

05;12

## Определение состава стекол и пленок As—Se методом рентгенофлуоресцентного анализа

© Г.А. Бордовский, 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

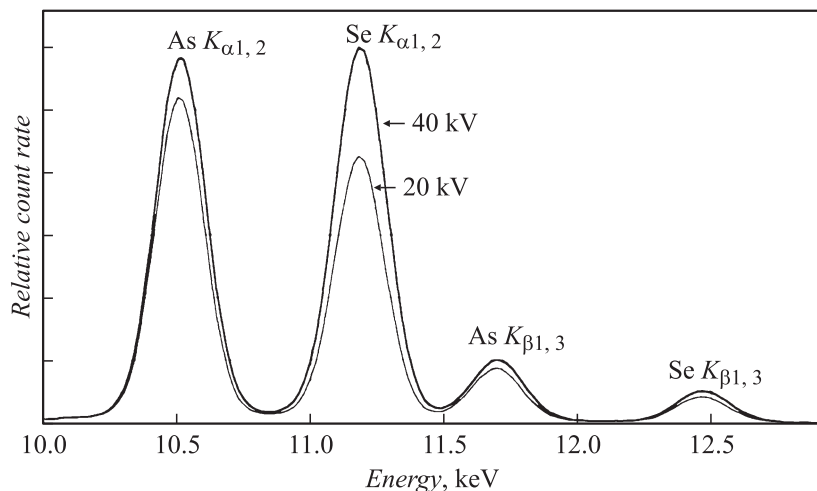
Поступило в Редакцию 26 мая 2009 г.

Для определения количественного содержания мышьяка и селена в стеклообразных сплавах и пленках  $As_{100-x}Se_x$  методом рентгенофлуоресцентного анализа реализован метод стандарта. Использование указанной методики позволяет определить количественный состав стекол и пленок  $As_{100-x}Se_x$  с точностью  $x \pm 0.02$ .

PACS: 61.10.Eq, 61.43.Fs

Физико-химические свойства стеклообразных халькогенидных сплавов и пленок в первую очередь определяются их количественным составом. В большинстве случаев количественный состав таких сплавов и пленок указывается исходя из количественного состава исходной шихты, хотя условия синтеза стекол и получения пленок зачастую не гарантируют сохранение исходного состава в конечном материале [1]. Именно поэтому актуальна проблема развития методик определения количественного состава указанных материалов.

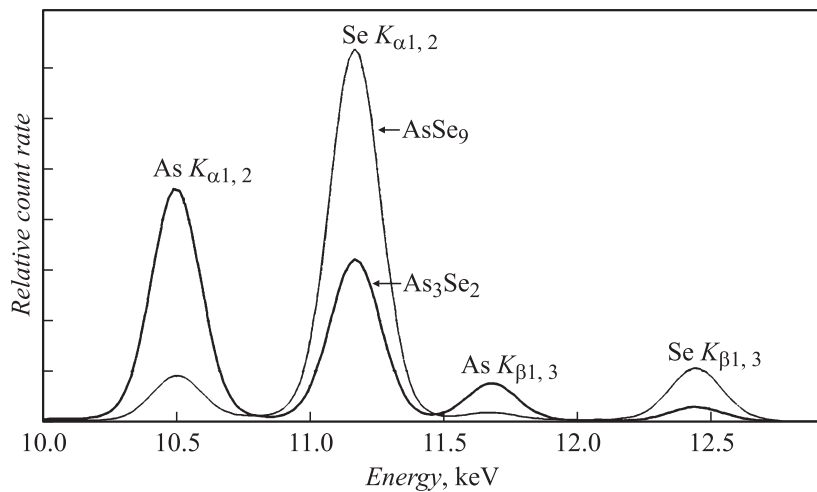
Перспективным методом определения количественного состава халькогенидных стекол и пленок является метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии — анализ характеристического рентгеновского излучения мишени, возбуждаемого тормозным излучением рентгеновской трубки, позволяет проводить не только качественный элементный анализ материала мишени, но и определять количественный состав мишени. Однако число работ, относящихся к применению рентгенофлуоресцентной спектроскопии для определения количественного



**Рис. 1.** Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и селена стекла AsSe при анодном напряжении рентгеновской трубки 40 и 20 kV. Показано положение  $K_{\alpha 1,2}$  (суперпозиция  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -компонент) и  $K_{\beta 1,3}$  (суперпозиция  $K_{\beta 1}$ - и  $K_{\beta 3}$ -компонент) линий мышьяка и селена.

состава халькогенидных стекол и пленок, невелико [2,3]. В настоящей работе приведены экспериментальные результаты по определению количественного состава стеклообразных сплавов и пленок бинарной системы As–Se, являющейся наиболее характерным представителем халькогенидных полупроводников, методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы и пленки системы  $As_{100-x}Se_x$  следующих составов:  $As_{60}Se_{40}$ ,  $As_{50}Se_{50}$ ,  $As_{58.4}Se_{41.6}$ ,  $As_{40}Se_{60}$ ,  $As_{71.4}Se_{28.6}$ ,  $As_{10}Se_{90}$  и  $As_2Se_{98}$ . Все стекла синтезировались в вакуумированных ампулах при  $700^\circ\text{C}$ , закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой  $\sim 5\text{ g}$  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.



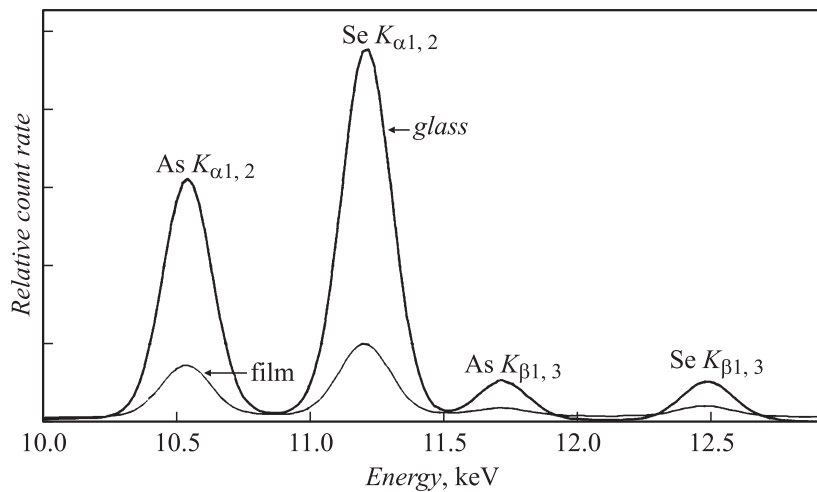
**Рис. 2.** Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и селена стекол  $\text{As}_3\text{Se}_2$  и  $\text{AsSe}_9$  при анодном напряжении рентгеновской трубки 40 kV. Показано положение  $K_{\alpha 1,2}$ - и  $K_{\beta 1,3}$ -линий мышьяка и селена.

Стеклообразные сплавы не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.). Пленки  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  и  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  толщиной от 0.3 до  $2\ \mu\text{m}$  получали термическим распылением соответствующего стеклообразного сплава на подложку из силикатного стекла.

Спектры рентгенофлуоресценции измерялись на спектрометре X-Art M (он включает излучатель на основе рентгеновской трубки с Rh-анодом и Si(Li)-блок детектирования рентгеновского излучения) при значениях анодного напряжения 20, 30 и 40 kV. Типичные спектры приведены на рис. 1–3.

Спектры характеристического рентгеновского излучения стеклообразных сплавов и пленок содержали все линии K-серий мышьяка и селена, причем наиболее интенсивные линии представляли собой суперпозицию их  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -компонент. Поэтому при дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением именно этих линий.

Если мишень, состоящая из As и Se, облучается первичным монохроматическим излучением с интенсивностью  $\Phi_0$ , то скорость счета



**Рис. 3.** Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и селена стекла и пленки толщиной  $0.3 \mu\text{m}$  состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при анодном напряжении рентгеновской трубки 40 kV. Показано положение  $K_{\alpha 1,2}$ - и  $K_{\beta 1,3}$ -линий мышьяка и селена.

детектором  $K_{\alpha}$ -линии селена определяется соотношением

$$I_{\text{Se}} = \Phi_0 S \gamma_{\text{Se}} \omega_{\text{Se}} \frac{n \sigma_{0 \text{Se}} x}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{\text{Se}}}{\cos \varphi} \right) \cos \theta} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{\text{Se}}}{\cos \varphi} \right) d \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь поверхности мишени, видимой из детектора,  $d$  — толщина мишени,  $\theta$  — угол падения первичного пучка на мишень,  $\varphi$  — угол выхода вторичного излучения из мишени,  $\gamma_{\text{Se}}$  — эффективность регистрации детектором  $K_{\alpha}$ -излучения Se,  $\omega_{\text{Se}}$  — выход флуоресценции в линию возбужденного атома Se,  $\sigma_{0 \text{Se}}$  — сечение поглощения первичного излучения атомами Se,  $\alpha_0$  — линейный коэффициент поглощения первичного излучения веществом мишени,  $\alpha_{\text{Se}}$  — линейный коэффициент поглощения  $K_{\alpha}$ -линии Se веществом мишени,  $x$  — атомная доля атомов Se в мишени.

Скорость счета детектором  $K_{\alpha}$ -линии мышьяка определяется аналогичным соотношением (с заменой индекса Se на индекс As).

Если мишень представляет собой тонкую пленку

$$\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{As}}{\cos \varphi} \right) d \ll 1, \quad \left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{Se}}{\cos \varphi} \right) d \ll 1, \quad (2)$$

то отношения интенсивностей линий мышьяка и селена определяются как

$$r_{As_{1-x}Se_x}^{film} = \frac{\omega_{As} \gamma_{As} \sigma_{As}}{\omega_{Se} \gamma_{Se} \sigma_{Se}} \frac{1-x}{x}. \quad (3)$$

Эффективность регистрации излучения для всех трех линий (энергия порядка 10 keV) близка к 1 и фактически может быть исключена из соотношений (3).

Если мишень представляет собой массивное стекло

$$\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{As}}{\cos \varphi} \right) d \gg 1, \quad \left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{Se}}{\cos \varphi} \right) d \gg 1, \quad (4)$$

то те же отношения определяются формулами

$$r_{As_{1-x}Se_x}^{glass} = r_{As_{1-x}Se_x}^{film} \left( \frac{\frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{Se}}{\cos \varphi}}{\frac{\alpha_0}{\cos \theta} + \frac{\alpha_{As}}{\cos \varphi}} \right). \quad (5)$$

Используя табличные данные по величинам выхода флуоресценции, сечений поглощения атомами Se и As [4] и рассчитанные на них линейные коэффициенты поглощения первичного излучения и  $K_\alpha$ -линий Se и As веществом мишени, можно оценить пределы приближений „стекло“ и „пленка“ для сплавов  $As_{100-x}Se_x$ : образцы с  $d \geq 0.1$  mm удовлетворяют приближению „стекло“ (выход  $K_\alpha$ -излучений мышьяка и селена с этой глубины составляет менее 3%), тогда как образцы с  $d \leq 2 \mu\text{m}$  удовлетворяют приближению „пленка“ (выход вторичного  $K_\alpha$ -излучения мышьяка и селена более 98%).

Существует также экспериментальный признак тонких пленок: в отличие от массивных мишеней соотношение интенсивностей линий разных компонент для них не должно зависеть от толщины.

Однако приведенные выше соотношения не учитывают существенного обстоятельства — облучение мишени проводилось тормозным излучением рентгеновской трубки и возбуждение флуоресценции более

легкой компоненты вещества (As по отношению к Se) производится большей частью спектра трубки. Это ведет к увеличению относительной интенсивности линии легкой компоненты и к ее зависимости от анодного напряжения трубки  $U$ . Этот эффект виден на спектрах с рис. 1: с увеличением  $U$  относительная интенсивность  $K_{\alpha}$ -линии селена возрастала. Это возрастание объясняется сдвигом спектра тормозного излучения рентгеновской трубки в область больших энергий. Во-вторых, флуоресцентное излучение более тяжелой компоненты поглощается более легкой и вызывает флуоресценцию последней, что также ведет к увеличению относительной интенсивности линии более легкой компоненты.

Как видно из рис. 2, относительная интенсивность  $K_{\alpha}$ -линии селена возрастает в ростом индекса  $x$  в сплавах  $As_{100-x}Se_x$ , и это подтверждает очевидную возможность использования метода рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава указанных сплавов.

Отметим также, что при фиксированном  $U$  отношение интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий мышьяка и селена различно для массивного стекла и для пленки одного состава (рис. 3). Это согласуется с соотношениями (3) и (5).

Наконец, отношение интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий мышьяка и селена не зависит от толщины пленок (по крайней мере в области толщин  $0.3-2\ \mu\text{m}$ ), что существенно упрощает определение состава пленок.

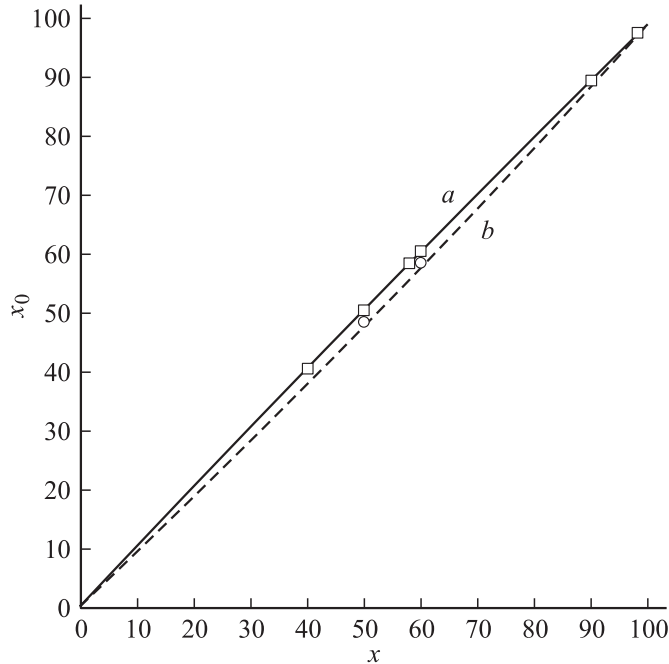
Поскольку отношение интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий мышьяка и селена для исследованных образцов зависит от многих факторов (выходов флуоресценции, сечений поглощения как первичного, так и флуоресцентного излучений всеми атомами), практически невозможно непосредственное использование соотношений (3) и (5). Поэтому для определения концентраций мышьяка и селена мы использовали метод стандарта.

С этой целью при значении  $U = 40\ \text{kV}$  измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стандартов: стеклообразного сплава и пленки толщиной  $1\ \mu\text{m}$  состава  $As_{40}Se_{60}$ . Выбор соединения  $As_2Se_3$  в качестве стандарта объясняется тем, что оно является надежно установленным соединением в системе As-Se, которые могут быть получены в стехиометрическом составе методом сплавления исходных компонент, а также могут быть получены в виде пленок методом термического напыления.

Для этих спектров определялись площади под  $K_{\alpha 1,2}$ -линиями селена  $S_{Se}$  и мышьяка  $S_{As}$ , и по соотношению

$$x_0 = \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se}} \quad (6)$$

определялись атомные доли мышьяка и селена (здесь индекс „0“ означает, что значение  $x$  определено из данных рентгенофлуоресцентного анализа с погрешностью  $\pm 0.02$ ). Затем строилась зависимость  $x_0 = f(x)$  по трем точкам: для  $x = 0$  ( $x_0 = 0$ ); для  $x = 60$  (для стекла  $As_{40}Se_{60}$  получено  $x_0 = 61.00$ ); для  $x = 100$  ( $x_0 = 100$ ).



**Рис. 4.** Зависимости  $x_0 = f(x)$  для стекол (кривая *a*) и пленок (кривая *b*)  $As_{100-x}Se_x$ , аппроксимированные полиномами:  $x_0 = -0.0004x^2 + 1.0417x$  и  $x_0 = 0.0008x^x + 0.9246x$ . Квадратными символами показаны значения  $x$  и  $x_0$  для стеклообразных сплавов  $As_{60}Se_{40}$ ,  $As_{40}Se_{60}$ ,  $As_{50}Se_{50}$ ,  $As_{58.4}Se_{41.6}$ ,  $As_{40}Se_{60}$ ,  $As_{71.4}Se_{28.6}$ ,  $As_{10}Se_{90}$ ,  $As_2Se_{98}$  (на кривой *a*) и кружками — для пленок  $As_{50}Se_{50}$  и  $As_{40}Se_{60}$  (на кривой *b*).

На рис. 4 представлена указанная зависимость: кривой *a* — для стеклообразных сплавов  $As_{100-x}Se_x$ , кривой *b* — для пленок  $As_{100-x}Se_x$ . Все зависимости на рис. 4 аппроксимированы полиномами второй степени. Эти полиномы и их графики могут служить градуировочными соотношениями для определения состава мишеней по полученному из спектров значению  $x_0$ .

Для демонстрации такой возможности на графики дополнительно нанесены экспериментальные значения  $x_0$  для стеклообразных сплавов  $As_{50}Se_{50}$ ,  $As_{58.4}Se_{41.6}$ ,  $As_{71.4}Se_{28.6}$ ,  $As_{10}Se_{90}$  и  $As_2Se_{98}$  (рис. 4, кривая *a*) и для пленки  $As_{50}Se_{50}$  (рис. 4, кривая *b*). Составы этих образцов приведены по составу исходной шихты. Видно, что для всех образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочные соотношения между величинами  $x$  и  $x_0$ . Некоторый разброс данных объясняется большей погрешностью в определении  $x$  по составу исходной шихты (не лучше чем  $\pm 0.1$ ) по сравнению с погрешностью в определении  $x_{XRF}$  (не хуже чем  $\pm 0.02$ ).

Аналогичные зависимости (но с другими коэффициентами в аппроксимирующих полиномах) получены и при значениях анодного напряжения 30 и 20 kV.

Таким образом, для определения количественного содержания мышьяка и селена в стеклообразных сплавах и пленках  $As_{100-x}Se_x$  методом рентгенофлуоресцентного анализа нами реализован метод стандарта. С этой целью измерялся рентгенофлуоресцентный спектр стехиометрического соединения  $As_2Se_3$ , из него определялись атомные доли мышьяка и селена и затем строились зависимости  $x_0 = f(x)$ . Указанные зависимости позволяют определить состав стекол и пленок  $As_{100-x}Se_x$  с точностью  $x \pm 0.02$ .

## Список литературы

- [1] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
- [2] Loehman R.E., Armstrong A.J., Firestone D.W., Gould R.W. // Non-Crystalline Solids. 1972. V. 8–10. P. 72–77.
- [3] Легин А., Байдаков Л.А., Озерной М.И., Власов Ю.Г., Школьников Е.В. // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. В. 2. С. 117–122.
- [4] Блохин А.М., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Мир, 1982. 220 с.