

# 光学薄膜发射光谱分析中的标样应用

郭永廉 初真林 任 兵 谷松海

**摘要:** 通过对导电的铝镁合金膜、不导电的 $\text{TiO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ 介质膜和半导体 $\text{ZnSe}$ 光学膜层成份直接分析, 提出了三种光学薄膜光谱标样制备的新方法。在考察测定系统误差和放电机制之后, 提出了光学薄膜成份分析和一般光谱分析对标样不同要求的三点新看法。

发射光谱是一种相对分析方法, 必须应用一套标样进行比较以便鉴别元素的存在或确定元素的含量。所谓标样是指一系列含有待测元素准确含量的成套样品。在光学薄膜的发射光谱分析中, 用人工方法很难制备出与被测的光学薄膜性质完全相同的标准样品, 而光谱分析对标样和分析样品一致性的要求又很严格, 因此标准样品就成为光学薄膜成份光谱分析中的一个关键问题。

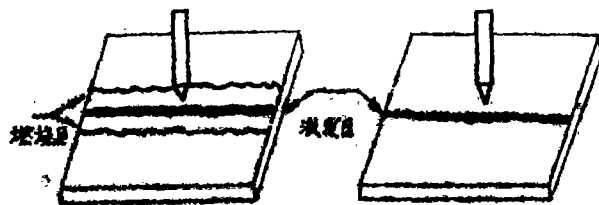
光谱分析是以标样为基准的分析方法, 因而标样的质量如何对分析结果影响很大。为了保证光谱分析结果的准确性, 光谱分析对标样的要求: (1) 标样中分析元素的含量必须准确。(2) 标样中各组分的分布必须均匀。(3) 标样中基体成分和第三元素组成必须与试样一致。(4) 标样中各组分的化学形态、物理性质及其它特性必须尽量与试样相一致。(5) 标样必须具有足够的化学稳定性。(6) 标样的形状和重量应与分析试样相适应等等。

我们对导电的铝镁合金膜、不导电的 $\text{TiO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ 光学介质膜和半导体的 $\text{ZnSe}$ 膜分析, 采用了不同形式的标样, 在特殊设计的运动电极下激发。从已获得的结果, 发现并不完全遵循上述对标样的要求。上面三种光学薄膜都是蒸镀在玻璃基体上, 膜厚在几百到几千 $\text{\AA}$ 左右。对铝镁合金膜用一般铸造的 $55 \times 55 \times 15\text{mm}$ 方块标样<sup>[1]</sup>;  $\text{TiO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ 用乙醇和甘油混合液, 调成一定稠度的悬浊液均匀涂到与样品基底相同的玻璃板上<sup>[2]</sup>;  $\text{ZnSe}$ 膜用配成与样品成份相近的溶液, 然后用滤纸吸附<sup>[3]</sup>。其中铝镁合金膜应用高频火花光源, 标样加一个修正系数。不导电和半导体膜用高压火花光源, 标样未加修正系数, 分析都取得了满意结果。这样就引起我们对标准样品中哪些因素影响光谱分析准确度作进一步考虑。

试样的蒸发和激发是一个非常复杂的物理过程。包括熔融、蒸发、解离、电离、激发、发射、自吸等环节, 加之标准样品又有许多苛刻的要求。那么标准样品对光学薄膜光谱分析的主要影响以及它们的作用机制又是怎样的呢? 下面试图通过对三种光学膜层标准样品的应用及其影响和机制进行讨论。

## 1. 导电铝镁合金膜(膜厚 $1000\sim 7000\text{\AA}$ )

测定结果和大型仪器对照表现出明显的系统误差。导致了本方法测定结果普遍偏高。这主要是标准和分析样品不一致, 合金膜是镀在玻璃基底上, 由于玻璃的导电、散热性很差, 而标样为导电好的合金块, 前者放电后的痕迹是宽而浅的斑痕, 后者则窄而深, 见下图。



(a) 样品

(b) 标样

图1 样品与标样放电燃烧斑痕示意图

为了证实上述看法，在相同条件下对一个标样进行了十六次测定，误差统计结果为平均偏差0.14，标准偏差0.19，变动系数6.8%。可以看出，在样品和标样一致的情况下不存在系统误差。

为了消除标样和样品不一致引进的系统误差，以二台大型仪器（800 Series 865 Model Plasma Atomcomp 和 Model PS-1 Serial 109）测定结果为基准，对本实验数据进行了修正。理论依据是：

设ICP—AES结果为 $c_i$ ，火花光谱结果为 $c_s$ ，则修正系数为：

$$K = \frac{c_i}{c_s}, \text{ 即 } c_i = Kc_s \quad (1)$$

由基本关系式

$$\Delta s = rb \log c + r \log a \quad (2)$$

$$\log c = H \Delta s - \log A$$

此处  $b = 1/rb$ ,  $A = a^{1/b}$ , 则  $c = 10^{(H \Delta s - \log A)}$  (3)

本实验结果 $c_s$ 即由上式而来，修正后 $c_s$ 乘了一个系数 $K$ ，表示为 $c_s'$ ， $c_s' = Kc_s$ ，

$$\text{即 } c_s' = K 10^{(H \Delta s - \log A)} \quad (4)$$

取对数  $\log c_s' = \log K + H \Delta s - \log A$  (5)

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{1}{H} \log c_s' + \frac{1}{H} \log A - \frac{1}{H} \log K \\ &= rb \log c_s' + r \log a - rb \log K \end{aligned} \quad (6)$$

由(6)式可知，修正系数对工作曲线的影响是使曲线平行移动而不影响线性关系， $K$ 值标志了系统误差的大小，通过应用 $K$ 值可消去系统误差。铝镁合金薄膜分析进行了这样的数据处理，得到满意结果。这种处理方法在矿物激光微区分析中已有应用<sup>[4]</sup>。

### 2. 不导电的TiO<sub>2</sub>—Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合膜

TiO<sub>2</sub>—Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜属于两组份、熔点高、难溶解的介质膜。它的标样采用了TiO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末按照计算好的配比称重，在玛瑙乳钵中研磨，用乙醇—甘油混合液调成一定稠度的悬浊液均匀地涂到与样品基体相同的玻璃板上，在温度均匀的平台烘干。样品膜层结构紧密，并以分子量级均匀牢固地分布于基体上呈透明状；而标样只能达到微米级均匀分布，且不透明。这种差异导致与样品同样量的标样，摄谱后黑度要偏低。解决的办法是增加粉末标样的涂量，其量多少要由实验来测定，使样品和标样的黑度基本相等，也可以理解为制作薄膜标

样的一种新方法。同时也考察了应用这种标样测定结果的系统误差。根据数理统计方法,对一已知含量为 $x_0$ 的样品进行几次测定,得到的平均值为 $\bar{x}$ ,在给定的置信度 $\alpha$ 时,这几次分析结果的平均值与 $x_0$ 之差不应大于 $t_{\alpha, n} \cdot m$ ,即

$$|\bar{x} - x_0| < t_{\alpha, n} \cdot m \text{ 或 } \frac{|\bar{x} - x_0|}{m} < t_{\alpha, n}, \text{ 其中 } t_{\alpha, n} \text{ 为 } Student \text{ 系数, } m \text{ 可由下式得到:}$$

$$m = \sqrt{\frac{\sum (x - x_i)^2}{n(n-1)}}$$

如果 $\frac{|\bar{x} - x_0|}{m} > t_{\alpha, n}$ , 则认为有系统误差。

这一判断的置信度为 $\alpha$ 。表1列出了10个样品的分析结果,在95%的置信度下对是否存在系统误差进行了判断。由表1看出,10个样品分析结果的 $\frac{|\bar{x} - x_0|}{m}$ 值均小于对应的 $t_{\alpha, n}$ 值,说明10个测定值中不存在系统误差,由于受样品限制,个别样品均方误差较大,也有可能掩盖了小的系统误差的存在。

表1 系统误差统计表

样号	$\bar{x}$	$x_0$	$ \bar{x} - x_0 $	$m$	$\frac{ \bar{x} - x_0 }{m}$	$t_{\alpha, n}$
1	2.10	2.38	0.28	0.10	2.8	4.2
2	4.03	3.64	0.39	0.29	1.3	3.18
3	5.10	5.66	0.56	0.24	2.3	3.18
4	7.54	7.57	0.03	0.08	0.38	3.18
5	8.73	9.62	0.89	0.44	2.0	3.18
6	9.75	10.8	1.65	0.69	1.5	3.18
7	16.1	15.5	0.60	0.48	1.3	3.18
8	17.1	16.8	0.90	0.39	2.3	3.18
9	9.29	9.25	0.04	0.34	0.11	3.18
10	16.8	18.5	1.70	0.85	2.0	3.18

### 3. 半导体ZnSe光学介质膜中Zn/Se原子比测定

用滤纸吸附ZnSe标准溶液做为标样,尽管样品和标样状态很不一致,但测定结果是满意的。

锌、硒盐易溶于水,称取一定量 $ZnCl_2$ 和 $SeO_2$ ,使Zn、Se成一定比例关系溶解于水,配成一套标准溶液,吸取一定溶液置于宽5cm、长11cm玻璃基板上,再用同样大小的滤纸铺在此玻璃板上,用红外灯烘干,做为薄膜分析的标样,用上述标样对一已知含量为Zn/Se原子比=1.08的样品,进行了10次测定,用所得数据对本方法进行了系统误差统计(其数据见表2)

表 2 标准偏差统计

实 验 号	Zn/Se原子比	$ d_i $	$d_i^2$
1	1.05	0.03	0.0009
2	1.04	0.04	0.0016
3	1.14	0.06	0.0036
4	1.04	0.04	0.0016
5	1.28	0.20	0.040
6	1.00	0.08	0.0064
7	1.01	0.07	0.0049
8	1.07	0.01	0.0001
9	1.07	0.01	0.0001
10	1.06	0.02	0.0004
	平均1.08	$\Sigma d_i 0.56$	$\Sigma d_i^2 0.060$

$$m = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.026$$

选定置信度为95%，由Student表查得  $t_{0.95,9}$  为2.26

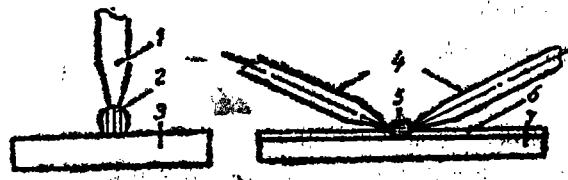
则  $|\bar{x} - x_0| = 0, t_{n, \alpha} m = 0.059$

$$\therefore |\bar{x} - x_0| < t_{n, \alpha} m$$

证明该实验过程无系统误差产生。

以上通过三种标样的应用和系统误差考察，可以看出在测定膜中百分含量时，对标样和样品一致性的要求远较测定含量比苛刻。这是因为试样中待测元素的比值与试样蒸发量大小无关，导致了后者表现出来的系统误差不明显，这点对薄膜分析是有利的。因为对镀膜工作来说，不少情况下只要求二种组份的比值就可以了，不一定要准确求出其绝对含量。这也是本方法可以推广应用的有利条件之一。

此外，在光学薄膜测定情况下，应用高压火花光源，而且应用了我们提出的对电极形成一定角度贴附于薄膜表面的放电机制（内络放电），见图2。火花放电是在大气压下两电极间的一种气体放电现象，放电时释放出大量的能量，使物质以发光的蒸汽喷出形成火舌。在通道和火舌的中心气压可达数百个标准大气压以上，温度可达  $10\ 000^\circ\text{K}$  以上。尽管标样和分析



(a) 通常的取样激发方式 (b) 本实验的取样激发方式

1—对电极 2—等离子体 3—导电样品 4—电极 5—等离子体 6—非导电薄膜样品 7—基底

图 2 样品激发示意图

样品在外观上有明显的不同，但是样品和标样的膜层将以粉末和碎片的形式从基体上揭下来，最后都将以微粒子形式引入火花间隙。这样一般光谱分析对标样组份的化学结构、形态、物理性质等必须和分析样品相一致的要求就显得不十分重要了。因为标准样品和分析样品都是在玻璃底板上，它们的质量大小、热容及导热性等基本一致，在某种意义上说也减少了基体的影响。

光谱分析，特别是金属或合金的棒状和块状试样，一般都要求做预燃曲线，以确定预燃时间。这是因为试样表面各成份进入分析间隙的情况随着时间都在变化。很早以前 *Kaiser*<sup>[5]</sup> 对燃烧曲线研究，发现燃烧的电极表层有氧化物形成，但他认为燃烧现象的原因并非由于试样表面或蒸汽云雾的成份真的有所改变，而是由于激发的条件有所改变。激发条件的变化则是因为逐渐在变化的被燃烧的电极表面上的几何形状和大小以及“火炬”速度产生变化而引起的。光学薄膜光谱分析应用了我们提出的电极，在运动情况下激发是有可能进行预燃选择的。通过实践证明，光源采用高频火花或高压火花，电极温度不像电弧放电那样高，分析物质进入电极间隙不像电弧那样依靠电极物质被灼热蒸发进入弧柱，主要靠放电冲击使物质进入分析间隙的。特别是分析物质作为一个电极，在不断运动情况下，放电经过的每一点的温度都基本一样。和固定电极不同，它是随着放电时间增加，放电点物质的温度连续变化。这样就决定了蒸发行为有可能基本相同。在运动状态下分析物质可均匀地进入放电间隙，放电冲击的每一点都是一个新的界面，每一点的物化性能都一样，类似于光谱撒样法，其蒸发速度与燃弧时间无关，蒸发过程中元素谱线强度可以保持不变。我们认为光谱法分析光学薄膜，预燃既不可能，也没有必要，可以直接曝光。应用过的三种标样进行分析均未进行预燃曲线的试验，这点和一般光谱合金分析是不一样的。

1. 光学薄膜的光谱分析，特别在测定二元薄膜元素含量比时，因为试样中待测元素的比值与试样蒸发量大小无关，只要在制备标准样品时，对其含量参考待测样品含量进行调制，表现出来测定的系统误差不明显。这点对薄膜分析十分有利，一般地镀膜工作不少情况下只要二组份比值就可以了，不一定求出绝对含量。

2. 在应用我们设计的电极放电形式，用高压火花时，一般光谱分析对标样组份的化学结构、形态、物理性质等必须与分析样品相一致的要求显得不十分重要。

3. 在应用运动电极以火花光源激发放电分析光学薄膜，是不需要预燃时间的。

#### 参 考 文 献

- [1] 初真林、郭永廉；光谱学与光谱分析，1986. 6
- [2] 任兵、郭永廉；光学机械，1989.1
- [3] 谷松海、郭永廉；光学机械，1989.2
- [4] 王士元；理化检验（化学分册）1980.6
- [5] H. Kaiser; Spectrochimica Acta, 1939.1.

## Application of Standard Sample in Thin Film Spectral Analysis

Guo Yonglian Chu Zhenlin Yen Bing Gu Shonghai

### Abstract

In this paper three new methods of spectral standard sample preparation of the optical thin film are proposed by direct spectral analysis of conductive Al-Mg alloy thin film, non-conductive  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  thin film and semi-conductive ZnSe optical thin film composition.

On the basis of studing systematical measuring error and discharge mechanism three new views of optical thinfilm composition analysis and normal spectral analysis versue different standard samples are put forward.