

半導体テルル・セレン化ビスマスの 蛍光X線分析法によるセミ・ファン ダメンタル・パラメータ法の解析

沢 勲

ABSTRACT

Strong candidates for thermosemiconductors are silicon and bismuthtelluride. Replacement of the tellurium in bismuthtelluride with selenium [$\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ system] is expected to lead to a set of new figures from which a better figure of merits will be selected.

The X-ray fluorescent spectrometry method is then employed to analyses the value of the better figure of merits. In this analysis, the semi-fundamental parameter method was chosen. With SFP method, experimental and theoretical examinations were combined.

The theoretical X-ray fluorescent spectrometry intensity was evaluated using (computer) 'BASIC' language. Experimental evaluation of intensity was done at five points including the peak and two points before and after of the peak. These analyses rectifies experimental errors in calculation of each wave length.

The standard deviations (errors) and coefficients of variance in the semi-fundamental parameter method are 0.2577~0.5393 and 0.003369~0.005544, respectively.

1. 緒 言

半導体テルル・セレン化ビスマス・アンチモンの蛍光X線による定量分析法を、パークスの連立方程式を用いて行った⁽¹⁾⁽²⁾。パークスの連立方程式は、4種元素の重量百万率・蛍光X線の強度比および2元素間の相互作用係数 (A_{ij}) からなっている。前回の報告では、この方法を用いて、全体を1つとして A_{ij} を求めた⁽³⁾。この組成と強度比の関係の直線性からずれるため、組成の誤差が大きくなった。

今回は、セミ・ファンダメンタル・パラメータ法 (SFP法) を用いた。SFP法では、理論から求めた蛍光X線強度はコンピュータ (BASIC 言語) によって計算し、一方、実測した強度はピーク点やその前後2点、合わせて5個所を測定した。この5個所の測定場所はピーク値とその周辺のそれぞれ98、99、100、101、102%である。

この5個所の値は、テルル・セレン化ビスマスの試料である。テルルをセレンに0.2ずつ置きかえて行った6つの試料である。

1つの試料に対して、ピークポイントの付近の5点を測定することによって、その測定場所による相違点の誤差を明らかにする目的で行った。ここに、以下報告する。

2. 実験方法

試料の作成は、ビスマステルライド、ビスマスセレンアライドを化学量論的に秤量混合した。この2元素の化合物を化学的に洗浄・乾燥した石英管の中に入れ、 10^{-4} Torr程度で真空封入した。真空封入した試料を 800°C で10時間、電気炉の中で加熱溶融させたのち、水中急冷させた。水中に急冷させたインゴットをメノウの乳ばちで200メッシュ程度につぶした。 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ 系のそれぞれに対応する混合物を作製した。これらの混合物を蛍光X線分析の検量線作成のための標準物質として調製した。この調製した試料の成形は、水圧機により400kgを加えて圧縮し、直径20mm ϕ 、厚さ2mmの円板状に行った。原子バ

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
 セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

ーセントは次のとおりである。ビスマステルライドのビスマスは39.48%とテルルは60.52%であり、ビスマスセレンライドのビスマスは39.63%であり、セレンライドは60.37%である。

分析に使用した蛍光X線分析装置は、理学電機製ガイガフレックス型である。蛍光X線測定に用いたスペクトル線は、ビスマス L_{α} 線、テルル K_{α} 線およびセレン K_{α} 線である。回折角度($^{\circ}$)は、フッ化リチウムを用いた 2θ として、TABLE 1 のとおりである。

TABLE 1 X-Ray Fluorescent Spectra of Bismuth, Tellurium and Selenium Diffracted by LiF Crystal.

Element		Bismuth	Tellurium	Selenium
Spectra		Bi L_{α}	Te K_{α}	Se K_{α}
Diffraction Angle ($^{\circ}$)	①	47.38	18.26	45.70
	②	47.37	18.25	45.69
	③	47.35	18.23	45.67
	④	47.34	18.21	45.65
	⑤	47.33	18.20	45.64
Background		49.00	17.25	44.50

蛍光X線の強度は、シンチレーション計数管で測定し、40秒間の計数値を用いた。計数値は3回測定し、その平均値を分析に用いた。

分析に用いた実験装置の条件は、次のとおりである。

- (1) 電 圧……50kV
- (2) 電 流……20mA
- (3) 分 析 線……TABLE 1 を参照
- (4) 検 出 器……シンチレーション計数管
- (5) X 線 通 路……空気中
- (6) 分光結晶……フッ化リチウム (LiF)
- (7) 波高分析器……微分方式
- (8) 試料の回転……毎分40回転
- (9) X線の管球……フィリップス製タングステン管球
- (10) マ ス ク……チタン・ダイアグラム (10mm ϕ)

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法によるセミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析(沢)

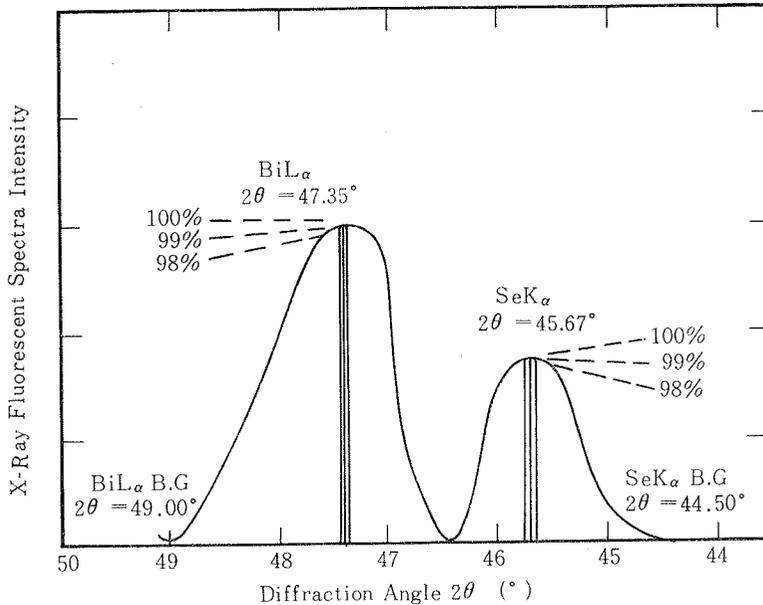


FIG. 1 X-Ray Fluorescent Spectra of Bismuth (BiL_α) and Selenium (SeK_α) Diffracted by LiF Crystal.

ピークは5ポジションで、バックグラウンドはその左右の4ポジションである。この蛍光X線の強度およびバックグラウンドの測定は、FIG. 1のとおりである。

各試料に対する重量百分率は、TABLE 2のとおりである。

TABLE 2 Composition of Standard Materials with $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ System in Weight Percents by Chemical Analysis.

Bi_2Te_3 Bi_2Se_3	W_{Bi} ($W_t\%$)	W_{Te} ($W_t\%$)	W_{Se} ($W_t\%$)
00	51.65	48.35	0.00
02	53.65	40.14	6.20
04	55.82	31.29	12.89
06	58.16	21.71	20.13
08	60.70	11.32	27.98
0X	63.46	0.00	36.53

蛍光X線分析の強度値の計算方法は次のとおりである。

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

- 1 INCIDENT RADIATION:
HOW MANY DIFFERENT INCIDENT SPECTRA? 1
INCIDENT SPECTRUM NO. 1 ---
TUBE ANODE, OR MONO? RH
VOLTAGE ON TUBE (KV)? 50
ANODE ANGLE (E.G. 26)? 90
MM OF BE (E.G. 0.5)? 0.125
FILTER (BLANKS=NONE)?
PRINT SPECTRUM (Y,N)? N
NEXT QUESTION NUMBER? 2
- 2 ELEMENTS PRESENT (WHETHER MEASURED OR NOT) LIST ALL
OF THEM ON THE SAME LINE:
?BI TE SE
NEXT QUESTION NUMBER? 3
- 3 LINES OF INTEREST
FOR EACH LINE, INPUT AS MANY AS NEEDED OF:
ELEMENT, LINE, AND INCIDENT SPECTRUM NUMBER
(END LIST WITH BLANKS)
LINE 1? BI LA
LINE 2? TE KA
LINE 3? SE KA
LINE 4?
LINE 1 BI LA 1
LINE 2 TE KA 1
LINE 3 SE KA 1
NEXT QUESTION NUMBER? 4
PREPARING PARAMETER FILES.
NEW PARAMETER FILES ARE READY.
- 4 SAMPLE GEOMETRY:
ENTER INCIDENCE AND EXIT
ANGLES FOR EACH LINE:
BI LA1? 63 40
TE KA ? 63 40
SE KA ? 63 40
NEXT QUESTION NUMBER? 5
- 5 COMPOSITION:
ENTER THE AMOUNT OF EACH:
BI ? 51.65
TE ? 48.35
SE ? 0.0
GRAMS PER SQ CM? 999
THEORETICAL INTENSITIES
(BY FUND. PARAMS AND ALPHA FACTORS):
BI LA1 0.1014E+07 0.0000E+00
TE KA 0.2782E+06 0.0000E+00
SE KA 0.0000E+00 0.0000E+00
NEXT QUESTION NUMBER? 5

3. 実験結果

試料中の目的元素 (I_i) と純元素の蛍光X線強度 (I_{pi}) の比、すなわち I_i/I_{pi} ($I=I_1$ はビスマス、 I_3 はテルルおよび I_4 はセレン) を求めた。

この TABLE 3 は $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ の相対強度値である。 I_p という純元素

TABLE 3 X-Ray Fluorescent Spectra Intensity Ratios of
Bismuth-Tellurium-Selenium, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$.

Bi_2Te_3 Bi_2Se_3		$I_{\text{Bi}}/I_{\text{PBi}}$	$I_{\text{Te}}/I_{\text{PTe}}$	$I_{\text{Se}}/I_{\text{PSe}}$
0 0	A 9 8	0.607715	0.346276	
	A 9 9	0.607726	0.347226	
	1 0 0	0.608531	0.347594	
	B 9 9	0.608710	0.348274	
	B 9 8	0.611137	0.348164	
	A V R	0.608764	0.347507	
0 2	A 9 8	0.643476	0.287496	0.037205
	A 9 9	0.645444	0.287876	0.037022
	1 0 0	0.647421	0.287771	0.037021
	B 9 9	0.647181	0.287811	0.037132
	B 9 8	0.649179	0.287795	0.037166
	A V R	0.646540	0.287750	0.037109
0 4	A 9 8	0.686911	0.226179	0.076397
	A 9 9	0.687953	0.225259	0.076212
	1 0 0	0.689487	0.226402	0.076423
	B 9 9	0.690097	0.226482	0.076277
	B 9 8	0.691914	0.226354	0.076446
	A V R	0.689272	0.226235	0.076351
0 6	A 9 8	0.738786	0.152887	0.125685
	A 9 9	0.741461	0.152803	0.125560
	1 0 0	0.742800	0.152896	0.125794
	B 9 9	0.742948	0.152605	0.126009
	B 9 8	0.745761	0.152586	0.126197
	A V R	0.742351	0.152755	0.125849
0 8	A 9 8	0.792767	0.079499	0.175799
	A 9 9	0.793501	0.079721	0.176135
	1 0 0	0.795901	0.080279	0.176269
	B 9 9	0.796950	0.080449	0.176725
	B 9 8	0.799681	0.080639	0.176454
	A V R	0.795760	0.080117	0.176276
0 X	A 9 8	0.856855		0.235539
	A 9 9	0.858718		0.235527
	1 0 0	0.862386		0.235966
	B 9 9	0.862347		0.235983
	B 9 8	0.863420		0.235943
	A V R	0.860745		0.235792

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

の強度値は加重平均により個別に計算した。

TABLE 4 は TABLE 3 と同様な相対強度である。この TABLE 4 の値

TABLE 4 X-Ray Fluorescent Spectra Intensity Ratios
of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$.

Bi_2Te_3 Bi_2Se_3		$I_{\text{Bi}}/I_{\text{PBi}}$	$I_{\text{Te}}/I_{\text{PTe}}$	$I_{\text{Se}}/I_{\text{PSe}}$
0 0	A 9 8	0.607964	0.347396	
	A 9 9	0.607982	0.348330	
	1 0 0	0.608785	0.348684	
	B 9 9	0.608966	0.349373	
	B 9 8	0.611400	0.349273	
	A V R	0.609019	0.348611	
0 2	A 9 8	0.643670	0.288482	0.037233
	A 9 9	0.645637	0.288847	0.037050
	1 0 0	0.647612	0.288729	0.037048
	B 9 9	0.647373	0.288776	0.037160
	B 9 8	0.649376	0.288769	0.037195
	A V R	0.646734	0.288721	0.037137
0 4	A 9 8	0.686946	0.227018	0.076452
	A 9 9	0.687957	0.226081	0.076264
	1 0 0	0.689522	0.227217	0.076475
	B 9 9	0.690132	0.227303	0.076330
	B 9 8	0.691949	0.227685	0.076500
	A V R	0.689301	0.227212	0.076404
0 6	A 9 8	0.738665	0.153482	0.125768
	A 9 9	0.741341	0.153389	0.125642
	1 0 0	0.742680	0.153473	0.125875
	B 9 9	0.742828	0.153186	0.126091
	B 9 8	0.745638	0.153161	0.126280
	A V R	0.742230	0.153338	0.125931
0 8	A 9 8	0.792464	0.079832	0.175906
	A 9 9	0.793202	0.080050	0.176260
	1 0 0	0.795603	0.080606	0.176374
	B 9 9	0.796649	0.080779	0.176830
	B 9 8	0.799374	0.080972	0.176561
	A V R	0.795458	0.080448	0.176386
0 X	A 9 8	0.856248		0.235662
	A 9 9	0.858119		0.235652
	1 0 0	0.861788		0.236089
	B 9 9	0.861744		0.236106
	B 9 8	0.862805		0.236069
	A V R	0.860141		0.235916

は、純元素 I_p のバックグラウンドを求める方法として、加重平均より A98 のバックグラウンドとして設定し、各試料に同一の値を採用して計算した。

TABLE 3 および TABLE 4 の A98 (ピークの98%)、A99 (ピークの99%)、100、B99 (ピークの99%) および B98 (ピークの98%) は、FIG. 1 に示すとおりである。すなわち、ピークの値より大きい回折角度 (A98およびA99) と小さい回折角度 (B99およびB98) である。一方、AVR は5ポジションの相対強度値の平均値である。

この相対強度の精度を高めるために、加重平均法³⁾の以外に、ピーク値のバックグラウンドを同一値として、計算を行った。その結果、誤差は0.04%以下であることがわかった。0.04%以下であれば実験としては無視できる範囲である。ゆえに、採用方法は実験者が意思決定すればよい。

4. 検 討

4.1 理論強度と実験強度の検討

4.1.1 ビスマスの理論強度と実験強度の比較

ビスマス L_{α} 線における理論値と実験値の強度を、それぞれ I_{th} と I_{ex} とする。この I_{th} および I_{ex} を縦軸とし、重量百分率 (W) を横軸としてプロットするならば、FIG. 2 のとおりになる。

重量百分率 (W_i) に対する理論強度 (I_{th}) および実験強度 (I_{ex}) との関係は、式(1)と(2)のように書くことができる。

理論強度の場合では、

$$I_{th} = 236.29 + 7360.4W_{Bi} + 62.023W_{Bi}^2 \quad (1)$$

および実験強度の場合では、

$$I_{ex} = 298.05 + 7653.0W_{Bi} + 58.324W_{Bi}^2 \quad (2)$$

この式は双曲線であり、Wの増加と共に大きくなっている。この I_{th} と I_{ex} との関係を書くならば、式(3)と(4)になり

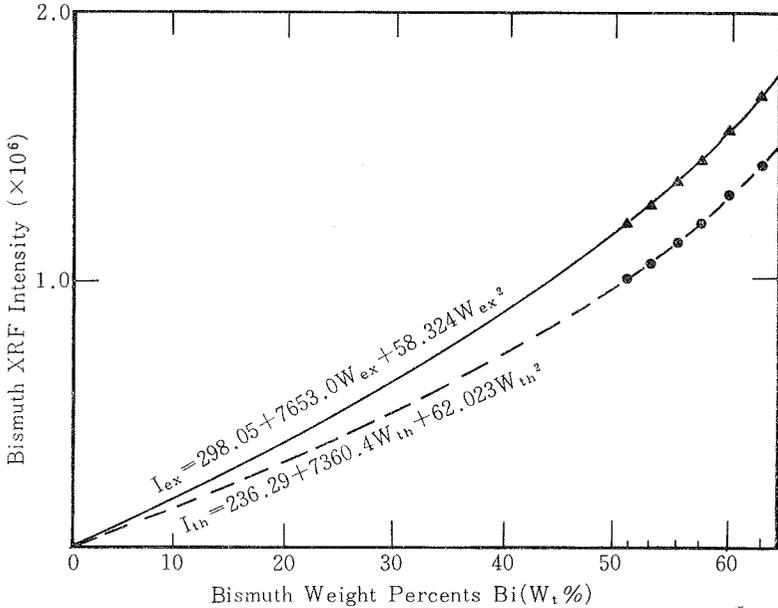


FIG. 2 Experimental and Theoretical Intensities of X-Ray Fluorescent Spectrometry to Weight Percents on Bismuth (Bi).

理論強度の場合では、

$$I_{th} = 30620 + 1.2142I_{ex} \quad (3)$$

および実験強度の場合では、

$$I_{ex} = -36777 + 0.8236I_{th} \quad (4)$$

のコンピュータ処理ができた。したがって、理論強度と実験強度との相関係数が計算できた。これらの計算はコンピュータの FORTRAN 高級言語によって処理を行った^{4)~8)}。回帰分析の直線の式のプログラムである。

```

000001      DIMENSION X(200), Y(200), W1(200), W2(200)
000002      111 READ(5,500, END=90)N
000003      500 FORMAT(I5)
000004      READ(5,501)(X(I), Y(I), I=1, N)
000005      501 FORMAT(2F12.2)
000006      IF(N.LE.0) STOP
000007      FN=N
000008      XBAR=SUM(X,N)/FN
    
```

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法によるセミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

```

000009      WRITE(6,301)N
000010      YBAR=SUM(Y,N)/FN
000011      DO 10 I=1, N
000012          W1(I)=(X(I)-XBAR)*(Y(I)-YBAR)
000013 10      W2(I)=(X(I)-XBAR)**2
000014          B=SUM(W1,N)/SUM(W2,N)
000015          A=YBAR-B*XBAR
000016          WRITE(6,302) X(1),Y(1),A,B,(X(I),Y(I),I=2,N)
000017 201    FORMAT(10F12.2)
000018 301    FORMAT(1H,5X,*** LEAST SQUARES ON II/IPI=A+BX***,
           ¥ 15X,'INPUT DATA (N=',12,1H )/
           ¥ 1H0,15X,1HX,19X,1HY/)
000019 302    FORMAT(1H , 2F20.6,6X,3HY =, F12.6,4H + (,F12.6,3H)*X/
           (1H,2F20.6))
000020      GO TO 111
000021 90    STOP
000022      END
C      SUB-PROGRAM
000023      FUNCTION SUM(Z,N)
000024      DIMENSION Z(200)
000025      SUM=0.0
000026      DO 20 I=1,N
000027 20    SUM=SUM+Z(I)
000028      RETURN
000029      END

```

一方 ビスマス、テルルおよびセレンの 5-Points を測定し、統計処理を行ったのが TABLE 5 である。

TABLE 5 Average, Sum of Squares, Standard Deviation and Coefficient of Variations in 5-Points for Intensity on Bismuth(Bi), Tellurium(Te) and Selenium(Se).

Intensity Ratio				
Element	A98	A99	B99	B98
Bi	97.05	98.68	99.39	98.05
Te	96.90	98.47	99.30	98.38
Se	97.95	99.20	98.90	97.71
Average	97.28	98.78	99.21	98.04
SUM SQU.	4.3622	1.8934	0.9906	1.6365
STN. DEV.	0.5393	0.3553	0.2577	0.3303
COF. VAR.	0.005544	0.003599	0.002598	0.003369

ビスマスの実験強度を検討すれば、次のとおりである。まず、TABLE 5の統計的なデータを分析すると、A98では97.05%、A99では98.68%になり、初期の値より少なくなっているが、B99とB98では大きくなっている。A98とA99では、平均値(Average)よりも小さくなっている。一方、標準偏差(STN. DEV)および変動係数(COF. VAR)は、A98・A99はB98・B99よりも大きいことがわかった。A98の平方和(SUM. SQU)は、他のA99・B99およびB98よりも3倍以上大きいことがわかった。

4.1.2 テルルの理論強度と実験強度の比較

テルル K_{α} 線における理論値 (I_{th}) と実験値 (I_{ex}) を縦軸に、重量百分率 (W) を横軸にするならば、FIG. 3 のとおりにプロットすることができる。

FIG. 3 の関係を、式(5)と(6)のように書くことができる。

理論式の場合では、

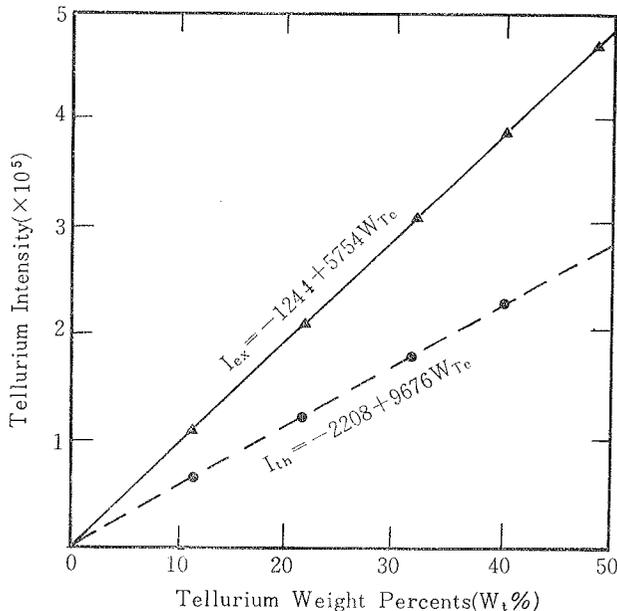


FIG. 3 Experimental and Theoretical Intensity of X-Ray Fluorescent Spectrometry to Weight Percents (W_{Te}) on Tellurium (Te).

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

$$I_{th} = -2208.2 + 9676.1W_{Te} \quad (5)$$

および実験式の場合では、

$$I_{ex} = -1244.6 + 5753.9W_{Te} \quad (6)$$

テルルの重量百分率が大きくなるにつれて、理論強度値および実験強度値は大きくなっている。この場合に、理論強度値は実験強度値よりも大きくなっていることがわかる。したがって、 I_{th} と I_{ex} との関係を書くならば、式(7)と(8)のとおりである。

実験強度値から求められる理論強度値との関係は、

$$I_{th} = -1457.8 + 0.5946I_{ex} \quad (7)$$

および理論強度値から求められる実験強度値との関係は、

$$I_{ex} = 2528.4 + 1.6818I_{th} \quad (8)$$

となる。

I_{th} 式における $0.5946I_{ex}$ に逆数をとれば、 $1.6818I_{th}$ になる。ゆえに、それぞれの勾配が 0.5946 と 1.6818 であることがわかる。

テルルの強度比の平均値 (Average) は **TABLE 4** のとおりで、 $A98 \cdot A99$ では $B98 \cdot B99$ の値よりも小さくなっている。 $B99 \cdot B98$ はそれぞれ 0.3 と 0.38% も大きくなっている。

4.1.3 セレンの理論強度と実験強度の比較

セレン K_{α} 線における理論強度 (I_{th}) と実験強度 (I_{ex}) を縦軸に、セレンの重量百分率 (W_{Se}) を横軸にするならば、**FIG. 4** のとおりにプロットすることができる。

FIG. 4 の関係を式(9)と(10)のように書くことができる。

セレンの重量百分率から求められる理論強度値としては、

$$I_{th} = -15962 + 29063W_{Se} \quad (9)$$

およびセレン重量百分率から求められる実験強度値としては、

$$I_{ex} = -33334 + 68201W_{Se} \quad (10)$$

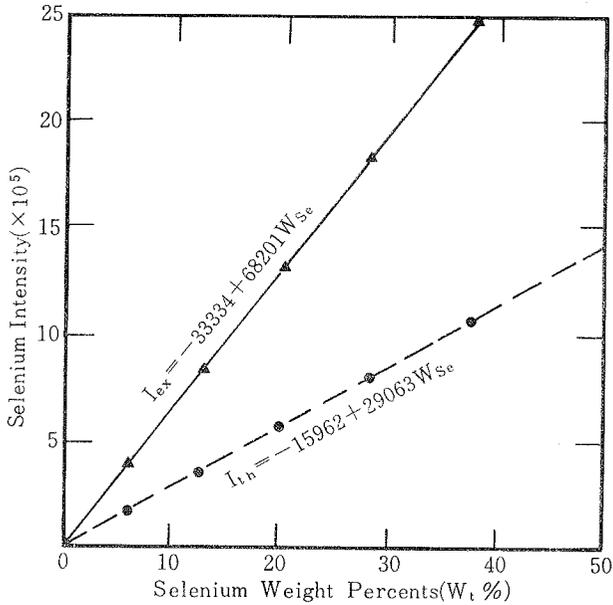


FIG. 4 Experimental and Theoretical Intensity of X-Ray Fluorescent Spectrometry to Selenium Weight Percents(W_{Se}) on Selenium.

セレン K_{α} 線の強度値 (I_{th} および I_{ex}) は、テルル K_{α} 線の強度値と同様な傾向である。セレンの重量百分率が大きくなるにつれて、 I_{th} と I_{ex} の差はますます大きくなっている。その関係を式(11)と(12)のとおり書くことができる。

実験強度値から求められる理論強度値との関係は、

$$I_{th} = -1780.9 + 0.42615 I_{ex} \quad (11)$$

および理論強度値から求められる実験強度値との関係は、

$$I_{ex} = 4376.0 + 2.3466 I_{th} \quad (12)$$

となる。

テルルでの勾配比が2.83であるのに対して、セレンの勾配比は5.51であり、その比は1.95倍になっていることがわかる。セレンの強度はビスマスとテルルと相異なって、A98・B99およびB98では、A99よりも大きくなっているからである。

4.2 放物線の式による解析

4.2.1 ビスマス強度値に関する放物線の式

ビスマスの相対強度 $[I/I_p(\text{Bi})]$ を縦軸とし、ビスマスの重量百分率 (W_{Bi}) を横軸とすれば、**FIG. 5** のとおりになる。セレン化ビスマス系の \blacktriangle 表示を放物線の式にすれば、実験式はコンピュータの FORTRAN 言語を用いて処理すれば、式(13)のとおりである。

ビスマスとテルルにおけるビスマスの相対強度は、

$$I/I_p(\text{Bi}) = 0.0288 + 0.01635W_{\text{Bi}} - 0.00006859W_{\text{Bi}}^2 \dots \dots \dots \text{(at BiSe)} \quad (13)$$

同様に、テルル化ビスマス系の \bullet 表示を書くならば、

ビスマスとテルルにおけるビスマスの相対強度は、

$$I/I_p(\text{Bi}) = 0.0115 + 0.01310W_{\text{Bi}} - 0.00003246W_{\text{Bi}}^2 \dots \dots \dots \text{(at BiTe)} \quad (14)$$

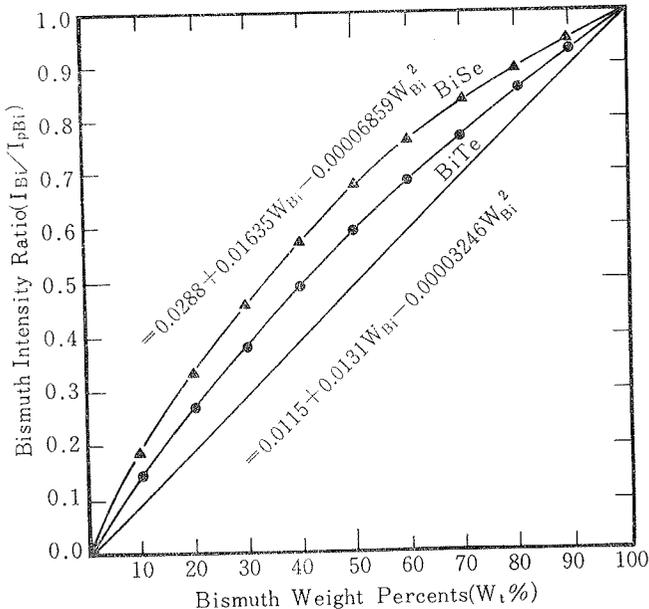


FIG. 5 Relation Between Intensity Ratios of X-Ray Fluorescent ($I_{\text{Bi}}/I_{\text{PBi}}$) and Weight Percents (W_{Bi}) on Bismuth.

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
 セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

になる。ここで、テルル・セレン化ビスマス系の未知試料計算に必要な相対強度の関係式は、式(15)のようになる。

すなわち、ビスマスの重量百分率と相対強度の関係としては、

$$I/I_p(\text{Bi}) = 0.0288(1 - 0.0173W) + 0.01635(1 - 0.00325W)W - 0.00006859(1 - 0.00003613W)W^2 \quad (15)$$

```

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
CC          KSOC. DATA(AIJ23)  放物線の式                      C
CC          Y=A +B (X)+C (X)**2                                C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
000001      DIMENSION X(300), Y(300), R(3 , 4)
000002      EQUIVALENCE (R(1 , 4), A), (R(2 , 4), B), (R(3 , 4), C)
000003      111 READ(5 , 500, END=90)N
000004      500 FORMAT(I5)
000005      READ(5 , 501) (X(I), Y(I), I=1 , N)
000006      501 FORMAT(2F8.4)
000007      IF(N.LE.O) STOP
000008      DO 10 I=1 , 3
000009      DO 10 J=1 , 4
000010      10 R(I, J)=0.0
000011      DO 20 I=1 , N
000012          R(1 , 2) =R(1 , 2)+X(I)
000013          R(1 , 3) =R(1 , 3)+X(I)**2
000014          R(1 , 4) =R(1 , 4)+Y(I)
000015          R(2 , 3) =R(2 , 3)+X(I)**3
000016          R(2 , 4) =R(2 , 4)+X(I)*Y(I)
000017          R(3 , 3) =R(3 , 3)+X(I)**4
000018      20 R(3 , 4) =R(3 , 4)+Y(I)*X(I)**2
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
000019          R(1 , 1) =N
000020          R(2 , 1) =R(1 , 2)
000021          R(2 , 2) =R(1 , 3)
000022          R(3 , 1) =R(1 , 3)
000023          R(3 , 2) =R(2 , 3)
000024          CALL SWEEPS (R , 3 , 3 , 4 , 1.0E-06, ILL)
000025          IF(ILL. NE.O.O) WRITE(6 , *) ILL
000026          WRITE(6 , 601)
000027      601 FORMAT (1H , 5X,'====*Y=A +B(X)+C(X)**2 OF
           ¥ EQUATION***=/'1H , 15X, 1HX, 19X, 1HY/)
000028          WRITE(6,602) X(1),Y(1),A,B,C, (X(I), Y(I),1=2,N)
000029      602 FORMAT(1H , 2F12.6, 6X, 3HY =, F12.6, 4H + (F12.6,
           ¥ 3H)*X,4H + (F12.6, 6H)*X**2/(1H , 2F12.6))
000030          GO TO 111
000031      90 STOP
000032      END
    
```

のようになる。

この放物線の式による解析は、FORTRAN 高級言語を用いて処理を行った^{4)~8)}。

4.2.2 テルル強度値に関する放物線の式

テルルの相対強度 $[I/I_p(\text{Te})]$ を縦軸とし、テルルの重量百分率 (W_{Se}) を横軸とすれば、**FIG. 6** のとおりになる。セレン化テルル系の×表示を放物線の式にすれば、無理なので直線の式になる。

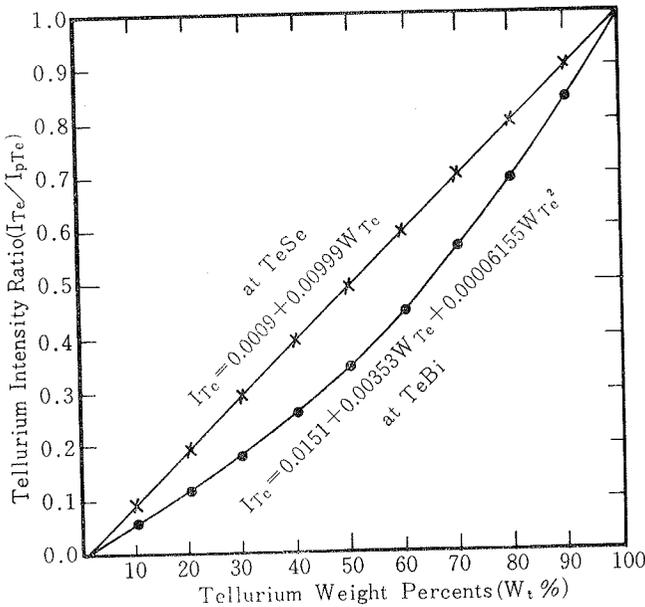


FIG. 6 Relation Between Intensity Ratios of X-Ray Fluorescent ($I_{\text{Te}}/I_{\text{pTe}}$) and Weight Percents (W_{Te}) on Tellurium.

テルルとセレンにおけるテルルの相対強度は、

$$I/I_p(\text{Te}) = 0.0009 + 0.00999W + 0.00000093W^2 \dots \dots \dots \text{(at TeSe)} \quad (16)$$

同様に、ビスマス化テルル系の●表示を放物線の式にすれば、

テルルとビスマスにおけるテルルの相対強度は、

$$I/I_p(\text{Te}) = 0.0151 + 0.00353W + 0.00006155W^2 \dots \dots \dots (\text{at TeBi}) \quad (7)$$

となる。ここで、セレン・ビスマス化テルル系の未知試料を計算する式としては、テルルの重量百分率と相対強度の関係式は、

$$I/I_p(\text{Te}) = 0.0009(1 + 0.0142W) + 0.00999(1 - 0.00646W)W + 0.00000003(1 + 0.00006152W)W^2 \quad (8)$$

のようになる。

4.2.3 セレン強度値に関する放物線の式

セレンの相対強度 $[I/I_p(\text{Se})]$ を縦軸とし、セレンの重量百分率 (W_{Se}) を横軸とすれば、**FIG. 7** のとおりになる。ビスマス化セレン系を ● 表示、テルル化セレン系を × 表示すれば、式(19)と(20)のとおりになる。

セレンとビスマスにおけるセレンの相対強度は、

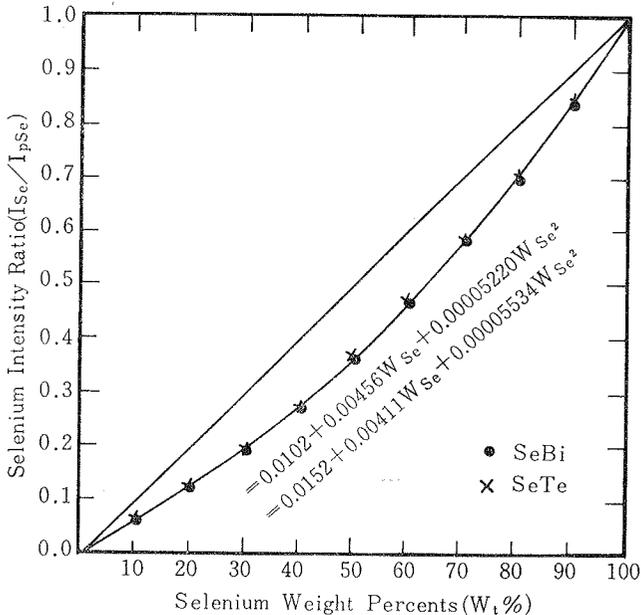


FIG. 7 Relation Between Intensity Ratios of X-Ray Fluorescent ($I_{\text{Se}}/I_{\text{pSe}}$) and Weight Percents (W_{Se}) on Selenium.

$$I/I_p(\text{Se}) = 0.0152 + 0.00411W + 0.00005534W^2 \dots \dots \dots \text{ (at SeBi) (19)}$$

およびセレンとテルルにおけるセレンの相対強度は、

$$I/I_p(\text{Se}) = 0.0102 + 0.00456W + 0.00005220W^2 \dots \dots \dots \text{ (at SeTe) (20)}$$

となる。

このビスマス・テルル化セレン系の未知試料に関して相対強度値を求められる計算式は、式(19)と(20)によって、次の式(21)のように書くことができる。

すなわち、セレンの重量百分率と相対強度の関係式は、

$$I/I_p = 0.0152(1 - 0.0050W) + 0.00411(1 + 0.00045W)W + 0.00005534(1 - 0.00000314W)W^2 \dots \dots \dots \text{ (21)}$$

のようになる。

4.3 双曲線の式による解析

4.3.1 ビスマスに関する双曲線の式

放物線の式による解析を行った値 (FIG. 5) を逆数にすれば、FIG. 8 のようになる。この FIG. 8 は相対強度の逆数と重量百分率の逆数をプロットしている。

ビスマスとテルルにおけるビスマスの重量百分率と相対強度との双曲線の式として、

$$I_p/I(\text{Bi}) = 0.3619 + \frac{73.757}{W_{\text{Bi}}} \dots \dots \dots \text{ (at BiTe) (22)}$$

ビスマスとセレンにおけるビスマスの重量百分率と相対強度との双曲線として、

$$I_p/I(\text{Bi}) = 0.4067 + \frac{51.137}{W_{\text{Bi}}} \dots \dots \dots \text{ (at BiSe) (23)}$$

のようになる。

次に、相対強度と重量百分率の比に対して、重量百分率との関係式を表示すれば、式(24)と(25)になる。すなわち、BiTe の場合には、

$$\frac{W}{I/I_p}(\text{Bi}) = 73.757 + 0.3619W_{\text{Bi}} \dots \dots \dots \text{ (at BiTe) (24)}$$

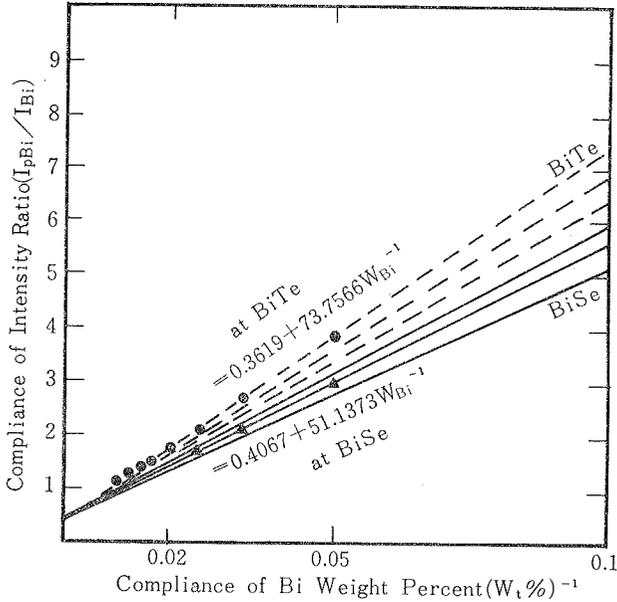


FIG. 8 Relation Between Compliance of X-Ray Fluorescent Intensity Ratios ($I_{P_{Bi}}/I_{Bi}$) and Compliance of Weight Percents(W_{Bi}) on Bismuth.

あるいは、BiSe の場合では、

$$\frac{W}{I/I_p}(\text{Bi}) = 51.137 + 0.4067 W_{\text{Bi}} \dots \dots \dots (\text{at BiSe}) \quad (25)$$

となる。この関係式により双曲線の式を書くならば、式(20)と(27)のようになる。

すなわち、BiTe の場合として、

$$I/I_p(\text{Bi}) = \frac{W_{\text{Bi}}}{73.757 + 0.3619 W_{\text{Bi}}} \dots \dots \dots (\text{at BiTe}) \quad (26)$$

あるいは、BiSe の場合として、

$$I/I_p(\text{Bi}) = \frac{W_{\text{Bi}}}{51.137 + 0.4067 W_{\text{Bi}}} \dots \dots \dots (\text{at BiSe}) \quad (27)$$

となる。ここで、分母の W_{Bi} に乗じる係数を総合吸収励起係数となる。

4.3.2 テルルに関する双曲線の式

双曲線の式は、4.2.2における放物線の FIG. 6 を逆数にすれば、FIG. 9 の

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法によるセミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

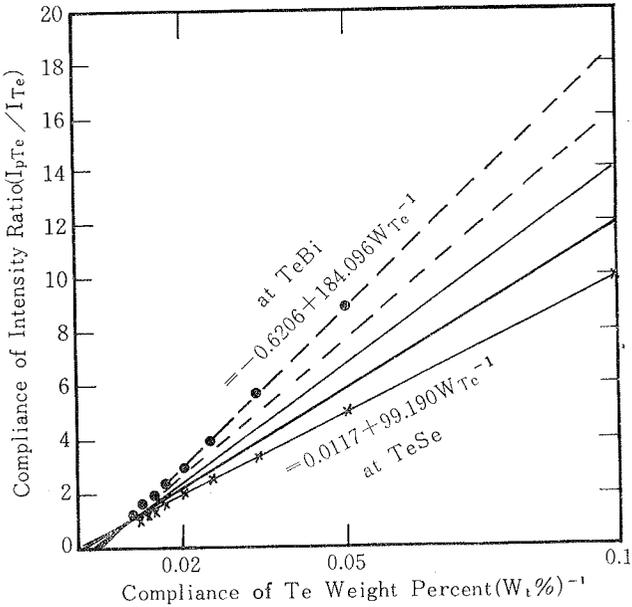


FIG. 9 Relation Between Compliance of X-Ray Fluorescent Intensity Ratios ($I_{P_{Te}}/I_{Te}$) and Compliance of Weight Percents(W_{Te}^{-1}) on Tellurium.

ようになる。この FIG. 9 は相対強度の逆数と重量百分率の逆数をプロットしている。

TeBi のときは、

$$I_p/I(Te) = -0.6206 + \frac{184.096}{W_{Te}} \dots \dots \dots \text{(at TeBi) (28)}$$

あるいは、TeSe のときは、

$$I_p/I(Te) = 0.0117 + \frac{99.190}{W_{Te}} \dots \dots \dots \text{(at TeSe) (29)}$$

次に、相対強度と重量百分率の比に対して、重量百分率との関係を表示すれば、TeBi の関係の場合として、

$$\frac{W}{I/I_p}(Te) = 184.096 - 0.6206W_{Te} \dots \dots \dots \text{(at TeBi) (30)}$$

あるいは、TeSe の関係の場合として、

$$\frac{W}{I/I_p}(\text{Te}) = 99.190 + 0.0117W_{\text{Te}} \dots \dots \dots (\text{at TeSe}) \quad (31)$$

となる。この関係式により双曲線の式を書くならば、

TeBi のときは、

$$I/I_p(\text{Te}) = \frac{W_{\text{Te}}}{184.096 - 0.6206W_{\text{Te}}} \dots \dots \dots (\text{at TeBi}) \quad (32)$$

あるいは、TeSe のときは、

$$I/I_p(\text{Te}) = \frac{W_{\text{Te}}}{99.190 + 0.117W_{\text{Te}}} \dots \dots \dots (\text{at TeSe}) \quad (33)$$

となる。

4.3.3 セレンに関する双曲線の式

セレンに関する双曲線の式を求めるために、まず FIG. 7 の放物線の値を逆数にして、プロットしたのが FIG. 10 である。FIG. 10 におけるビスマス化

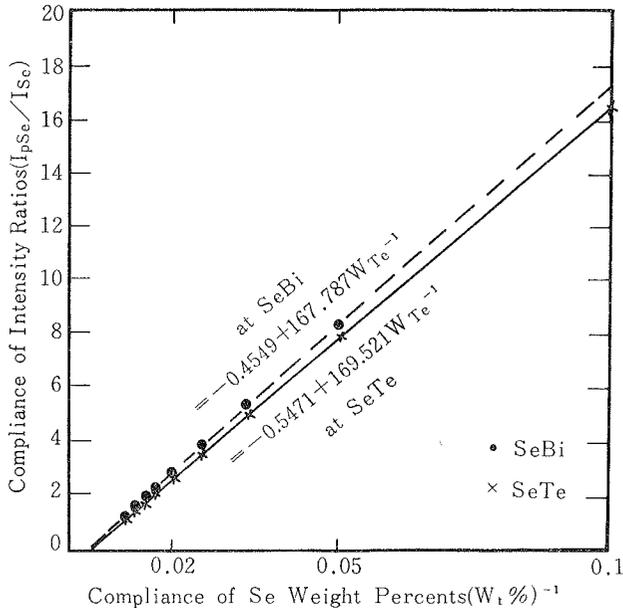


FIG. 10 Relation Between Compliance of X-Ray Fluorescent Intensity Ratios ($I_{P_{Se}}/I_{Se}$) and Compliance of Weight Percents(W_{Te}^{-1}) on Selenium.

セレンおよびテルル化セレンは、セレンの重量百分率が大きくなるにつれ大きくなっている。また、その差はかなり接近していることがわかる。この計算式は式(34)と(35)のとおりである。SeBi のときでは、

$$I_p/I(\text{Se}) = -0.4549 + \frac{167.787}{W_{\text{Se}}} \dots \dots \dots (\text{at SeBi}) \quad (34)$$

あるいは、SeTe のときでは、

$$I_p/I(\text{Se}) = -0.5471 + \frac{169.521}{W_{\text{Se}}} \dots \dots \dots (\text{at SeTe}) \quad (35)$$

次に、相対強度と重量百分率の比に対して、重量百分率との関係を表示すれば、SeBi の場合は、

$$\frac{W}{I/I_p}(\text{Se}) = 167.787 - 0.4549W_{\text{Se}} \dots \dots \dots (\text{at SeBi}) \quad (36)$$

あるいは、SeTe の場合は、

$$\frac{W}{I/I_p}(\text{Se}) = 169.521 - 0.5471W_{\text{Se}} \dots \dots \dots (\text{at SeTe}) \quad (37)$$

となる。この関係式により双曲線の式を書くならば、SeBi の場合は、

$$I/I_p(\text{Se}) = \frac{W_{\text{Se}}}{167.787 - 0.4549W_{\text{Se}}} \dots \dots \dots (\text{at SeBi}) \quad (38)$$

あるいは、SeTe の場合は、

$$I/I_p(\text{Se}) = \frac{W_{\text{Se}}}{169.521 - 0.5471W_{\text{Se}}} \dots \dots \dots (\text{at SeTe}) \quad (39)$$

となる。

4.4 実験強度による重量百分率の計算

ビスマスの重量百分率の計算は、比較的広い分野の含有量を計算するため、2次式の検量線式を採用した。

$$W = A + BI + CI^2 \quad (40)$$

ここで、A、BおよびCは定数である。

実際の計算に用いた式は、次のとおりである。

ビスマスの実験強度と重量百分率との関係式は、

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

$$W_{Bi} = 12.235 + 39.594 \times 10^{-6}I - 5.4794 \times 10^{-12}I^2 \quad (4)$$

およびテルルの実験強度と重量百分率との関係式は、

TABLE 6 Weight Percents Ratios of Bismuth-Tellurium-Selenium, $Bi_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ System.

$\frac{Bi_2Te_3}{Bi_2Se_3}$		$\frac{W_{Bi}}{W_{Bi}^*}$ 100(%)	$\frac{W_{Te}}{W_{Te}^*}$ 100(%)	$\frac{W_{Se}}{W_{Se}^*}$ 100(%)
0 0	A 9 8	98.36	96.84	
	A 9 9	99.26	98.63	
	1 0 0	100.00	100.00	
	B 9 9	99.62	99.44	
	B 9 8	98.87	98.41	
0 2	A 9 8	98.09	97.12	98.59
	A 9 9	99.17	98.76	99.39
	1 0 0	100.00	100.00	100.00
	B 9 9	99.59	99.25	99.17
	B 9 8	98.65	98.27	98.09
0 4	A 9 8	98.25	97.12	98.02
	A 9 9	99.22	98.23	99.11
	1 0 0	100.00	100.00	100.00
	B 9 9	99.66	99.28	98.66
	B 9 8	98.86	98.85	97.67
0 6	A 9 8	98.18	97.20	97.93
	A 9 9	99.27	98.69	99.18
	1 0 0	100.00	100.00	100.00
	B 9 9	99.63	99.08	98.99
	B 9 8	98.90	98.07	97.90
0 8	A 9 8	98.82	96.33	97.74
	A 9 9	99.73	98.07	99.28
	1 0 0	100.00	100.00	100.00
	B 9 9	99.70	99.44	99.07
	B 9 8	98.96	98.71	97.69
0 X	A 9 8	98.21		97.82
	A 9 9	99.16		99.17
	1 0 0	100.00		100.00
	B 9 9	99.64		98.82
	B 9 8	98.80		97.57

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
 セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

$$W_{Te} = 0.132 + 103.333 \times 10^{-6}I \quad (42)$$

あるいは、セレンの実験強度と重量百分率との関係式は、

$$W_{Se} = 0.504 + 14.65 \times 10^{-6}I \quad (43)$$

のようになる。

実験強度より計算した重量百分率をA98、A99、100、B99およびB98の5ポジションに分類した。ここで、この各試料におけるピークポイントを100とすれば、それぞれの値を表したのが **TABLE 6** である。これによってわかることは、ピークポイントのわずかなずれによって、誤差が生じることがわかった。

式によって各係数を用いて処理した重量百分率の計算結果は、**TABLE 7** において5ポジションの中間点を100とすれば、左右をA98、A99、B99およびB98の場合を検討する。ビスマスでは全部大きくなり、テルルではA98・A99が大きく、他は小さくなっている。セレンはテルルと逆である。平均(Average)すればA98・A99が大きく、B99・B98が小さくなっている。平方和(SUM, SQU)・標準偏差(STN, DEV) および変動係数(COF, VAR) は、共に大きい係数からみると、A98、B98、B99およびA99の順になっている。いいかえるならば、中心ピークポジションから離れると変動係数が大きいことがわかった。

TABLE 7 Average, Sum of Squares, Standard Deviation and Coefficient of Variations in 5-Points for Weight Percent Ratio on Bismuth Tellurium and Selenium.

Weight Percents				
Element	A98	A99	B99	B98
Bi	98.84	99.64	99.30	98.32
Te	98.46	99.30	98.47	96.92
Se	97.78	98.94	99.23	98.02
Average	98.37	99.32	99.02	97.79
SUM SQU.	15.7140	2.4034	4.8026	7.0115
STN. DEV.	1.0235	0.4003	0.5658	0.6837
COF. VAR.	0.01040	0.004071	0.005714	0.006992

5. 結 言

テルル・セレン化ビスマスの各組成について、各原子の蛍光X線強度を測定し、セミ・ファンダメンタル・パラメータ法により、次の結論を得た。

- (1) 理論強度と実験強度値の比較において、放物線の式によって各係数が計算でき、理論と実験との置換係数を求めることができた。
- (2) 実験強度における統計的なデータは、次のとおりである。平方和は0.9906～4.362であり、標準偏差 (STN, DEV) は0.2577～0.5393であり、変動係数 (COF, VAR) は0.003369～0.005544である。
- (3) 放物線の式による解析において、2元素間の計算から3元素の成分を求めるのに必要な式を決定することができた。
- (4) 相対強度と重量百分率を共に逆数を取り、双曲線の式における係数を求めることによって、その相関係数を明白に求めることができた。
- (5) $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se})_3$ 系において、重量百分率の統計処理を行った。ビスマスの含有量では、存在値よりも大きくなっている。テルルの場合、A98とA99では大きく、一方、B99とB98では小さくなっている。セレンの場合、A98とA99では小さく、一方、B99とB98では大きくなっている。
- (6) 重量百分率の平均値 (Average) として、A98、A99およびB99は大きく、一方B98では小さくなっている。
- (7) 平方和 (SUM, SQU) として、最も大きいものはA98→B98→B99→A99の順になって小さくなっている。
- (8) 標準偏差 (STN, DEV) および変動係数 (COF, VAR) として、A98は、他の Position よりも2倍近くも大きくなっている。

謝 辞

この報告をまとめるに当たって、関西大学工学部および理学電機各位に深謝の意を表します。

半導体テルル・セレン化ビスマスの蛍光X線分析法による
セミ・ファンダメンタル・パラメータ法の解析 (沢)

参 考 文 献

- (1) 金 景勲・片山佐一；分化 **20** 29 (1971)
- (2) 金 景勲・片山佐一；X線分析の進歩II 192 (1971)
- (3) 沢 勲；大阪経済法科大学総合科学研究所年報 **7** 100 (1988)
- (4) 沢 勲；THE FORTRAN 弘文社 (1987)
- (5) 富士通；FACOM OSIV FORTRAN77 文法書 (1978)
- (6) 富士通；FACOM OSIV/F4 FORTRAN77 使用手引書 (1979)
- (7) 富士通；FACOM 230~25/35 SL 使用方法解説書 FORTRAN 編 (1981)
- (8) 富士通；FACOM FORTRAN SSLII 使用手引書 (1979)