

05;12

Рентгенофлуоресцентный анализ халькогенидных стекол As–Ge–Se

© Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, И.В. Еремин, А.В. Марченко,
П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Е.И. Теруков

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2010 г.

Для определения количественного содержания мышьяка, германия и селена в стеклообразных сплавах $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа реализован метод стандарта. Использование указанной методики позволяет определить количественный состав стекол с точностью ± 0.0002 по x и y .

Эффективным методом определения количественного состава бинарных халькогенидных стекол является рентгенофлуоресцентный анализ [1,2]. Однако при использовании этого метода для количественного определения состава многокомпонентных стекол возможно возникновение проблем экспериментального плана. В настоящей работе эти проблемы анализируются и обсуждаются методы их решения на примере определения количественного состава стеклообразных сплавов систем $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$.

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы систем As_xSe_{1-x} ($As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$), Ge_xSe_{1-x} ($Ge_{0.4}Se_{0.6}$, $Ge_{0.3333}Se_{0.6667}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.1}Se_{0.9}$) и $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ ($As_{0.111}Ge_{0.25}Se_{0.639}$, $As_{0.2}Ge_{0.167}Se_{0.633}$, $As_{0.25}Ge_{0.3}Se_{0.45}$, $As_{0.333}Ge_{0.167}Se_{0.5}$, $As_{0.345}Ge_{0.086}Se_{0.569}$, $As_{0.4}Ge_{0.2}Se_{0.4}$, $As_{0.4}Ge_{0.1}Se_{0.5}$, $As_{0.476}Ge_{0.48}Se_{0.476}$). Составы образцов приведены по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.001 .

Сплавы систем мышьяк–селен синтезировались при температуре 700°C , а сплавы германий–селен и мышьяк–германий–селен — при температуре 950°C . При синтезе сплавов температуру в печи поднимали до максимальной со скоростью 4°C в минуту и расплавы

выдерживали при этой температуре в течение 6 h. Закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой ~ 5 g представляли собой монолитные слитки, верх ампулы не содержал следов возгонки. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлмикроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Перед измерением рентгенофлуоресцентных спектров сплавы не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.).

Спектры рентгеновской флуоресценции измерялись на спектрометре X-Act M (он включает излучатель на основе рентгеновской трубки с Rh-анодом и Si(Li)-блок детектирования рентгеновского излучения) при значениях анодного напряжения $U = 20, 30$ и 40 kV.

Спектры характеристического рентгеновского излучения сплавов и пленок As_xSe_{1-x} , Ge_xSe_{1-x} и $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ содержали все линии K-серий германия, мышьяка и селена, причем наиболее интенсивные линии представляли собой суперпозицию их $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -компонентов. Поэтому при дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением именно этих линий.

Если мишень состава $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ облучается первичным монохроматическим излучением с интенсивностью Φ_0 , то скорость счета детектором K_{α} -линии атома A определяется соотношением

$$I_A = \Phi_0 S \gamma_A \omega_A \frac{n \sigma_{0A} x}{\left(\frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \varphi} \right) \cos \theta} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \varphi} \right) d \right] \right\}, \quad (1)$$

где S — площадь поверхности мишени, видимой из детектора, d — толщина мишени, θ — угол падения первичного пучка на мишень, φ — угол выхода вторичного излучения из мишени, γ_A — эффективность регистрации детектором K_{α} -излучения атомов A, ω_A — выход флуоресценции в линию возбужденных атомов A, σ_{0A} — сечение поглощения первичного излучения атомами A, α_0 — линейный коэффициент поглощения первичного излучения веществом мишени, α_A — линейный коэффициент поглощения K_{α} -линии атомов A веществом мишени, x — атомная концентрация атомов A в мишени.

Однако соотношение (1) не учитывает особенность систем, содержащих одновременно германий и селен, которая заключается в том, что

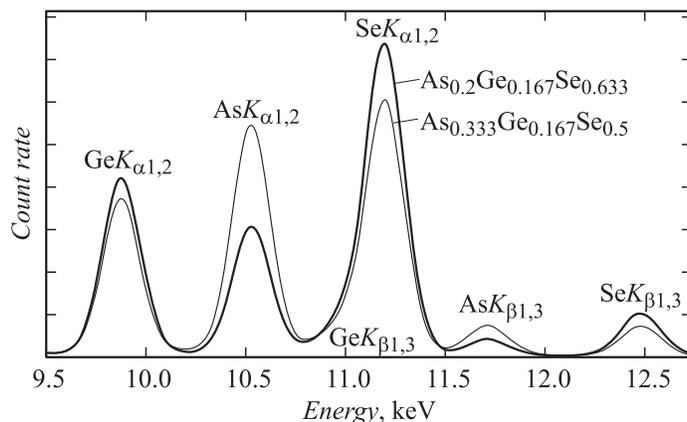


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры германия, мышьяка и селена стекол $\text{Ge}_{0.16}\text{As}_{0.333}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Ge}_{0.167}\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.633}$ при анодном напряжении рентгеновской трубки 40 kV. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ германия, мышьяка и селена.

K -край поглощения германия совпадает с энергией K_{α} -линии селена (энергия $K_{\alpha 1,2}$ -излучения Se составляет 11.2 keV, а энергии K -краев поглощения германия, мышьяка и селена равны 11.1, 11.8 и 12.6 keV). Это приводит к аномально высокому поглощению K_{α} -линии селена атомами германия и аномально высокой эмиссии K_{α} -линии германия (рис. 1). Кроме того, интенсивность K_{α} -линий мышьяка, селена и германия для исследованных образцов зависит от многих факторов (выходов флуоресценции, сечений поглощения как первичного, так и флуоресцентного излучений всеми атомами), поэтому практически невозможно непосредственное использование соотношения типа (1) для определения количественного состава стекол. Поэтому для определения концентраций мышьяка, германия и селена в стеклах $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ мы использовали метод стандарта.

С этой целью при значении анодного напряжения 30 kV измерялся рентгенофлуоресцентный спектр стандарта — стеклообразного сплава $\text{As}_{0.333}\text{Se}_{0.5}\text{Ge}_{0.167}$. Для этого спектра определялись площади под $K_{\alpha 1,2}$ -линиями селена S_{Se} , мышьяка S_{As} и германия S_{Ge} , и по соотношению

$$x_{\text{XRF}} = \frac{S_{\text{As}}}{S_{\text{As}} + S_{\text{Se}} + S_{\text{Ge}}}, \quad (2)$$

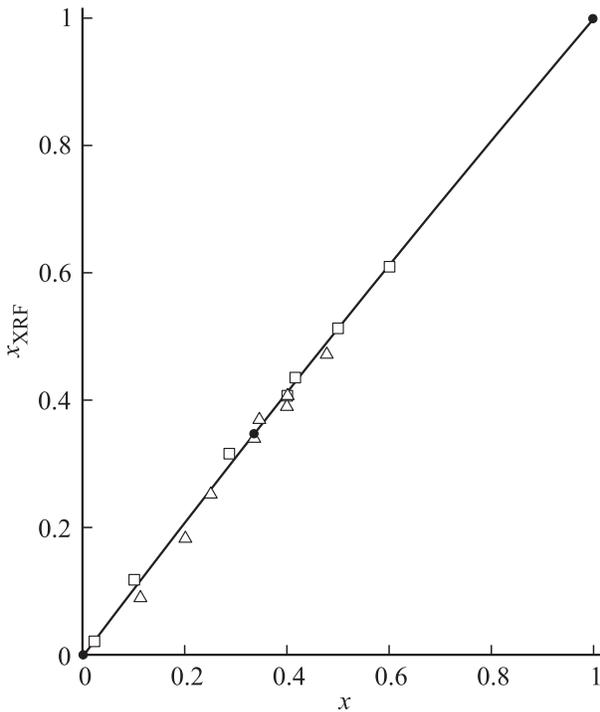


Рис. 2. Зависимость $x_{\text{XRF}} = f(x)$ для стекол $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$. Точками показаны значения x и x_{XRF} , использованные для построения калибровочной зависимости (она проведена сплошной линией). Квадратными символами показаны значения x и x_{XRF} для бинарных составов $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, а треугольными символами показаны значения x и x_{XRF} для тройных составов $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$. Спектры измерялись при $U = 30 \text{ kV}$.

определялась атомная доля мышьяка x_{XRF} (здесь индекс XRF означает, что значения x определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа с погрешностью ± 0.0002). Эта зависимость аппроксимировалась полиномом второй степени. Этот полином и график служили градуировочными соотношениями для определения содержания мышьяка в стеклах $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ по полученному из спектров значению x_{XRF} . Для демонстрации такой возможности на рис. 2 нанесены экспериментальные значения x_{XRF} как для бинарных $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, так и для тройных

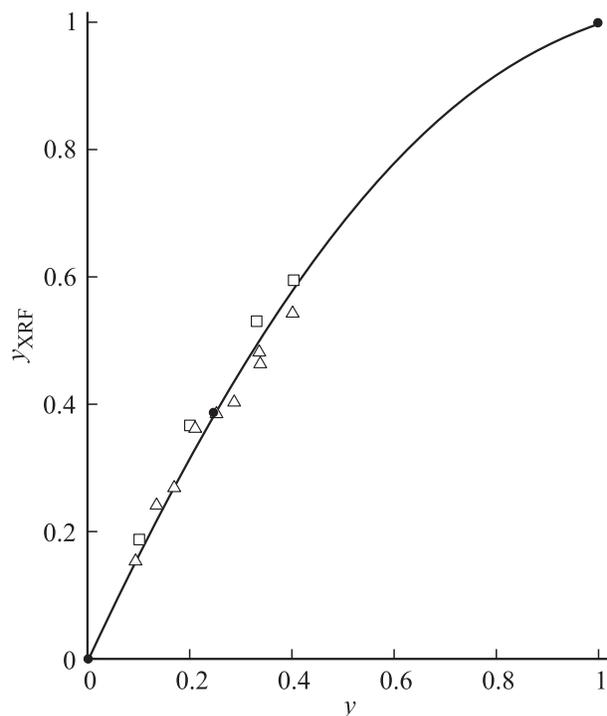


Рис. 3. Зависимость $y_{\text{XRF}} = f(y)$ для стекол $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$. Точками показаны значения y и y_{XRF} , использованные для построения калибровочной зависимости (она проведена сплошной линией). Квадратными символами показаны значения y и y_{XRF} для бинарных составов $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$, а треугольными символами показаны значения y и y_{XRF} для тройных стекол $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$. Спектры измерялись при $U = 30 \text{ kV}$.

стекло $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$. Видно, что для всех стеклообразных образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочное соотношение между величинами x и x_{XRF} . Некоторый разброс данных объясняется большей погрешностью в определении x по составу исходной шихты (не лучше чем ± 0.001) по сравнению с погрешностью в определении x_{XRF} (не хуже чем ± 0.0002). Аналогичные зависимости (но с другими коэффициентами в аппроксимирующих полиномах) получены и при значениях анодного напряжения 20 и 40 kV. Зависимость на

рис. 2 демонстрирует тот факт, что величина $(S_{\text{Se}} + S_{\text{Ge}})$ в формуле (2) определяется суммарным содержанием в стекле селена и германия и слабо зависит от соотношения этих компонентов.

Для определения концентрации германия в стеклах $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ в качестве стандарта также использовался сплав $\text{As}_{0.333}\text{Se}_{0.5}\text{Ge}_{0.167}$. Из рентгенофлуоресцентного спектра этого сплава определялась величина

$$y_{\text{XRF}} = \frac{S_{\text{Ge}}}{S_{\text{Ge}} + S_{\text{Se}}} \quad (3)$$

и строилась зависимость $y_{\text{XRF}} = f(y)$ по трем точкам: для $y = 0$ (для нее $y_{\text{XRF}} = 0$), для $y = 1$ (для нее $y_{\text{XRF}} = 1$) и для y стандарта. Указанная зависимость, которая позволяет определить содержание германия в стеклах $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ по полученному из спектров значению y_{XRF} , представлена на рис. 3. Для демонстрации такой возможности на рис. 3 нанесены экспериментальные значения y_{XRF} как для бинарных $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$, так и для стройных стекол $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{y-1})_{1-x}$. Видно, что для всех стеклообразных образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочное соотношение между величинами y и y_{XRF} .

Таким образом, для определения количественного содержания селена, мышьяка и германия в стеклообразных сплавах $\text{As}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа реализован метод стандарта. С этой целью измерялся рентгенофлуоресцентный спектр стандарта (сплав $\text{As}_{0.333}\text{Se}_{0.5}\text{Ge}_{0.167}$), из него определялись атомные доли селена, мышьяка и германия, а затем строились зависимости $x_{\text{XRF}} = f(x)$ и $y_{\text{XRF}} = f(y)$. Указанные зависимости позволяют определить состав стекол и пленок с точностью ± 0.0002 для x и y .

Работа финансировалась в рамках федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (гос. контракт 02.740.11.0544).

Список литературы

- [1] Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 22. С. 15–22.
- [2] Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 26–29.