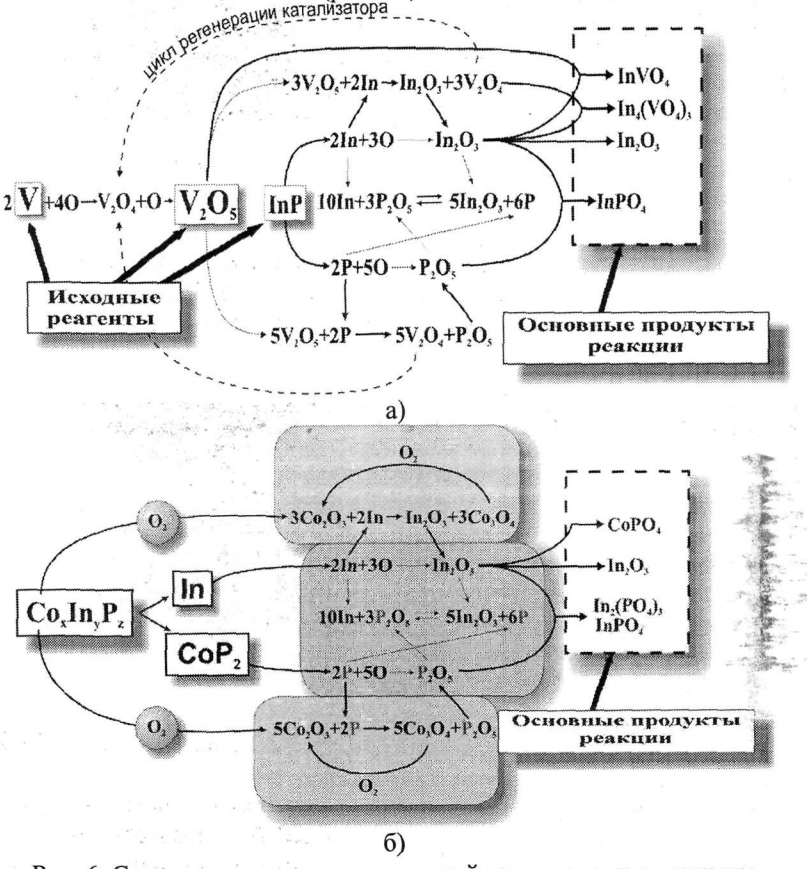


Рис. 6. Схема химических превращений при окислении структур а) - V_2O_5/InP, V/InP и б) - Co/InP со сплошным слоем нанесённого хемостимулятора.

Основные отличия в характере собственного термического окисления InP и структур с нанесёнными хемостимуляторами заключаются в следующем (рис. 7). В первом случае на начальном этапе имеется задержка в росте оксидного слоя, связанная с низкой реакционной способностью ЕАЦ (рис. 7, кривая 1). Ограничения, связанные с адсорбцией газообразного кислорода, снимаются нанесением на поверхность нанооствровков ванадия или его оксида (рис. 7, кривая 2) и на начальных этапах ускорение роста оксидной плёнки достигает нескольких десятков раз. При окислении структур V/InP (рис. 7, кривая 3) некоторая задержка в окислении обусловлена влиянием переходного слоя, который тем не менее не является препятствием для каталитического окисления. Наиболее быстро плёнка формируется окислением структур

V_2O_5/InP (рис. 7, кривая 4) благодаря реализации синхронного каталитического механизма уже в первый момент окисления.

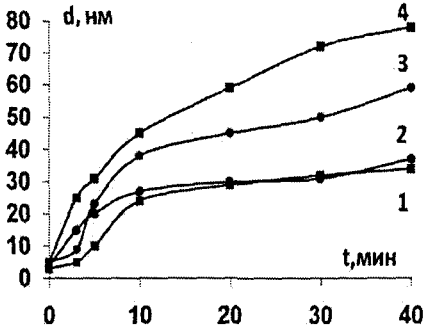


Рис. 7. Сравнение кинетических кривых: 1) собственного окисления фосфида индия, 2) окисления с нанесёнными активными центрами, 3) с нанесённым сплошным слоем металлического ванадия (15 нм) и 4) V_2O_5 (25 нм).

Таким образом, в работе установлено каталитическое действие соединений ванадия (оксиды и ванадаты) на термическое окисление InP и GaAs. Характерными чертами катализа в тонкоплёночных структурах, имеющих дефектную внутреннюю границу раздела твёрдое-твёрдое, с твёрдыми реагентами, катализатором и продуктами являются отсутствие влияния количества нанесённого хемостимулятора на скорость окисления, значительное снижение ЭЭА процесса окисления и регенерация катализатора в каталитическом цикле $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ (лазерная эллипсометрия, РЭМ, ИКС, РФА, ЭОС).

ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности окисления InP и GaAs с нанесёнными хемостимуляторами, заключающиеся в различной устойчивости переходного слоя на ГР $A^{III}B^{V}$/Me в окислительной атмосфере и сильной зависимости эффективности хемостимуляторов от их кислотно-основных свойств (ИКС, РФА, ЭОС, ВИМС).

2. Разработана методика получения искусственных активных центров на поверхности монокристаллических полупроводниковых подложек электровзрывом проводников, обеспечивающая формирование островковых структур большинства металлов, устойчивых оксидов металлов, а также оксидов, которые не могут образовываться в результате электровзрыва проводника в окислительной атмосфере (использование составного субстрата для электровзрыва).

3. Получены данные об основных характеристиках процессов формирования островков нанометрового размера на поверхности полупроводников методом электровзрыва, их распределении по размерам и поверхностной концентрации в зависимости от условий эксперимента (состав атмосферы, давление, расстояние от источника до подложки), позволяющие контролировать начальный этап хемостимулированного окисления монокристаллического InP (РЭМ, КЛСМ, РФА).

Установлена каталитическая роль соединений ванадия в процессах окисления структур V_2O_5/GaAs, V_2O_5/InP и V/InP и представлены общие схемы протекающих взаимодействий (лазерная эллипсометрия, РФА, ИКС, ЭОС, ВИМС, РЭМ). Показано (лазерная эллипсометрия, РЭМ), что присутствие

катализатора в форме островков на поверхности фосфида индия на начальном этапе окисления способствует преобладающему росту зародышей оксида на ИАЦ до момента зарастания поверхности сплошным слоем.

5. Выделены и обоснованы основные черты каталитического механизма в новых тонкоплёночных системах нанометрового масштаба с твёрдыми реагентами, катализатором и продуктами:

а) отсутствие влияния в широком интервале (изменение содержания более чем в 20 раз) количества нанесённого хемостимулятора на скорость окисления;

б) значительное (на порядок) снижение эффективной энергии активации процесса окисления (до нескольких десятков кДж/моль) по сравнению с собственным окислением полупроводника, являющееся следствием реализации синхронного каталитического механизма окисления InP и GaAs;

в) малый расход пентаоксида ванадия в течение термоокисления, свидетельствующий о его регенерации в каталитическом цикле $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ (ИКС, РФА, ЭОС).

6. Сформулированы критерии выбора катализатора, нанесённого на полупроводник $A^{III}B^{V}$ (со структурой сфалерита), для процесса его окисления:

а) использование d-металлов и их производных, имеющих две или более промежуточные степени окисления, взаимные переходы между которыми термодинамически и кинетически не затруднены;

б) отсутствие глубокой перестройки кристаллической решётки оксидов в процессе каталитического цикла;

в) наличие хорошо выраженных кислотных свойств оксидов-катализаторов для предотвращения их связывания в термодинамически устойчивые фазы, препятствующие регенерации катализатора и выводящие его из зоны реакции.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Миттова И. Я. Твердофазные процессы при термическом окислении арсенида галлия поверхностно модифицированного ванадием / И. Я. Миттова… **А. А. Лапенко** [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, №. 5. – С. 517–519.

2. Миттова И. Я. Окисление плёнок ванадия на подложке InP / И. Я. Миттова… **А. А. Лапенко** [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, №. 3. – С. 1–5.

3. Миттова И. Я. Формирование многокомпонентных слоёв при термооксидировании планарных наноструктур V/InP и V/GaAs / И. Я. Миттова… **А. А. Лапенко** [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, №. 1. – С. 72–77.

4. Миттова И. Я. Закономерности формирования диэлектрических слоёв при термооксидировании InP и GaAs с нанесённым активатором / И. Я. Миттова… **А. А. Лапенко** [и др.] // Вестник ВГУ. – 2005. – №. 1. – С. 20–23.

5. Миттова И. Я. Управление топохимическими реакциями термоокисления на поверхности монокристаллов $A^{III}B^{V}$ / И. Я. Миттова… **А. А. Лапенко** [и др.]

// Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2008. – Т. 10, №.. 2. – С. 172–182.

6. **Лапенко А. А.** Динамика состава и структуры поверхности фосфида индия при его окислении в присутствии соединений ванадия / **А. А. Лапенко** [и др.] // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 48, №. 11. – С. 1163–1168.

7. **Лапенко А. А.** Синтез и каталитические свойства наноостровков V_2O_5, полученных электровзрывным методом на поверхности / **А. А. Лапенко** [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, №. 4. – С. 441–446.

8. Сладкопевцев Б. В. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников $A^{III}B^{V}$ с нанесёнными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины / Б. В. Сладкопевцев... **А. А. Лапенко** [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2010. – Т. 12, №. 3. – С. 268–275.

9. Гаврютин В. Н. Кинетика термического оксидирования фосфида индия с нанесённым слоем оксида кобальта / В. Н. Гаврютин... **А. А Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2001. – С. 15.

10. Миттова И. Я. Влияние оксидов d-металлов на термическое оксидирование фосфида индия / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов научных чтений к 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева. – Улан-Уде, 2002. – С. 46.

11. Гаврютин В. Н. Термооксидирование структур V/InP / В. Н. Гаврютин... **А. А. Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов международной школы-семинара «Нелинейные процессы в дизайне материалов». – Воронеж, 2002. – С. 58.

12. Томина Е. В. Термическое окисление арсенида галлия, поверхностно модифицированного ванадием / Е. В. Томина, **А. А. Лапенко** // Тезисы докладов Международ. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: III.». – 2003. – С. 35.

13. Mittova I. Ya. Interfacial interactions and catalysis during thermal oxidation of the vanadium nanolayers on InP / I. Ya. Mittova... **A. A. Lapenko** [etc.] // Abstracts of NNN-topical meeting of the ceramic society. – S-Petersburg, 2004. – P. 131.

14. Миттова И. Я. Формирование многокомпонентных слоёв при термооксидировании планарных структур V/InP и V/GaAs / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах". – Воронеж, 2004. – Т. 2. – С. 683.

15. **Лапенко А. А.** Кинетика и механизм топохимических реакций в наносистеме V_2O_5/InP / **А. А. Лапенко**, Е. В. Томина // Тезисы докладов X международной конференции по физике и технологии тонких плёнок. – Ивано-Франковск, 2005. – С. 135.

16. Миттова И. Я. Гетерогенный катализ при термооксидировании в топохимической системе V/InP и V_2O_5/InP / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // Программа лекций и тез. докл. : V школы-семинара «Актуальные

проблемы современной неорганической химии и материаловедения». – М., 2005. – С. 43.

17. Mittova I. Ya. Catalytic influence of vanadium (V) compounds into thermal oxidation of gallium arsenide / I. Ya. Mittova... **A. A. Lapenko** [etc.] // Abstracts of NNN-topical meeting of the ceramic society. – S-Petersburg, 2006. – P. 75.

18. Миттова И. Я. Влияние нарушенного слоя на кинетику термооксидирования полупроводниковых монокристаллов $A^{III}B^{V}$ / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2006: III Всерос конф. – Воронеж, 2006. – Т. 1. – С.352–353.

19. Миттова И. Я. Гетерогенный окислительно-восстановительный катализ в топохимической системе V_2O_5/GaAs при термическом окислении / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // Химия поверхности и нанотехнология: 3-я Всерос. конф. (с международ. участием). – Санкт-Петербург, 2006. – С. 258–259.

20. Миттова И. Я. Формирование островковых наноструктур оксидов d-металлов на поверхности полупроводниковых материалов $A^{III}B^{V}$ / И. Я. Миттова... **А. А. Лапенко** [и др.] // VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». – М., 2006. – С. 15.

21. Сладкопевцев Б. В. Методы формирования островковых наноструктур d-Me, MeO –полупроводник / Б. В. Сладкопевцев... **А. А. Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов XI международной конференции по физике и технологии тонких плёнок. – Ивано-Франковск, 2007. – С. 118.

22. Сладкопевцев Б. В. Развитие метода электровзрыва проводников для создания островковых наноструктур оксид металла-полупроводник / Б. В. Сладкопевцев... **А. А. Лапенко** [и др.] // VIII международная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2008. – С. 82–83.

23. Томина Е. В. Катализ в топохимических системах металл/InP и оксид/InP / Е. В. Томина, **А. А. Лапенко** [и др.] // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах". – Воронеж, 2008. – Т. 1. – С. 315.

Работы № 1-2, 6-8 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК.

Отпечатано в РА «Оптовик Черноземья»
Воронеж, ул. Ленина, 73
Подписано в печать 22.09.2010. Формат 60×84/16.
Усл. п. л. 1,0. Тираж 110. Заказ 948.