

Определение состава многокомпонентных халькогенидных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа

© Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, А.В. Николаева, П.П. Серегин[†], Е.И. Теруков*⁺

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 марта 2013 г. Принята к печати 1 апреля 2013 г.)

Количественный состав стеклообразных сплавов $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ определялся путем измерения рентгенофлуоресцентного спектра эталонного сплава $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, из рентгенофлуоресцентных спектров рассчитывались атомные доли мышьяка, германия и селена, а затем строились зависимости $x_{RFA} = f(x)$ и $y_{RFA} = f(y)$, которые позволяют определить состав стекол с точностью ± 0.0005 для x и y . Эта методика оказывается эффективной для определения концентрации примеси олова в кристаллических твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Однако для стеклообразных сплавов типа $Te_x(As_ySe_{1-y})_{1-x}$ оказывается невозможным определить содержание теллура в связи с тем, что компоненты сплавов имеют существенно различные рентгеноспектральные характеристики.

1. Введение

Важной особенностью многокомпонентных халькогенидных полупроводников типа $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ и $Te_x(As_ySe_{1-y})_{1-x}$ является возможность в стеклообразном состоянии получать материалы в широкой области составов и соответственно непрерывным образом изменять их свойства. В связи с этим возникает проблема контроля их количественного состава, поскольку отсутствие дальнего порядка в стеклах исключает применение рентгенофазового анализа для этой цели. С другой стороны, токсичность мышьяка, входящего в состав большинства халькогенидных стекол, создает трудности при использовании классических методов аналитической химии (необходимость специальной химической лаборатории, большие погрешности определения состава). Все это стимулирует внедрение альтернативных методов определения количественного состава халькогенидных полупроводников и концентрации примесей в них. Одним из таких методов является метод рентгенофлуоресцентного (рентгеноспектрального эмиссионного) анализа [1–3].

В настоящей работе приводятся результаты по использованию метода стандарта рентгенофлуоресцентного анализа для определения количественного состава стеклообразных сплавов трехкомпонентных систем $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ и $Te_x(As_ySe_{1-y})_{1-x}$, а также для определения концентрации примеси олова в кристаллических твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

2. Методика эксперимента

Стеклообразные сплавы систем As_tSe_{1-t} ($t = 0.02, 0.1, 0.286, 0.4, 0.417, 0.5, 0.6$), Ge_tSe_{1-t} ($t = 0.1, 0.2, 0.333, 0.4$), $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$ ($Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}, Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}, Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}, Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$,

$Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}, Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}, Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}, Ge_{0.48}As_{0.476}Se_{0.476}$) и $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ ($As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}, As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}, As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}, As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}, As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}, As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}, As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}, As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}, As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}, As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}, As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}, As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}, As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}, As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}, As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}, As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}, As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$) синтезировались из элементарных веществ в тонкостенных кварцевых ампулах при температуре $950^\circ C$ с последующей закалкой расплава (~ 1 г) погружением в воду. Составы этих образцов указаны по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.005 . Стеклообразные корольки массой ~ 1 г представляли собой монолитные слитки, верх ампул не содержал следов возгонки. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в ме-

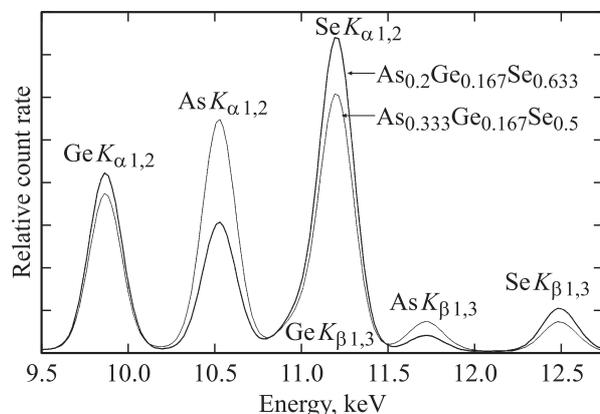


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры стекол $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$ при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ. Показано положение $K_{\alpha,1,2}$ - и $K_{\beta,1,3}$ -линий германия, мышьяка и селена.

[†] E-mail: ppseregin@mail.ru

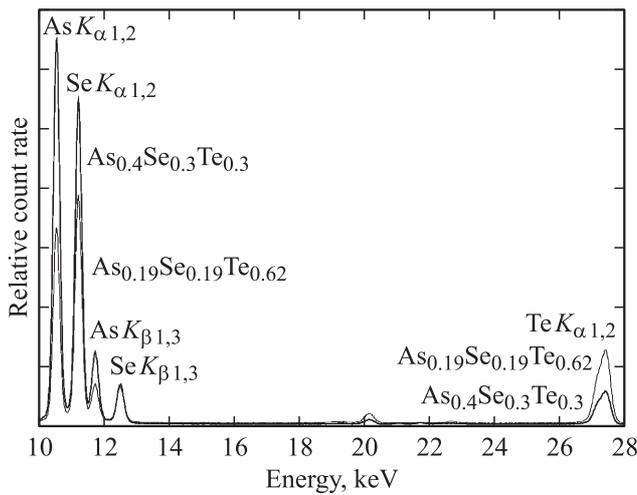


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры стекол $As_xSe_sTe_{1-t-s}$ при анодном напряжении рентгеновской трубки 50 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ - и $K_{\beta 1,3}$ -линий мышьяка, селена и теллура.

таллографическом микроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Образцы для рентгенофлуоресцентного анализа не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.).

Твердые растворы $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Se$, $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Se$, $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$, $Pb_{0.983}Sn_{0.017}Se$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при $650^\circ C$ в течение 120 ч. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl.

Рентгенофлуоресцентные спектры измерялись на спектрометре X-Art M при значениях анодного напряжения от 11 до 50 кВ. Спектры характеристического излучения сплавов $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$, $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ содержали линии K-серий германия, мышьяка, селена, теллура и олова, причем наиболее интенсивные линии представляли собой суперпозицию их компонент α_1 и α_2 (рис. 1, 2 и 3). Поэтому при дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением именно этих линий.

Для каждого образца спектр измерялся 5 раз в фиксированной точке его поверхности. При этом режим спектрометра (анодное напряжение, катодный ток, нагрузка детектора, расстояние между облучаемой поверхностью и детектором) поддерживался постоянным, а облучаемая площадь составляла $\sim 1 \text{ мм}^2$. Определялись площади под K_{α} -линиями германия, S_{Ge} , мышьяка, S_{As} , селена, S_{Se} , теллура, S_{Te} , олова, S_{Sn} , и площади под L_{α} -линиями свинца, S_{Pb} , а далее с помощью соотношений

$$t_{RFA} = \frac{S_{Ge}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}} \text{ и } s_{RFA} = \frac{S_{As}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}}$$

(для сплавов $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$),

$$t_{RFA} = \frac{S_{As}}{S_{As} + S_{Se} + S_{Te}} \text{ и } s_{RFA} = \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se} + S_{Te}}$$

(для сплавов $As_tSe_sTe_{1-t-s}$),

$$x_{RFA} = \frac{S_{Sn}}{S_{Pb} + S_{Sn}}$$

(для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$) вычислялись относительные площади спектральных линий германия, мышьяка, селе-

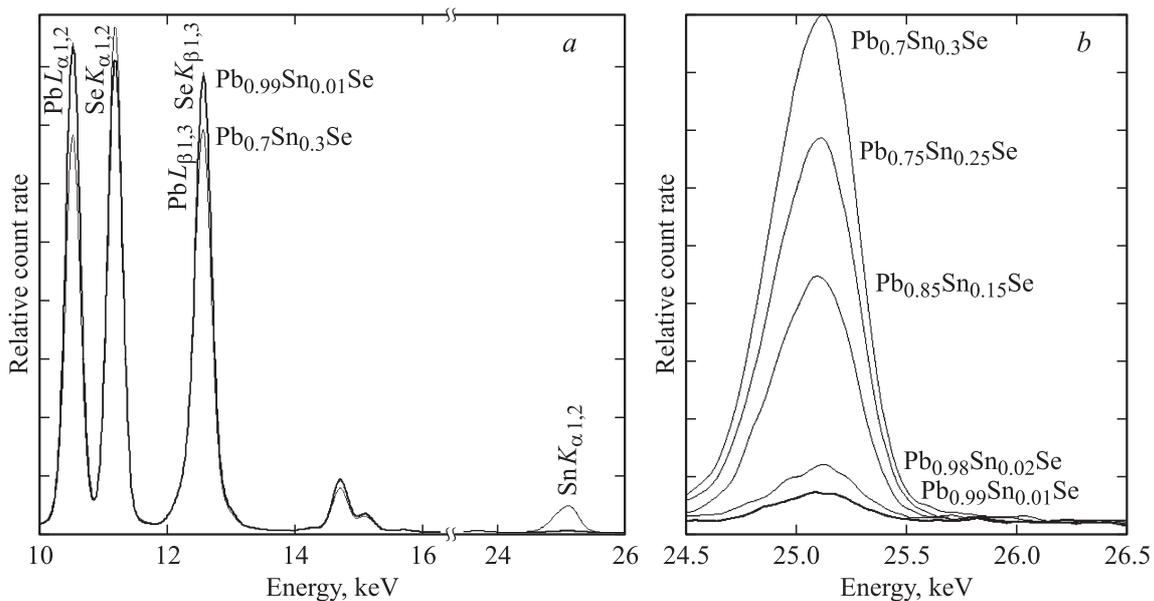


Рис. 3. *a* — рентгенофлуоресцентные спектры $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при анодном напряжении 50 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ -линий селена и олова, $K_{\beta 1,3}$ -линий селена, $L_{\alpha 1,2}$ - и $L_{\beta 1,3}$ -линий свинца. *b* — рентгенофлуоресцентные спектры в области $K_{\alpha 1,3}$ -линий олова.

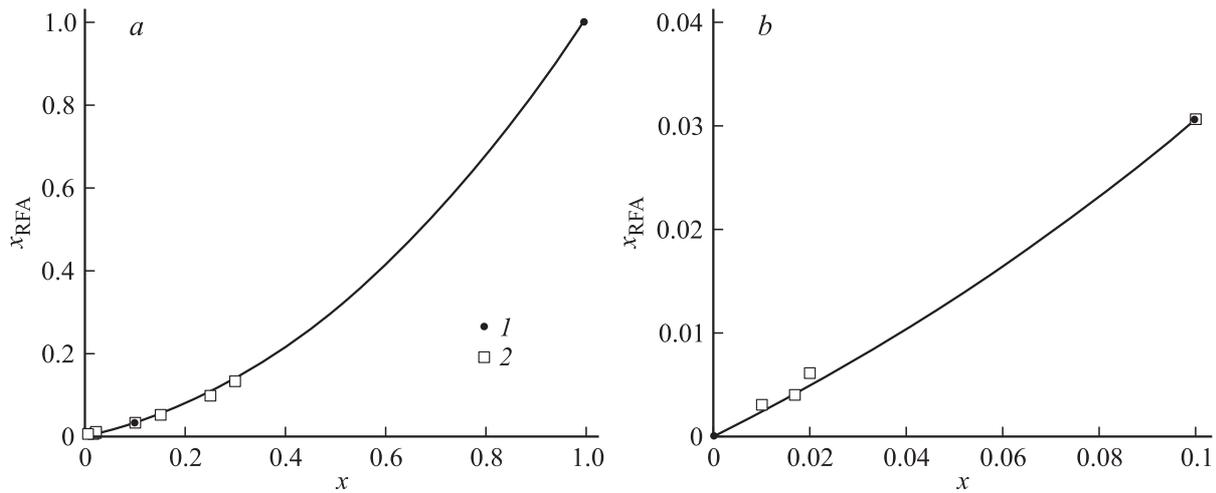


Рис. 4. Зависимость $t_{\text{RFA}} = f(t)$ для стекол $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. 1 — значения x и x_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения x и x_{RFA} для составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. Спектры измерялись при 50 кВ.

на и олова. Индекс RFA означает, что значения t , s и x определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений t_{RFA} , s_{RFA} и x_{RFA} в таких сериях измерений не превышали ± 0.0002 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждения

Для определения количественного состава сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ мы использовали метод стандарта. С этой целью измерялся рентгенофлуоресцентный спектр стандарта $\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}$ и затем строились зависимости $x_{\text{RFA}} = f(x)$ по трем точкам: для $x = 0$ (для нее принималось $x_{\text{RFA}} = 0$), для $x = 1$ (для нее принималось $x_{\text{RFA}} = 1$) и для x стандарта. Указанная зависимость представлена на рис. 4. Эта зависимость аппроксимируется полиномом второй степени и она позволяет определять состав мишеней по полученному из спектров значению x_{RFA} с погрешностью ± 0.0005 . Для демонстрации такой возможности на рис. 4 дополнительно нанесены экспериментальные значения x_{RFA} твердых растворов $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.983}\text{Sn}_{0.017}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$. Видно, что для всех образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочные соотношения между величинами x и x_{RFA} . Некоторый разброс данных объясняется большой погрешностью в определении x для указанных составов.

Для определения количественного состава сплавов $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$ и $\text{As}_t\text{Se}_s\text{Te}_{1-t-s}$ мы также использовали метод стандарта. В частности, этот метод был использован нами ранее при определении количественного состава бинарных стекол $\text{As}_t\text{Se}_{1-t}$ и $\text{Ge}_t\text{Se}_{1-t}$ [1]. Для бинарных стекол измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стандартов (сплавы $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$), определялись площади под $K\alpha$ -линиями германия, мышьяка, селена и затем строились градуировочные зави-

симости $t_{\text{RFA}} = f(t)$ по трем точкам, которые аппроксимировались полиномами второй степени и служили соотношениями для определения состава сплавов по полученному из спектров значению t_{RFA} .

Однако в спектрах трехкомпонентных стекол $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$ и $\text{As}_t\text{Se}_s\text{Te}_{1-t-s}$ относительные площади спектральных линий должны зависеть от двух свободных параметров состава (t и s), что усложняет процедуру

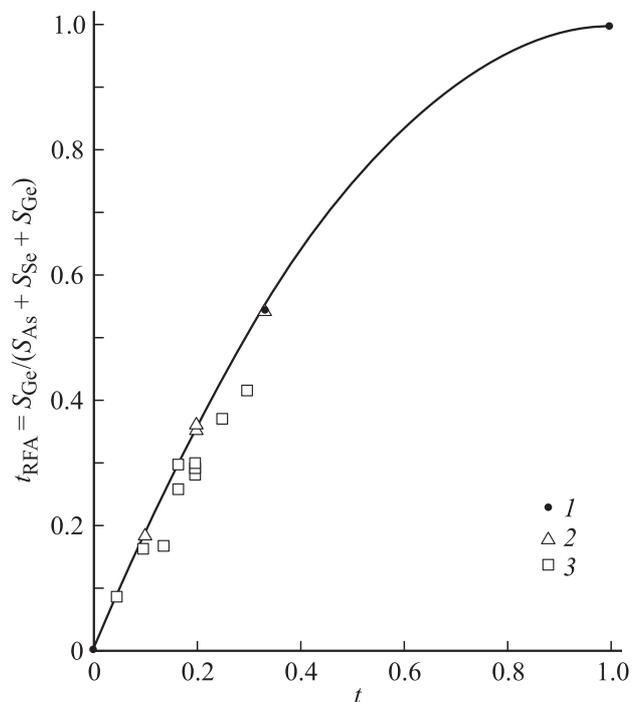


Рис. 5. Зависимость $x_{\text{RFA}} = f(x)$ для стекол $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$. 1 — значения t и t_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения t и t_{RFA} для бинарных составов $\text{Ge}_t\text{Se}_{1-t}$; 3 — для тройных составов $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$. Спектры измерялись при 30 кВ.

определения состава на основе этих данных. Это видно из рис. 5, на котором экспериментальные значения относительной площади линии Ge для стекол $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$ представлены в зависимости от единственного параметра t . Наблюдается значительный разброс экспериментальных точек относительно градуировочной зависимости $t_{RFA} = f(t)$, построенной для бинарной системы Ge_tSe_{1-t} . Это связано с тем, что K_α -излучение Se вызывает вторичную флюоресценцию Ge (его энергия выше K -края Ge), что ведет к росту относительной интенсивности его линии. Замена Se на As в составе стекла при фиксированном содержании Ge ведет к уменьшению вторичной флюоресценции, так как энергия K_α -излучения As ниже K -края Ge, и уменьшению общей интенсивности линии Ge. В итоге это приводит к разбросу экспериментальных точек на калибровочных зависимостях.

Однако могут существовать такие способы варьирования состава, при которых описанный выше эффект будет исключен. В частности, состав стекол $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$ можно представить в псевдобинарном виде $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ (т.е. представить в виде двух псевдобинарных систем Ge_ySe_{1-y} и As_xR_{1-x} , где $R = Ge_ySe_{1-y}$) с параметрами состава x и y , и тогда зависимости относительных площадей спектральных линий германия и мышьяка от параметров y и x оказываются однозначными. На рис. 6 и 7 представлены калибровочные зависимости $y_{RFA} = f(y)$ и $x_{RFA} = f(x)$ (стандартом в обоих случаях служил сплав $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$). Подбором экспериментальных условий, прежде всего

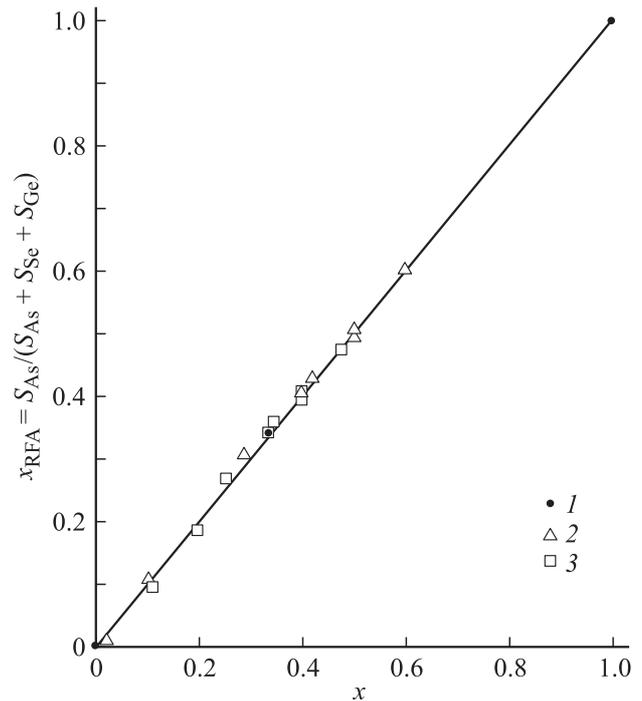


Рис. 7. Зависимость $x_{RFA} = f(x)$ для стекол $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$. 1 — значения x и x_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения x и x_{RFA} для бинарных составов Ge–Se; 3 — для тройных составов Ge–As–Se. Спектры измерялись при 30 кВ.

выбором напряжения на рентгеновской трубке, эти зависимости можно сделать близкими к линейным и аппроксимировать их полиномами второй степени, которые служат соотношениями для определения состава сплавов по полученным из спектров значениям y_{RFA} и x_{RFA} . Для демонстрации такой возможности на рис. 6 и 7 нанесены экспериментальные значения y_{RFA} и x_{RFA} как для бинарных (Ge_ySe_{1-y} , As_xSe_{1-x}), так и для тройных стекол $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$. Видно, что для всех образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочные соотношения между величинами y и y_{RFA} , x и x_{RFA} .

Такая простая процедура определения состава сложных сплавов возможна не для любых многокомпонентных систем. По всей видимости, для системы Ge–As–Se она реализуется благодаря близости положения ее компонент в таблице Менделеева и, следовательно, близости их рентгеноспектральных характеристик (энергий характеристических линий и краев поглощения, сечений поглощения, выходов флюоресценции).

Однако иная ситуация возникает для стекол $As_tSe_sTe_{1-t-s}$. Для иллюстрации этого положения на рис. 8 показана зависимость относительной площади линии As в указанных стеклах от единственного параметра состава t (стандартом служил сплав $Ge_{0.4}Se_{0.6}$). Наблюдается значительный разброс экспериментальных точек относительно градуировочной зависимости $t_{RFA} = f(t)$, построенной для бинарной системы As_tSe_{1-t} .

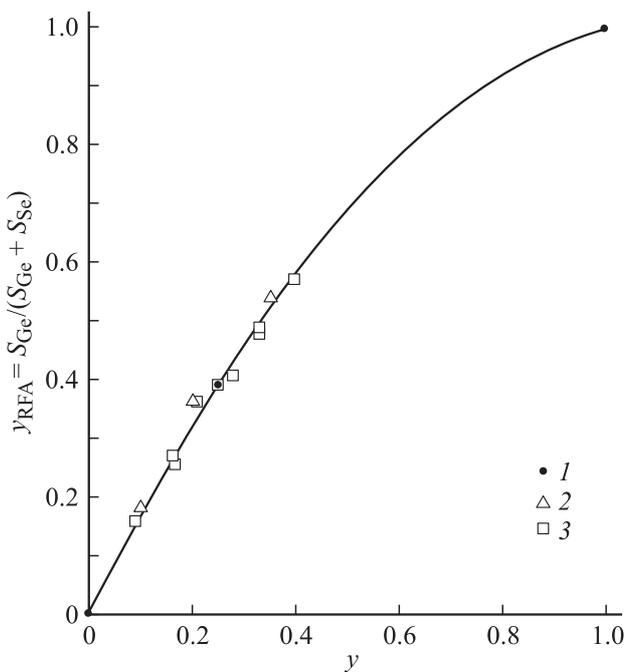


Рис. 6. Зависимость $y_{RFA} = f(y)$ для стекол $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$. 1 — значения y и y_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения y и y_{RFA} для бинарных составов Ge_ySe_{1-y} ; 3 — для тройных составов $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$. Спектры измерялись при 30 кВ.

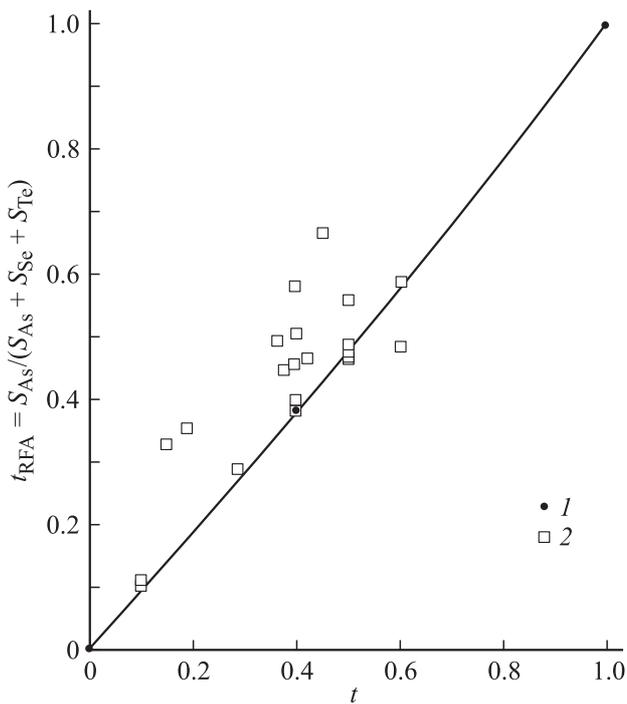


Рис. 8. Зависимость $t_{\text{RFA}} = f(t)$ для стекол $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$. 1 — значение t и t_{RFA} для $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения t и t_{RFA} для составов $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$. Спектры измерялись при 50 кВ.

Однако, если состав стекол $\text{Ge}_t\text{As}_s\text{Se}_{1-t-s}$ представить в псевдобинарном виде $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$ с параметрами состава x и y , то зависимости относительных площадей спектральных линий мышьяка и селена от параметра y оказываются однозначными. На рис. 9 представлена зависимость относительной площади линии As y_{RFA} для различных составов стекол $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$ от параметра y (стандартом служил сплав $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.4}$). Видно, что все экспериментальные точки хорошо укладываются на уже обсуждавшуюся градуировочную зависимость $y_{\text{RFA}} = f(y)$, полученную для бинарной системы $\text{As}_y\text{Se}_{1-y}$. Этот результат следует истолковывать исходя из того, что теллур одинаковым образом влияет на интенсивности флуоресцентного излучения, близкого по рентгеноспектральным характеристикам к изучению As и Se.

На рис. 10 представлена зависимость относительной площади линии Te x_{RFA} для различных стекол $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$ от параметра x . Экспериментальные точки должны укладываться на градуировочную кривую, построенную по точкам $x = 0$, $x = 1$ и экспериментальным данным для сплава $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.4}$ в качестве стандарта. Однако наблюдается несовпадение расчетных и экспериментальных зависимостей. Это связано с тем, что теллур, мышьяк и селен имеют существенно различные рентгеноспектральные характеристики (энергии характеристических линий и краев поглощения, сечения поглощения, выходы флуоресценции), и по-

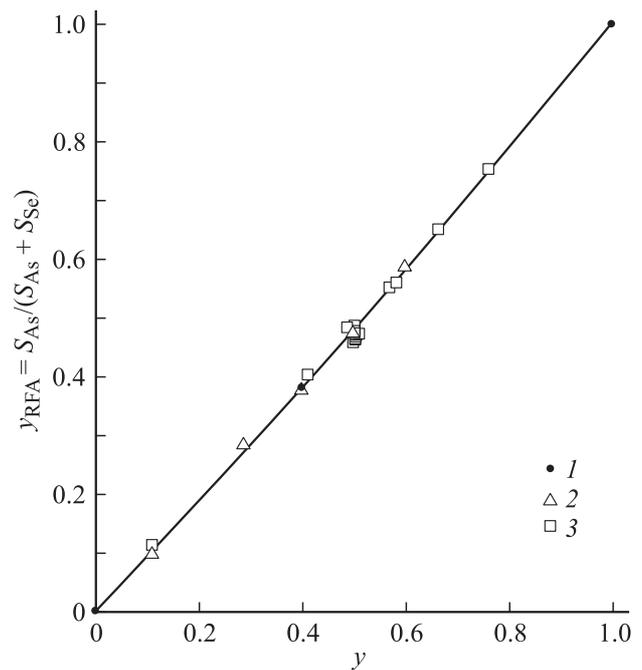


Рис. 9. Зависимость $y_{\text{RFA}} = f(y)$ для стекол $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$. 1 — значения y и y_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения t и t_{RFA} для бинарных составов $\text{Ge}_t\text{Se}_{1-t}$; 3 — для тройных составов $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$. Спектры измерялись при 50 кВ.

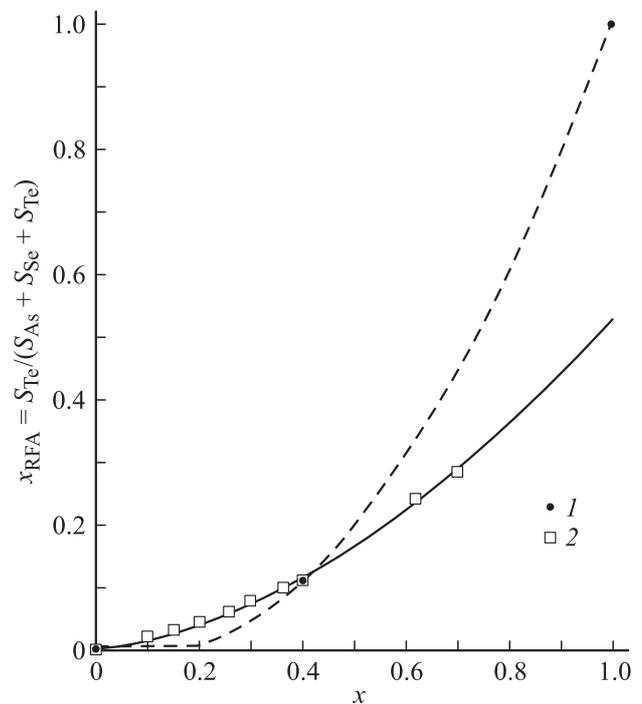


Рис. 10. Зависимость $x_{\text{RFA}} = f(x)$ для $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$. 1 — значения x и x_{RFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (сплошная линия); 2 — значения x и x_{RFA} для составов $(\text{As}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}\text{Te}_x$. Спектры измерялись при 50 кВ. Штриховая линия — калибровочная зависимость для сплава $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, сплошная линия — зависимость для всех точек, представленных на рисунке.

этому замещение мышьяка или селена на теллур при фиксированном x ведет к изменению доли излучения теллура и к невозможности использовать метод стандарта для определения содержания теллура в сплавах $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$.

4. Заключение

Для определения количественного содержания мышьяка, германия и селена в стеклообразных сплавах $Ge_tAs_sSe_{1-t-s}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа был реализован метод стандарта. С этой целью измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стандартного сплава $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, из них определялись атомные доли мышьяка, германия и селена, а затем для структурной формулы $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ строились зависимости $x_{RFA} = f(x)$ и $y_{RFA} = f(y)$, которые позволяют определить состав стекол с точностью ± 0.0005 для x и y . Аналогичная процедура использована для определения концентрации примесных атомов олова в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

Однако наблюдается несовпадение расчетных и экспериментальных зависимостей $x_{RFA} = f(x)$ для случая сплавов $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$. Это связано с тем, что теллур, мышьяк и селен имеют существенно различные рентгеноспектральные характеристики и поэтому замещение мышьяка или селена на теллур при фиксированном x ведет к изменению доли излучения теллура и к невозможности использовать метод стандарта для определения содержания теллура в сплавах $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$.

Список литературы

- [1] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **35**, 15 (2009).
- [2] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. ФТП, **44**, 26 (2010).
- [3] Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, И.В. Еремин, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **37**, 15 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Determination of composition of multicomponent chalcogenide semiconductors by the method of X-ray fluorescence analysis

G.A. Bordovskii, A.V. Marchenko, A.V. Nikolaeva, P.P. Seregin, E.I. Terukov*⁺

Herzen State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Saint Petersburg State Electrotechnical University
„LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia