

Определение состава бинарных халькогенидных стекол 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,
191186 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 9 июня 2009 г. Принята к печати 15 июня 2009 г.)

Для определения количественного содержания германия, мышьяка, серы и селена в стеклообразных сплавах $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ методом рентгенофлуоресцентного анализа реализован метод стандарта. Использование указанной методики позволяет определить количественный состав стекол $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ с точностью ± 0.001 по параметру x .

1. Введение

Свойства стеклообразных халькогенидных стекол определяются их количественным составом и, как правило, этот состав указывается исходя из количественного состава исходной шихты, хотя условия синтеза стекол зачастую не гарантируют сохранение исходного состава в конечном материале [1]. Именно поэтому актуальной остается проблема развития современных неразрушающих методик определения количественного состава указанных материалов. В этом отношении перспективным методом является метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии — анализ характеристического рентгеновского излучения мишени, возбуждаемого тормозным излучением рентгеновской трубки. Он позволяет проводить не только качественный элементный анализ, но и определять количественный элементный состав мишени. Однако число работ, относящихся к применению рентгенофлуоресцентной спектроскопии для определения количественного состава халькогенидных стекол, невелико [2,3].

В данной работе приведены экспериментальные результаты по определению количественного состава стеклообразных сплавов бинарных систем $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$, являющихся наиболее типичными представителями халькогенидных полупроводников, методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

2. Методика эксперимента

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы систем $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ следующих составов: $As_{0.4}S_{0.6}$, $As_{0.22}S_{0.78}$, $As_{0.15}S_{0.85}$, $Ge_{0.4}S_{0.6}$, $Ge_{0.357}S_{0.643}$, $Ge_{0.333}S_{0.667}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.416}Se_{0.584}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.02}Se_{0.98}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$ и $Ge_{0.1}Se_{0.9}$. Составы этих образцов приведены по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.001 .

Стеклообразные сплавы систем мышьяк–селен и мышьяк–сера синтезировались при температуре 700°C , а сплавы германий–сера и германий–селен — при температуре 950°C . При синтезе сплавов, содержащих селен, температуру в печи поднимали до максимальной со скоростью 4°C в минуту и расплавы выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Синтез сплавов, содержащих серу, проводили в две стадии. Первоначально ампулы в печи нагревали со скоростью 3°C в минуту до температуры 450°C (при этом протекают процессы плавления серы и взаимодействия ее с мышьяком с образованием As_2S_3). При 450°C ампулы выдерживали в течение 5 ч. На второй стадии скорость нагрева ампул до максимальной температуры составляла 4°C в минуту и расплавы выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Закалка расплава проводилась на воздухе.

Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в микроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Стеклообразные сплавы не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.).

Спектры рентгеновской флуоресценции 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 11.5, 12.2, 20, 30 и 40 кВ. Типичные спектры приведены на рис. 1 и 2.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

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

[¶] E-mail: ppseregin@mail.ru

Если мишень типа $A_{1-x}B_x$ облучается первичным монохроматическим излучением с интенсивностью Φ_0 , то скорость счета детектором $K_{\alpha 1,2}$ -линии атомов A определяется соотношением

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

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 $K_{\alpha 1,2}$ -излучения атомов A, ω_A — выход флуоресценции в линию возбужденного атома A, σ_{0A} — сечение поглощения первичного излучения атомами A, α_0 — линейный коэффициент поглощения первичного излучения веществом мишени, α_A — линейный коэффициент поглощения $K_{\alpha 1,2}$ -линии веществом мишени A, $(1-x)$ — атомная доля атомов A в мишени.

Скорость счета детектором $K_{\alpha 1,2}$ -линии атомов B определяется аналогичным соотношением (с заменой индекса A на индекс B).

Если мишень представляет собой массивное стекло, т. е.

$$\left(\frac{\alpha_0}{\cos\theta} + \frac{\alpha_A}{\cos\varphi}\right)d < 1, \\ \left(\frac{\alpha_0}{\cos\theta} + \frac{\alpha_B}{\cos\varphi}\right)d < 1, \quad (2)$$

то отношение интенсивностей линий атомов A и B определяется как

$$r = \frac{\omega_A \gamma_A \sigma_A}{\omega_B \gamma_B \sigma_B} \frac{1-x}{x} \left(\frac{\frac{\alpha_0}{\cos\theta} + \frac{\alpha_B}{\cos\varphi}}{\frac{\alpha_0}{\cos\theta} + \frac{\alpha_A}{\cos\varphi}} \right). \quad (3)$$

Эффективность регистрации излучения для $K_{\alpha 1,2}$ -линий германия, мышьяка, серы и селена близка к 1 и фактически может быть исключена из соотношения (3).

Используя табличные данные по величинам выхода флуоресценции и сечений поглощения атомами S, Se, Ge и As [4], можно оценить предел приближения „стекло“ для сплавов $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$. Образцы $As_{1-x}S_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ при $d \geq 0.1$ мм удовлетворяют приближению „стекло“, тогда как образцы $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$ удовлетворяют приближению „стекло“ при $d \geq 0.1$ мкм.

Однако приведенные выше соотношения не учитывают двух обстоятельств. Во-первых, облучение мишени проводилось тормозным излучением рентгеновской трубки, а возбуждение флуоресценции более легкой компоненты вещества 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

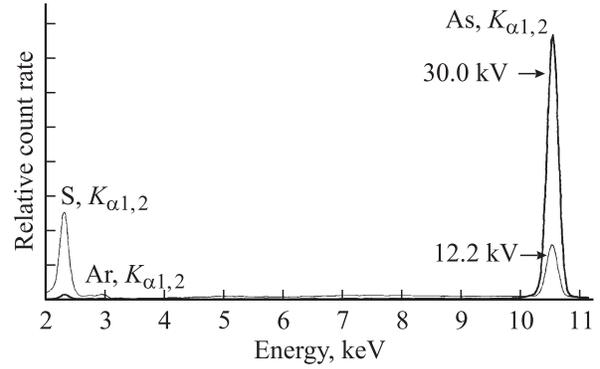


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и серы стекла $As_{0.4}S_{0.6}$ при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 и 12.2 кВ. Показано положение линий мышьяка и серы $K_{\alpha 1,2}$ (суперпозиция компонент $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$) и $K_{\beta 1,3}$ (суперпозиция компонент $K_{\beta 1}$ и $K_{\beta 3}$).

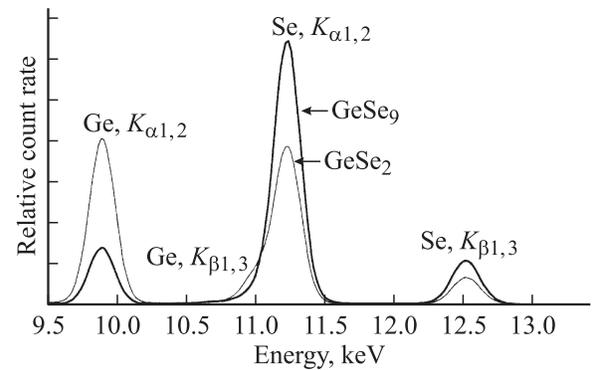


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры германия и селена стекол $Ge_{0.333}Se_{0.667}$ (на рисунке спектр обозначен как $GeSe_2$) и $Ge_{0.1}Se_{0.9}$ (на рисунке спектр обозначен как $GeSe_9$) при анодном напряжении рентгеновской трубки 40 кВ. Показано положение линий германия и селена $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$.

виден на спектрах рис. 1: с увеличением U относительная интенсивность $K_{\alpha 1,2}$ -линии серы в сплаве $As_{0.4}S_{0.6}$ уменьшалась. Аналогично уменьшались интенсивности $K_{\alpha 1,2}$ -линии серы в сплавах $Ge_{1-x}S_x$ и $K_{\alpha 1,2}$ -линии мышьяка в сплавы $As_{1-x}S_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ при увеличении U . Это уменьшение объясняется сдвигом спектра тормозного излучения рентгеновской трубки в область больших энергий. Во-вторых, флуоресцентное излучение более тяжелой компоненты поглощается более легкой и вызывает вторичную флуоресценцию последней, что также ведет к увеличению относительной интенсивности линии более легкой компоненты. Этот эффект ярко выражен в системе $Ge_{1-x}Se_x$ (рис. 2) (энергия $K_{\alpha 1,2}$ -излучения Se составляет 11.2 кэВ, а энергии K -краев поглощения германия и селена равны 11.1 и 12.6 кэВ).

Как видно из рис. 2, относительная интенсивность $K_{\alpha 1,2}$ -линии селена возрастает с ростом индекса x в сплавах $Ge_{1-x}Se_x$. Аналогично возрастают относительные интенсивности $K_{\alpha 1,2}$ -линий селена и серы с ростом

индекса x в сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$. Это подтверждает принципиальную возможность использования метода рентгенофлуоресцентного анализа для определения состава указанных сплавов.

Поскольку отношение интенсивностей $K_{\alpha 1,2}$ -линий для исследованных образцов зависит от многих факторов (выходов флуоресценции, сечений поглощения как первичного, так и флуоресцентного излучений всеми атомами), практически невозможно непосредственное использование соотношения (3). Поэтому для определения концентраций германия, мышьяка, серы и селена мы использовали метод стандарта.

В полученных спектрах определялись площади под $K_{\alpha 1,2}$ -линиями серы S_S , селена S_{Se} , мышьяка S_{As} и германия S_{Ge} , и по соотношениям

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{S_S}{S_{Ge} + S_S}, & x_0 &= \frac{S_S}{S_{As} + S_S}, \\ x_0 &= \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}}, & x_0 &= \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se}} \end{aligned} \quad (4)$$

вычислялись относительные интенсивности линий серы и селена в них. Значения x_0 зависели от условий эксперимента (прежде всего напряжение на трубке, а также ее ток и расстояния от трубки и детектора

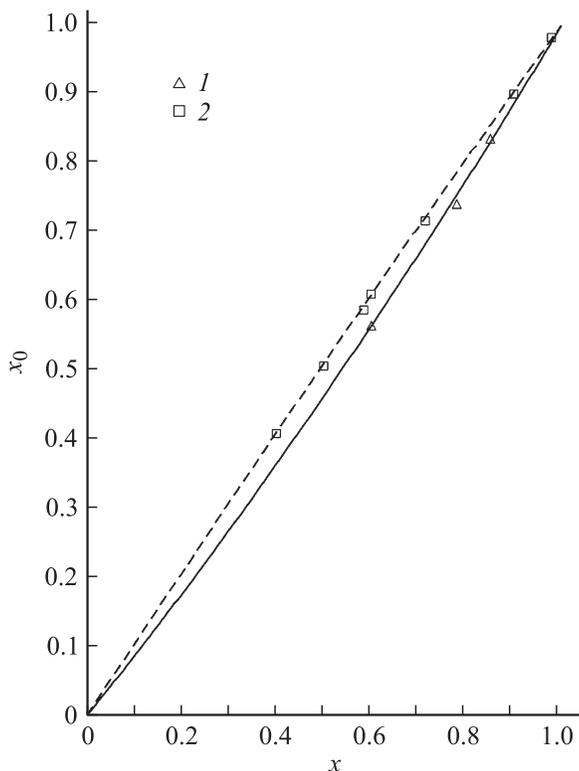


Рис. 3. Зависимости $x_0 = f(x)$ для стекол $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, аппроксимированные полиномами: пунктирная линия — $x_0 = -0.0417x^2 + 1.0417x$ и сплошная линия $x_0 = 0.2487x^2 + 0.7513x$. Значения x и x_0 для: 1 — $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{As}_{0.22}\text{S}_{0.78}$, $\text{As}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$; 2 — $\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{As}_{0.416}\text{Se}_{0.584}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$, $\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$, $\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.98}$.

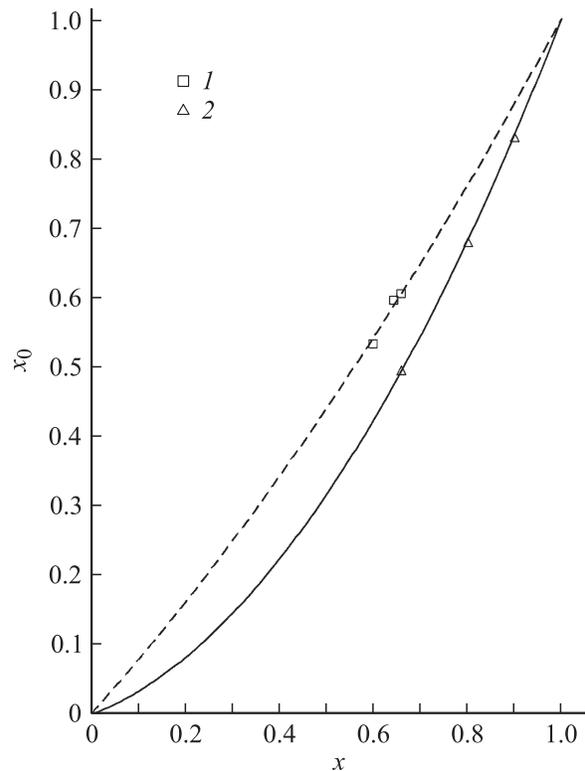


Рис. 4. Зависимости $x_0 = f(x)$ для стекол $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, аппроксимированные полиномами: пунктирная линия — $x_0 = 0.2487x^2 + 0.7513x$ и сплошная линия $x_0 = 0.7415x^2 + 0.2585x$. Значения x и x_0 для: 1 — $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{Ge}_{0.357}\text{S}_{0.643}$, $\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.667}$; 2 — $\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.667}$, $\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ и $\text{Ge}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$.

до мишени), но в серии последовательных измерений спектра при фиксированных условиях воспроизводились с точностью $2 \cdot 10^{-4}$. Затем строилась зависимость параметра x_0 от относительной атомной доли S или Se x в составе образцов, определенной по составу шихты (рис. 3 и 4). На рис. 3 представлены указанные зависимости для стеклообразных сплавов $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, на рис. 4 — для сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$. Все зависимости на рис. 3 и 4 аппроксимированы полиномами второй степени вида $x_0 = x + ax(1 - x)$.

Для нахождения коэффициента a при тех же экспериментальных условиях измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стандартов для стеклообразных сплавов $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.667}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.667}$. Выбор соединений As_2S_3 , GeS_2 , As_2Se_3 и GeSe_2 в качестве стандартов объясняется тем, что они являются надежно установленными соединениями в системах $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, которые могут быть получены в стехиометрическом составе методом сплавления исходных компонент. Коэффициент a определялся путем подстановки значений x_0 и x для стандарта в уравнение интерполяционного полинома.

Эти полиномы и их графики могут служить градуировочными соотношениями для определения состава

мишеней (параметра x) по полученному из спектров значению x_0 . Для демонстрации такой возможности на графиках нанесены экспериментальные значения x для стеклообразных сплавов $As_{0.22}S_{0.78}$, $As_{0.15}S_{0.85}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.416}Se_{0.584}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.02}Se_{0.98}$ (рис. 3) и $Ge_{0.4}S_{0.6}$, $Ge_{0.357}S_{0.643}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.1}Se_{0.9}$ (рис. 4). 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 .

Отклонение экспериментальных точек от градуировочных кривых могут быть вызваны двумя причинами: во-первых, неточностью градуировки и, во-вторых, отличием состава образцов от состава шихты. Максимальное отклонение x от градуировочной кривой для стеклообразных сплавов As-Se составляет 0.023 и, скорее всего, вызвано второй из названных причин. Однако оно может служить также верхней оценкой для погрешности определения x из рентгенофлуоресцентных спектров. Эта величина значительно превосходит упомянутую выше точность определения параметра x_0 ($2 \cdot 10^{-4}$), но сопоставима с точностью определения состава кристаллических сплавов методами химического анализа и, по-видимому, не имеет конкурентов среди других неразрушающих методов определения состава аморфных материалов.

Аналогичные зависимости (но с другими коэффициентами в аппроксимирующих полиномах) получены для сплавов $As_{0.4}Se_{0.6}$ и $Ge_{0.333}Se_{0.667}$ и при значениях анодного напряжения 30 и 20 кВ. Иногда эти зависимости могут быть путем изменения экспериментальных условий сведены к почти линейным, что удобно практически, но в большинстве случаев этого сделать не удастся. К сожалению, вид аппроксимирующего полинома, как отмечалось выше, зависит от условий измерения спектров (для данной установки прежде всего от напряжения на аноде рентгеновской трубки), и калибровку по стандарту следует проводить для каждой серии спектров.

4. Заключение

Для определения количественного содержания серы, селена, мышьяка и германия в стеклообразных сплавах $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ методом рентгенофлуоресцентного анализа нами реализован метод стандарта. С этой целью измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стехиометрических соединений As_2S_3 , GeS_2 , As_2Se_3 и $GeSe_2$ и по ним устанавливались градуировочные соотношения между относительными интенсивностями спектральных линий и параметром x для соответствующих систем. Указанные зависимости позволяют определить состав стекол $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}Se_x$ с точностью ± 0.001 по параметру x .

Список литературы

- [1] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986).
- [2] R.E. Loehman, A.J. Armstrong, D.W. Firestone, R.W. Gould. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8**, 72 (1972).
- [3] А.В. Легин, Л.А. Байдаков, М.И. Озерной, Ю.Г. Власов, Е.В. Школьников. *Физика и химия стекла*, **28** (2), 117 (2002).
- [4] А.М. Блохин, И.Г. Швейцер. *Рентгеноспектральный справочник* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Determination of composition of binary glasses by X-ray fluorescence spectroscopy

G.A. Bordovsky, A.V. Marchenko, P.P. Seregin, N.N. Smirnova*, E.I. Terukov*

Alexander Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract For determining of the quantitative contents of Ge, As, S and Se in vitreous alloys $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ and $Ge_{1-x}Se_x$ by the method X-ray fluorescence spectroscopy has been realized a method of the standard. Use of the specified technique allowed to define quantitative contents of glasses $As_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ and $Ge_{1-x}Se_x$ with accuracy ± 0.001 on the parameter x .