

7. Garcia-Ramos L.A., Montagut M.: Ibid s. 453.
 8. Berg L.G., Kozhuknow M.I., Egunow V.P.: Ibid s.425.
 9. Blažek A.: Thermal Analysis, Van Nostrand Reinhold Co., London 1972.
 10. Wittels M.: Am.Mineralogist 50, s. 2077, 1965.
 11. Берг Л.Г.: Введение в термографию, М. Чэд., Москва 1961.

Halina KOZŁOWSKA, Jacek SENKARA
 ONPMP

Zastosowanie metody mikroanalizy rentgenowskiej do badania składu chemicznego warstw epitaksjalnych związków potrójnych grupy A^{III}B^V na przykładzie Ga_{1-x}Al_xAs

WPROWADZENIE

W ostatnich latach w dziedzinie elektronowych przyrządów półprzewodnikowych coraz większe zastosowanie ma szybko rozwijająca się optoelektronika. Odpowiednimi materiałami do wytwarzania półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych są związki podwójne i potrójne grupy A^{III}B^V [1]. Materiały te znajdują zastosowanie w produkcji diod elektroluminescencyjnych, w produkcji laserów, wskaźników cyfrowych itp.

Przez wprowadzenie do związków dwuskładnikowych A^{III}B^V trzeciego pierwiastka grupy III lub V, otrzymuje się związek potrójny np. Ga_{1-x}Al_xAs, GaP_xAs_{1-x}. Skład chemiczny takich związków jest określony jednoznacznie współczynnikiem x.

W przypadku związku Ga_{1-x}Al_xAs współczynnik x wyraża stosunek liczby atomów aluminium do sumy atomów aluminium i galu w tym związku.

Wymieniony związek można również zapisać w postaci /GaAs/_{1-x} /AlAs/_x i wtedy definiuje się x jako udział molowy AlAs w tym związku. W podobny sposób można zdefiniować x dla innych związków potrójnych.

Skład chemiczny związków potrójnych ma zasadniczy wpływ na ich własności fizyczne [2, 3] - np. w diodach elektroluminescencyjnych przez zmianę parametru x można odpowiednio dobrać pasmo promieniowania [4]. Kontrolowanie i badanie składu tych związków umożliwia lepsze opanowanie technologii wytwarzania związków o żądanych własnościach fizycznych.

Współczynnik x w związkach potrójnych może być określany kilkoma metodami:

1. metodą dyfrakcji rentgenowskiej - współczynnik x określa się z pomiaru stałej sieciowej badanego materiału; w metodzie tej korzysta się z reguły Vegarda definiującej liniową zależność stałej sieciowej od składu molowego badanego materiału [5],

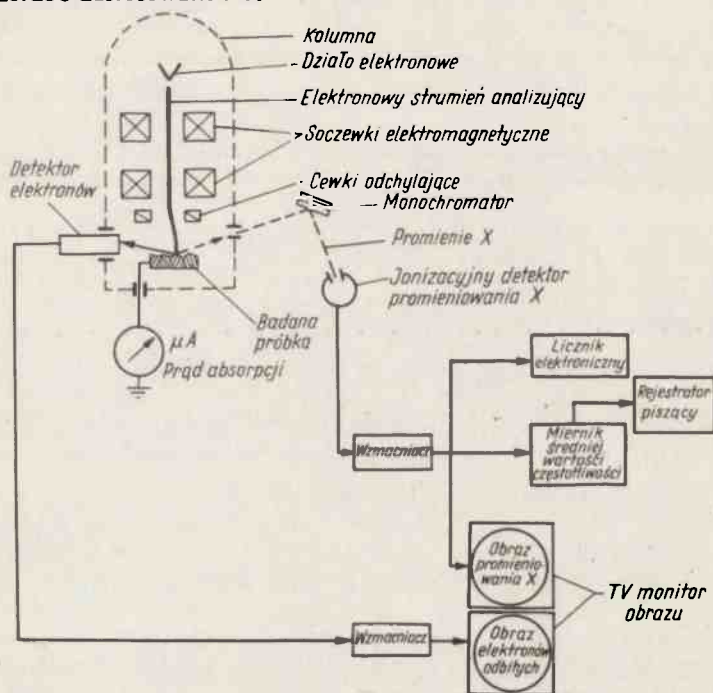
2. metodą badania widm luminescencyjnych - polega ona na wyznaczeniu współczynnika x z pomiaru długości fali wzbudzonego promieniowania [6, 7],

3. metodą mikroanalizy rentgenowskiej - współczynnik x określa się na podstawie pomiaru intensywności wzbudzonego promieniowania charakterystycznego odpowiedniego pierwiastka wchodzącego w skład badanego związku [8, 9].

W niniejszej pracy omówiono metodę mikroanalizy rentgenowskiej stosowaną do wyznaczenia, na przykładzie arsenku aluminiowo-galowego, składu chemicznego związków potrójnych.

METODA MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ

Sposób określenia współczynnika x metodą mikroanalizy rentgenowskiej opracowano badając warstwy epitaksjalne $Ga_{1-x}Al_xAs$ otrzymane na podłożu GaAs metodą epitaksji z fazy ciekłej. Badania przeprowadzono na powierzchniach przekrojów poprzecznych przełomów próbek. Do badań zastosowano mikroanalizator rentgenowski JXA-3A firmy JEOL. Warunki pracy mikroanalizatora były następujące: napięcie przyspieszające 25 kV, prąd absorpcji 42 nA, średnica wiązki $\sim 2 \mu m$, kryształ dyfrakcyjny monochromatora - KAP. Jako wzorzec zastosowano Al.



Rys. 1. Schemat mikroanalizatora rentgenowskiego

Zasada pracy mikroanalizatora rentgenowskiego opiera się na wzbudzeniu w wybranej mikroobjętości badanej próbki charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i jego rejestracji. Promieniowanie to powstaje w wyniku bombardowania badanego materiału zogniskowaną wiązką elektronów ϕ około $1 \mu m$ o energii od kilku do kilkudziesięciu keV. Padające elektrony zostają częściowo zaabsorbowane przez próbkę i powodują emisję promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla pierwiastków znajdujących się w sferze ich działania. Rozmiary analizowanej mikroobjętości są rzędu kilku μm^3 .

W zależności od sposobu poruszania się wiązki elektronów na powierzchni próbki rozróżnia się następujące sposoby wykonywania analizy:

1/ analiza punktowa - strumień analizujący jest zogniskowany na powierzchni próbki do średnicy około 1 μm i pozostaje nieruchomy. W tych warunkach wykonuje się analizę ilościową;

2/ analiza liniowa - strumień analizujący porusza się po powierzchni próbki ruchem prostoliniowym, wzdłuż wybranego kierunku. W ten sam sposób wykonuje się liniowe rozkłady zawartości pierwiastków;

3/ analiza powierzchniowa - strumień analizujący porusza się po powierzchni próbki ruchem zwrotno-liniowym w kierunku poziomym i pionowym. Przy takim ruchu strumienia można uzyskiwać obrazy reliefu powierzchni, składu chemicznego i powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków.

W wyniku analizy próbki strumieniem szybkich elektronów powstaje widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego pierwiastków znajdujących się na powierzchni próbki. Widmo emisyjne jest następnie analizowane za pomocą dwóch spektrometrów, które zawierają kryształy dyfrakcyjne spełniające rolę monochromatorów. W oparciu o prawo Brogga, znając kąt ugięcia promieniowania charakterystycznego dla danej płaszczyzny stosowanego monochromatora, określa się analizowaną długość fali, o tym samym i rodzaj pierwiastka. Wyselekcjonowane w ten sposób promieniowanie kierowane jest na anodę detektora jonizacyjnego. Na wyjściu detektora jonizacyjnego powstają impulsy elektroniczne. Intensywność impulsów /liczba zliczeń w jednostce czasu/ zależy od liczby padających fotonów, czyli od natężenia promieniowania rentgenowskiego emitowanego z badanego mikroobszaru, co z kolei zależy od zawartości pierwiastka. Impulsy po wzmocnieniu mogą być kierowane do następujących urządzeń:

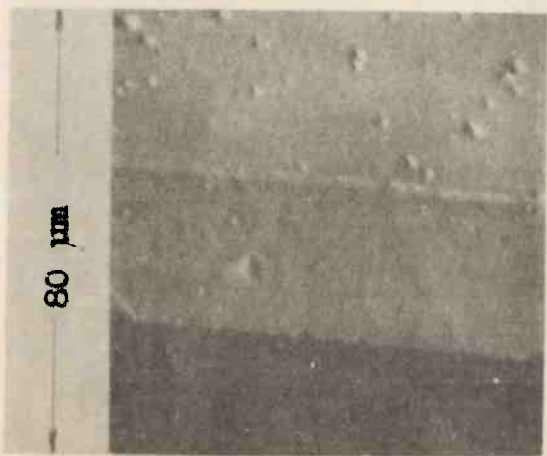
- 1/ do miernika częstotliwości, którym jest licznik elektroniczny lub wskaźniki wychyłowe,
- 2/ do rejestratora piszącego,
- 3/ do monitora obrazu.

Mierząc intensywność impulsów uzyskanych z detektora jonizacyjnego i porównując ją z intensywnością impulsów uzyskanych dla próbki wzorcowej /100% badanego pierwiastka/ można określić procentową zawartość pierwiastka w analizowanym mikroobszarze próbki. Powyższe impulsy skierowane do rejestratora piszącego dają informację o rozkładzie zawartości badanego pierwiastka i jednorodności warstwy wzdłuż wybranego kierunku, w którym porusza się strumień analizujący.

Aby uzyskać taką informację, analizę należy wykonać w przekroju poprzecznym warstwy epitaksjalnej w kierunkach prostopadłym i równoległym do granicy warstwa epitaksjalna - podłoże. Rejestrując natężenie promieniowania charakterystycznego na monitorze otrzymuje się obraz rozmieszczenia analizowanego pierwiastka na powierzchni badanego mikroobszaru /wielkość powierzchni zależy od zastosowanego powiększenia, które może wynosić od 300 - 10.000 razy/.

Obszary, w których znajduje się badany pierwiastek, zaznaczone są występowaniem jasnych kropek, przy czym ich gęstość daje jakościowe informacje o zawartości pierwiastka.

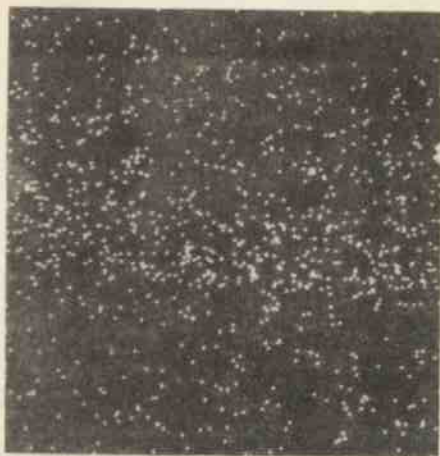
W mikroanalizatorze rentgenowskim wykorzystuje się również zjawisko odbicia części elektronów wiązki padającej od powierzchni próbki. Skutkiem nierówności powierzchni i niejednorodności składu chemicznego badanego mikroobszaru powstaje



2a



2b

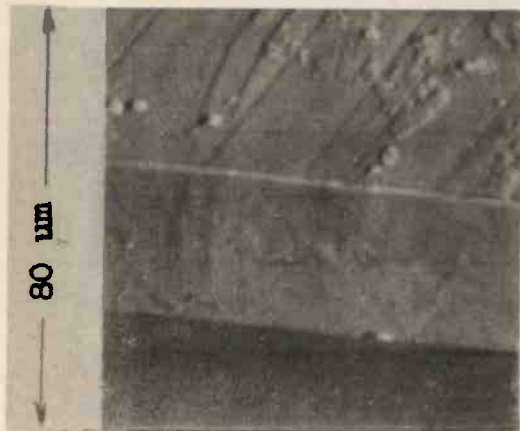


2c

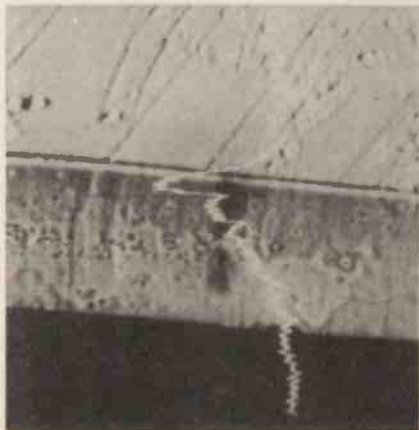
Próbka I

Rys. 2. Obrazy warstw epitaksjalnych $Ga_{1-x}Al_xAs$:

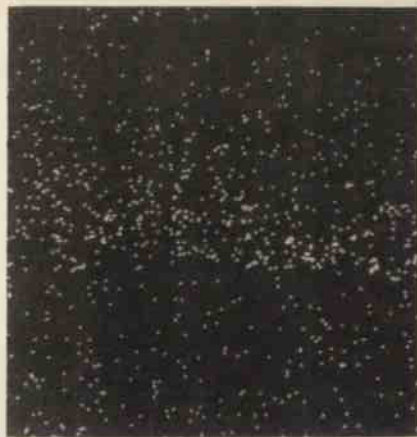
a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego i rozkładu liniowego Al, c/ obraz rozmieszczenia Al.



2a



2b



2c

Próbka II

Rys. 2. Obrazy warstw epitaksjalnych $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$:

a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego i rozkładu liniowego Al, c/ obraz rozmieszczenia Al.

różne natężenie strumienia elektronów odbitych. Dzięki temu, wykorzystując detekcję elektronów odbitych, można otrzymać na ekranie monitora obrazy reliefu powierzchni i tzw. obrazy różnic składu chemicznego. W tych ostatnich zacierzenie w danym miejscu zależy od zawartości i rozkładu danych pierwiastków w analizowanym obszarze.

Na przykładzie związku $Ga_{1-x}Al_xAs$ pokazano na zdjęciach /rys. nr 2/ obrazy reliefu powierzchni, składu chemicznego i rozmieszczenia pierwiastków. Na rysunku nr 3 pokazano przykładowo wykresy rozkładu zawartości poszczególnych pierwiastków w warstwie epitaksjalnej $Ga_{1-x}Al_xAs$.

Punktowa analiza ilościowa pozwala określić procent wagowy zawartości pierwiastka w badanej mikroobjętości. W przypadku warstw $Ga_{1-x}Al_xAs$ należało określić zawartość aluminium. Znajc procent wagowy Al można wyznaczyć współczynnik x ze wzoru:

$$x = \frac{(N_{As} + N_{Ga}) \cdot C_{Al}}{N_{Al}(100 - C_{Al}) + N_{Ga} \cdot C_{Al}} \quad /1/$$

gdzie: C_{Al} - zawartość Al wyrażona w procentach wagowych /pomiar uzyskane za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego po przeprowadzeniu korekcji/,
 N - ciężary atomowe odpowiednich pierwiastków.

Podstawiając do powyższej zależności ciężary atomowe występujących pierwiastków, a mianowicie $N_{Al} = 26,98$, $N_{As} = 74,92$, $N_{Ga} = 69,72$ otrzymuje się wzór dla parametru x w zależności od zmierzonej wielkości C_{Al}

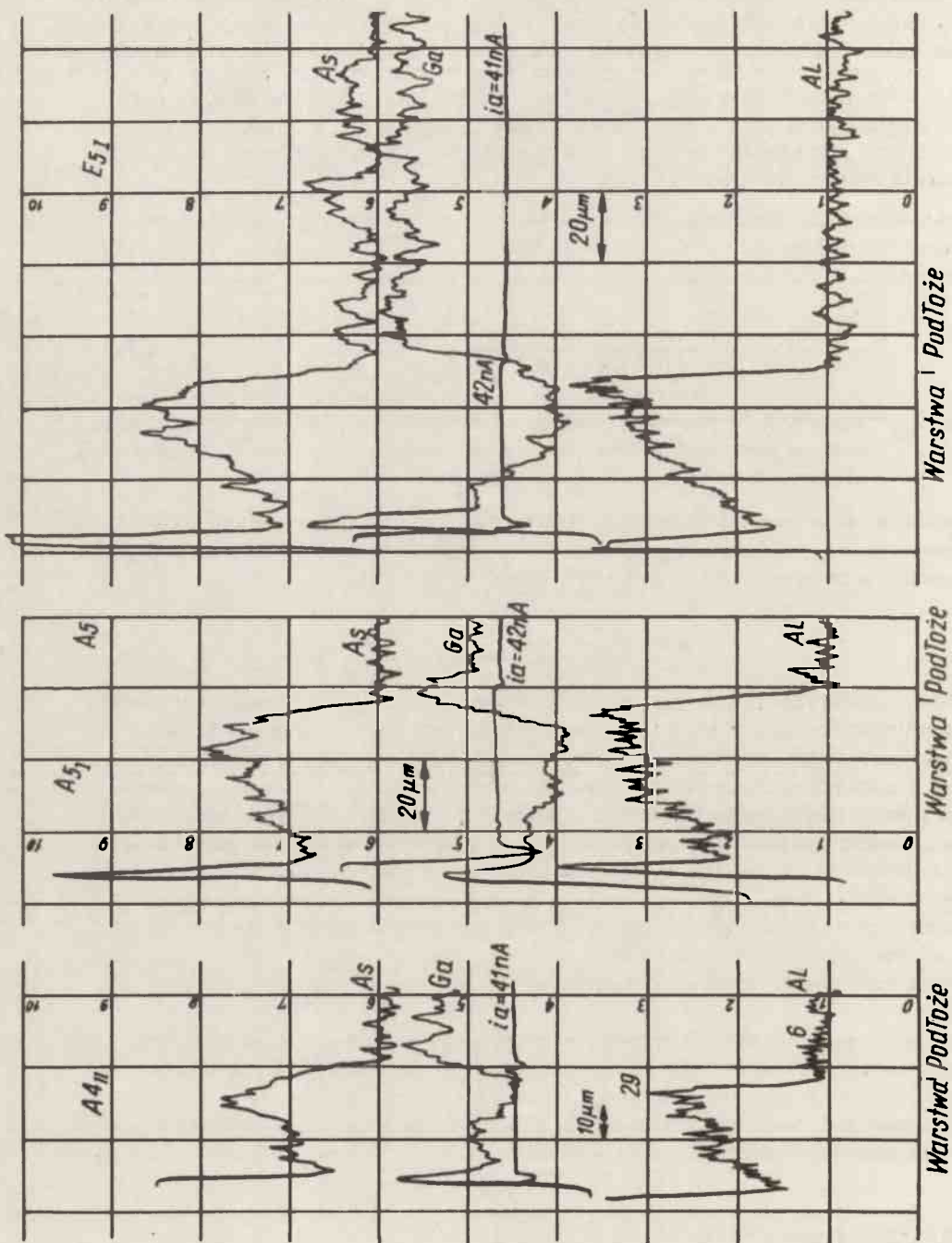
$$x = \frac{144,64 \cdot C_{Al}}{2898 + 42,74 C_{Al}} \quad /2/$$

W celu uzyskania rzeczywistej zawartości badanego pierwiastka /w naszym przykładzie aluminium/ należy wykonać punktową analizę ilościową i uwzględnić tzw. poprawki korekcyjne. Podstawą punktowej analizy ilościowej jest proporcjonalna zależność pomiędzy natężeniem emitowanego promieniowania charakterystycznego danego pierwiastka a jego zawartością w badanej mikroobjętości. W zależności od składu chemicznego próbki natężenie emitowanego promieniowania rentgenowskiego ulega zmianom ze względu na występowanie takich zjawisk jak absorpcja /współczynnik pochłaniania promieniowania $A_{k\alpha}$ przez Ga wynosi 6602, przez arsen 6782, natomiast przez samo aluminium 385 [8]/, dodatkowe wzbudzenie fluorescencyjne przez widmo ciągłe lub promieniowanie charakterystyczne innego pierwiastka, oraz na skutek tzw. efektu różnicy liczb atomowych pierwiastków znajdujących się w próbce.

Przy opracowywaniu danych eksperymentalnych uzyskanych z mikroanalizatora rentgenowskiego wykonano szereg obliczeń korekcyjnych uwzględniających odpowiednie poprawki /na poziom tła, absorpcję wzbudzonego promieniowania i wpływ czynnika atomowego/. Sposób wykonania tych obliczeń przedstawiono w następnym rozdziale omawiającym opracowanie wyników.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Metoda mikroanalizy rentgenowskiej należy do metod instrumentalnych. Celem metody jest określenie nieznannej koncentracji C_A pierwiastka A w próbce. Osiąga się to drogą pośrednią, mierząc intensywność promieniowania charakterystycznego



Rys. 3. Wykresy liniowe zmian zawartości poszczególnych pierwiastków w warstwie epitaksjalnej $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

danego pierwiastka I_p , 100%-go wzorca tego pierwiastka I_w , oraz I_t , wykorzystując zależność tych wielkości od szukanej koncentracji:

$$C_A = f / I_p \cdot I_w \cdot I_t \quad /3/$$

Operacja ta nie jest jednak prosta, gdyż funkcja "f" jest funkcją superponowaną /promieniowanie mierzone - docierające do spektrometru rentgenowskiego nie jest promieniowaniem pierwotnie "zrodzonym" wewnątrz próbki, lecz tylko pewną jego zależnością/.

$$f = \psi \cdot \varphi \quad /4/$$

ψ - zależność koncentracji C_A od promieniowania emitowanego pierwotnie przez obszar wzbudzenia,

φ - zależność promieniowania mierzonego od emitowanego.

Trudności z określeniem funkcji ψ /lub φ / przedstawiono w pracy [8], zależność tę określa się bowiem za pomocą przybliżonych metod empirycznych, związanych ze żmudnymi obliczeniami, często przy wykorzystaniu elektronicznej techniki obliczeniowej. Istniejący program [12] ETO, wykorzystujący metody iteracyjne umożliwia określenie składu n-elementowego związku chemicznego dla danych eksperymentalnych minimum n-1 składników.

W przypadku $Ga_{1-x}Al_xAs$ nie mógł on znaleźć zastosowania ze względu na brak możliwości użycia 100% wzorców Ga i As.

Opracowano nowy program obliczeń korekcyjnych w języku FORTRAN IV dla maszyny cyfrowej JEC-6 dla związku $Ga_{1-x}Al_xAs$, umożliwiający zastosowanie tylko jednego wzorca /warunkiem dostatecznym dla określenia koncentracji wszystkich składników w tym związku jest znajomość stężenia jednego z pierwiastków - Ga lub Al/i nie wymagający stosowania metody iteracyjnej. W programie uwzględniono poprawkę na efekt absorpcji promieniowania charakterystycznego, oraz na efekt różnicy mas atomowych. Nie uwzględniono poprawki na fluorescencję, ponieważ serie K i L dla As i Ga mają długości fal wykraczające poza przedział absorpcji Al. Istnieje kilka metod korekcji; w programie zastosowano wzory wg Philiberta i Tixiera [10, 11]. Metoda ta wg danych literaturowych [8] dostarcza najbardziej zadowolających wyników i jest najczęściej stosowana. Wartości stałych charakterystycznych przyjęto wg Heinricha [8].

Schemat obliczeń

$$C'_{Al} = C_{Al} \cdot F_A \cdot F_Z \quad /5/$$

/5/ jest ogólnym równaniem korekcji, w którym:

$$C'_{Al} = \frac{I_p - I_t}{I_w - I_t} \cdot 100$$

- C'_{Al} - zawartość Al przed korekcją [%]
- C_{Al} - rzeczywista zawartość Al w próbce [%]
- F_A - poprawka na absorpcję promieniowania rtg.
- F_Z - " " efekt różnicy mas atomowych

a/ obliczanie wielkości F_A :

$$F_A = \frac{[f(\chi)]_p}{[f(\chi)]_w} \quad /6/$$

$$[f(\chi)]_p = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi_p}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h_p}{1+h_p} \cdot \frac{\chi_p}{\sigma}\right)} \quad /7/$$

$$[f(\chi)]_w = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi_w}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h_w}{1+h_w} \cdot \frac{\chi_w}{\sigma}\right)} \quad /8/$$

Funkcja $f(\chi)$ przedstawia zależność pomiędzy natężeniem promieniowania emitowanym w próbce, a wychodzącym z próbki. Indeksy p i w oznaczają funkcję próbki i wzorca. We wzorach /7/, /8/ występują wielkości χ , h i σ .

χ jest podstawowym czynnikiem, określającym stopień osłabienia promieniowania emitowanego w materiale.

$$\chi_w = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{Al} \cdot \text{cosec } \varphi \quad /9/$$

$$\chi_p = 0,01 \left[C_{Al} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{Al} + C_{Ga} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{Ga} + C_{As} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{As} \right] \text{cosec } \varphi \quad /10/$$

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^B$ - masowy współczynnik absorpcji pierwiastka B dla promieniowania pierwiastka A

φ - tzw. kąt odbłyску /zawarty między promieniem padającym a płaszczyzną kryształu monochromatora/.

C_{As}, C_{Ga} - zawartości As i Ga w próbce [%]

$$C_{As} = \frac{74,92 \cdot 100}{144,64 - 42,74 x} \quad /11/$$

$$x = \frac{144,64 \cdot C_{Al}}{2698 + 42,74 \cdot C_{Al}} \quad /12/$$

$$C_{Ga} = 100 - C_{Al} - C_{As} \quad /13/$$

Wielkość h jest funkcją liczby atomowej Z i masy atomowej pierwiastka N.

$$h_w = 1,2 \frac{N_{Al}}{Z_{Al}} \quad /14/$$

$$h_p = (h_{Al} \cdot C_{Al} + h_{Ga} \cdot C_{Ga} + h_{As} \cdot C_{As}) \cdot 0,01 \quad /15/$$

σ jest tzw. stałą Lenarda, związaną z głębokością wnikania elektronów w materiał.

$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_o^{1,65} - E_k^{1,65}} \quad /16/$$

E_o - energia wiązki, odpowiadająca liczbowo napięciu przyspieszającemu, w keV

E_k - energia wzbudzenia danego pierwiastka, w keV

b/ - obliczenie wielkości F_Z :

$$F_Z = \frac{\left(\frac{R}{S}\right)_p}{\left(\frac{R}{S}\right)_w} \quad /17/$$

R_A - współczynnik odbicia elektronów dla pierwiastka A

$$\left(\frac{1}{S}\right)_p = \left(\frac{M}{S}\right)_p \cdot \frac{1}{M_p} \quad /18/$$

$\frac{M}{S}, \frac{1}{S}$ - współczynniki charakteryzujące próbkę

$$\left(\frac{M}{S}\right)_p = 10,8 - 0,5 W_p \quad /19/$$

$$M_p = 0,01 \left(\frac{Z_{Al}}{N_{Al}} C_{Al} + \frac{Z_{Ga}}{N_{Ga}} C_{Ga} + \frac{Z_{As}}{N_{As}} C_{As} \right) \quad /20/$$

$$W_p = N \log \left[\frac{0,01}{M_p} \left(C_{Al} \frac{Z_{Al}}{N_{Al}} \log W_{Al} + C_{Ga} \frac{Z_{Ga}}{N_{Ga}} \log W_{Ga} + C_{As} \frac{Z_{As}}{N_{As}} \log W_{As} \right) \right] \quad /21/$$

W jest współczynnikiem, charakteryzującym zdolność materiału do hamowania elektronów wzdłuż ich drogi. W_A pierwiastka A dane jest zależnością:

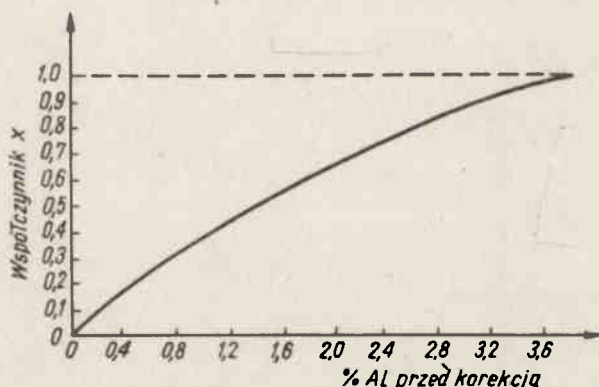
$$W_A = \frac{1,166 E_{kA}}{11,5 Z_A} \quad /22/$$

Istotą programu jest obliczenie koncentracji mierzonych Al dla zakładanych koncentracji rzeczywistych. Danymi wejściowymi są stężenia Al w zakresie 0 - 26,5 % wagowych ($0 < x < 1$), wprowadzone co 0,1%. W wyniku otrzymano zależność koncentracji rzeczywistej od mierzonych natężeń /funkcję odwrotną f^{-1} /, w wygodnej do zastosowania formie tabelarycznej.

Wyniki wydrukowano w postaci tablicy:

% Al zmierz.	wsp. x	-----		
		%Al	po korekcji %As	----- %Ga
0,0117	0,0053	0,1000	51,8796	48,0203
0,0234	0,0106	0,2000	51,9616	47,8382
0,0351	0,0160	0,3000	52,0437	47,6562
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
3,8165	0,9952	26,3000	75,3778	0,3221
3,8349	0,9979	26,3999	73,4599	0,1400

Pozwala to na szybkie i dokładne /ewentualna interpolacja/ przeliczanie danych doświadczalnych na koncentracje rzeczywiste w całym możliwym zakresie zmian zawartości Al. Na rys. 4 przedstawiono zależność $x = f(I_p, I_w, I_t)$.



Rys. 4. Zależność współczynnika udziału molowego x od zawartości Al przed korekcją

$$x = f(C'_{Al}) = f\left(\frac{I_p - I_t}{I_w - I_t}\right) \cdot 100\%$$

Za pomocą wzoru /30/ na str. 29 można określić błąd względny oznaczenia x dla danego stężenia C_{Al} .

OCENA PRECYZJI METODY

1. Sformułowanie zagadnienia

Miarą precyzji jest rozrzut wartości pomiarowych w wyniku błędów przypadkowych. Określono przypadkowy błąd pomiaru pośredniego współczynnika x dla związku $Ga_{1-x}Al_xAs$ na drodze statystycznej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że wiązka elektronów analizuje objętość $2-5 \mu m^3$; mikroanaliza rentgenowska jest więc praktycznie analizą punktową. W przypadku niejednorodności próbek /a więc dla warstw epitaksjalnych/ otrzymany wynik nie może być porównywany z wynikami innych metod uśredniających.

Dla losowo wybranej próbki wykonano analizę ilościową, wykonując po 50 pomiarów natężeń I_p , I_t oraz I_w przy zachowaniu identycznych, jak w poprzednich badaniach, warunków pracy urządzenia.

Tak więc z 3 nieskończonych populacji możliwych do otrzymania wyników pobrano próby losowe o liczebności 50^X . Wobec nieznaności populacji generalnej reprezentatywność prób zachowano poprzez ich nietendencjonalność. Próba jest nietendencjonalna, jeśli fakt zaliczenia jednostki populacji generalnej do próby nie jest zależny od przypisywanej tejże jednostce wartości cechy będącej przedmiotem badania.

Zagadnienie można zatem sformułować następująco:

W wyniku pomiarów pewnej wielkości fizycznej A otrzymano liczby $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_{50}$.

Ponieważ prawdziwa wielkość A jest nieznaną, mierzona wielkość jest zmienną losową ciągłą X, której realizacjami są liczby x_i .

^{x/} 50 pomiarów może być wg niektórych autorów [13, 14] dostateczną liczbą dla określenia typu i parametrów rozkładu.

Rozkład X jest ściśle związany z rozkładem błędów ε :

$$A - X = \varepsilon$$

/23/;

z rozkładu wyników pomiaru można zatem wnioskować o jego błędzie.

2. Określenie rodzaju rozkładu wyników i jego parametrów

Najpełniejszą informację o badanej własności daje znajomość rozkładu prawdopodobieństwa badanej cechy X . Osiąga się to przez porównanie rozkładu empirycznego z hipotetycznym rozkładem teoretycznym. W zagadnieniach technicznych, przy dużej ilości czynników wpływających na wynik pomiaru z których żaden nie dominuje, rozkład zmiennej X jest najczęściej normalny. Weryfikację postawionej hipotezy przeprowadzono za pomocą testu zgodności χ^2 Pearsona, przedział ufności określono metodą największej wiarygodności.

Założenia:

a/ jako estymatory parametrów populacji generalnej przyjęto średnią arytmetyczną z próby \bar{X} , oraz odchylenie standardowe z próby S ;

b/ przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$;

c/ wartości statystyk χ^2 i t Studenta, oraz dystrybuanty rozkładu normalnego zmiennej losowej standaryzowanej przyjęto z tablic [14].

Wyniki obliczeń ujęto w tablicy:

Wielkość	Próbka	Wzorzec	Tłó
typ rozkładu	normalny	normalny	normalny
wartość oczekiwana $E(X)$ [imp/sek.]	69,680	7972,000	6,230
odchylenie standardowe σ [imp/sek.]	5,524	52,355	0,721
przedział ufności dla $E(X)$ [imp/sek.]	68,668 ÷ 70,692	7956,967 ÷ 7987,033	6,023 ÷ 6,437

3. Weryfikacja hipotezy o braku systematycznego przesunięcia wyników pomiaru

Weryfikację hipotezy przeprowadzono wg ulepszonego kryterium Abbego [13].

Polega ono na porównaniu średniej sumy kwadratów błędów pomiarów ze średnią sumą kwadratów ich kolejnych różnic, mniej czułą na systematyczne przesunięcie wartości przeciętnej:

$$P \left\{ r \leq r_p \right\} = p \quad /24/$$

gdzie $P\{\dots\}$ - prawdopodobieństwo zaistnienia zdarzenia $\{\dots\}$

$$r = \frac{\frac{1}{2(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} (X_{i+1} - X_i)^2}{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad /25/$$

r_p - stabelaryzowane [13] kwantyle rzędu p zmiennej losowej r .

Wyniki obliczeń dla $p = 0,05$, przy wykorzystaniu maszyny cyfrowej JEC-6:

	Próbka	Wzorzec	Tło
Hipoteza	fałszywo	prawdziwo	prawdziwa

Wyniki pomiarów natężeń promieniowania I_p podlegają przesunięciu na skutek oddziaływania tła.

4. Określenie błędu pomiaru współczynnika x

Zgodnie z prawem przenoszenia się błędów, średni błąd kwadratowy, ϵ_x mający najpoprawniejszy sens statystyczny jako miara precyzji pomiarów współczynnika x we wzorze $G_{A1-x} A_{I_x} A_s$, wynosi:

$$\epsilon_x = \left(\frac{dx}{dC_{Al}} \right)_0 \epsilon_{C_{Al}} = A \left(\frac{dx}{dC_{Al}} \right)_0 \sqrt{\left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_p} \right)_0^2 S_{J_p}^2 + \left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_t} \right)_0^2 S_{J_t}^2 + \left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_w} \right)_0^2 S_{J_w}^2} \quad /26/$$

gdzie: A - współczynnik kierunkowy zależności $C_{Al} = A \cdot C'_{Al}$

$$C'_{Al} = \frac{J_p - J_t}{J_w - J_t} \cdot 100$$

C'_{Al} - tzw. koncentracja mierzona Al,

C_{Al} - koncentracja rzeczywista Al /po korekcji/,

$$\left(\frac{dx}{dC_{Al}} \right)_0, \left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_p} \right)_0, \left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_w} \right)_0, \left(\frac{\partial C'_{Al}}{\partial J_t} \right)_0$$

- pochodne w punktach wartości oczekiwanych natężeń promieniowań,

$S_{I_p}, S_{I_t}, S_{I_w}$ - obliczone uprzednio estymatory standardowych odchyłeń rozkładów gęstości prawdopodobieństw.

Dla 1-krotnego pomiaru I_p, I_t, I_w błąd względny $\epsilon'_x = \frac{\hat{\epsilon}_x \cdot 100}{x} = 7,36\%$.

W praktyce w analizie ilościowej do obliczeń korekcyjnych podstawia się wartości z 3 odczytów I_p, I_w, I_t . Rozkład statystyki średniej arytmetycznej z n -elementowej próby pobranej z populacji o rozkładzie normalnym $N(m, \sigma)$ jest również normalny o wartości oczekiwanej m i wariancji $\frac{\sigma^2}{n}$.

Dla 3-krotnego pomiaru I_p, I_t, I_w $\epsilon'_x = 4,43\%$.

5. Określenie wielkości błędu oznaczenia współczynnika x w zależności od stężenia C_{Al}

$$\epsilon'_x = \epsilon(C_{Al}) \quad /27/$$

Obliczony uprzednio błąd względny ε'_x można wyrazić następująco:

$$\varepsilon'_x = \sqrt{(\varepsilon'_{x1})^2 + (\varepsilon'_{x2})^2} \quad /28/,$$

ε'_{x1} - błąd względny wynikający z czułości mikrosondy elektronowej,
 ε'_{x2} - " " " z wpływu innych czynników.

Czułość /najmniejsza wykrywalna ilość pierwiastka/ mikrosondy elektronowej wyraża się wg [8] wzorem:

$$\varepsilon'_{x1Al} = C_{Al} \frac{3\sqrt{J_t}}{J_p - J_t} \quad /29/;$$

przekształcając wzory /26, 28, 29/ otrzymano:

$$\varepsilon'_x = \varepsilon / C_{Al} / = \sqrt{19,5609 + \left(\frac{6,98 \cdot 10^{-2} C_{Al}}{1,1611 C_{Al} - 0,0286} \right)^2} \quad /30/.$$

Wzór /30/ określa zależność błędu względnego od koncentracji Al. Dla małych wartości C_{Al} /powyżej progu czułości urządzenia/ jest on największy i wynosi $\sim 5,5\%$.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodykę badania składu chemicznego warstw epitaksjalnych związków potrójnych grupy A^{III} B^V na przykładzie Ga_{1-x}Al_xAs przy wykorzystaniu mikroanalizy rentgenowskiej i elektronicznej techniki obliczeniowej.

Przedstawiona metoda wraz z podanym programem korekcyjnym umożliwia szybkie i o określonej precyzji badanie składu warstw epitaksjalnych związku Ga_{1-x}Al_xAs.

Identyczny sposób postępowania można stosować do badań i opracowywania wyników eksperymentalnych innych związków potrójnych grupy A^{III} B^V, wprowadzając tylko odpowiednie stałe fizykochemiczne, charakterystyczne dla danego związku, do istniejącego programu ETO obliczeń korekcyjnych.

Autorzy wyrażają podziękowanie mgr inż. A. Jagodzie i mgr inż. Z. Muszyńskiemu - pracownikom Zakładu Technologii Struktur A^{III} B^V Instytutu Technologii Elektronowej w Warszawie za udostępnienie próbek warstw epitaksjalnych Ga_{1-x}Al_xAs wykorzystanych przy opracowaniu metody oraz mgr inż. Jackowi Bukowskiemu, pracownikowi Zakładu Analiz ONPMP za pomoc w ułożeniu programów dla maszyny cyfrowej JEC - 6.

LITERATURA

1. Pietras E., Hruban A.: Materiały Półprzewodnikowe dla przyrządów optoelektronicznych, Materiały Elektroniczne. 1, 14, 1973.
2. Moss T.S., Burrell G.J., Ellis E.: Semiconductor Optoelectronics, London Butterworths, 1973
3. Casey H.C. Jr, Trumbore F.A.: Single Crystal Electroluminescent Materials, Mater. Science Eng., 6, 69, 1972
4. Bergh A.A., Dean P.J.: Light-Emitting Diodes, Proc. IEEE, 60, 2, 156, 1972

5. Kishino S.: Improved Techniques of Lattice Parameter Measurements Using Two X-Ray Beams, *Advances in X-Ray Analysis*, 16, 367, 1973, *Proc. of XXI Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*, August 2, 4, 1972
6. Shah Jogdeep, Miller B.I., DiGiovanni A.E.: Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43, 8, 3436, 1972
7. Гимельфарь Ф.А., Говорков А.В., Кузовкин Б.И., Фистуль В.И.: Катодолюминесцентная приставка к электроннозондовому микроанализатору. *Зав.Лаб.* 7, 769, 1972
8. Bojarski Z.: *Mikroanalizator rentgenowski*, Wyd. Ślqsk, 1971.
9. Jaźwiński S., Piskorski M. i inni: Rozmieszczenie Al w warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ otrzymywanych metodą epitaksji z fazy ciekłej, *Prace ITE*, IV, 1, 1971
10. Philibert J., Tixier R.: Electron Penetration and the Atomic Number Correction in Electron Probe Microanalysis, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, 685, 1968
11. Philibert J.: Aspects Quantitatifs de la Microanalyse à Sande Electronique, *J. Microscopie*, 6, 883, 1967
12. Kaczyński Ł., Bukowski J.: *Sprawozdanie ONPMP Z-1/1973*.
13. Linnik W.J.: *Metoda najmniejszych kwadratów i teoria opracowywania informacji*, PWN, Warszawa, 1962.
14. Sadowski W.: *Statystyka matematyczna*, PWE, Warszawa, 1969

Kazimierz WOLSKI, Andrzej SIWIEC
ONPMP

Badania nad technologią, strukturą i niektórymi własnościami drutów z brązu srebrowego

Stosowane w elektrotechnice i elektronice materiały konstrukcyjne takie jak mosiądze, a w szczególności brązy, oparte w znacznej mierze na bazie miedzi z dodatkami innych składników stopowych /Zn, Sn, Be, Pb, Zr, Fe i Ti/, w wielu wypadkach powinny odznaczać się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i niską opornością właściwą.

Z szeregu tych stopów, które mają wysokie własności wytrzymałościowe można wymienić stopy Cu - Be z niewielkimi dodatkami innych składników stopowych, takich jak Co czy Ni [1,2,3] oraz stopy Cu - Ti. Brązy berylowe Cu - Be oraz brązy tytanowe Cu - Ti [4,5] utwardzone dyspersyjnie, w połączeniu z przeróbką plastyczną /ciągnięte do $Z > 75\%$ /, po przesycaeniu, a następnie starzeniu mają wytrzymałość na rozciąganie $R_m \approx 120 - 140 \text{ kG/mm}^2$, twardość HV 0, $\approx 400 \text{ kG/mm}^2$ oraz wydłużenie $A_{20} \approx 1\%$. Parametry te według badań przeprowadzonych przez Ciszewskiego i współpracowników są stabilne w czasie [6] i znacznie wyższe od stopów utwardzonych dyspersyjnie bez przeróbki plastycznej wykonanej pomiędzy przesycaeniem a starzeniem.