



А. И. Максимов, С. С. Налимова, Е. В. Мараева, В. А. Мошников

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ
И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

Учебное пособие

Под редакцией А. И. Максимова

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2020

УДК 621.382 + 544.344
ББК 24.524

О-72 Особенности фазового анализа полупроводниковых систем и твердых растворов: учеб. пособие / А. И. Максимов, С. С. Налимова, Е. В. Мараева, В. А. Мошников; под ред. А. И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 76 с.

ISBN 978-5-7629-2682-9

Содержит краткое описание комплекса практических заданий по исследованию диаграмм состояния полупроводниковых систем методами рентгеновского фазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с применением основ термодинамики растворов, термодинамики точечных дефектов и методов физико-химического анализа с использованием приемов триангуляции, тетраэдрации и изогипс.

Предназначено студентам магистерского направления «Нано- и микросистемная техника» (магистерская программа «Нанотехнология и диагностика») для изучения дисциплин «Физическая химия твердого тела», «Наноматериалы», «Материаловедение микро- и наносистем», «Зондовые и пучковые нанотехнологии».

УДК 621.382 + 544.344
ББК 24.524

Рецензенты: кафедра теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета); канд. техн. наук В. С. Левицкий (ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике»).

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-2682-9

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020

Введение

Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплины, в рамках которых необходимо применение фазового и элементного анализа полупроводниковых соединений и твердых растворов, включая соединения A^4B^6 , A^3B^5 , а также оксидные полупроводники. В пособии приведены практические работы, предназначенные для обучения по магистерскому направлению «Нано- и микросистемная техника» (магистерская программа «Нанотехнология и диагностика»). Данное учебное пособие поддерживает дисциплины «Физическая химия твердого тела», «Наноматериалы», «Материаловедение микро- и наносистем», «Зондовые и пучковые нанотехнологии».

Представленный цикл практических работ опирается на основные разделы термодинамики и кинетики фаз переменного состава, включающие изучение различных типов диаграмм состояния металлических и полупроводниковых систем (в том числе P - T - x -диаграмм), а также на физические принципы фазового и элементного анализа вещества. В качестве основных методов исследования рассматриваются рентгеновский фазовый анализ, металлографический анализ и электрофизические методы. В начале каждого раздела описаны основные закономерности, используемые при решении задач в данной области, далее приведены задания, способствующие приобретению навыков решения задач. Для углубленного изучения необходимо использовать лекционный материал и рекомендованную в курсе учебную и справочную литературу.

По каждому разделу студенты оформляют отчет, который должен содержать:

- цель работы и краткое описание сущности примененного метода исследований;
- описание материалов, с которыми студенты познакомились в данной работе;
- основные формулы и примеры расчетов и вычислений;
- результаты измерений и вычислений в виде таблиц и графиков;
- критическую оценку полученных результатов и сопоставление их с литературными данными.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА СТРУКТУРЫ И ПЕРИОДА РЕШЕТКИ ФАЗЫ С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

1.1. Основные закономерности

Каждой кристаллической фазе свойственна определенная периодичность, называемая кристаллической решеткой, которая характеризуется семейством атомных плоскостей и, соответственно, набором межплоскостных расстояний, присущих только данному кристаллу. Отражение рентгеновских лучей от семейства параллельных плоскостей (hkl) происходит при определенном значении угла падения θ , связанного с длиной волны рентгеновского излучения λ и межплоскостным расстоянием d_{hkl} уравнением Вульфа–Брэгга:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (1.1)$$

где n – порядок спектра.

Длина волны рентгеновского излучения и углы отражения (равные углам падения) позволяют рассчитать межплоскостные расстояния $d_{HKL} = d_{hkl} / n$, где H, K, L – индексы дифракции, связанные с индексами реальных плоскостей h, k, l соотношениями: $H = nh, K = nk, L = nl$.

Определение типа структуры кристаллической решетки проводится на основе закона погасания рефлексов и уравнения, вытекающего из свойств обратной решетки [1] и связывающего межплоскостные расстояния с периодом решетки кристалла. Например, для кристаллов кубической сингонии это уравнение имеет вид:

$$a = d_{hkl} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = d_{HKL} \sqrt{m}, \quad (1.2)$$

где a – период решетки; $m = H^2 + K^2 + L^2$.

В соответствии с законом погасания рефлексов для каждого типа структуры характерна своя серия рефлексов, а не бесконечный набор (HKL). Для кубических решеток P -типа разрешены все рефлексы H, K, L . Для объемно-центрированных решеток (I -решеток) разрешены только рефлексы, для которых сумма индексов – четное число, т. е. $H + K + L = 2n$. Для гранецентрированных решеток разрешены рефлексы от плоскостей, имеющих все четные значения или все нечетные (ноль считается четным).

Для D -решеток разрешены рефлексы от плоскостей, имеющих либо все нечетные индексы, либо все четные, сумма которых делится на 4. Значения m и (HKL) в порядке возрастания сведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

m	HKL	m	HKL
1	100	40	620
2	110	41	621, 540, 443
3	111	42	541
4	200	43	533
5	210	44	622
6	211	45	630, 542
8	220	46	631
9	300, 221	48	444
10	310	49	700, 632
11	311	50	710, 550, 543
12	222	51	711, 551
13	320	52	640
14	321	53	720, 641
16	400	54	721, 633, 552
17	410, 322	56	642
18	411, 330	57	722, 544
19	331	58	730
20	420	59	731, 553
21	421	61	650, 643
22	332	62	732, 651
24	422	64	800
25	500, 430	65	810, 740, 652
26	510, 431	66	811, 741, 554
27	511, 333	67	733
29	520, 432	68	820, 644
30	521	69	821, 742
32	440	70	653
33	552, 441	72	822, 660
34	530, 433	73	830, 661
35	531	74	831, 750, 743
36	600, 442	75	751, 555
37	610	76	662
38	611, 532	77	832, 654

Зная структурный тип решетки, можно рассчитать ее период по уравнению (1.2) и с помощью справочников идентифицировать фазу.

В табл. 1.2 приведены справочные данные о типе и периоде кристаллической решетки некоторых веществ [2], [3].

Таблица 1.2

Вещество	Тип решетки	Период решетки a , нм
Si	D	0,54307
Ge	D	0,56576
Ag	F	0,4086
Pd	F	0,389
Au	F	0,4079
Ni	F	0,3524
Al	F	0,4049
Cu	F	0,3615
Mo	I	0,3147
NaCl	NaCl	0,563
PbS	NaCl	0,5935
Pt	F	0,39231
PbTe	NaCl	0,6452
SnTe	NaCl	0,63272
ZnTe	Сфалерит	0,61026
CdTe	Сфалерит	0,6478
GaAs	Сфалерит	0,5563
InAs	Сфалерит	0,6058
GaSb	Сфалерит	0,6096
InSb	Сфалерит	0,6479
GaP	Сфалерит	0,545
InP	Сфалерит	0,5869
PbSe	NaCl	0,61243
CdS	Сфалерит	0,5835

1.2. Методика и условия съемки рентгенограмм

Для определения структуры вещества в работе используются рентгенограммы, полученные на порошковых образцах с помощью рентгендифрактометра. В качестве источника излучения чаще всего применяется рентгеновская трубка с Cu-анодом. Для отфильтровывания β -лучей используются селективные фильтры из химического элемента, номер которого на единицу меньше номера элемента анода рентгеновской трубки. При использовании меди в качестве анода фильтр изготавливается из никеля.

Регистрация квантов рентгеновского излучения осуществляется различными твердотельными фотодетекторами или сцинтилляционным счетчиком. Угловая скорость поворота счетчика вдвое больше скорости поворота образца. Следовательно, если угол поворота образца относительно направления падающего луча составляет θ , то угол поворота счетчика равен 2θ .

Рентгендифрактограмма представляет собой зависимость интенсивности зафиксированного счетчиком рентгеновского излучения от угла поворота счетчика 2θ . Масштаб, точность, а также общий уровень шумов зависят от скорости перемещения счетчика и (или) времени экспонирования образца.

Зафиксировав угол 2θ , относящийся к какому-либо штриху, можно определить угол 2θ , соответствующий любому дифракционному максимуму. Случайная ошибка 2θ , связанная с точностью отсчета угла θ , для всех углов одинакова. Относительная ошибка определения межплоскостных расстояний зависит от θ в соответствии с уравнением

$$\Delta d/d = \pm \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta, \quad (1.3)$$

т. е. ошибка тем меньше, чем больше θ . Для получения точных значений a используют дифракционные линии, соответствующие самым большим углам θ .

Цель работы – идентификация фазы на основании определения типа и периода ее кристаллической решетки методом рентгеновского фазового анализа.

1.3. Порядок выполнения работы

1. Пронумеровать все рефлексы на рентгендифрактограмме и определить углы 2θ , соответствующие положению максимумов дифракционных линий. Для этого рассчитать масштаб диаграммной ленты с помощью меток-штрихов, для которых зафиксированы углы 2θ . Значения 2θ , θ , $\sin \theta$ записать в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Номер рефлекса	$2\theta, \dots^\circ$	θ, \dots°	$\sin \theta$	$d, \text{ нм}$	hkl	I/I_{\max} (эксп.)	$a, \text{ нм}$	Фаза

2. С помощью линейки измерить интенсивность рефлексов как разность между интенсивностями линии и фона. В табл. 1.3 записать I/I_{\max} – интенсивность рефлексов в относительных единицах, приняв за единицу интенсивность максимальной линии I_{\max} на рентгендифрактограмме. Построить штрихдиаграмму. Для этого отложить в линейном масштабе углы θ или $\sin \theta$, дифракционные линии изобразить в виде штрихов, длина которых должна соответствовать относительной интенсивности, а углы θ – положению дифракционных максимумов.

3. Для каждого рефлекса рассчитать межплоскостное расстояние d_{hkl} с помощью уравнения (1.1). Принять во внимание, что рентгендифрактограммы сняты с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения ($\lambda_{K\alpha1} = 0,15405$ нм, $\lambda_{K\alpha2} = 0,15433$ нм, $\lambda_{K\alpha\text{ср}} = 0,15418$ нм).

Значение $\lambda_{K\alpha\text{ср}}$ используется для расчета d_{HKL} , соответствующих нерасщепленным линиям на малых и средних углах. Появление дублетов на больших углах обусловлено отражением рентгеновских лучей разных длин волн $\lambda_{K\alpha1}$ и $\lambda_{K\alpha2}$ от одной и той же плоскости (hkl). Расчет для более интенсивной линии дублета, соответствующей меньшему углу θ , следует проводить с использованием $\lambda_{K\alpha1}$, а для второй линии использовать $\lambda_{K\alpha2}$.

4. Определить тип кристаллической структуры вещества. С этой целью, применяя законы погасания рефлексов (см. 1.1) и данные табл. 1.1, записать в табл. 1.4 для кубических решеток различных типов разрешенные значения m и (HKL), соответствующие первым четырем рефлексам. В качестве примера в табл. 1.4 приведены значения m и (HKL) для кубической решетки I -типа.

Процедура определения типа решетки исследуемого вещества заключается в следующем. Предположим, что фаза имеет решетку I -типа. Тогда при умножении значения межплоскостного расстояния, рассчитанного для первого рефлекса (табл. 1.3), на 2 (разрешенное значение m для первого рефлекса решетки I -типа) должно получиться число, соответствующее периоду решетки. Период решетки является для данной решетки постоянной величиной. Поэтому при умножении межплоскостного расстояния d_i для любого i -го рефлекса из табл. 1.3 на соответствующее ему разрешенное значение \sqrt{m}_i i -го рефлекса должно получаться одно и то же число, соответствующее периоду решетки. Если для первых рефлексов выполняется равенство

$$d_1 \sqrt{2} = d_2 \sqrt{4} = d_3 \sqrt{6} = d_4 \sqrt{8}, \quad (1.4)$$

то с полной уверенностью можно считать, что фаза имеет решетку I -типа. Если соотношение (1.4) не выполняется, то можно однозначно утверждать, что решетка I -типа не отвечает данной фазе. В этом случае необходимо проверить выполнение условия $d_i \sqrt{m}_i = \text{const}$ для других структур и таким образом подобрать тип решетки, отвечающий данной исследуемой фазе.

Таблица 1.4

Номер рефлекса	Тип решетки									
	<i>P</i>		<i>I</i>		<i>F</i>		<i>D</i>		ZnS (сфалерит)	
	<i>HKL</i>	<i>m</i>	<i>HKL</i>	<i>m</i>	<i>HKL</i>	<i>m</i>	<i>HKL</i>	<i>m</i>	<i>HKL</i>	<i>m</i>
1			110	2						
2			200	4						
3			211	6						
4			220	8						
5			310	10						

Для установления типа решетки можно использовать другие способы и приемы, например, метод отношения межплоскостных расстояний, метод графика $\sin \theta = f(\lambda/a)$, которые подробно описаны в [4].

5. Идентифицировать рентгенодифрактограмму. С учетом полученного типа решетки и соответствующего ему закона погасания рефлексов определить (*HKL*) и *m*.

6. Определить период решетки и идентифицировать фазу. С использованием *m* и *d* для рефлексов, отвечающих условию $2\theta > 50^\circ$, рассчитать значения периода решетки по формуле (1.2) и записать их в табл. 1.3.

Из (1.3) следует, что наиболее точным является значение *a*, рассчитанное по последнему рефлексу, соответствующему наибольшему углу θ . С целью уменьшения погрешности в определении максимума последней дифракционной линии следует использовать дифрактограммы, полученные в условиях более высоких напряжений и токов рентгеновской трубки и низких скоростей вращения счетчика и образца. Проводится анализ области дифрактограммы, включающей последний рефлекс, определяется угол θ , рассчитываются d_{HKL} и *a*.

На основании полученного типа решетки и периода решетки следует установить природу фазы, используя справочные данные (табл. 1.2). Название фазы и прецизионное значение периода занести в табл. 1.3.

В случае, если угол θ последнего рефлекса не превышает 70° , прецизионное значение периода определить с помощью экстраполяционного метода. Для этого следует построить график зависимости *a* от экстраполяционной функции Нельсона–Райли $F(\theta)$ [4]:

$$F(\theta) = 0,5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right).$$

Запись вести в табл. 1.5. Зависимость a от $F(\theta)$ линейна.

Таблица 1.5

Номер рефлекса	θ, \dots°	a , нм	$F(\theta)$

Поэтому экстраполяция к $F(\theta) = 0$ (т. е. при $\theta = 90^\circ$) дает прецизионное значение a . Для нахождения наилучших параметров экстраполяционной прямой следует применить метод наименьших квадратов. Значения функции $F(\theta)$ для углов $\theta = 45 \dots 80^\circ$ даны в табл. 1.6.

Таблица 1.6

θ, \dots°	$F(\theta)$	θ, \dots°	$F(\theta)$	θ, \dots°	$F(\theta)$	θ, \dots°	$F(\theta)$
10	5,572	30	1,456	50	0,506	70	0,11
11	5,034	31	1,393	51	0,477	71	0,099
12	4,585	32	1,323	52	0,449	72	0,088
13	4,202	33	1,256	53	0,423	73	0,078
14	3,872	34	1,194	54	0,397	74	0,069
15	3,584	35	1,134	55	0,372	75	0,06
16	3,331	36	1,078	56	0,349	76	0,052
17	3,105	37	1,024	57	0,326	77	0,045
18	2,903	38	0,972	58	0,304	78	0,083
19	2,721	39	0,924	59	0,284	79	0,032
20	2,556	40	0,877	60	0,264	80	0,026
21	2,405	41	0,832	61	0,245	81	0,021
22	2,267	42	0,789	62	0,227	82	0,017
23	2,14	43	0,749	63	0,209	83	0,013
24	2,022	44	0,709	64	0,193	84	0,009
25	1,913	45	0,672	65	0,177	85	0,006
26	1,812	46	0,636	66	0,162	86	0,004
27	1,717	47	0,602	67	0,148	87	0,002
28	1,628	48	0,569	68	0,135	88	0,001
29	1,545	49	0,537	69	0,122	—	—

7. Вывести закон погасания рефлексов для полученного типа решетки Браве, т. е. показать, для каких индексов (hkl) структурный множитель интенсивности равен нулю, а для каких отличен от нуля.

С этой целью изобразить ортогональную проекцию элементарной ячейки, записать базис (mpq) и кратность t . Принять во внимание, что любую решетку с известным базисом можно представить как совокупность простых решеток, число которых равно кратности ячейки, т. е. числу атомов, содержащихся в

каждой элементарной ячейке. Тогда структурный множитель интенсивности $|S_{HKL}|^2$ может быть рассчитан по формуле [4]:

$$|S_{HKL}|^2 = \left\{ \sum_{j=1}^t f_j \exp[-2\pi i(m_j H + p_j K + q_j L)] \right\}^2,$$

где S_{HKL} – структурная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей от плоскости (HKL) и $n = 1$; m_j, p_j, q_j – координаты базиса в долях периода решетки; f_j – атомный множитель (или фактор) рассеяния рентгеновских лучей, равный отношению амплитуды рассеяния z -электронами атома к амплитуде рассеяния одним электроном (z – порядковый номер j -го элемента), f_j равен z только при $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ и уменьшается с ростом угла θ . Значения атомных множителей рассеяния f_j в зависимости от $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ для некоторых элементов приведены в табл. 1.7 по данным [4].

8. Провести расчет относительной интегральной интенсивности $\frac{I_{HKL}}{I_0}$ каждого рефлекса по следующей формуле:

$$\frac{I_{HKL}}{I_0} = k p \Phi(\theta) |S_{HKL}|^2 D(\theta) A(\theta),$$

где I_0 – интенсивность падающего рентгеновского луча, постоянная величина для всех рефлексов; p – множитель повторяемости [4, с. 148–149], равный числу граней простой формы с индексами грани (hkl). Например, простой формой для кубических кристаллов с символом грани (100) является куб, число граней которого $p = 6$, простой формой с символом (hkl) – гексооктаэдр, для которого $p = 48$; $D(\theta)$ – температурный фактор Дебая, учитывает разность фаз, возникающую вследствие тепловых колебаний атомов; $A(\theta)$ – абсорбционный множитель, учитывающий влияние поглощения рентгеновских лучей образцом, зависящий от толщины образца, линейного коэффициента поглощения рентгеновских лучей и от угла θ .

Таблица 1.7

Эле- мент	Значения функции $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (λ – в нанометрах)										
	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	5,00	6,00
Al	13,00	12,00	11,00	9,98	8,95	8,35	7,75	7,18	6,60	5,50	4,50
Si	14,00	12,68	11,35	10,38	9,40	8,80	8,20	7,68	7,15	6,10	5,10
Ni	28,00	27,0	25,60	23,44	21,37	19,60	18,30	16,61	15,34	13,25	11,60
Cu	28,00	28,31	26,54	24,33	22,10	20,38	18,76	17,30	15,98	13,82	12,07
Zn	30,00	29,10	27,48	25,22	23,05	21,17	19,50	17,99	16,64	14,40	12,59
Ge	32,00	31,26	29,37	27,00	24,73	22,75	20,99	19,39	17,95	15,57	13,63
Mo	42,00	41,12	38,86	36,02	33,25	30,79	28,57	26,53	24,69	21,60	19,04
Pd	46,00	45,07	42,67	39,65	36,70	34,06	31,67	29,46	27,46	24,08	21,28
Ag	47,00	46,06	43,67	40,56	37,57	34,88	32,44	30,19	28,16	24,71	21,85
Cd	48,00	47,04	44,58	41,47	38,44	35,71	33,22	30,93	28,85	25,34	22,42
In	49,00	48,03	45,53	42,39	39,31	36,53	34,00	31,67	29,56	25,97	22,99
Sn	50,00	49,02	46,49	43,30	40,17	37,36	34,78	32,41	30,26	26,60	23,56
Te	52,00	51,00	48,40	45,13	41,92	39,31	36,35	33,90	31,67	27,87	24,71
W	74,00	72,75	69,52	65,42	61,31	57,50	53,95	50,60	47,60	42,33	37,87
Pt	78,00	76,71	73,38	69,13	64,87	60,91	57,81	53,74	50,57	45,04	40,34
Au	79,00	77,70	74,35	70,0	65,77	61,76	58,02	54,52	51,31	45,72	40,96
Pb	82,00	79,30	76,50	72,00	67,50	63,50	59,50	55,70	51,90	45,70	41,60

Для веществ, средне и сильно поглощающих рентгеновские лучи, $D(\theta) \cdot A(\theta) = 1$, т. е. эти множители при расчете относительной интенсивности можно одновременно не учитывать; $\Phi(\theta)$ – угловой множитель, который отражает влияние угла на интенсивность рефлекса:

$$\Phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}.$$

Значения углового множителя для разных углов приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

θ, \dots°	$\Phi(\theta)$	θ, \dots°	$\Phi(\theta)$	θ, \dots°	$\Phi(\theta)$
1	6560	16	23,5	55	2,90
2	1640	25	8,73	60	3,33
3	727	35	4,12	65	4,07
5	260	40	3,26	70	5,25
8	100	45	2,83	76	7,81
10	63,4	49	2,73	80	11,2

Принять максимальное значение найденной интенсивности за 1 и рассчитать относительные интенсивности всех рефлексов. Результаты расчета отдельных множителей и интегральной интенсивности рефлексов привести в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Номер рефлекса	hkl	m	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	p	$\Phi(\theta)$	f_j	$ S_{hkl} ^2$	I/I_{\max}

Построить теоретическую штрихдиаграмму и сравнить ее с экспериментальной.

1.4. Контрольные вопросы

1. Объяснить разницу между индексами интерференции и индексами Миллера.
2. Как проводится индцирование рефлексов на рентгенограмме?
3. Записать базис и рассчитать кратность элементарной ячейки для решеток P -, I -, F -, D -типов.
4. Определить, какому порядку спектра и отражению от каких реальных плоскостей соответствуют дифракционные линии на рентгенограмме.
5. Обосновать условия, необходимые для прецизионного определения периода решетки. Почему на практике зачастую приходится отказываться от рентгеновской трубки с анодом, соответствующим наиболее оптимальному значению длины волны характеристического рентгеновского излучения?
6. Объяснить появление дублетов на рентгенограмме в области больших углов.
7. Объяснить расчет структурной амплитуды рассеянных рентгеновских лучей.

2. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМ ТИПОМ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

2.1. Основные положения

Диаграмма состояния эвтектического типа реализуется в том промежуточном случае, когда исходные компоненты не настолько похожи, чтобы давать непрерывный твердый раствор во всех фазах, но и не настолько разные,

чтобы образовывать химическое соединение. Как правило, в этом случае исходные компоненты либо имеют разный тип решетки (золото-кремний, серебро-германий), либо при одинаковом типе решетки – разное строение валентных электронных оболочек (серебро-медь).

Диаграммы состояния с эвтектикой наиболее характерны для систем кремний-примесь и германий-примесь, где роль примеси играют серебро, алюминий, золото, свинец, индий и другие химические элементы [5]. Анализ условий легирования кремния и германия невозможен без применения указанных диаграмм состояния.

Типичная диаграмма состояния эвтектического типа с областями твердых растворов α и β приведена на рис. 2.1. Под диаграммой состояния представлена зависимость периодов решетки от состава при температуре $T_1 = \text{const}$. Для простоты выбираем модель твердого раствора замещения. Тогда α – это твердый раствор компонента B в решетке A , т. е. при образовании твердого раствора α атомы B частично замещают атомы A в узлах кристаллической решетки компонента A . Таким образом, твердый раствор α имеет тот же тип решетки, что и компонент A , а значит, тот же набор атомных плоскостей с индексами Миллера hkl , тот же набор индексов интерференции HKL и тот же набор разрешенных значений $m = H^2 + K^2 + L^2$, что и компонент A .

Аналогично твердый раствор β – это раствор A в B , целиком базирующийся на матрице кристаллической фазы компонента B с ее набором HKL и m . Естественно, что в рамках модели твердого раствора замещения выполняется правило Вегарда, т. е. линейная зависимость периода решетки от состава:

$$a_\alpha = a_B x_B^\alpha + a_A x_A^\alpha = a_B x_B^\alpha + a_A (1 - x_B^\alpha). \quad (2.1)$$

На диаграмме состояния эвтектического типа (рис. 2.1) выше линии ликвидуса расположена область жидкой фазы; между линиями ликвидуса L и солидуса S находятся жидкая фаза и твердый раствор α или β , причем состав жидкой фазы определяется линией ликвидуса, а состав твердой фазы – линией солидуса.

В точке эвтектики E в равновесии находятся три фазы: твердые растворы α и β предельного состава, отвечающего температуре эвтектики, а также жидкость состава точки E . Этот состав характерен для всей линии эвтектики cEd . Образец эвтектического состава точки E плавится при строго постоянной температуре T_E . Ниже линии эвтектики на диаграмме состояния расположена

двухфазная область существования механической смеси двух твердых растворов α и β , причем состав твердого раствора α определяется линией cte (сольвус α), а состав твердого раствора β – линией dnf (сольвус β). Таким образом, при постоянной температуре $T_1 = \text{const}$ состав твердого раствора α всегда определяется точкой m (состав x_B^α), а состав твердого раствора β – точкой n (состав x_B^β) независимо от исходного состава шихты, заданного положением фигуративной точки (Φ_1 , или Φ_2 , или любой другой в пределах двухфазной области). (Приведенная диаграмма несколько идеализирована. На практике в связи с конечными значениями времен охлаждения и выдержки твердых растворов при определенной температуре наблюдаются несоответствия с идеальной (равновесной) диаграммой состояния, которые проявляются в виде распада растворов и выделения вторичных фаз, невозможности определить составы эвтектической смеси с помощью РФА в связи с ее рентгеноаморфностью и т. д. [6].)

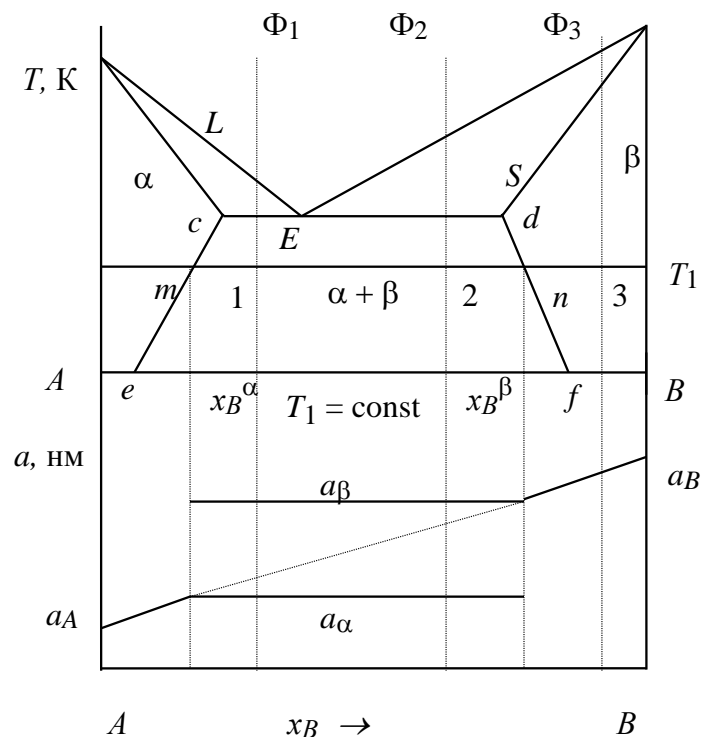


Рис. 2.1. Диаграмма состояния эвтектического типа и изотерма периодов решетки

Особенно наглядно это видно на зависимости $a = f(x_B)$ для $T_1 = \text{const}$, где в пределах двухфазной области периоды a_α и a_β не меняются, а значит, не меняются и составы твердых растворов. Тогда при $T_1 = \text{const}$ в точках 1 и 2 (т. е. для разных исходных составов шихты или для разных фигуративных точек Φ_1

и Φ_2) будем иметь две фазы одинакового состава: фазу α состава точки m (x_B^α) и фазу β состава точки n (x_B^β). Различаются образцы в точках 1 и 2 только количеством фаз α и β по массам: в точке 1 больше фазы α , а в точке 2 больше фазы β . Относительные массовые количества фаз определяются по правилу рычага. Так как интенсивности рентгеновских рефлексов пропорциональны количеству вещества, то их тоже можно определить по правилу рычага:

$$\text{– для точки 1: } I_\alpha/I_\beta = Q_\alpha/Q_\beta = 1n/1m, \quad (2.2)$$

$$\text{– для точки 2: } I_\beta/I_\alpha = Q_\beta/Q_\alpha = 2m/2n. \quad (2.3)$$

Отношение Q_α/Q_β определяется, очевидно, масштабом диаграммы состояния по оси составов (либо массовые проценты, либо атомные проценты). Как известно, рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, поэтому масштаб по оси составов в массовых процентах для нашего случая является более предпочтительным. Однако если учесть качественный характер теории интенсивности рентгеновских рефлексов, то в первом приближении этим можно пренебречь. Тем более что для определения периода решетки твердого раствора по правилу Вегарда пригоден масштаб по оси составов только в атомных процентах.

2.2. Описание объектов и метода исследования

В качестве конкретных объектов для анализа выбраны диаграммы плавкости системы $A-B$ (Ag-Si, Ag-Ge, Al-Si, Ag-Cu, Al-Ge и др.) и рентгенодифрактограммы исходных компонентов A и B , снятые на $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Кристаллографические параметры исходных компонентов приведены в табл. 1.2.

Основным методом исследования в настоящей работе является рентгеновский фазовый анализ. Уравнение дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке – это уравнение Вульфа–Брэгга:

$$2d_{HKL} \sin\theta = \lambda, \quad (2.4)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения. В этой работе используется $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение ($\lambda = 0,15418$ нм). Дублетами в области больших углов пренебрегаем; θ – брэгговский угол дифракции; d_{HKL} – межплоскостные расстояния в кристалле. Для кубической сингонии

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} = \frac{a}{\sqrt{m}}, \quad (2.5)$$

где a – период решетки, HKL – индексы интерференции. Для решеток F и D разрешены наборы m , представленные в табл. 2.1 [7], [8].

Таблица 2.1

Тип решетки	Индексы интерференции HKL и значения $m = H^2 + K^2 + L^2$											
F	HKL	111	200	220	311	222	400	331	420	422	333 511	440
	m	3	4	8	11	12	16	19	20	24	27	32
D	HKL	111	220	311	400	331	422	333 511	440	531	620	533
	m	3	8	11	16	19	24	27	32	35	40	43

Цель работы – расчет и построение рентгенодифрактограмм однофазных и двухфазных образцов в системах с эвтектическим типом диаграмм состояния.

2.3. Порядок выполнения работы

Для дальнейшего анализа необходимо задаться конкретными составами фигуративных точек Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 и температурой на диаграмме плавкости.

1. Для исходных компонентов A и B рассчитать межплоскостные расстояния по формуле (2.5) и углы θ по формуле (2.4). Полученные результаты занести в табл. 2.2.

Таблица 2.2

HKL	
$m = H^2 + K^2 + L^2$	
d_{HKL} , нм	
$\theta_{\text{расч}}$, ...°	
$\theta_{\text{эксп}}$, ...°	
I/I_{max}	

2. Проиндексировать рентгенодифрактограммы исходных компонентов A и B сравнением экспериментальных значений углов $\theta_{\text{эксп}}$ с расчетными, полученными в п. 1. Индексирование – это присвоение индексов интерференции соответствующим атомным плоскостям кристалла. Значения $\theta_{\text{эксп}}$ занести в табл. 2.2.

3. Измерить значения интенсивности рентгеновских рефлексов на экспериментальных рентгенодифрактограммах по десятибалльной шкале, приняв интенсивность максимального рефлекса за 1. Значения интенсивности опреде-

лять над уровнем фона, исключая таким образом его величину. Результаты измерений занести в табл. 2.2. Аналогичная таблица составляется для компонента B .

4. Рассчитать период решетки твердых растворов α и β по формуле (2.1) (правило Вегарда). Составы твердых растворов x_B^α и x_B^β определить по диаграмме состояния для указанной изотермы T_1 .

5. Построить зависимость периодов решетки от состава для $T_1 = \text{const}$, расположив ее под рисунком, изображающим диаграмму плавкости в системе $A-B$.

6. Рассчитать межплоскостные расстояния d_{HKL} и брэгговские углы θ для твердых растворов α и β , пользуясь значениями периодов решетки a_α и a_β , полученными в п. 4. Для твердого раствора α использовать значения HKL и m , аналогичные значениям для компонента A , а для твердого раствора β – аналогичные значениям для компонента B . По результатам расчета составить таблицу типа табл. 2.2.

7. Рассчитать по правилу Вегарда период решетки твердого раствора β для фигуративной точки Φ_3 при температуре T_1 (точка 3). Рассчитать по уравнению Вульфа–Брэгга межплоскостные расстояния d_{HKL} и углы θ для точки 3. По результатам расчета составить таблицу.

8. Построить друг под другом на одном листе штрихдиаграммы зависимости интенсивности от угла $I = f(\theta)$ для чистых компонентов A и B и образцов в точках 1, 2, 3, используя одинаковый масштаб по оси углов. Напомним, что в точках 1 и 2 образцы содержат по две фазы (α и β) одинакового состава (x_B^α и x_B^β), т. е. углы для штрихдиаграмм точек 1 и 2 будут одинаковыми. Отличаться будут лишь интенсивности рефлексов. Соотношение интенсивностей определяется правилом рычага по формулам (2.2) и (2.3). Этим правилом удобно воспользоваться для первых рефлексов на штрихдиаграммах для фаз α и β . Тем самым будет задан масштаб для интенсивности рефлексов для обеих фаз. Интенсивности остальных рефлексов берутся пропорционально интенсивностям рефлексов экспериментальных штрихдиаграмм исходных компонентов. Следует заметить, что масштаб по оси интенсивностей для разных штрихдиаграмм может быть разным.

9. Для температур T_E , T_1 и $T_2 > T_E$ построить качественную зависимость свободной энергии Гиббса G^m от состава.

2.4. Составление отчета

Отчет по работе должен содержать краткую характеристику компонентов A и B , диаграмму плавкости для системы $A-B$ и зависимость периодов решетки от состава при $T_1 = \text{const}$, а также качественную зависимость свободной энергии Гиббса G_m от состава для температур T_E , T_1 и $T_2 > T_E$.

В отчете должны быть указаны все исходные данные и расчетные формулы, примеры расчетов, а также приведены таблицы типа табл. 2.2 для исходных компонентов A и B , твердых растворов α и β для фигуративных точек составов Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 при температуре T_1 .

На отдельном листе должны быть построены друг под другом пять штрихдиаграмм с одинаковым масштабом по горизонтальной оси: 1) для чистого компонента A ; 2) для чистого компонента B ; 3) для образца в точке 1; 4) для образца в точке 2; 5) для образца в точке 3.

В конце отчета приводятся заключение и краткие выводы по работе.

2.5. Контрольные вопросы

1. Сколько фаз содержится в образце в точке эвтектики?
2. Напишите уравнение Вульфа–Брэгга.
3. Что такое индексы Миллера и индексы интерференции?
4. Какие индексы интерференции разрешены в решетке F -типа?
5. Какие индексы интерференции разрешены в решетке D -типа?
6. Напишите координаты базиса для решетки D -типа.

3. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

3.1. Основные положения

В электронной технике широко используются твердые растворы германий-кремний, сплавы на основе золота, твердые растворы соединений типа A^3B^5 , A^4B^6 , A^3B^6 , $A_2^5B_3^6$ и т. д., принадлежащие к системам с неограниченной растворимостью компонентов.

Правильный выбор условий получения материалов, их термической обработки, установление оптимальных составов твердых растворов для целевого назначения можно осуществить на основании построения и анализа диаграмм состояния, являющихся основным способом описания гетерогенных равновесий при изучении реальных систем. Диаграмма состояния отражает фазовые превращения, равновесные при данной температуре. Иными словами, предполагается настолько малая скорость изменения температуры, что во всех фигуративных точках диаграммы успевают проходить диффузионное выравнивание состава как в жидкой, так и в твердой фазах, осуществляются все изменения химического и фазового составов. Таким образом, меняя скорость изменения температуры, можно получить заданное распределение состава как по длине выращиваемого слитка, так и по толщине эпитаксиального слоя либо с помощью закалки зафиксировать высокотемпературное фазовое состояние. Применением гомогенизирующего (диффузионного) отжига можно выровнять состав по всей длине слитка.

3.2. Описание объекта и метода исследования

Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях характерны для систем, компонентами которых являются как простые вещества (германий и кремний, золото и медь), так и соединения (например, фосфид и арсенид индия, арсенид и фосфид галлия, теллурид и селенид висмута). В последнем случае T - x -диаграмма представляет собой квазибинарный разрез диаграммы состояния тройной системы.

Обязательными условиями образования такого рода систем с неограниченной растворимостью компонентов являются однотипность химических связей, одинаковый тип их кристаллических решеток и близость размеров атомов или периодов решетки, разница которых не должна превышать 10...15 %. Типичная T - x -проекция диаграммы состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов A и B в жидкой и твердой фазах представлена на рис. 3.1, а [5].

Однако встречаются более сложные двухкомпонентные системы, которые обладают неограниченной растворимостью компонентов A и B в твердой фазе только при более высоких температурах. В таких системах при снижении температуры может наблюдаться упорядочение твердого раствора или образование соединения либо происходит его распад на две фазы (рис. 3.1, б).

При смене фазовых областей наблюдается резкое изменение свойств системы. В области существования непрерывного ряда твердых растворов свойства системы меняются плавно от одного компонента к другому. Здесь справедливо правило Вегарда:

$$a_{\alpha} = a_B x_B^{\alpha} + a_A x_A^{\alpha} = a_B x_B^{\alpha} a_A (1 - x_B^{\alpha}), \quad (3.1)$$

где a_A , a_B , a_{α} – периоды решетки компонентов A и B и твердого раствора α на их основе соответственно; x_A^{α} и x_B^{α} – мольные доли компонентов A и B в твердом растворе α .

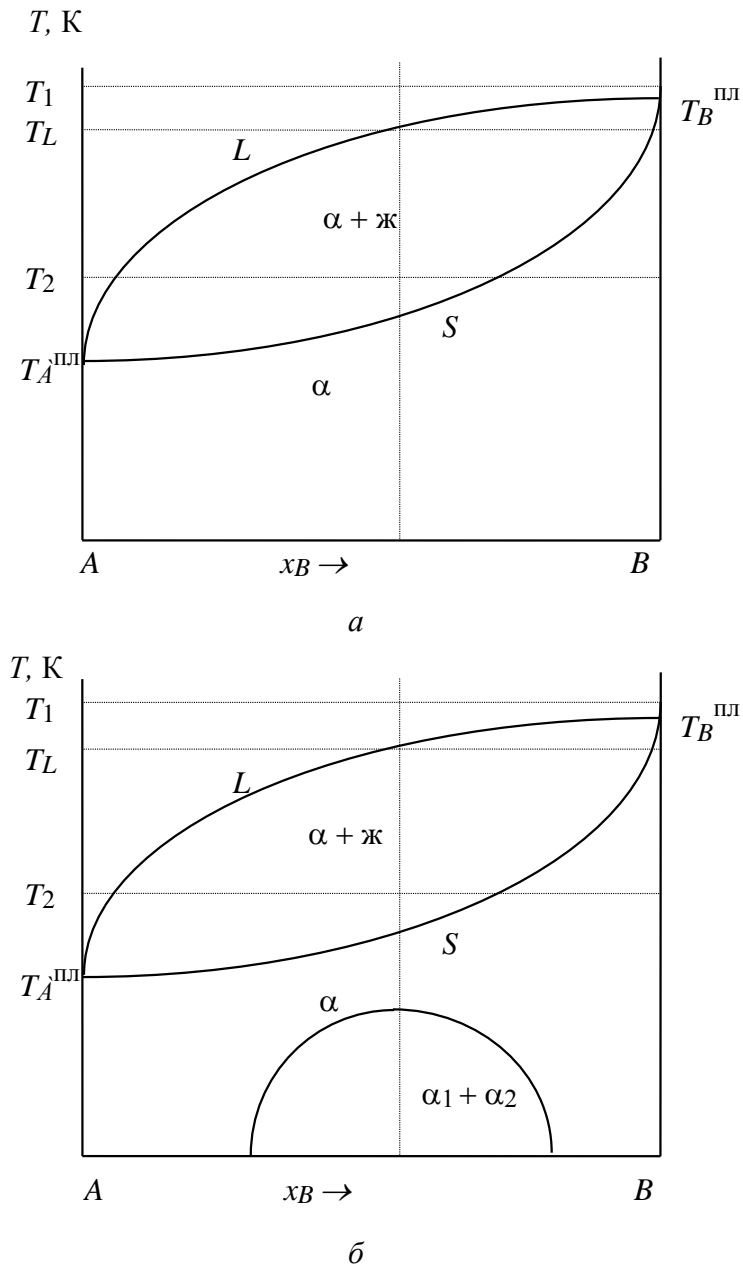


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах: a – во всем температурном интервале; $б$ – с распадом твердого раствора в области низких температур

При построении диаграмм состояния состав жидкой фазы задается исходным соотношением компонентов. Температура начала кристаллизации устанавливается с помощью термического или дифференциально-термического анализа. Состав твердой фазы определяется по результатам рентгеновского фазового анализа. Присутствующие фазы идентифицируются расшифровкой дифрактограмм образцов для различных фигуративных точек диаграмм состояния [2], [7], [8]. Состав твердого раствора устанавливается на основании прецизионного определения периода его кристаллической решетки и применения правила Вегарда (3.1).

В данной работе объектом исследования является двухкомпонентная система $A-B$ с неограниченной растворимостью компонентов A и B , имеющих кубическую структуру.

Для кубической сингонии период решетки a связан с межплоскостным расстоянием d_{HKL} и индексами интерференции HKL следующей зависимостью:

$$a = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = d_{HKL} \sqrt{m}. \quad (3.2)$$

В табл. 3.1 представлены индексы интерференции и числа m , разрешенные для различного типа кубических структур.

Таблица 3.1

Номер рефлекса	Тип решетки							
	F		D		NaCl		ZnS (сфалерит)	
	HKL	m	HKL	m	HKL	m	HKL	m
1	111	3	111	3	111	3	111	3
2	200	4	220	8	200	4	200	4
3	220	8	311	11	220	8	220	8
4	311	11	400	16	311	11	311	11
5	222	12	331	19	222	12	222	12

Расчет межплоскостных расстояний и углов проводится по уравнению Вульфа–Брэгга:

$$2d_{HKL} \sin\theta = \lambda. \quad (3.3)$$

Дифрактограммы исследуемых образцов снимаются на рентгеновском дифрактометре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расположение плоскости образца, аналитических щелей счетчика и фокуса рентгеновской трубки определяется условиями фокусировки по Брэггу–Брентано. В аппарате обеспечивается возможность получения рентгенограмм в диапазоне углов 2θ от 2° до 163° с автоматической их отметкой на диаграммной ленте через 1° или через

0,1° в случае прецизионной съемки. Аппаратурная погрешность измерения угла не превышает 0,005°.

Исследуемые образцы готовятся во вращающейся печи в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах. Ампула состоит из двух одинаковых частей, в одну из которых помещается механическая смесь исходных компонентов в заданном соотношении. Части ампулы соединены между собой впаянным капилляром, который обеспечивает эффективное отделение твердой фазы от жидкой при температуре кристаллизации.

Цель работы – проведение физико-химического анализа процессов кристаллизации двухкомпонентных систем с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах.

3.3. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с T -х-проекцией диаграммы состояния конкретной двухкомпонентной системы, заданной преподавателем. Определить типы и периоды кристаллических решеток компонентов A и B (см. табл. 1.2, рис. 3.1).

2. Получить дифрактограммы от поликристаллических образцов исходных компонентов A и B .

Режимы съемки дифрактограмм: $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = 0,15418$ нм), пределы измерения угла 2θ от 10 до 163°.

3. Для выбранного исходного количественного соотношения компонентов A и B провести три различных процесса кристаллизации в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах во вращающейся печи:

- **Процесс I.** Поместить ампулу с исходными компонентами в печь; расплавить компоненты, нагревая их до температуры T_1 (выше температуры ликвидуса T_L); при этой температуре, возвратно вращая печь, интенсивно перемешать компоненты в жидкой фазе; после завершения перемешивания установить ампулу в вертикальное положение; охладить ампулу до температуры начала кристаллизации; повернуть печь с ампулой на 180° для слива жидкой фазы через капилляр; провести закалику ампулы от температуры начала кристаллизации до комнатной.
- **Процесс II.** Начальные стадии провести аналогично процессу I, но ампулу медленно охладить не до температуры начала кристаллизации, а до температуры T_2 в двухфазной области (рис. 3.1); затем перевернуть

печь с ампулой для отделения жидкой фазы; провести закалку ампулы от температуры T_2 до комнатной.

- **Процесс III.** Начальные стадии провести аналогично процессу I, но ампулу медленно охладить от температуры T_1 до комнатной.

4. По окончании всех трех технологических процессов провести фазовый анализ содержимого ампул, соответствующих каждому из процессов.

3.4. Составление отчета

1. Зная тип и периоды кристаллических решеток исходных компонентов A и B , рассчитать для $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения межплоскостное расстояние и положение углов на рентгенограммах для первых пяти значений m , разрешенных для данного типа решетки (табл. 3.1). Результаты расчета занести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

HKL	m	Компонент A				Компонент B			
		d_{HKL} , нм	$\theta_{\text{расч}}$, ...°	$\theta_{\text{эксп}}$, ...°	$I_{\text{эксп}}$, о. е.	D_{hkl} , нм	$\theta_{\text{расч}}$, ...°	$\theta_{\text{эксп}}$, ...°	$I_{\text{эксп}}$, о. е.

2. Проиндцировать экспериментальные дифрактограммы компонентов A и B сопоставлением полученных значений углов θ с результатом расчета, проведенного в п. 1. Значения углов $\theta_{\text{эксп}}$ и относительных интенсивностей соответствующих им интерференционных линий записать в табл. 3.2.

3. Для каждого технологического процесса, используя T -х-проектию диаграммы состояния исследуемой системы A - B , определить число фаз r , присутствующих в ампулах до слива жидкости; установить состав твердой фазы x_B^α в мольных долях компонента B (мольная доля компонента A : $x_A^\alpha = 1 - x_B^\alpha$); определить состав жидкой фазы x_B^L и по правилу рычага выявить соотношение между количествами твердой и жидкой фаз Q_S / Q_L , находящихся в равновесии в процессах I и II при температурах T_L и T_2 соответственно.

Результаты фазового анализа представить в виде табл. 3.3.

Таблица 3.3

Процесс	Число фаз	x_B^α , мол. дол.	x_B^L , мол. дол.	Q_S / Q_L
I				
II				
III				

4. Рассчитать периоды кристаллических решеток твердых фаз, полученных в результате проведения процессов I, II, III, используя формулу (3.1). Для чисел m , разрешенных для данного типа кристаллической решетки (табл. 3.1), определить межплоскостные расстояния d_{HKL} , положения углов θ , используя уравнения (3.2) и (3.3). Результаты расчета для твердой фазы соответствующего процесса записать в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Процесс	Номер рефлекса	x_B , мол. дол.	HKL	m	a , нм	d_{HKL} , нм	θ , ...°	I , о. е.
I	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
II	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
III	1							
	2							
	3							
	4							
	5							

Интенсивность интерференционных линий твердых фаз для определенных HKL рассчитывать как арифметическую сумму интенсивностей соответствующих рефлексов для чистых компонентов A и B с учетом их мольной доли в твердом растворе.

5. Построить друг под другом на отдельном листе в одинаковом масштабе углов θ следующие штрихдиаграммы:

- 1) для чистого компонента A ;
- 2) для чистого компонента B ;
- 3) для твердой фазы процесса I;
- 4) для твердой фазы процесса II;
- 5) для твердой фазы процесса III.

6. Для температур T_1 , T_L , T_2 построить качественные концентрационные зависимости изобарно-изотермического потенциала для всех фаз в отдельности и для равновесной системы в целом.

3.5. Контрольные вопросы

1. Назовите условия, необходимые для образования неограниченных твердых растворов.
2. Как зависят период решетки и ширина запрещенной зоны от состава для твердого раствора замещения?
3. Как определить состав твердого раствора методом рентгеновского фазового анализа?
4. Определите число степеней свободы для фигуративной точки, расположенной на линии ликвидуса.
5. Какое исходное соотношение компонентов необходимо выбрать, чтобы получить эпитаксиальный слой твердого раствора заданного состава?
6. Чем будут отличаться рентгенограммы для твердых фаз, если процессы кристаллизации проводить с различными скоростями?

4. ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

4.1. Основные положения

Знание диаграмм состояния необходимо для разработки методов выращивания, очистки и легирования полупроводниковых материалов, а также структур на их основе.

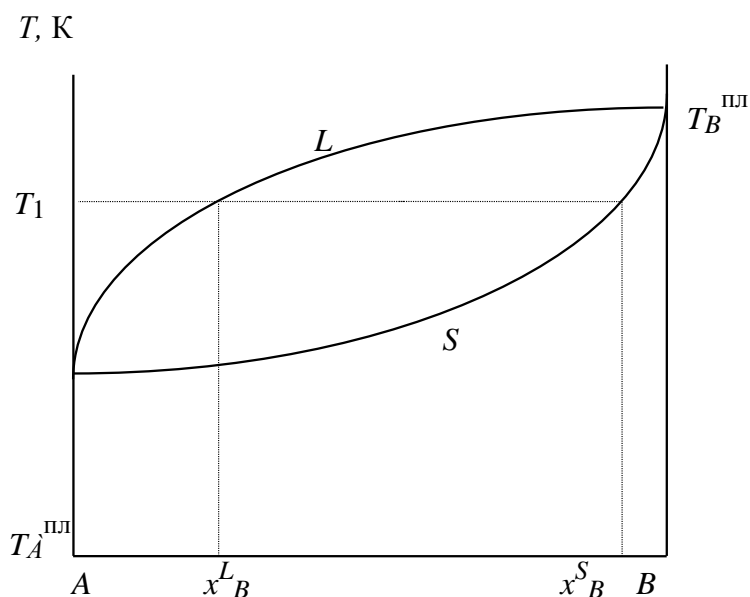


Рис. 4.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов

T - x -проекция диаграммы состояния двухкомпонентной системы A - B с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах приведена на рис. 4.1. Область диаграммы выше кривой L (линия ликвидуса) характеризуется наличием одной жидкой фазы, область ниже кривой S (линия солидуса) – наличием твердой фазы. В области между кривыми L и S в равновесии находятся две фазы: жидкий и твердый растворы. Составы равновесных фаз в двухфазной области различаются. Состав жидкого раствора определяют по линии ликвидуса, а состав твердого – по линии солидуса.

Большое число полупроводниковых гетерогенных систем описывается моделью регулярного раствора, в которой учитывается межатомное взаимодействие между компонентами. В модели регулярных растворов связь между составами твердой (x^S) и жидкой (x^L) фаз для бинарной системы A - B описывается уравнением [9], [10]:

$$\ln \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\Delta S_{\text{пл } i}}{RT} (T_{\text{пл } i} - T) + \frac{w^L (1 + x_i^L)^2}{RT} - \frac{w^S (1 + x_i^S)^2}{RT}, \quad (4.1)$$

где x_i^S, x_i^L – мольные доли i -го компонента (A или B) в твердой (S) и жидкой (L) фазах соответственно; $\Delta S_{\text{пл } i}, T_{\text{пл } i}$ – энтропия и температура плавления i -го компонента; w^S, w^L – параметры межатомного взаимодействия компонентов A и B в твердом и жидком растворах соответственно. Параметр взаимодействия w имеет размерность энергии (Дж/моль). Мольные доли компонентов связаны соотношениями $x_A^S + x_B^S = 1; x_A^L + x_B^L = 1$. В бинарной системе параметр взаимодействия связан с коэффициентами активности уравнениями:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{w^L (1 - x_i^L)^2}{RT}; \quad (4.2)$$

$$\ln \gamma_i^S = \frac{w^S (1 - x_i^S)^2}{RT}. \quad (4.3)$$

Для модели идеальных растворов выполняются условия $\gamma_i = 1; w = 0$, а активность равна мольной доле компонента $a_i = x_i$. В случае идеальных растворов энергия взаимодействия между разноименными атомами и усредненная энергия связи между атомами одного и того же сорта близки.

При положительном отклонении поведения растворов от идеального, когда $\gamma_i > 1$; $w_i > 0$, энергия взаимодействия между разноименными атомами меньше, чем усредненная энергия взаимодействия между атомами одного сорта (атомы в парах A и B отталкиваются по сравнению с парами $A-A$ и $B-B$).

В случае отрицательного отклонения растворов от идеальности ($\gamma_i < 1$, $w < 0$) взаимодействие между атомами разного сорта более сильное, чем между одноименными атомами.

В квазихимическом приближении принято считать, что параметр взаимодействия компонентов в регулярных растворах не зависит от состава. Компонентами твердого раствора могут служить не только одноэлементные вещества, но и химические соединения, например, $PbTe$ и $SnTe$. На квазибинарном разрезе диаграммы состояния системы $Pb-Sn-Te$ соединения $PbTe$ и $SnTe$ можно рассматривать как простые компоненты A и B системы $A-B$.

Существенной особенностью непрерывных твердых растворов является то, что при изменении состава твердого раствора от чистого компонента A до чистого компонента B наблюдается монотонное изменение всех характеристик фазы [5]. В частности, параметр решетки твердого раствора в зависимости от состава изменяется по линейному закону согласно правилу Вегарда [4], [5]:

$$a = (1-x) a_A + x a_B, \quad (4.4)$$

где a_A , a_B , a – параметры решеток чистых компонентов A и B и твердого раствора $A_{1-x}B_x$ состава x соответственно [5].

Для экспериментального построения T - x -проекции диаграммы состояния необходимо определить для каждой температуры составы, отвечающие кривой ликвидуса и кривой солидуса, т. е. установить взаимосвязь между температурой T_1 и составами x^L и x^S . Состав жидкой фазы задается выбором фигуративной точки на диаграмме состояния, т. е. выбором исходного соотношения компонентов в исследуемом образце. Температуру ликвидуса можно определить либо методами термического и дифференциального термического анализа, либо путем измерения температуры, при которой визуальный контроль позволяет наблюдать выпадение первых кристаллов из расплава. Состав солидуса определяют из анализа состава первых закристаллизовавшихся кристаллов, для чего применяют метод рентгеновского фазового анализа.

Съемка рентгенограмм исследуемых материалов проводится на рентгеновском дифрактометре. Дифрактометр позволяет производить общий рентгеноструктурный анализ, исследовать монокристаллы, определять углы среза монокристаллических пластин, исследовать преимущественную ориентацию текстуры, исследовать поликристаллы, осуществлять прецизионное определение параметров решетки.

Рентгеновский дифрактометр – прибор, состоящий из следующих типичных функциональных узлов: источника питания, обеспечивающего питание рентгеновской трубки; дифрактометрической стойки, объединяющей гониометрическое устройство с кронштейном рентгеновской трубки на общей жесткой плите; блока автоматического управления, обеспечивающего управление работой различных частей устройства. В современных устройствах управление производится с помощью персонального компьютера, который также позволяет провести предварительную обработку результатов измерений.

Угловое перемещение в дифрактометре регистрируется фотодатчиком, находящимся в гониометрическом устройстве. Работа гониометрической приставки основана на явлении дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Гониометрическая приставка обеспечивает возможность съемки характеристик исследуемых образцов в диапазоне углов от 0 до 81,5°.

Пучок рентгеновских лучей, выходящий из окна рентгеновской трубки, попадает через входное щелевое устройство гониометра на исследуемый образец, закрепленный в одном из держателей на оси гониометра. Рассеянное исследуемым образцом излучение попадает в детектор, преобразующий рентгеновские кванты в электрические сигналы, значения которых пропорциональны интенсивности рентгеновского сигнала.

Цель работы – ознакомление с экспериментальными методами построения диаграмм состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах и с методиками термодинамического расчета указанных диаграмм.

4.2. Порядок выполнения работы

В качестве объектов исследования выбраны кристаллические соединения PbTe и SnTe, а также твердые растворы на их основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Исходными данными для выполнения работы являются:

а) справочные данные о значениях температуры и энтропии плавления PbTe и SnTe (табл. 4.1);

Таблица 4.1

Фаза	Температура плавления, К	Энтропия плавления, Дж/(моль·К)
PbTe	1197	32,83
SnTe	1080	30,12

б) составы жидкой фазы, определенные методами дифференциального термического анализа для трех значений температуры (табл. 4.2);

Таблица 4.2

Состав жидкой фазы, x_{SnTe}^L	Температура ликвидуса, К
0,2	1176
0,4	1154
0,7	1118

в) дифрактограммы, полученные для монокристаллов PbTe и SnTe и трех образцов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ неизвестного состава. Рефлексы на дифрактограммах соответствуют дифракционным индексам (800).

Для получения рентгенодифрактограммы установить исследуемый образец на гониометрическую приставку. Изменяя угол падения рентгеновского излучения на образец, установить $\theta = 72^\circ$. Записать рентгенограммы с высокой точностью в диапазоне от 72° до 76° для всех образцов.

4.3. Составление отчета

1. Построение зависимости периода решетки твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ от состава. Рассчитать периоды решеток кристаллических фаз PbTe и SnTe, используя рентгенодифрактограммы 1 и 2, снятые с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Два рефлекса на каждой рентгенограмме соответствуют двум длинам волн $\lambda_{K\alpha 1}$ и $\lambda_{K\alpha 2}$ рентгеновского излучения. Более интенсивный рефлекс отвечает длине волны $\lambda_{K\alpha 1} = 0,15405$ нм. Для расчета использовались уравнение Вульфа–Брэгга [4] $2d_{HKL} \sin\theta = \lambda$ и соотношения $a = d_{HKL} \sqrt{m}$; $m = H^2 + K^2 + L^2$, где a – параметр кристаллической решетки; λ – длина волны рентгеновского излучения; d_{HKL} – межплоскостное расстояние; HKL – индексы дифракции; θ – угол, на котором наблюдается максимум дифракционной линии.

На рентгенограммах фиксируется угол поворота счетчика 2θ , который необходимо определять с точностью $0,01^\circ$. Значение периода решетки рассчитывается с точностью до третьего знака после запятой.

Предполагая выполнение правила Вегарда в системе PbTe-SnTe, т. е. линейный характер изменения периода решетки твердого раствора от его состава, построить зависимость $a = f(x^S_{\text{SnTe}})$. Для анализа использовать период кристаллической решетки теллурида олова, соответствующий границе области гомогенности со стороны неметаллического компонента.

2. *Определение составов твердого раствора.* Состав твердого раствора, отвечающий линии солидуса, определяется из анализа рентгенограмм первых закристаллизовавшихся кристаллов. Рентгенограммы 3–5 соответствуют первым закристаллизовавшимся кристаллам твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при температурах 1176, 1154, 1118 К. Для расчета необходимо определить углы θ , соответствующие положению максимумов дифракционных линий, и рассчитать периоды решеток твердых растворов. Расчет периода решетки проводится так же, как в п. 1. Состав кристаллов определяется с точностью 0,001 мол. дол. из построенной ранее зависимости периода решетки от состава (4.4).

Результаты анализа дифрактограмм и расчетов периода решетки и состава свести в табл. 4.3.

Таблица 4.3

$T, \text{ К}$	$x^L_{\text{SnTe}},$ мол. дол.	θ, \dots°	$a, \text{ нм}$	$x^S_{\text{SnTe}},$ мол. дол.
1176				
1154				
1118				

По данным табл. 4.3 построить T - x -проекцию квазибинарного разреза PbTe-SnTe тройной системы Pb-Sn-Te (кривые ликвидуса и солидуса).

3. *Определение параметра взаимодействия компонентов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.* Расчет параметров взаимодействия компонентов PbTe и SnTe в жидком и твердом растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ провести по модели регулярных растворов.

Применительно к системе PbTe-SnTe уравнение (4.1), описывающее в общем случае взаимосвязь между составами твердой и жидкой фаз для регулярных растворов, принимает вид:

$$RT \ln x^S_{\text{SnTe}} - RT \ln x^L_{\text{SnTe}} =$$

$$= \Delta S_{\text{пл SnTe}}[T_{\text{пл SnTe}} - T] + w^L (1 - x^L_{\text{SnTe}})^2 - w^S (1 - x^S_{\text{SnTe}})^2, \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} RT \ln x^S_{\text{PbTe}} - RT \ln x^L_{\text{PbTe}} = \\ = \Delta S_{\text{пл PbTe}}[T_{\text{пл PbTe}} - T] + w^L (x^L_{\text{SnTe}})^2 - w^S (x^S_{\text{SnTe}})^2, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где x^L_{SnTe} , x^S_{SnTe} – мольные доли SnTe в жидком и твердом растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ соответственно. Мольные доли PbTe и SnTe связаны соотношением $x^L_{\text{SnTe}} + x^L_{\text{PbTe}} = 1$; $x^S_{\text{SnTe}} + x^S_{\text{PbTe}} = 1$.

С использованием данных табл. 4.3 и системы уравнений (4.5), (4.6) рассчитать параметры взаимодействия компонентов w^S и w^L при температурах 1176 и 1154 К. Усреднить значения параметров взаимодействия при двух температурах. Данные расчетов занести в табл. 4.4.

Таблица 4.4

$T, \text{ К}$	$x^L_{\text{SnTe}},$ мол. дол.	$w^L, \text{ Дж/моль}$	$x^S_{\text{SnTe}},$ мол. дол.	$w^S,$ Дж/моль	$w^L_{\text{ср}},$ Дж/моль	$w^S_{\text{ср}},$ Дж/моль
1176						
1154						

4. *Расчет зависимости активности и коэффициента активности твердого раствора.* Используя выражения (4.2) и (4.3), рассчитать коэффициенты активности PbTe и SnTe в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ для различных составов x .

Уравнения (4.2) и (4.3) записать применительно к твердому раствору $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и использовать для расчета коэффициентов активности PbTe и SnTe в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ различных составов x . Активность компонентов определить из соотношения $a_i = \gamma_i x_i$.

Результаты расчета активностей и коэффициентов активности PbTe и SnTe для различных составов x^S_{SnTe} в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ записать в табл. 4.5.

Таблица 4.5

$x^S_{\text{SnTe}}, \text{ мол. дол.}$	γ_{PbTe}	$a_{\text{PbTe}}, \text{ мол. дол.}$	γ_{SnTe}	$a_{\text{SnTe}}, \text{ мол. дол.}$
0,1				
0,3				
0,5				
0,7				
0,9				

По данным табл. 4.5 построить зависимости a_{PbTe} и a_{SnTe} от состава $x^{\text{S}}_{\text{SnTe}}$ твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Оценить характер отклонения твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ от идеального (положительный или отрицательный).

4.4. Контрольные вопросы

1. В чем заключается правило Вегарда и для каких фаз оно выполняется?
2. Какие экспериментальные методы используются для построения диаграмм состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах?
3. Как определяется состав твердого раствора по измеренному значению периода его решетки?
4. Назовите символ реальных плоскостей и соответствующие порядки спектра, ответственные за рефлексы с дифракционными индексами (800).
5. В чем отличие регулярных растворов от идеальных?
6. Что такое равновесный коэффициент распределения компонента и как его рассчитать для случая идеальных и реальных растворов?
7. Построить концентрационные зависимости свободной энергии Гиббса $G_m = f(x)$ для жидкой и твердой фаз и всей системы PbTe-SnTe в целом в условиях равновесия при $T_1 = T_{\text{пл SnTe}}$ и $T_2 = 0,5 (T_{\text{пл PbTe}} + T_{\text{пл SnTe}})$.
8. Какова связь между параметрами межатомного взаимодействия компонентов и коэффициентами их активности?

5. АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ

5.1. Основные закономерности

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) является одним из наиболее эффективных для изучения электронного строения атомов, молекул и твердых тел. В фотоэлектронной спектроскопии твердых тел анализируется кинетическая энергия электронов, испущенных при облучении твердых тел моноэнергетическими фотонами с энергией $h\nu$ [11], [12]:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}},$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона на ионизируемом уровне; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектрона.

Энергии связи отсчитываются от условного уровня, при изучении твердых тел в качестве уровня отсчета используется уровень Ферми. С твердотельным образцом спектрометр соединяется электрическим контактом, что приводит к выравниванию их электрохимических потенциалов, и, как следствие, выражение для энергии связи в проводящем образце по отношению к уровню Ферми можно представить следующим образом [13]:

$$h\nu = E_{\text{св}}^F + E_{\text{кин}} + e\varphi_{\text{спектр}},$$

где $E_{\text{св}}^F$ – энергия связи по отношению к уровню Ферми; $e\varphi_{\text{спектр}}$ – работа выхода спектрометра. Для металлических образцов возникающие энергетические уровни представлены на рис. 5.1.

Поверхность образцов, не обладающих хорошей проводимостью, может заряжаться при испускании электронов. Это приводит к сдвигу эффективного уровня образца относительно уровня Ферми спектрометра. Уравнение для $E_{\text{св}}$ с учетом возможной зарядки образца будет иметь вид:

$$E_{\text{св}}^F = h\nu - E_{\text{кин}} - e\varphi_{\text{спектр}} \pm E_{\text{заряд}},$$

где $E_{\text{заряд}}$ – поправка, учитывающая возможность зарядки образца.

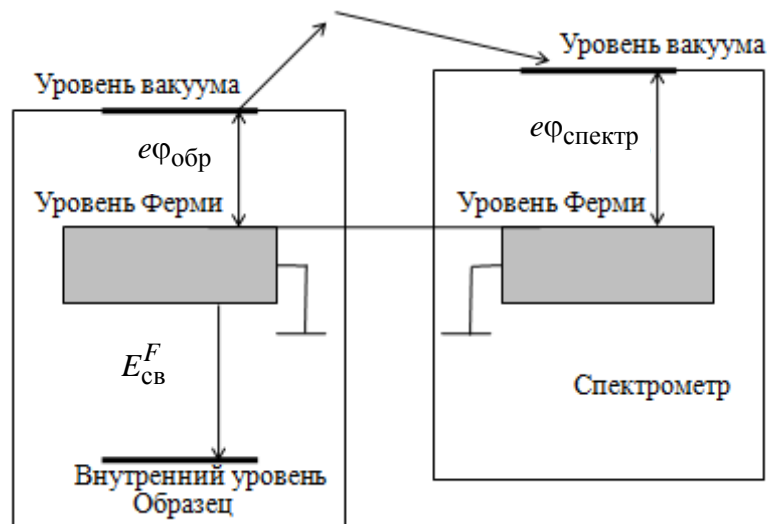


Рис. 5.1. Схема энергетических уровней исследуемого образца и спектрометра

Обычно при определении $E_{\text{св}}$ для преодоления трудностей, связанных с зарядкой образца и другими возможными причинами, обуславливающими сдвиг уровней, используют привязку изучаемых спектров к спектру какого-либо вещества (стандарта), для которого точно известны энергии связи некоторых внутренних уровней. Наиболее часто в качестве стандарта используется

слой углеводородов, оседающих на образце и всегда присутствующих в камере спектрометра [14].

Точное значение энергии связи электрона в атоме зависит от его химического окружения. Энергия электрона во внутренней оболочке обусловлена кулоновским взаимодействием с другими электронами и притягивающим потенциалом ядра. Любое изменение химического окружения будет влиять на пространственное перераспределение заряда валентных электронов данного атома и вызывать изменение потенциала, заметное для внутреннего электрона. Перераспределение заряда влияет на потенциал внутренних электронов и приводит к изменению энергии связи [15].

Концепция химических сдвигов основана на идее, что внутренние электроны «чувствуют» изменение энергии вследствие изменения вклада валентной оболочки в потенциал за счет химических связей внешних электронов. В простейшем описании явления валентные электроны смещаются к ядру или от него в зависимости от типа связи. Чем больше электроотрицательность окружающих атомов, тем больше смещение электронного заряда от центра атома и тем выше наблюдаемые энергии связи внутренних электронов.

Табл. 5.1 иллюстрирует схему электронных оболочек атома и характеризует состояния с одним лишним электроном вне замкнутых оболочек, которые по принципу дополнительности Паули равнозначны состояниям с одним удаленным электроном вне замкнутой оболочки [16].

Таблица 5.1

Оболочка	Квантовые числа		Обозначение уровня	J	Подуровень
	n	l			
K	1	0	1s	1/2	K
L	2	0	2s	1/2	L_I
		1	2p	1/2	L_{II}
				3/2	L_{III}
M	3	0	3s	1/2	M_I
		1	3p	1/2	M_{II}
				3/2	M_{III}
		2	3d	3/2	M_{IV}
				5/2	M_V

Спектр фотоэлектронов, получаемый в эксперименте, содержит различные группы электронов, образующихся как в результате взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества, так и в результате взаимодействия

фотоэлектронов с энергетической структурой твердого тела в процессе их движения к поверхности. К первой группе относятся характерные линии фотоэлектронов, полученных при ионизации внутренних электронных оболочек атомов и валентной зоны образца, а также образующихся в результате Оже-процессов (по имени французского физика Pierre Auger, предложившего модель этого процесса).

Оже-процесс – трехступенчатый процесс, возникающий при ионизации одной из внутренних оболочек атома (I ступень), рекомбинации вакансии электроном с более высокоэнергетичной оболочки или из валентной зоны (II ступень), передаче разницы в энергии третьему электрону, также покидающему атом и регистрируемому в эксперименте (III ступень). Таким образом, Оже-электрон получает энергию, равную разнице энергий между исходным ионом и дважды ионизованным конечным состоянием.

На третьей ступени Оже-процесс может завершиться излучением рентгеновского кванта, однако вероятность этого процесса для твердого тела значительно меньше вероятности эмиссии электрона. На второй и третьей ступенях Оже-процесса наиболее часто задействуются электроны валентной зоны, в связи с чем результирующий вид Оже-спектра, представляющий собой свертку распределения электронной плотности участвующих уровней, имеет сложную многокомпонентную структуру. Таким образом, фотоионизация создает два эмитированных электрона – фотоэлектрон и Оже-электрон. Сумма кинетических энергий эмитированных электронов не может превышать энергии ионизирующего излучения [12].

Ко второй группе относятся «плазмоны» и сателлиты встряски. «Плазмоны» – особенности спектра, обусловленные потерями энергии фотоэлектронов на возбуждение коллективных колебаний электронов в зоне проводимости образца. Соответственно они располагаются на спектре после основной линии со стороны больших энергий связи. Сателлиты встряски представляют собой результат процессов релаксации атома из состояния возбужденного иона в основное состояние, при котором энергия фотоэлектрона уменьшается на соответствующее значение.

Положение и интенсивность сателлитов существенным образом зависит как от сорта атомов, так и от особенностей взаимодействия атомов между собой. Электроны, испытавшие многократное неупругое рассеяние на пути к поверхности, формируют характерный фон, возрастающий ступенчато в сторону

увеличения энергии связи после каждой линии спектра. Вероятность взаимодействия электрона с веществом значительно превосходит таковую для фотонов, что приводит к существенной разнице между глубиной проникновения ионизирующего излучения (микроны) и глубиной выхода фотоэлектронов (десятки ангстрем). Таким образом, тот факт, что только фотоэлектроны, возникшие в тонком слое в несколько десятков ангстрем, имеют ненулевую вероятность покинуть твердое тело без рассеяния, определяет сугубо поверхностную чувствительность РФЭС.

Важной характеристикой метода РФЭС является глубина отбора аналитической информации. Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в РФЭС много больше глубины выхода эмитированных электронов, эффективная глубина отбора аналитической информации определяется последним фактором. Критерием в данном случае служит средняя длина свободного пробега (СДСП) фотоэлектрона. По определению, СДСП – это расстояние, при прохождении которого пучком электронов в твердом теле число электронов с данной энергией в данном пучке уменьшается в e раз. СДСП электрона в твердом теле – сложная функция природы материала, его химического состава и структуры.

Для подавляющего большинства материалов в диапазоне энергий 200...1500 эВ (рабочем диапазоне энергий для РФЭС): $\Lambda = E_{\text{кин}}^{0,5...0,9}$, где Λ – СДСП фотоэлектрона; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия эмитируемого электрона. До 99 % фотоэлектронов выходит из поверхностного слоя толщиной 3Λ . Для «разреженных матриц» (например, полимерных материалов) глубина отбора аналитической информации составляет 5...10 нм, а для «плотных матриц» (например, металлов) – 2...3 нм. Столь малая глубина отбора аналитической информации обуславливает высокую чувствительность метода РФЭС к состоянию поверхности образца: распределению элементов по глубине, наличию загрязнений, шероховатости поверхности. Интенсивность фотоэлектронной линии в спектре растет с увеличением значения СДСП электрона.

Взаимодействие внутренних заполненных оболочек с внешними неспаренными электронами приводит к мультиплетному расщеплению спектров. Так, после фотоионизации s -уровня возможны два конечных состояния атома: низкоэнергетическое – при параллельности спинов оставшегося s -электрона и неспаренного внешнего электрона – и высокоэнергетическое – при антипараллельности спинов этих электронов. В связи с этим спектр s -уровня будет представлять собой дублет.

Интенсивность фотоэлектронной линии элемента (I) пропорциональна потоку возбуждающего рентгеновского излучения (F), значению аппаратной функции электронного спектрометра (A), СДСП фотоэлектрона (Λ), сечению (вероятности) фотоионизации соответствующего электронного уровня атома (σ) и атомной плотности определяемого элемента (n – среднее число атомов определяемого элемента, приходящееся на единицу площади поверхности образца): $I = F\Lambda\sigma n$.

Положение линии в электронном спектре позволяет определить химический элемент, а ее интенсивность – его содержание [12].

Часто на поверхности элементы находятся в нескольких связанных состояниях, поэтому проводится деконволюция спектра на несколько составляющих, описываемых функцией Гаусса:

$$Y = A \cdot \exp\left(-0,5 \frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right),$$

где A – интенсивность пика в его центре; x_c – центр пика; w – ширина пика у основания.

Так как аналитический сигнал линейно зависит от концентрации атомов, относительное содержание элементов в различных связанных состояниях рассчитывается по формуле:

$$n_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i},$$

где n_i – содержание i -го компонента; I_i – интенсивность пика i -го компонента.

5.2. Экспериментальная реализация метода

Схема рентгеновского электронного спектрометра представлена на рис. 5.2.

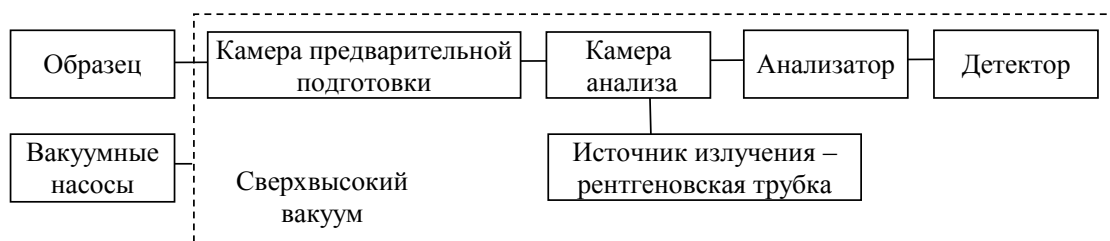


Рис. 5.2. Схема электронного спектрометра

Он состоит из источника возбуждения, устройства крепления и ввода образца, энергоанализатора, детектора электронов, которые помещены в камеру,

где поддерживается сверхвысокий вакуум ($10^{-6} \dots 10^{-8}$ Па). Для возбуждения электронного спектра в РФЭС используют «мягкое» характеристическое рентгеновское излучение (несколько килоэлектронвольт), источником которого является рентгеновская трубка. Наиболее часто используют характеристическое $Mg_{K\alpha}$ - (1253,6 эВ) и $Al_{K\alpha}$ -излучение (1486,6 эВ), что обусловлено относительно малой спектральной шириной этих линий (0,7 и 0,85 эВ соответственно).

Энергоанализатор – устройство, позволяющее последовательно направлять на детектор электроны с разными кинетическими энергиями. В основе работы энергоанализатора лежит зависимость кривизны траектории движения электрона в электромагнитном поле от его кинетической энергии. Для РФЭС обычно используют электростатический полусферический энергоанализатор, обладающий достаточно высоким спектральным разрешением. В качестве детектора в электронной спектроскопии используют электронный умножитель – пропорциональный счетчик электронов, усиливающий сигнал до $10^6 \dots 10^7$ раз. Важной рабочей характеристикой электронного спектрометра является аппаратная функция $A(E_{кин})$ – произведение функции пропускания электронно-оптической системы спектрометра, энергоанализатора и эффективности детектирования электронов. Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения аппаратной функции.

Цель работы – провести деконволюцию и анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров и определить содержание элементов в различных связанных состояниях.

5.3. Порядок выполнения работы

1. Внести данные экспериментального спектра в программу Origin. $A(X)$ – энергия связи, $B(Y)$ – интенсивность.
2. Построить график зависимости интенсивности от энергии связи (Plot → Line).
3. Провести вычитание фона (Analysis → Data manipulation → Subtract straight line).
4. Провести деконволюцию спектра (Analysis → Peaks and Baseline → Multiple Peak Fit → Open Dialog).

5. Определить энергии связи полученных пиков (Center) и их интенсивности (Height). Результаты обработки приведены на вкладке Multiple Peak Fit Report.

6. По базе данных <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> определить элемент и соответствующее данной энергии связи химическое соединение. В поле Select energy type необходимо выбрать Binding Energy, ввести значение энергии связи и интервал для поиска и нажать Search (рис. 5.3).

Рис. 5.3. Поиск элементов с соответствующей энергией связи в базе данных

В результатах поиска с учетом особенностей исследуемого химического соединения определить соответствующую заданной энергии связи формулу и нажать Click для просмотра детальной информации (рис. 5.4, 5.5).

XPS Home Introduction Search Menu Data Field Definitions Version History Disclaimer Acknowledgments Citation Contact Information FAQs Rate Our Products		Matches from unknown spectral lines search: energy type = binding energy line energy (eV) = 530.4 energy tolerance (eV) = ±0.2 ±1.0			
		Page 17 of 18 => Jump directly to a page: Page 17			
Element	Spectral Line	Formula	Energy (eV)	Details ?	
O	1s	Cu2O	530.60	Click	
O	1s	MgO	530.20	Click	
O	1s	NiO	530.20	Click	
O	1s	PdO	530.50	Click	
O	1s	SrO	530.50	Click	
O	1s	SrO	530.20	Click	
O	1s	SrO	530.20	Click	
O	1s	ZnO	530.43	Click	
O	1s	ZnO	530.20	Click	
O	1s	ZnO	530.20	Click	
O	1s	ZnO	530.40	Click	
O	1s	ZnO	530.40	Click	

Рис. 5.4. Поиск элемента в базе данных. Результаты поиска элемента

[XPS Home](#)
[Introduction](#)
[Search Menu](#)
[Data Field](#)
[Definitions](#)
[Version History](#)
[Disclaimer](#)
[Acknowledgments](#)
[Citation](#)
[Contact Information](#)
[FAQs](#)
[Rate Our Products](#)

Detail summary:

[General](#)
[Citation](#)
[Data Processing](#)
[Measurement Information](#)
[Specimen Information](#)
[Comment](#)

General:

Element:	O
Formula:	ZnO
XPS Formula:	
Name:	zinc(II) oxide
CAS Registry No:	1314-13-2
Classes:	catalyst, oxide

Citation:

Author Name(s):	Nefedov V.I., Salyn, Y.V., Leonhardt G., Scheibe R.
Journal:	J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 10, 121 (1977)

Data Processing:

Data Type:	Photoelectron Line
Line Designation:	1s
Quality of Data:	

Рис. 5.5. Поиск элемента в базе данных. Информация о соединении

7. Результаты обработки привести в виде графика, представленного на рис. 5.6 и в табл. 5.2.

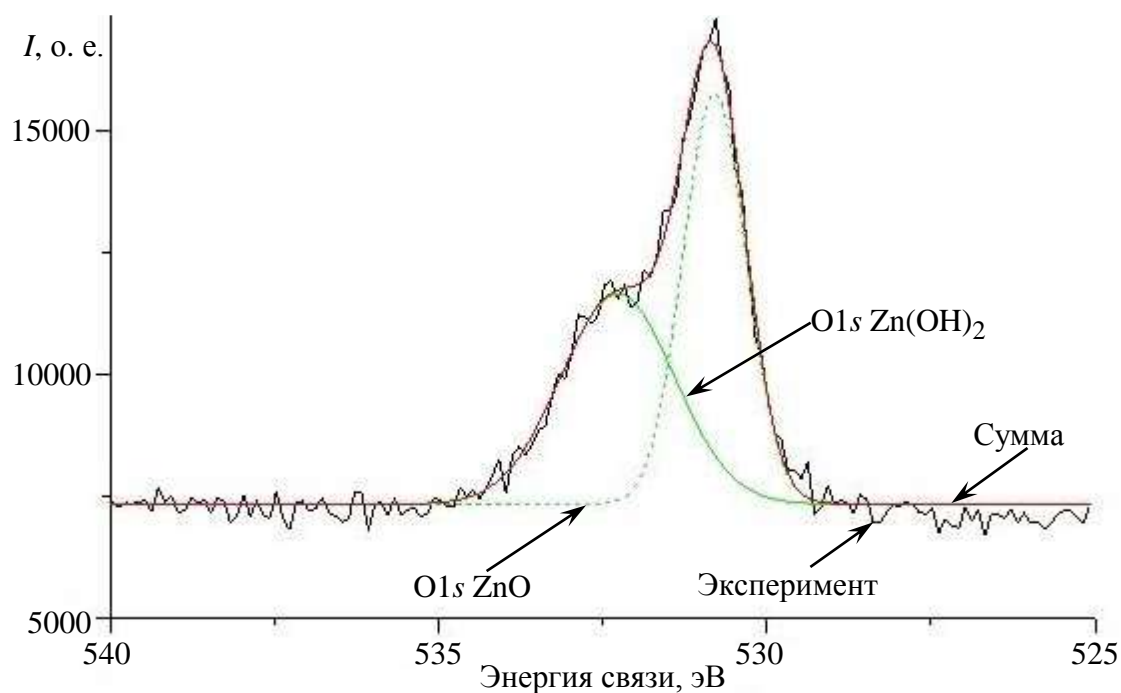


Рис. 5.6. Результаты обработки экспериментального спектра

Таблица 5.2

Элемент	Источник	Энергия связи, эВ	Интенсивность	Содержание, ат. %
O1s (O ²⁻ / ZnO)	Anal. Chem. 52, 1445 (1980)	530,4	9632	58
O1s (O ²⁻ / Zn(OH) ₂)	Sensors and Actuators B143 (2010) 620–628	531,3	7083	42

8. На основе рассчитанных интенсивностей пиков определить содержание элемента в различных связанных состояниях.

9. Проанализировать влияние окружения элемента на энергию связи.

5.4. Контрольные вопросы

1. На чем основан метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии?
2. Напишите и объясните уравнение внешнего фотоэффекта.
3. Поясните особенности измерения спектров полупроводниковых и диэлектрических образцов.

4. Почему эксперименты проводят в условиях сверхвысокого вакуума?
5. Как зависит содержание элемента от интенсивности пика?
6. Что такое химический сдвиг и как он зависит от степени окисления элемента?

7. Чем определяется глубина отбора аналитической информации?
8. Как определить распределение элемента в поверхностном слое на различной глубине?

9. В каких случаях происходит мультиплетное расщепление спектра?
10. Чем обусловлено возникновение рентгеновских сателлитов?
11. Что такое Оже-процесс?
12. Какими факторами определяется интенсивность фотоэлектронной линии элемента?

13. Назовите основные области применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО p - n -ПЕРЕХОДА В СЛОЯХ СУЛЬФИДА СВИНЦА

6.1. Основные положения

Термодинамический p - n -переход в слоях сульфида свинца представляет собой закономерное изменение типа и концентрации носителей заряда при изменении термодинамического параметра (давления пара серы) при синтезе слоев. Расчет инверсных давлений пара серы, отвечающих области термодинамического p - n -перехода, позволяет предсказать тип и концентрацию носителей заряда в слоях сульфида свинца, а значит – обеспечить электрофизические свойства слоев при синтезе.

Для теоретического расчета инверсных давлений пара серы применяют метод квазихимических уравнений по Крегеру. Базой для расчета является экспериментальная диаграмма состояния сульфида свинца (рис. 6.1).

Для описания электрофизических свойств слоев сульфида свинца выбирают модель собственных дефектов по Шотки с однократной ионизацией вакансий, причем вакансии свинца V_{Pb} действуют как акцепторы, а вакансии серы V_S – как доноры.

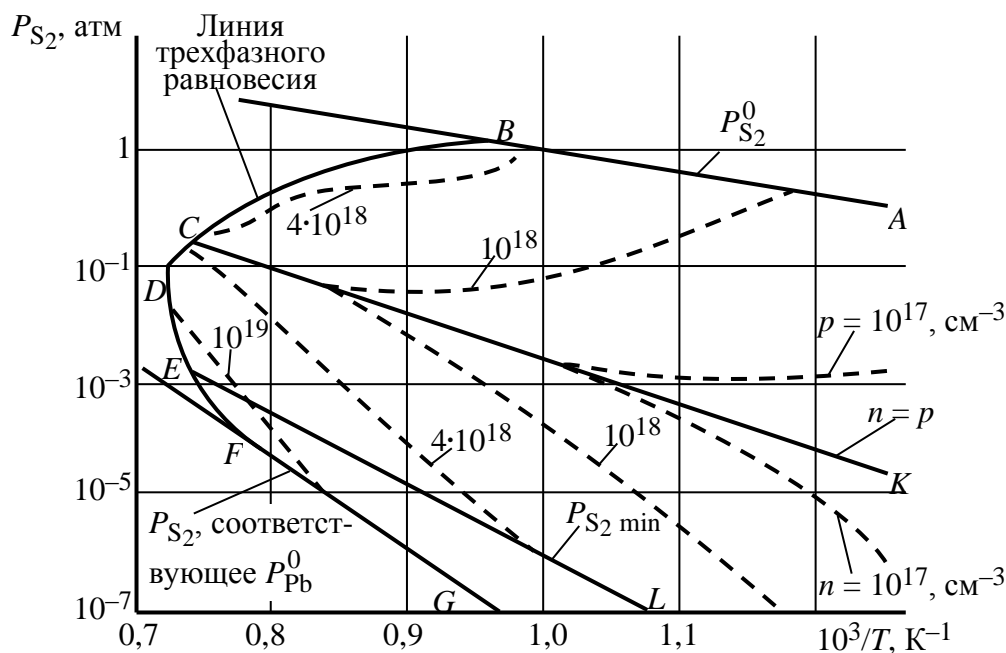


Рис. 6.1. P_{S_2} - T - x -диаграмма сульфида свинца

В исходном кристалле при любой конечной температуре существуют равновесные парные дефекты по Шотки, концентрация которых определяется следующими уравнениями:

$$0 \Leftrightarrow V_{Pb} + V_S + H_{St}, \quad (6.1)$$

$$K_{St} = [V_{Pb}] [V_S] = K_{St}^0 \exp\left(-\frac{H_{St}}{kT}\right),$$

где H_{St} – энтальпия образования вакансий свинца V_{Pb} и серы V_S ; K_{St} – константа равновесия реакции образования дефектов по Шотки.

Концентрация электронов и дырок, появляющихся в кристалле, определяется следующими уравнениями:

$$0 \Leftrightarrow e + h + E_g, \quad (6.2)$$

$$K_i = n p = K_i^0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right),$$

$$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h + E_a,$$

$$K_a = \frac{[V_{Pb}^-] p}{[V_{Pb}]} = K_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6.3)$$

где V_{Pb}^- – ионизированная вакансия свинца; E_a – энергия активации акцепторного центра;

$$V_S = V_S^+ + e + E_B,$$

$$K_B = \frac{[V_S^+] n}{[V_S]} = K_B^0 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right). \quad (6.4)$$

Здесь V_S^+ – ионизированная вакансия серы; E_B – энергия ионизации донорного центра.

При обработке PbS стехиометрического состава паром серы происходят достройка подрешетки серы и образование соответствующего числа вакансий в подрешетке Pb:

$$1/2 S_2 = S_S + V_{Pb} + H_{S_2V},$$

$$K_{S_2V} = \frac{[V_{Pb}]}{P_{S_2}^{1/2}} = K_{S_2V}^0 \exp\left(-\frac{H_{S_2V}}{kT}\right), \quad (6.5)$$

где S_S – атом серы в узле серы; H_{S_2V} – энтальпия процесса достройки подрешетки серы и образования вакансий в подрешетке свинца.

Кроме того, концентрации дефектов подчиняются двум дополнительным условиям, а именно условию электронейтральности

$$n + [V_{Pb}^-] = p + [V_S^+] \quad (6.6)$$

и условию материального баланса

$$[Pb_{Pb}] + [V_{Pb}^-] + [V_{Pb}] = [S_S] + [V_S^+] + [V_S]. \quad (6.7)$$

Таким образом, получают систему уравнений (6.1)–(6.7), порядок решения которой для конкретных условий представлен далее.

6.2. Описание методики получения и исследования эпитаксиальных слоев сульфида свинца

Сульфид свинца – фаза переменного состава, синтез которой осуществляется в условиях бивариантных равновесий. Чтобы удовлетворить условиям этого равновесия при синтезе, необходимо поддерживать постоянными два параметра: температуру синтеза и давление пара серы.

Реализация условий поливариантного равновесия осуществляется в методе «горячей стенки», где в процессе синтеза слоев сульфида свинца поддерживаются постоянными температура испарения, температура подложки, температура дополнительного источника с серой, обеспечивающего постоянное давление пара серы. Максимальными в реакторе являются температура испарения исходной шихты и температура «горячей стенки». Наличие «горячей стенки» позволяет свести к минимуму градиент температуры между подложкой и испарителем исходной загрузки, что обеспечивает рост слоев в квазиравновесных условиях. Изменяя температуру дополнительного источника с серой (а значит, и парциальное давление пара серы), можно менять не только тип проводимости, но и концентрацию носителей заряда в эпитаксиальных слоях сульфида свинца (рис. 6.2).

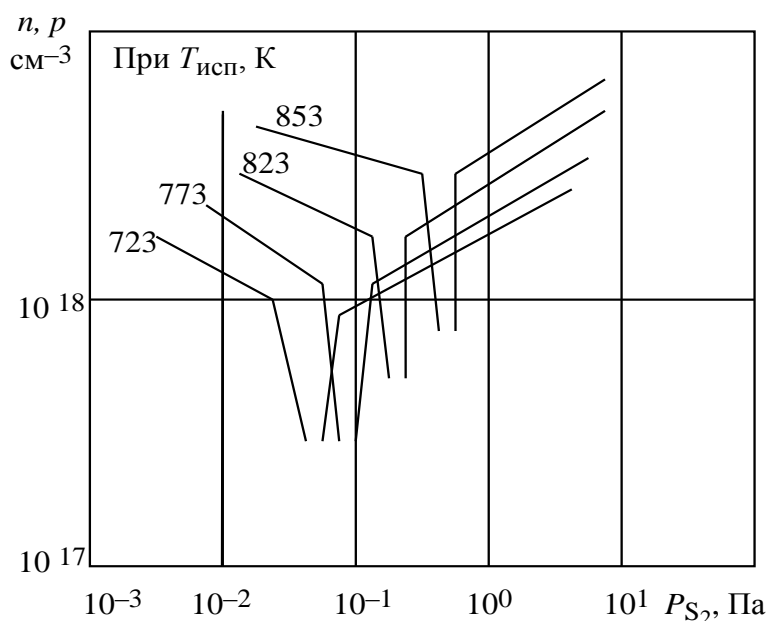


Рис. 6.2. Зависимость концентрации носителей заряда в эпитаксиальных слоях сульфида свинца от парциального давления пара серы

На рис. 6.2 представлены зависимости концентрации носителей заряда в слоях сульфида свинца от парциального давления пара серы. Минимумы на

кривых, отвечающие точке термодинамического p - n -перехода, определяют инверсное давление пара серы.

Закономерное изменение типа проводимости в слоях сульфида свинца при увеличении давления пара серы можно наблюдать и по изменению коэффициента термоЭДС (рис. 6.3). Значение $\alpha = 0$ отвечает инверсному давлению пара серы.

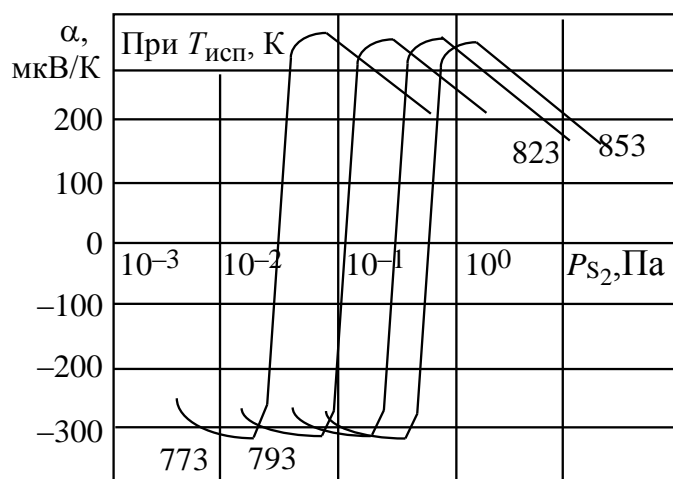


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента термоЭДС эпитаксиальных слоев сульфида свинца от давления пара серы

Цель работы – исследование инверсии типа электропроводности в эпитаксиальных слоях сульфида свинца при изменении давления пара серы в изотермических условиях и определение инверсного давления пара серы.

На образцах эпитаксиальных слоев сульфида свинца измерить коэффициенты термоЭДС по следующей методике:

1. Установить образец (эпитаксиальный слой сульфида свинца на монокристаллической подложке BaF_2) в узел для измерения термоЭДС на подставку и прижать его прижимным электродом, служащим в качестве «холодного зонда». Расстояние между верхним «горячим» зондом и «холодным» боковым зондом составляет 2...3 мм.

2. Включить в сеть блок питания (выпрямитель или трансформатор) и милливольтметр. Установить на выпрямителе ток $I = 1$ А и напряжение $U = 1,5$ В. Ключ К установить в положение «термопара» для измерения ЭДС термопары медь–константан. Градуировочная кривая термопары находится на столе под стеклом.

3. Измерить ЭДС термопары. «Холодный» зонд имеет комнатную температуру. Для разности температур «холодного» и «горячего» зонда

$\Delta T = 10 \dots 20$ К ЭДС термопары должна составлять $0,5 \dots 0,9$ мВ. Подождать установления такого значения ЭДС. Затем опустить верхний «горячий» электрод на образец, подождать установления стабильного значения ЭДС ($\cong 1$ мин) и, нажав кнопку «образец», измерить термоЭДС образца. Повторить измерения в этой точке образца два раза. Найти среднее значение коэффициента термоЭДС: $\alpha = E/\Delta T$.

4. Затем произвести такие же измерения еще в двух точках образца и рассчитать среднее значение коэффициента термоЭДС по поверхности образца. Результаты измерений занести в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Образец			ЭДС термопары, мВ	$\Delta T = T_{\Gamma} - T_{\text{х}},$ К	ТермоЭДС образца E , мВ	$\alpha = E/\Delta T$, мкВ/К	$\alpha_{\text{ср}} \pm \Delta\alpha$, мкВ/К
№	$T_{\text{синт}}$	$\lg [P_{\text{S}_2}](\text{Па})$					
1	823	-2,5	0,65	10	2,51	251	$252,0 \pm 2,5$
					2,55	255	
					2,51	251	
2							

6.3. Составление отчета

1. Для решения полученной в 6.1 системы квазихимических уравнений (6.1)–(6.7) необходимо определить энтальпии реакций H_{St} , E_a , E_B , $H_{\text{S}_2\text{V}}$ и предэкспоненциальные множители температурных зависимостей констант равновесия реакций образования дефектов K_{S}^0 , K_a^0 , K_B^0 , $K_{\text{S}_2\text{V}}^0$ и K_i^0 . В сульфиде свинца энергия ионизации вакансий, действующих как однократно ионизированные доноры и акцепторы, составляет $0,01$ эВ. Следовательно, эти вакансии при комнатной температуре полностью ионизированы: $n = [V_{\text{S}}^+]$, $p = [V_{\text{Pb}}^-]$.

Используя P - T - x -диаграмму сульфида свинца, построить графики одинакового отклонения от стехиометрии как функцию P_{S_2} в зависимости от $1/T$. Наклон кривых на этих зависимостях отвечает определенным сочетаниям энтальпий реакций (6.1)–(6.7):

$$H_{\text{S}_2\text{V}} + E_a = 0,39 \text{ эВ},$$

$$1/2(H_{St} - E_a + E_B) - H_{S_2V} = 0,8 \text{ эВ},$$

$$H_S - H_{S_2V} + 1/2 E_B = 1,92 \text{ эВ}.$$

Подставляя значения $E_a = E_B = 0,01 \text{ эВ}$ и решая систему уравнений (6.1)–(6.7), получаем: $H_{St} = 2,35 \text{ эВ}$, $H_{S_2V} = 0,38 \text{ эВ}$.

Предэкспоненциальные множители K_a^0 и K_B^0 определяются по уравнению

$$K_a^0 = K_B^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2},$$

где m – эффективная масса плотности состояний; k – постоянная Больцмана ($k = 8,625 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$); h – постоянная Планка.

Предэкспоненциальный множитель K_i^0 определяется следующим образом: $K_i^0 = 1/4 K_a^0 K_B^0$.

Предэкспоненциальный множитель $K_{S_2V}^0$ определяется как ордината пересечения линии инверсного давления пара серы в функции от температуры при $1/T = 0$.

$$\frac{\left(K_{St}^0\right)^{1/2} \left(K_B^0\right)^{1/2}}{\left(K_a^0\right)^{1/2} \left(K_{S_2V}^0\right)} = \frac{\left(K_{St}^0\right)^{1/2}}{K_{S_2V}^0} = 108.$$

Полученные таким образом энтальпии реакций и предэкспоненциальные множители констант равновесия реакций образования собственных дефектов приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Реакция	Константа равновесия	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации
$0 = V_{Pb} + V_S$	K_S	$K_{St}^0 = 8,1 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-6}$	$H_{St} = 2,35 \text{ эВ}$
$0 = e + h$	K_i	$K_i^0 = 4,84 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}$	$dE_g/dT = 4 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$
$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h$	K_a	$K_a^0 = 1,39 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$E_a = 0,01 \text{ эВ}$
$V_S = V_S^+ + e$	K_B	$K_B^0 = 1,39 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$E_B = 0,01 \text{ эВ}$
$1/2 S_2 = S_S + V_{Pb}$	K_{S_2V}	$K_{S_2V}^0 = 2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ атм}^{1/2}$	$H_{S_2V} = 0,38 \text{ эВ}$

2. Для расчета инверсных давлений пара серы, отвечающих термодинамическому p - n -переходу, воспользуемся условием $[V_S^+] = [V_{Pb}^-]$. Выразим $[V_S^+]$ и $[V_{Pb}^-]$ через константы равновесия:

$$\frac{K_a(P_{S_2})^{1/2} K_{S_2V}}{(K_i)^{1/2}} = \frac{K_B K_{St}}{(K_i)^{1/2} (P_{S_2})^{1/2} K_{S_2V}},$$

$$P_{S_{2\text{инв}}} = \frac{K_S K_B}{K_a (K_{S_2V})^2}. \quad (6.8)$$

На основании данных табл. 6.2 с использованием уравнений (6.1)–(6.8) рассчитать инверсные давления пара серы для $T = 773, 793, 823, 853$ К. Построить график зависимости $\lg P_{S_{2\text{инв}}} = f(10^3/T)$.

По данным табл. 6.2 построить зависимость $\alpha = f(P_{S_2})_{T_{\text{синт}}} = \text{const}$ для температур синтеза $T_{\text{синт}} = 773, 793, 823$ К. Из этих зависимостей определить значения инверсных давлений пара серы при $\alpha = 0$. Построить зависимости $\lg P_{S_{2\text{инв}}} = f(10^3/T)$. Сравнить теоретически рассчитанные и экспериментально построенные зависимости инверсных давлений пара серы от температуры. Объяснить смещение области инверсных давлений пара серы с увеличением температуры синтеза слоев сульфида свинца.

6.4. Контрольные вопросы

1. Что означает термин «термодинамический p - n -переход»?
2. Как определить линию термодинамического p - n -перехода на P - T - x -диаграмме сульфида свинца?
3. Как записать уравнение образования дефектов по Шотки в сульфиде свинца?
4. Как выглядят уравнения ионизации вакансий акцепторного и донорного типов в случае их однократной и двукратной ионизации? Запишите константы равновесия и их температурные зависимости для этих реакций.
5. Как записать уравнения электронейтральности и материального баланса в случае образования двукратно ионизованных вакансий в подрешетке металла и неметалла?

6. Как выглядит зависимость концентрации носителей заряда от парциального давления пара неметалла при постоянной температуре в области термодинамического p - n -перехода?

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

7.1. Основные закономерности

Твердые растворы представляют собой фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Твердые растворы могут быть неупорядоченными (с хаотическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными. Экспериментально упорядоченность определяют, главным образом, рентгеновским структурным анализом. Способность образовывать твердые растворы свойственна всем кристаллическим твердым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций, но известны системы с непрерывным рядом твердых растворов (например, Cu–Au, Ti–Zr, GaAs–GaP, PbSe–CdSe). По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твердые растворы с очень малым содержанием примесей.

Различают три вида твердых растворов: твердые растворы замещения; твердые растворы внедрения; твердые растворы вычитания.

Непрерывные твердые растворы замещения в металлических системах образуются лишь теми элементами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам атомные радиусы (отличающиеся не более чем на 15 %) и, во-вторых, находятся не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. В твердых растворах на основе полупроводников и диэлектриков образование твердых растворов замещения возможно и при большем различии атомных радиусов.

Если атомы компонентов существенно различаются по размерам или электронной структуре, возможно внедрение атомов одного элемента в междоузлия подрешетки другого элемента. Подобные твердые растворы часто образуются при растворении неметаллов (B, H₂, O₂, N₂, C) в металлах.

Существуют также твердые растворы вычитания, возникающие за счет появления в кристаллической решетке вакантных узлов; они образуются при растворении одного из компонентов в химическом соединении и характерны для нестехиометрических соединений.

Метод рентгеновского фазового анализа основан на использовании кристалла в качестве дифракционной решетки для рентгеновских лучей. Отражение видимых лучей от зеркала происходит под любым углом, при этом угол падения равен углу отражения. В случае «отражения» рентгеновских лучей от кристалла угол падения тоже равен углу отражения, однако последнее возможно не под любым углом. «Отраженный» монохроматический луч (рефлекс) (с длиной волны λ) отражается пакетом параллельных кристаллических плоскостей под строго определенными углами; под другими же имеет место погасание. При другой длине волны отражение от тех же плоскостей (HKL) произойдет под другими углами, тоже строго определенными.

Так как лучи между фронтом падения и фронтом отражения проходят разные пути и у фронта отражения они должны интерферировать, то отраженный рефлекс может образоваться только в том случае, если результирующая амплитуда всех лучей будет отлична от нуля, а практически – достаточно значительна, чтобы быть зарегистрированной. При отражении примитивной решеткой обнаруживается, что разница между расстояниями, пройденными лучами, отраженными от различных параллельных плоскостей, должна быть равна целому числу волн. Условие возникновения дифракционной картины выражается формулой Вульфа–Брэгга: $n\lambda = 2d_{HKL}\sin\theta$, где θ – угол падения луча; n – порядок спектра.

Таким образом, используя данные, полученные из рентгенограмм (значение угла 2θ), и зная значение длины волны излучения λ и параметры HKL (индексы дифракции соответствующего рефлекса), можно определить период решетки a исследуемого слоя. Из уравнения Вульфа–Брэгга следует: $d_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, где λ – длина волны излучения анодной трубки. Используя соотношение для кристаллов кубической сингонии $d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{m}}$, где a – период решетки, $m = H^2 + K^2 + L^2$, можно рассчитать период решетки a :

$$a = \sqrt{m} d_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{m}.$$

При увеличении угла падения луча точность определения межплоскостного расстояния и постоянной решетки увеличивается в соответствии с функцией $f = \operatorname{ctg} \theta$.

Функция $f = \operatorname{ctg} x$ стремится к нулю при приближении значения угла x к 90° . Таким образом, при больших углах погрешность определения межплоскостного расстояния, а следовательно, и периода, минимальна.

7.2. Оценка факторов, влияющих на ширину рентгеновских линий

Ширину дифракционной линии можно задать несколькими способами. Согласно обычному определению, данному первоначально Паулем Шерре-ром, ширина линий представляет собой угловую ширину в радианах при значении интенсивности, равном половине максимального. Более удовлетворительное определение ширины было дано Максом фон Лауэ, который предложил считать шириной величину, получаемую в результате деления интегральной интенсивности (площади, ограниченной профилем линии и фоном) на максимальную высоту линии. Эта величина называется интегральной шириной Лауэ. Основное преимущество ее состоит в том, что в ней учитываются и значительные участки около краев линии у фона, в то время как в шерреровском определении они игнорируются.

Наблюдаемая ширина дифракционных линий (рефлексов) определяется многими факторами, относительное влияние которых зависит от размеров кристаллитов и экспериментальных условий. Помимо размера кристаллитов, основными факторами, влияющими на полуширину линий, являются степень совершенства структуры исследуемого материала, микродеформации, а также неомогенность (неоднородность состава соединения по объему образца).

Причиной уширения линий на дифрактограммах могут быть дефекты и несовершенство структуры кристаллов, вызывающие напряжения в кристаллах. Уширение линии, связанное с механическими напряжениями, описывается соотношением $\varepsilon = \frac{\beta}{4\operatorname{tg} \theta}$, где β – величина дифракционного размытия; ε –

средняя величина напряжений кристаллической решетки.

В этом случае для двух и более характеристических пиков на одной дифрактограмме отношения $\beta/(4\operatorname{tg} \theta)$ будут близки по значениям между собой.

При исследовании образцов с размерами кристаллитов менее 1 мкм на рентгенограммах наблюдается значительное расширение рефлексов.

Такое расширение может привести к заметному размытию линии, превращающейся в диффузную полосу с размытыми, постепенно переходящими в фон краями. Зависимость между величиной дифракционного размытия β и

средним размером кристаллита в направлении к нормали к отражающим плоскостям D_{HKL} определяется формулой Дебая–Шеррера:

$$\beta = \frac{\zeta \lambda}{D_{HKL} \cos \theta},$$

где ζ – множитель, учитывающий форму частиц и индексы отражающей плоскости, $\zeta \approx 1$; λ – длина волны излучения.

Таким образом, если уширение линии связано с присутствием в образце очень малых по размеру частиц, то для двух и более характеристических пиков между собой будут близки значения $B(2\theta)\cos(\theta)$.

В табл. 7.1 представлен пример набора экспериментальных данных по значениям полуширины рентгеновских дифракционных линий.

Таблица 7.1

(hkl)	Уширение β , ...°
(200)	0,16
(311)	0,28
(222)	0,30
(400)	0,37
(440)	0,68
(531)	0,77
(600)	0,80
(620)	0,95

7.3. Моделирование рентгеновских спектров в программе RFA_model.vi

Программа RFA_model.vi предназначена для определения состава твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия путем моделирования формы и положения рентгеновских дифракционных линий для известных условий съемки (длины волны рентгеновского излучения) и заданного набора составов твердого раствора. В процессе расчетов производится суммирование линий для всех составов в задаваемом диапазоне, каждая из которых моделируется функцией Лоренца с учетом факторов, влияющих на положение, ширину и интенсивность рентгеновской дифракционной линии. Программа позволяет считывать данные, полученные в результате оцифровки экспериментального спектра, сопоставлять теоретически смоделированные линии с экспериментальными спектрами и делать вывод о составе исследуемых твердых растворов (рис. 7.1).

Для моделируемых рефлексов следует заранее подобрать константу

$$A/B = I_{K_{\alpha 1}}/I_{K_{\alpha 2}}$$

(отношение интенсивностей рефлексов от излучения $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$). Данное отношение определяется только условиями съемки (выбором фильтра для отсеечения K_{β} -излучения). На значение параметра C влияют только условия съемки конкретной рентгенограммы (выбор анодной трубки), определяющие полуширину и интенсивность дифракционных линий и константу.

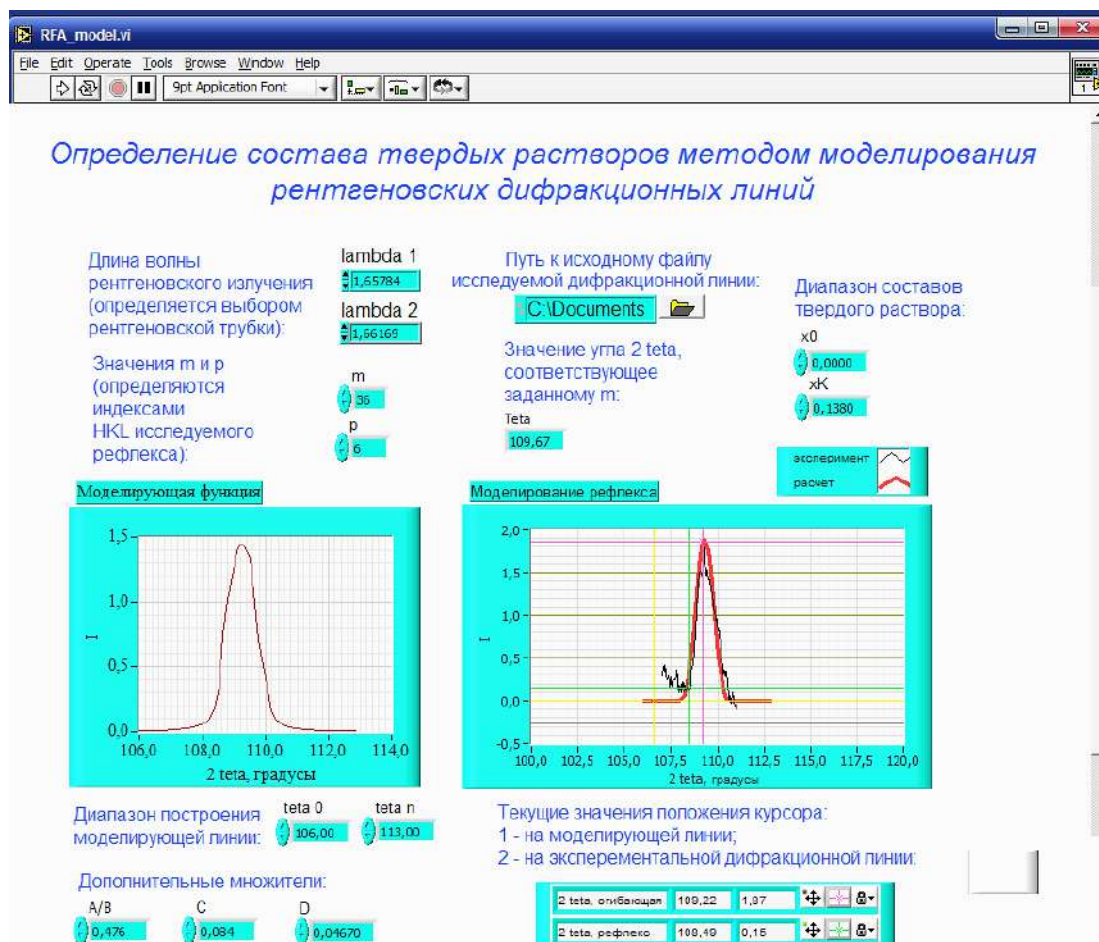
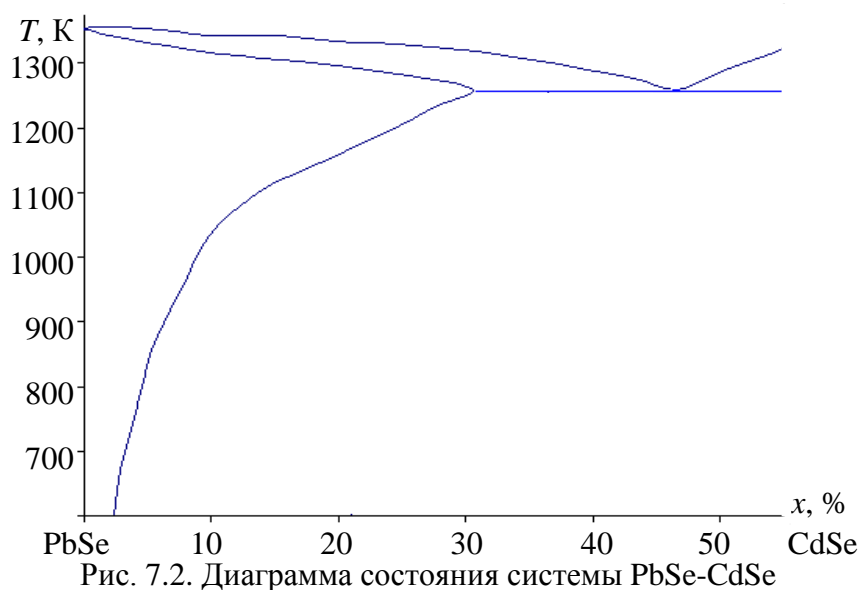


Рис. 7.1. Интерфейс программы RFA_model.vi

Цель работы – ознакомиться с методикой определения состава твердых растворов с использованием моделирования рентгеновских рефлексов на примере твердых растворов PbSe-CdSe.

В рамках данной работы рассматривается система PbSe-CdSe, диаграмма состояния которой приведена на рис. 7.2.

В указанной системе кадмий образует твердые растворы замещения, входя в подрешетку свинца. Образующийся твердый раствор имеет тот же тип решетки, что и селенид свинца, – структурный тип NaCl.



Изменение периода решетки твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ описывается правилом Вегарда:

$$a_{\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}} = a_{\text{PbSe}}(1 - x_{\text{CdSe}}) + a_{\text{CdSe}}x_{\text{CdSe}}, \quad (*)$$

где a_{PbSe} , a_{CdSe} – периоды решетки селенида свинца и селенида кадмия ($a_{\text{PbSe}} = 0,61243$ нм; $a_{\text{CdSe}} = 0,5832$ нм); x_{CdSe} – содержание селенида кадмия в твердом растворе.

7.4. Порядок выполнения работы

Задание 1. Используя правило Вегарда (*), построить зависимость периода решетки твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ от доли селенида кадмия x_{CdSe} .

Для селенида свинца (структурный тип NaCl) разрешенными являются следующие рефлексы: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511), (440), (531), (600), (620), (600). Значения соответствующих углов дифракции θ , 2θ для некоторых рефлексов фазы PbSe приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

(hkl)	θ	2θ
(200)	15,74	31,48
(311)	26,73	53,46
(222)	28,04	56,08
(400)	32,88	65,76
(440)	50,1	100,2
(531)	53,35	106,7
(600)	54,45	108,9
(620)	59,06	118,12

Задание 2. Используя уравнение Вульфа–Брэгга, соотношение между межплоскостным расстоянием и периодом решетки и формулу для оценки погрешности межплоскостного расстояния (см. 7.1), оценить погрешность определения периода твердого раствора для рефлексов (311), (600), (620). Инструментальную погрешность определения угла принять как $\Delta\theta = 0,01^\circ$.

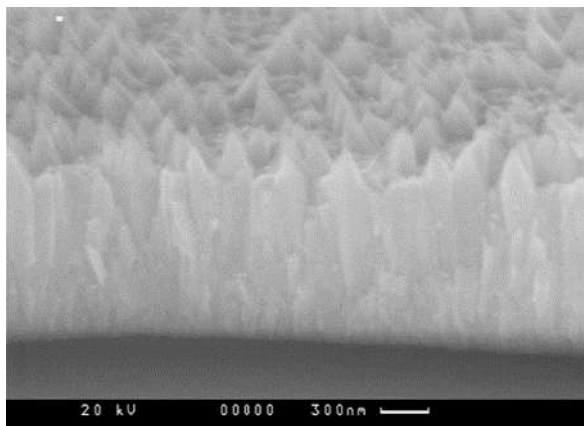


Рис. 7.3. РЭМ-изображения скола и поверхности исследуемого слоя

ниях размера зерна. По микрофотографии РЭМ-изображения исследуемого слоя (рис. 7.3) оценить средний размер кристаллитов. На основании построенной зависимости и оценки погрешности сделать вывод о выборе углов, подходящих для обработки.

Задание 4. Установив параметры моделирования, подобрать диапазон значений содержания селенида кадмия x_{CdSe} в твердом растворе. На основании зависимости, построенной в задании 1, определить диапазон значений периодов решетки твердого раствора. Результаты работы занести в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Выбранный рефлекс для оцифровки, hkl	
Значение погрешности, Δ	
Вклад размерного эффекта, \dots°	
Состав твердого раствора (x_{CdSe} , %)	
Период решетки твердого раствора, a	

С помощью программы RFA_model.vi сопоставить теоретически смоделированные линии с экспериментальными спектрами и сделать вывод о составе исследуемых твердых растворов. Для рентгенограмм, исследуемых в работе, значения $K = 0,544$, $C = 0,125$.

7.5. Контрольные вопросы

1. Назовите основные типы твердых растворов. К какому типу относятся твердые растворы в системе PbSe–CdSe?

2. Какие факторы влияют на полуширину рентгеновской линии? Какие рефлексы (по значению углов) лучше выбирать для анализа?

3. В чем отличие определения полуширины рентгеновских линий по М. Лауэ и по П. Шерреру?

4. Что такое рентгеновское излучение?

5. Объясните разницу между индексами дифракции и индексами Миллера.

6. Как проводится индицирование рефлексов на рентгенограмме?

7. Объясните появление дублетов на рентгенограмме в области больших углов.

8. ПОСТРОЕНИЕ ИЗОКОНЦЕНТРАТ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

8.1. Основные положения

Для нахождения технологических режимов, обеспечивающих получение полупроводников твердых растворов (например, $A_{1-x}A^{++}_xB$) с заданным составом x , необходимо предварительное построение изотерм ликвидуса и определение изоконцентрации нужного состава x (рис. 8.1).

Изотермы ликвидуса могут быть найдены разными методами, например, методом дифференциального термического анализа. Изоконцентраата x – кривая, соединяющая все составы расплавов в системе $A-A^{++}-B$, при охлаждении которых кристаллизуется твердый раствор $A_{1-x_0}A^{++}_{x_0}B$ с изомолярным составом x_0 .

Изоконцентраты солидуса, как правило, определяют по результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), полученным при нахождении состава x первого образовавшегося кристалла или непосредственно в ходе жидкофазной эпитаксии. Во втором варианте проводят изотермическое насыщение расплава путем подрастворения бинарного соединения, например АВ. При этом по известному исходному составу расплава и изменению массы образца АВ оценивают состав ликвидуса $(A_{1-z}A^{++}_z)_{1-y}B_y$, а затем сдвигают насыщенный раствор-расплав на рабочую подложку. При незначительном снижении температуры раствор-расплав $(A_{1-z}A^{++}_z)_{1-y}B_y$ становится пересыщенным и на подложке кристаллизуется тонкий слой $A_{1-x}A^{++}_xB$.

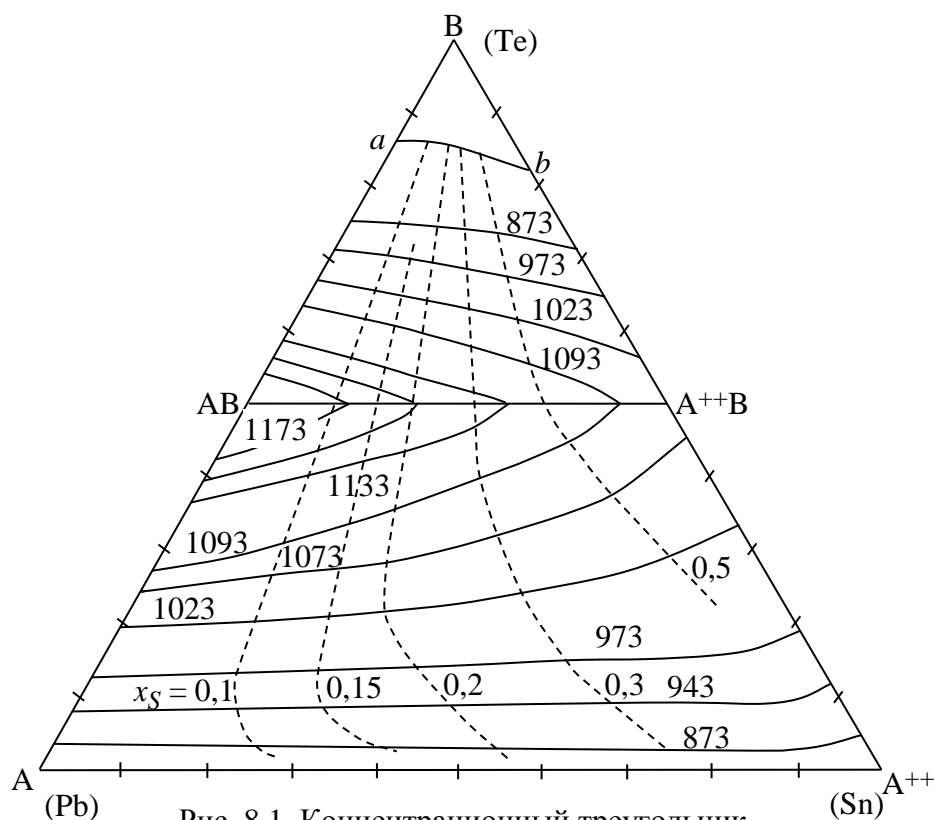


Рис. 8.1. Концентрационный треугольник, содержащий изотермы и изоконцентраты

Измерив с помощью РСМА состав x_0 закристаллизовавшегося слоя, технолог получает информацию о том, что состав раствора-расплава $(A_{1-z}A^{++}_z)_{1-y}B_y$ находится на изотерме ликвидуса T_0 и изоконцентрате солидуса x_0 . Построив изотермы ликвидуса и изоконцентраты солидуса, технолог может научно обоснованно выбирать значение температуры процесса жидкофазной эпитаксии, составы раствора-расплава z_1, y_1 для получения заданного состава твердого раствора x_1 . От состава x зависят многие свойства твердого раствора $A_{1-x}A^{++}_xB$: ширина запрещенной зоны, период кристаллической решетки и др.

8.2. Порядок выполнения работы и составление отчета

Из данных, приведенных в табл. 8.1 (построение изоконцентрат для жидкофазной эпитаксии), по результатам измерения характеристического рентгеновского излучения аналитических линий $Ga_{K\alpha}$, $As_{K\alpha}$ и $In_{L\alpha}$ на слоях $Ga_{1-x}In_xAs$, закристаллизованных из растворов-расплавов $(Ga_{1-z}In_z)_{1-y}As_y$ с составами z, y , рассчитать состав x . Построить изоконцентраты солидуса x . Используя значения температуры ликвидуса для состава $(Ga_{1-z}In_z)_{1-y}As_y$, построить изотермы ликвидуса.

В качестве эталона при анализе по линиям $Ga_{K\alpha}$ и $As_{K\alpha}$ использовался арсенид галлия, по линии $In_{L\alpha}$ – арсенид индия, ускоряющее напряжение 30 кВ, угол отбора излучения 18° .

Примечание. При использовании описанных методик в научно-исследовательских разработках следует учесть, что при гетероэпитаксии может происходить искажение равновесной диаграммы состояния, проявляющееся в виде двух эффектов: понижения температуры ликвидуса и стабилизации состава твердой фазы [5], [17]. Переохлаждение раствора-расплава обусловлено ухудшением условий зародышеобразования из-за различия периодов кристаллических решеток подложки и эпитаксиального слоя.

Таблица 8.1

T, К	z	y	$I_{\text{юбр}}/I_{\text{эт}}$			T, К	z	y	$I_{\text{юбр}}/I_{\text{эт}}$		
			Ga	In	As				Ga	In	As
1400	0,36	0,25	0,941	0,096	0,755	1100	0,74	0,12	0,711	0,335	0,422
1350	0,55	0,27	0,883	0,183	0,602	1100	0,65	0,10	0,883	0,183	0,602
1350	0,37	0,19	0,941	0,095	0,754	1100	0,46	0,06	0,940	0,096	0,754
1300	0,72	0,46	0,663	0,463	0,321	1050	0,96	0,16	0,086	0,947	0,124
1300	0,66	0,36	0,771	0,335	0,422	1050	0,92	0,14	0,266	0,824	0,158
1300	0,55	0,26	0,884	0,183	0,602	1050	0,89	0,13	0,558	0,573	0,257
1300	0,35	0,33	0,941	0,096	0,755	1050	0,84	0,11	0,663	0,463	0,321
1250	0,83	0,38	0,558	0,573	0,257	1050	0,78	0,10	0,770	0,335	0,422
1250	0,75	0,31	0,663	0,436	0,321	1050	0,68	0,09	0,833	0,183	0,602
1250	0,68	0,24	0,711	0,335	0,422	1050	0,48	0,05	0,941	0,096	0,755
1250	0,56	0,25	0,883	0,183	0,601	1000	0,97	0,12	0,085	0,947	0,124
1250	0,44	0,24	0,941	0,096	0,755	1000	0,93	0,11	0,266	0,824	0,158
1200	0,93	0,35	0,086	0,947	0,124	1000	0,90	0,10	0,558	0,573	0,256
1200	0,88	0,30	0,266	0,824	0,158	1000	0,86	0,09	0,663	0,463	0,321
1200	0,84	0,28	0,558	0,573	0,257	1000	0,80	0,08	0,770	0,335	0,422
1200	0,77	0,23	0,662	0,463	0,322	1000	0,70	0,06	0,883	0,183	0,602
1200	0,70	0,20	0,711	0,335	0,422	1000	0,51	0,05	0,941	0,096	0,755
1200	0,60	0,16	0,833	0,183	0,601	950	0,97	0,09	0,086	0,947	0,124
1200	0,41	0,11	0,941	0,097	0,754	950	0,94	0,08	0,266	0,824	0,158
1150	0,94	0,28	0,085	0,947	0,124	950	0,91	0,07	0,558	0,573	0,257
1150	0,89	0,24	0,266	0,824	0,158	950	0,87	0,065	0,663	0,436	0,321
1150	0,84	0,22	0,558	0,573	0,257	950	0,82	0,06	0,771	0,335	0,422
1150	0,78	0,19	0,683	0,438	0,321	950	0,72	0,05	0,883	0,183	0,602
1150	0,72	0,17	0,711	0,335	0,422	950	0,55	0,03	0,941	0,096	0,755
1150	0,63	0,12	0,883	0,183	0,603	950	0,98	0,05	0,086	0,947	0,124
1150	0,44	0,09	0,941	0,095	0,755	900	0,95	0,045	0,266	0,824	0,157
1100	0,96	0,20	0,086	0,947	0,125	900	0,92	0,04	0,558	0,573	0,257
1100	0,90	0,19	0,266	0,823	0,158	900	0,89	0,035	0,663	0,463	0,321
1100	0,87	0,18	0,588	0,573	0,257	900	0,84	0,03	0,771	0,355	0,422
1100	0,81	0,15	0,664	0,462	0,322	900	0,76	0,02	0,883	0,183	0,602
1100	0,78	0,14	0,690	0,473	0,403	900	0,60	0,01	0,940	0,095	0,755

Стабилизация состава твердой фазы связана с дополнительной упругой энергией, препятствующей отклонению состава кристаллизующегося слоя от состава, изопериодического подложке.

8.3. Контрольные вопросы

1. Что такое изотермы ликвидуса и изоконцентраты солидуса?
2. Какие методы используются для построения изотерм ликвидуса?
3. Какие методы используются для построения изоконцентрат солидуса?
4. Назовите основные принципы РСМА.
5. Что такое характеристическое рентгеновское излучение?
6. Для каких целей применяется жидкофазная эпитаксия?

9. ТРИАНГУЛЯЦИЯ ТРОЙНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

9.1. Основные положения

При выборе оптимальных режимов легирования бинарных соединений чистым элементом технолог сталкивается с необходимостью обработки тройных диаграмм состояния. При многокомпонентных материалах или сложном составе вводимой легирующей добавки задача еще более усложняется. В классическом физико-химическом анализе разработаны способы деления сложных диаграмм состояния с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами постоянного состава на более простые элементарные диаграммы состояния с помощью квазибинарных разрезов. (В случае тройных систем эту процедуру называют сингулярной триангуляцией [18], [19].)

При этом под квазибинарными разрезами понимают политермические разрезы, обладающие свойствами двойных диаграмм состояния, т. е. любому составу жидкой фазы тройного сплава, находящемуся на данном разрезе концентрационного треугольника, соответствует равновесный состав твердой фазы, находящийся также в этом разрезе. В случае, когда квазибинарный разрез имеет эвтектическую точку, температура плавления этой эвтектической точки выше, чем температура плавления тройных эвтектик в полученных элементарных диаграммах состояния. За это свойство эвтектические точки на квазибинарных разрезах получили название седловидных, или перевальных, точек.

При триангуляции тройных систем рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

1. В тройной системе с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами квазибинарные разрезы должны исходить из фигуративных точек всех (двойных и тройных) промежуточных фаз и отдельных компонентов.

2. Если в тройной системе с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами квазибинарные разрезы пересекаются, то в точке их пересечения существует тройная промежуточная фаза.

3. На всяком квазибинарном разрезе имеется своя седловидная эвтектическая точка, а в каждой вторичной элементарной тройной системе – своя точка тройной эвтектики.

4. Если промежуточные фазы находятся на одной из сторон концентрационного треугольника, то из фигуративной точки каждой такой фазы исходит по одному квазибинарному разрезу.

5. Число квазибинарных разрезов, исходящих из фигуративной точки тройной промежуточной фазы, должно быть не менее трех.

Перечисленные правила триангуляции выполняются в тех случаях, когда конгруэнтно-плавящиеся фазы постоянного состава образуют квазибинарные разрезы эвтектического типа.

Многие полупроводниковые материалы представляют собой непрерывные твердые растворы на основе соединений A^3B^5 , A^2B^6 , A^4B^6 и т. п. В этом случае на квазибинарных разрезах отсутствуют седловидные эвтектические точки: диаграмма состояния вдоль разреза имеет вид «чечевицы» (например, $Ga_{1-x}In_xP$, $Cd_{1-x}Hg_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и т. п.).

Для диаграмм состояния с такими промежуточными фазами могут быть сформулированы следующие правила триангуляции:

1. Вторичные системы могут иметь вид треугольников и трапеции.

2. Квазибинарные разрезы в тройных системах с изоморфными промежуточными фазами исходят только из фигуративных точек промежуточных фаз и не исходят из вершин концентрационного треугольника.

3. В системе существует всего одна вторичная треугольная система, а количество вторичных систем в виде трапеций равно числу квазибинарных разрезов.

4. Квазибинарные разрезы не пересекают друг друга и обычно параллельны стороне концентрационного треугольника, образованной компонентами-аналогами. Например, разрез $GaP-InP$ параллелен стороне $Ga-In$.

5. Из фигуративных точек изоморфных промежуточных фаз, образующих непрерывные ряды твердых растворов, может исходить только по одному квазибинарному разрезу.

6. В каждой из вторичных тройных систем, образующихся при триангуляции сложной системы с изоморфными промежуточными фазами, всегда имеется своя моновариантная эвтектическая кривая. При этом вторичная тройная система может быть как треугольной, так и трапециевидной.

Для диаграмм состояния тройных систем с квазибинарными разрезами, на которых имеются седловидные эвтектические точки, а во вторичных системах, соответственно, точки тройных эвтектик, число квазибинарных разрезов R выражается как $R = e = M + 3S$, где e – число эвтектических точек на квазибинарных разрезах; M и S – число двойных и тройных промежуточных фаз.

Соотношения между параметрами триангуляции в тройных системах с изоморфными промежуточными фазами имеет вид: $R = M_{из}/2$, где $M_{из}$ – число изоморфных фаз.

Уменьшение числа квазибинарных разрезов обусловлено тем, что твердые растворы между изоморфными промежуточными фазами можно рассматривать как одну фазу. В этом случае R представляет собой число квазибинарных разрезов с непрерывными фазами.

Если в тройной системе кроме изоморфных промежуточных фаз имеются обычные двойные и тройные промежуточные фазы, то выражение для количества разрезов принимает вид: $R = (3M_{из} + M) + 3S$.

На практике триангуляцию, как правило, проводят методом перекрещивающихся разрезов или методом Гюртлера – путем сплавления диффузионной пары, состоящей из конечных составов, лежащих на данном предполагаемом разрезе, или путем кристаллизации состава Z , отвечающего точке пересечения

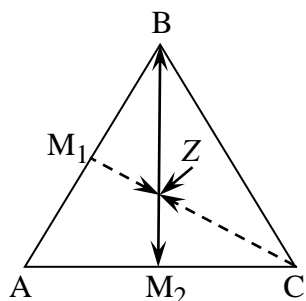


Рис. 9.1. Триангуляция в системе А-В-С

разрезов. Например, при сплавлении фазы M_1 с компонентом C в случае квазибинарности M_2B (рис. 9.1) произойдет образование второй промежуточной фазы M_2 и выделение компонента B : $M_1 + C = M_2 + B$. В этом же случае при кристаллизации расплава с составом Z выделяются фаза M_2 и компонент B .

При квазибинарности разреза M_1C фазы M_2 и B не образуются. В обоих случаях очевидны преимущества РСМА по сравнению

с классическими методами физико-химического анализа, вытекающие из возможности определения состава в локальных областях.

В [16] был предложен экспрессный метод триангуляции, основанный на анализе состава микровключений методом РСМА. Экспрессный метод был эффективно использован для оценки легирования GaAs.

9.2. Порядок выполнения работы и составление отчета

Провести триангуляцию системы Ga-As-Te. Обосновать предложения по легированию GaAs теллуром. Для системы Ga-As-Te известно четыре промежуточные фазы: GaAs, Ga₂Te₃, GaTe и As₂Te₃ (рис. 9.2). Составить 9 возможных вариантов соединения промежуточных фаз между собой и с вершинами концентрационного треугольника.

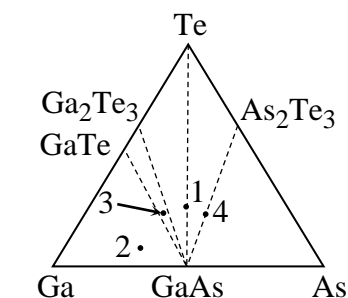


Рис. 9.2. Система Ga-As-Te

Выполняя задачу триангуляции системы Ga-As-Te, определить квазибинарные разрезы по данным РСМА о составе включений (табл. 9.1). В качестве эталонов на Ga_{Kα} и As_{Kα} использовался образец GaAs. Эталонном на теллур являлся образец Ga₂Te₃.

Таблица 9.1

Состав исходного компонента	Интенсивности в обнаруженных фазах								
	1-я фаза			2-я фаза			3-я фаза		
	$I_{Ga_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{As_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{Te_{L\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{Ga_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{As_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{Te_{L\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{Ga_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{As_{K\alpha}}/I_{Эт}$	$I_{Te_{L\alpha}}/I_{Эт}$
1	1	1	0	0,025	0	1	0	0,057	0,806
2	1	1	0	0,025	0	1,012	1,858	0	0
3	1	1	0	0,038	0	1,013	0	0,253	1,012
4	1	1	0	—	—	—	0	0,057	0,806

Выполнить расчет состава образцов по методу ZAF.

В количественном РСМА при расчете состава по методу ZAF полагается, что массовые концентрации элементов C_m в образце пропорциональны измеренным относительным интенсивностям аналитических линий характеристического рентгеновского излучения этих элементов с учетом поправок на нелинейные эффекты взаимодействия электронного пучка с веществом и выхода излучения из образца:

$$C_{mi} = (I_{iобр} / I_{iЭт}) P_z P_a P_f ,$$

где C_{mi} – массовая концентрация анализируемого i -го элемента; $I_{iобр} / I_{iЭт}$ –

интенсивность характеристического рентгеновского излучения аналитической линии i -го элемента в образце и эталоне соответственно; P_z , P_a , P_f – поправочные функции на эффекты генерации характеристического рентгеновского излучения P_z , поглощения P_a , флюоресценции от характеристического рентгеновского излучения P_f . Массовые концентрации, в свою очередь, связаны с мольными C_i как

$$C_{mi} = C_i A_i / \sum_n C_i A_i,$$

где A_i – атомная масса i -го элемента; n – число химических элементов, составляющих образец.

Рассмотрим аналитические выражения, используемые для вычисления поправок.

Поправка, учитывающая эффект генерации характеристического рентгеновского излучения (поправка на различия атомных номеров образца и эталона), учитывает различие в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне. Значения поправочной функции вычисляются из выражения

$$P_z = (R_{iэт} S_{iобр}) / (R_{iобр} S_{iэт}),$$

где $R_{iэт}$ и $R_{iобр}$ – факторы обратного рассеяния для образца и эталона; $S_{iэт}$ и $S_{iобр}$ – значения тормозных способностей.

Для расчета тормозных способностей S используется теория Бете с учетом критического потенциала возбуждения аналитической линии исследуемого элемента U_k :

$$S = \text{const}(Z/A)/(U_0 + U_k) \ln[1,166(U_0 + U_k)/2J],$$

где Z – порядковый номер анализируемого элемента; A – атомная масса этого элемента; J – средний потенциал ионизации, В; U_0 – ускоряющее напряжение, кВ.

Значение J находится из эмпирического выражения $J = 9,76Z + 58,8Z^{-0,19}$.

Тормозную способность для образца определяют как

$$S_{iобр} = \sum C_{mi} S_{ij},$$

где индекс i относится к анализируемому элементу, индекс j – к текущему элементу.

Фактор обратного рассеяния рассчитывается по формуле Данкамба:

$$\begin{aligned}
R_{ij} = & 1 + (-0,581 + 2,162K_i - 5,137K_i^2 + 9,213K_i^3 - 8,619K_i^4 + \\
& + 2,962K_i^5)Z_i/10^2 + (-1,609 - 8,298K_i + 28,79K_i^2 - 47,744K_i^3 + \\
& + 46,54K_i^4 - 17,676K_i^5)Z_i^2/10^4 + (5,4 + 19,184K_i - 75,733K_i^2 + \\
& + 120,05K_i^3 - 110,7K_i^4 + 41,792K_i^5)Z_i^3/10^6 + (-5,725 - 21,645K_i + \\
& + 88,128K_i^2 - 136,06K_i^3 + 117,75K_i^4 - 42,445K_i^5)Z_i^4/10^8 + (2,095 + \\
& + 8,947K_i - 36,51K_i^2 + 55,694K_i^3 - 46,079K_i^4 + 15,851K_i^5)Z_i^5/10^{10},
\end{aligned}$$

где $K_i = U_k/U_0$.

Фактор обратного рассеяния для образца $R_{iобр}$ рассчитывают как

$$R_{iобр} = \sum C_{mi} R_i.$$

Поправочную функцию на эффект поглощения определяют по теории Филибера: $P_a = f_{ii}(x_{ii})/f_{iобр}(x_{iобр})$, где $f_{ii}(x_{ii}) = 1 + \frac{h_i}{1 + x_{ii}/\sigma_i} (1 + \frac{h_i}{1 + x_{ii}/\sigma_i})$;

$$h_i = f_i 2A_i / Z_i^2; \quad x_{ii} = (\mu/\rho)_{ii} \operatorname{cosec} \Theta.$$

Здесь $(\mu/\rho)_{ii}$ – массовые коэффициенты ослабления характеристического рентгеновского излучения; Θ – угол отбора рентгеновского излучения. Коэффициент Ленарда находят по формуле: $\sigma = 4,5 \cdot 10^5 / (U_0^{1,67} - U_k^{1,67})$.

Для многокомпонентных образцов вычисляют средневзвешенное значение h по массовым концентрациям элементов:

$$h_i = \sum C_{mi} h_i, \quad (\mu/\rho)_{iобр} = \sum C_{mi} (\mu/\rho)_{ij}.$$

Поправочную функцию на флюоресценцию, возбуждаемую характеристическим излучением, определяют следующим образом: $P_f = 1/(1 + r_f)$, где r_f учитывает вторичную флюоресценцию за счет характеристического излучения и может быть вычислена для излучения элемента A , возбужденного излучением элемента B , по выражению: $r_f = C_B Y_0 Y_1 Y_2 Y_3 P_{ij} \gamma_{ij}$, где $Y_0 = 0,5[(r_A - 1)/r_A] w_B (A_A/A_B)$. Здесь r_A – величина скачка поглощения для элемента A ; w_B – выход флюоресценции для элемента B , определяемый по формуле Бархопа: $\sqrt[4]{w_B/(1 - w_B)} = A + BZ + CZ^3$.

Значения A , B и C для излучения различных серий приведены в табл. 9.2. Величина отношения $(r_A - 1)/r_A$ для K -серии составляет приблизительно 0,88. Для L -серии – 0,75.

Таблица 9.2

Край поглощения	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>K</i>	−0,03795	0,03426	−0,11634·10 ^{−5}
<i>L</i>	−0,11107	0,01368	−0,21775·10 ^{−6}
<i>M</i>	−0,00036	0,00386	0,20101·10 ^{−6}

Значение Y_1 можно рассчитать по формуле:

$$Y_1 = [(V_B - 1)/(V_A - 1)]^{1,67}, \quad V = U_0/U_k.$$

Значение Y_2 является отношением массовых коэффициентов поглощения характеристического излучения элемента *B* в чистом элементе *A* и в анализируемом образце: $Y_2 = (\mu/\rho)_{AB}/(\mu/\rho)_{B\text{обр}}$.

Значение Y_3 определяется по формуле:

$$Y_3 = \frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1-v)}{v},$$

где $u = [(\mu/\rho)_{A\text{обр}}/(\mu/\rho)_{B\text{обр}}]\text{cosec}\Theta$; $v = \sigma/(\mu/\rho)_{B\text{обр}}$.

Последний множитель в выражении для расчета r_f учитывает вид возникающей вторичной флюоресценции.

Если излучение *K*-серии элемента *B* возбуждает *K*-серию элемента *A* (*K-K*-флюоресценция), то $P_{k-k} = 1$; для *L-K*-флюоресценции $P_{l-k} = 4,76$; для *K-L*-флюоресценции $P_{k-l} = 0,24$ и для *L-L*-флюоресценции $P_{l-l} = 1$. Флюоресценцию *K*-серии следует учитывать в тех случаях, когда разность энергий возбуждаемой линии и края *K*-линии менее 5 кэВ. В случае флюоресценции *L*-серии разность энергий не превышает 3,5 кэВ.

При расчете поправочной функции на флюоресценцию следует проводить суммирование не только по концентрациям всех атомов, излучения которых флюоресцентно возбуждают аналитическую линию, но и по разным линиям каждого элемента. Распределение энергии между линиями одной серии учитывает коэффициент γ_{ij} (для *K*-серии $\gamma_{k\alpha} = 0,9$, $\gamma_{k\beta} = 0,1$; для *L*-серии $\gamma_{l\alpha} = 0,6$, $\gamma_{l\beta} = 0,4$).

9.3. Контрольные вопросы

1. В чем заключается процедура триангуляции?
2. Что такое квазибинарный разрез?
3. Какие правила необходимо учитывать при триангуляции тройных систем?
4. Что такое метод ZAF?

10. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗОГИПС ДЛЯ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

10.1. Основные положения

В физико-химическом анализе строят диаграммы «состав – свойство». При этом измеряют различные физические характеристики системы (температуры фазовых переходов, параметры кристаллической решетки, значения ширины запрещенной зоны, теплопроводности, плотности, коэффициента преломления и др.). Также можно строить зависимости относительной интенсивности характеристического рентгеновского излучения для рентгеноспектрального микроанализа.

Если геометрический образ совокупности составов представлен в виде плоской геометрической фигуры (например, для тройной системы А-В-С или для областей существования четырехкомпонентных твердых растворов $A_xB_yC_{1-x-y}D$ или $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, то на поверхности этой фигуры могут быть построены кривые (изогипсы), объединяющие все составы с постоянным значением интенсивности характеристического рентгеновского излучения [20]. Эта операция аналогична нанесению на географическую карту (геометрический образ) кривых, объединяющих точки местности с одинаковой высотой (свойство).

Метод изогипс заключается в следующем: на сторонах концентрационного треугольника для тройной системы А-В-С строят расчетные калибровочные зависимости $K_i = f(C_i)$ для бинарных систем А-В, А-С и В-С (рис. 10.1). Для нахождения состава исследуемого трехкомпонентного образца экспериментально найденные значения относительных интенсивностей K_A , K_B и K_C откладывают на соответствующих ординатах и находят на сторонах концентрационного треугольника точки, которым соответствуют эти значения K_i . Соединив между собой точки а-а', b-b', c-c', находят треугольник А'В'С', размеры которого показывают точность проведенных экспериментов и расчетов. При малом размере треугольника А'В'С' его можно принять за точку, опуская из которой перпендикуляры на соответствующие стороны концентрационного треугольника, находят искомые концентрации $C_{Aобр}$, $C_{Bобр}$, $C_{Cобр}$.

Если размерами треугольника пренебречь нельзя, то подобная операция проводится относительно центра треугольника несовпадения. Как следует из приведенного алгоритма расчета, метод изогипс основан на предположении,

что при смешении двухкомпонентных систем, например, a и a' , в которых относительная интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента A одинакова, не происходит изменение этой интенсивности.

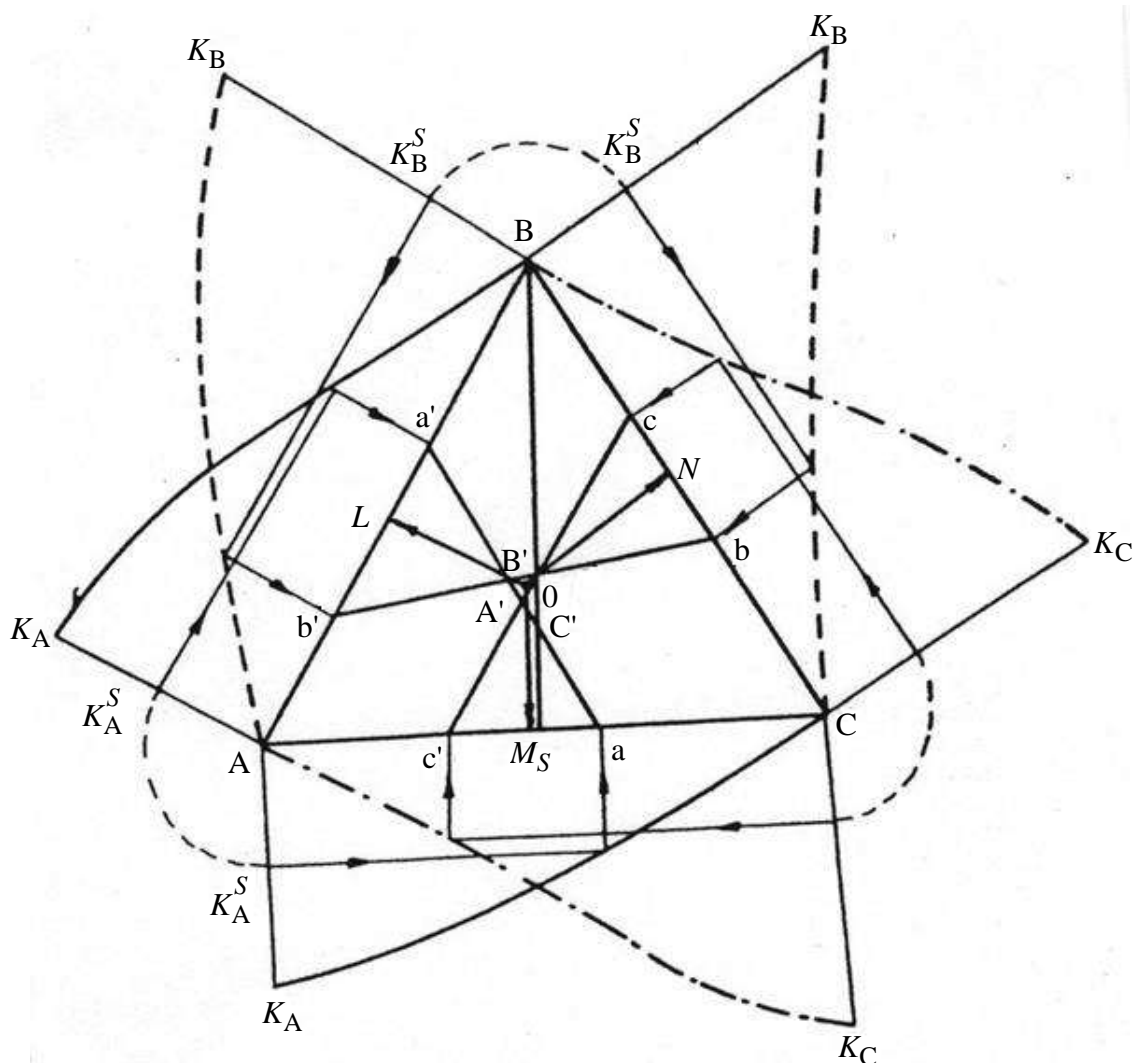


Рис. 10.1. Иллюстрация метода изогипс

В полупроводниковом материаловедении метод изогипс наиболее перспективен для анализа четверных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. В этом случае калибровочные кривые строятся на сторонах квадрата, вершины которого относят к бинарным соединениям AB , AD , BC и BD . Поскольку калибровочные кривые для квазибинарных тройных твердых растворов являются однозначными функциями их состава при заданных условиях анализа, то они могут быть предварительно рассчитаны по методу ZAF.

Система изогипс для четверных твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ приведена на рис 10.2.

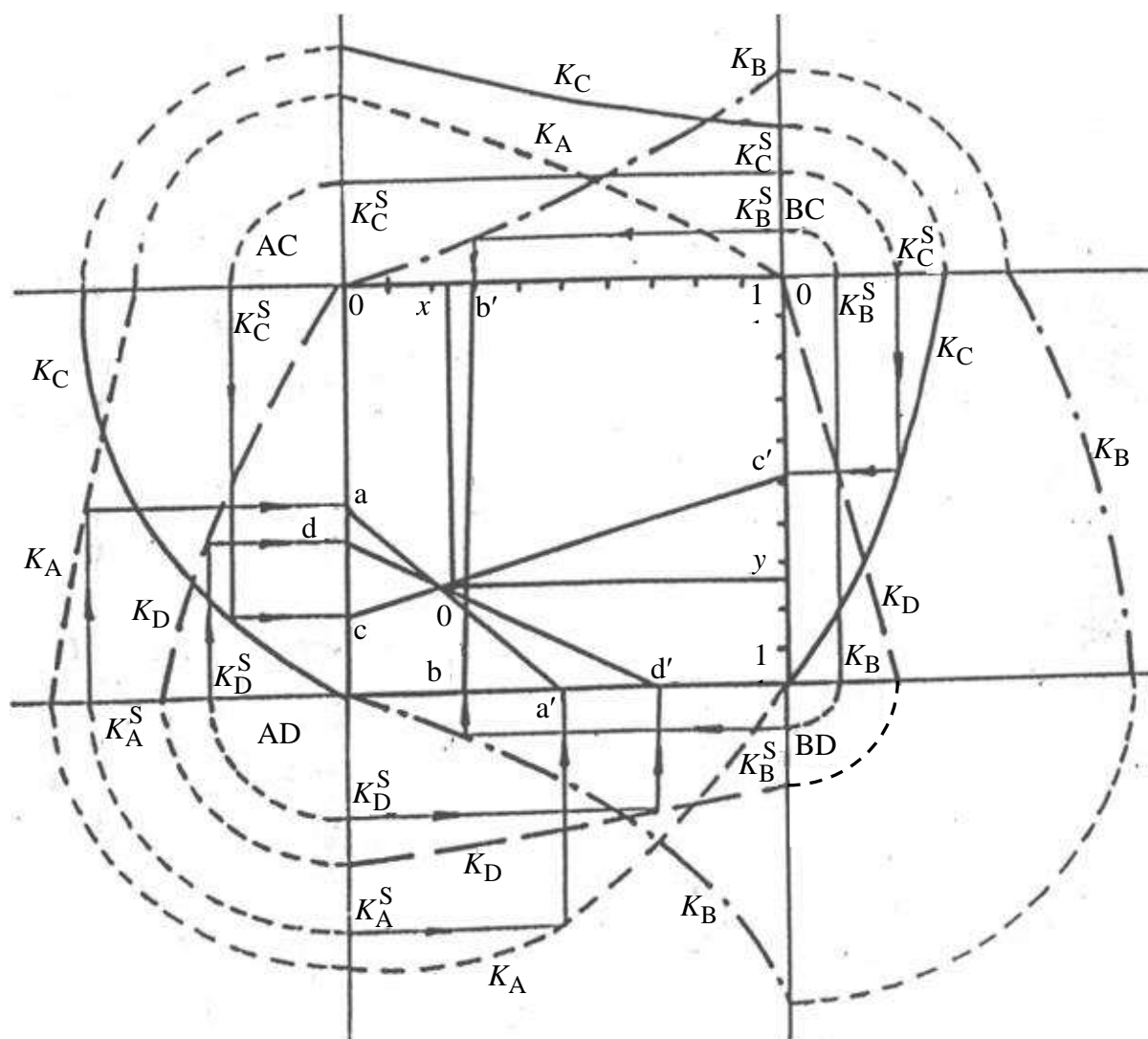


Рис. 10.2. Графоаналитический метод анализа состава четверной системы $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Пересечение изогипс позволяет однозначно определять составы x и y в $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Кроме того, отметим, что применение в качестве эталонов бинарных соединений повышает точность расчетов.

В качестве примера приведем анализ конкретной системы на основе твердых растворов соединений A^4B^6 .

Соединения A^4B^6 представляют собой как научный, так и практический интерес благодаря необычным свойствам, связанным с легированием этих соединений примесями III группы, в данном случае – с легированием индием твердых растворов на основе SnTe . Примесные атомы In образуют в энергетическом спектре SnTe и в твердых растворах $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x < 0,2$) и $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ ($x < 0,4$) полосу квазилокальных (резонансных) состояний, расположенных на фоне валентной зоны.

Глубина залегания примесной полосы и ее уширение существенно зависят от уровня легирования (N_{In} – концентрация введенного в кристалл In) и состава твердого раствора. Существование полосы квазилокальных состояний In с высокой плотностью состояний $g_{\text{In}} \sim N_{\text{In}}$ приводит к появлению ряда новых физических явлений, таких как пиннинг уровня Ферми дырок и резонансное рассеяние дырок в полосу In. В частности, для SnTe с примесью In характерны аномальные температурные и концентрационные зависимости основных кинетических коэффициентов и низкие холловские подвижности ($R_{\text{H}} < 100 \text{ см}^2/\text{Вс}$).

С заполнением примесных резонансных состояний тесно связано появление сверхпроводимости с относительно высокими для полупроводников критическими температурами сверхпроводящего перехода в области гелиевых температур и критическими магнитными полями порядка 10...30 кЭ. Необходимо отметить, что T_c и H_{c2} в SnTe без примеси In имеют значения на порядок ниже. Поэтому твердые растворы на основе SnTe:In могут быть перспективными материалами для создания низкотемпературных болометров для гелиевой области температур.

Кроме того, тесная взаимосвязь существования резонансных примесных состояний и связанной с ними сверхпроводимости позволяет использовать исследование сверхпроводящих свойств таких материалов в качестве метода изучения резонансных примесных состояний. Однако точное определение сверхпроводящих параметров и создание болометрических элементов возможно только лишь на высокооднородных объемных образцах и пленках без включений второй фазы. Поэтому необходим качественный контроль состава образцов изучаемых твердых растворов.

Одним из наиболее перспективных в настоящее время методов количественного анализа химического состава вещества является рентгеноспектральный микроанализ. Преимуществами метода являются высокая локальность измерений – 1...3 мкм, чувствительность $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а также практически неразрушающее воздействие электронного зонда на поверхность образца.

Применение методики локального определения химического состава четверных полупроводниковых твердых растворов и проверка возможности применения изложенной методики к системе твердых растворов (SnTe-SnSe):In показаны на рис. 10.3 [21].

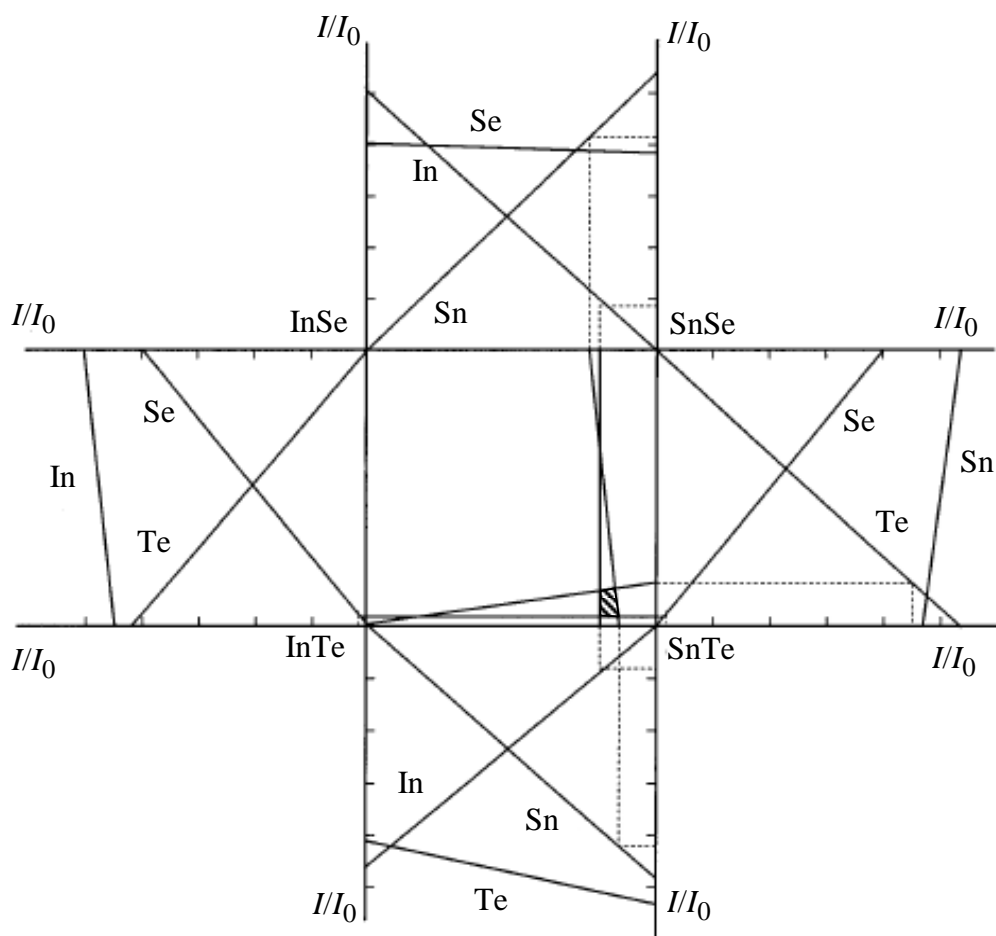


Рис. 10.3. Графоаналитический метод анализа состава четверной системы (SnTe-SnSe):In

10.2. Порядок выполнения работы

1. Построить концентрационный тетраэдр для предложенной преподавателем четверной системы.
2. Найти геометрический образ области существования четверных твердых растворов.
3. Рассчитать калибровочные зависимости относительных интенсивностей характеристических рентгеновских линий от состава частных систем – тройных твердых растворов. Обосновать выбор аналитических линий. (Использовать алгоритм расчета, приведенный в 9.2.)
4. Определить составы четверных твердых растворов по таблице экспериментальных результатов, полученных от преподавателя.
5. В отчете привести рассчитанные калибровочные зависимости, примеры определения состава и описание достоинств и недостатков метода изогипс для анализа многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов.

10.3. Контрольные вопросы

1. В чем достоинство метода изогипс для количественного рентгеноспектрального микроанализа многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов?

2. В методе изогипс используются значения относительных интенсивностей характеристических рентгеновских излучений, т. е. интенсивностей ХРИ, полученных при облучении локальной области образца по сравнению с ХРИ при анализе эталона. Но использование «чистых» эталонов затруднительно или принципиально невозможно. Например, для твердых растворов на основе соединений A^3B^5 : галлий под действием электронного зонда плавится, фосфор сублимирует в вакууме, азот – газ и т. д. Как решается задача изготовления эталонов для этих элементов?

3. При тетраэдрации геометрический образ совокупности составов четверных твердых растворов может быть представлен в виде плоской геометрической фигуры (для четырехкомпонентных твердых растворов $A_xB_yC_{1-x-y}D$ – треугольник, а для четырехкомпонентных твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ – квадрат). Найдите фигуративные точки с заданными преподавателем составами x и y .

4. В практическом РСМА с использованием кристаллов-анализаторов выбирают наиболее контрастные аналитические линии ХРИ. Однако аналитическая линия мышьяка $K\alpha$ неразличима по энергии от аналитической линии свинца L -серии. Как вести анализ, если оба элемента присутствуют в образце?

5. В РСМА интенсивности ХРИ анализируемых элементов в основном определяются не атомными долями их содержания в локальной области образца, а массовыми концентрациями. Как это объяснить?

6. Почему в методе изогипс для многокомпонентных твердых растворов используют мольный концентрационный тетраэдр, а не массовый? Какими приемами снижают нелинейные эффекты?

Список литературы

1. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984.
2. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., доп. и перераб. М.: МИСИС, 1994.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. М.: Наука, 1979.
4. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.
5. Горелик С. С., Дашевский М. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 2003.
6. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.
7. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справ. руководство. М.: Наука, 1981.
8. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: справ. руководство. М.: Наука, 1976.
9. Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии. М.: МИСИС, 1995.
10. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981.
11. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа: учеб. для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 1999. С. 258–264.
12. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. М.: Мир, 1987.
13. Петров А. А. Электронная и ионная спектроскопия материалов и структур микро- и оптоэлектроники: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.
14. Нефедов В. И. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
15. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989.
16. Мошников В. А., Яськов Д. А. Рентгеноспектральный микроанализ в физической химии полупроводников: учеб. пособие / ЛЭТИ. Л., 1986.
17. Кузнецов В. В., Садовски В., Сорокин В. С. Когерентная диаграмма состояний тройной системы на основе соединений A^3B^5 // Журн. физической химии. 1985. Т. 59, № 2. С. 322–328.
18. Петров Д. А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986.
19. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / О. А. Александрова, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова; под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Технолит, 2008.
20. Заславский А. И., Дедегкаев Т. Т., Сидоров А. Ф. Графоаналитический микрозондовый анализ тройных систем // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 17. Л.: Машиностроение, 1975.
21. Рентгеноспектральный микроанализ четверных полупроводниковых твердых растворов и его применение к системе $(SnTe-SnSe):In$ / В. А. Мошников, А. В. Мошников, С. А. Немов и др. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, № 4. С. 612–617.

Содержание

Введение	3
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА СТРУКТУРЫ И ПЕРИОДА РЕШЕТКИ ФАЗЫ С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	4
1.1. Основные закономерности	4
1.2. Методика и условия съемки рентгенограмм	6
1.3. Порядок выполнения работы	7
1.4. Контрольные вопросы	13
2. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМ ТИПОМ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ	13
2.1. Основные положения	13
2.2. Описание объектов и метода исследования	16
2.3. Порядок выполнения работы	17
2.4. Составление отчета	19
2.5. Контрольные вопросы	19
3. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ	19
3.1. Основные положения	19
3.2. Описание объекта и метода исследования	20
3.3. Порядок выполнения работы	23
3.4. Составление отчета	24
3.5. Контрольные вопросы	26
4. ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ	26
4.1. Основные положения	26
4.2. Порядок выполнения работы	29
4.3. Составление отчета	30
4.4. Контрольные вопросы	33
5. АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ	33
5.1. Основные закономерности	33
5.2. Экспериментальная реализация метода	38
5.3. Порядок выполнения работы	39
5.4. Контрольные вопросы	42
6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО <i>p-n</i> -ПЕРЕХОДА В СЛОЯХ СУЛЬФИДА СВИНЦА	42
6.1. Основные положения	42
6.2. Описание методики получения и исследования эпитаксиальных слоев сульфида свинца	45
6.3. Составление отчета	47
6.4. Контрольные вопросы	49

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА	50
7.1. Основные закономерности	50
7.2. Оценка факторов, влияющих на ширину рентгеновских линий	52
7.3. Моделирование рентгеновских спектров в программе RFA_model.vi	53
7.4. Порядок выполнения работы	55
7.5. Контрольные вопросы	56
8. ПОСТРОЕНИЕ ИЗОКОНЦЕНТРАТ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ	57
8.1. Основные положения.....	57
8.2. Порядок выполнения работы и составление отчета	58
8.3. Контрольные вопросы	60
9. ТРИАНГУЛЯЦИЯ ТРОЙНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ.....	60
9.1. Основные положения.....	60
9.2. Порядок выполнения работы и составление отчета	63
9.3. Контрольные вопросы	66
10. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗОГИПС ДЛЯ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	67
10.1. Основные положения.....	67
10.2. Порядок выполнения работы	71
10.3. Контрольные вопросы	72
Список литературы	73

Максимов Александр Иванович,
Налимова Светлана Сергеевна,
Мараева Евгения Владимировна,
Мошников Вячеслав Алексеевич

**Особенности фазового анализа
полупроводниковых систем
и твердых растворов**

Учебное пособие

Под редакцией А. И. Максимова

Редактор Н. В. Кузнецова

Подписано в печать 00.00.00. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 4,75.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 47 экз. Заказ 000.

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5