

# 运动电极直接发射光谱法—— ZnS 光学介质膜中 Zn、S 原子比的测定\*

马 玲

**摘要:** 本文在讨论了 ZnS 膜层中 S 的激发机理和难点之后, 提出了采用运动电极发射光谱法直接测定 ZnS 膜层中 Zn、S 原子比, 考察了测定最佳条件、标准溶液浓度、标准溶液吸附量、电极架走动次数等, 选用了原子吸收法进行对照实验, 测试结果基本吻合。

## 一、引 言

原子发射光谱技术分析光学介质膜, 以前已有过一些报导, 但以火花光源配套的一般发射光谱仪直接分析 ZnS 光学介质膜的方法未见报导。随着光学薄膜技术的发展, ZnS 作为一种新兴的发光材料, 被广泛应用于电子学和光电子学元件。由于 ZnS 是 II—VI 族化合物中禁带宽度最大的半导体, 因而通常用作可见和近紫外光谱区的辐射光源和接收器。为了准确测定锌硫比, 我们采用了原子发射光谱法对 ZnS 膜层进行了直接分析, 与原子吸收法对比, 测试结果基本吻合, 满足了光学工作者摸索最佳薄膜组分比和最佳工艺条件的要求。

## 二、原 理

ZnS 中 S 的光谱分析, 由于它的激发电位比一般金属元素 4—8 eV 高出 2 到 4 倍, 即 20~25 eV 而不易激发。同时, 由于这种难激发元素和易激发元素共存时, 高位能激发为低位能激发元素所控制, 高激发区的谱线出现很少甚至不出现。可激发出的谱线常常位于远紫外或真空紫外光谱区, 由于光路中石英棱镜和空气吸收, 因此不能应用一般光学系统的光谱仪进行分析。采用运动电极法, 对 ZnS 薄膜进行直接发射光谱分析, 可使 ZnS 薄膜中的 S 激发产生 S 谱线, 在同样条件下, 用 ZnS 粉末装在碳电极孔内激发不产生 S 谱线。原因是薄膜层激发无分馏效应, 单位面积受到较高能量的激发, S 原子有更多的激发机会所致, 这样就解决了 S 难激发的问题。

在高频火花光源的作用下, 试样的成分元素蒸发离解成中性原子和离子, 其谱线强度关系式如下:

$$\text{原子线: } I^0 = K^0 N e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$$\text{离子线: } I^+ = K^+ N (kT)^{-Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

\* 国家自然科学基金资助课题

注: 本文作者的导师为郭永廉

式中  $K^0$ 、 $K^+$ ——原子线、离子线的不同常数

$N$ ——等离子体中原子浓度

$u$ ——电离电位

$E_i$ 、 $E_{j^+}$ ——原子线、离子线的激发电位

经过大量试验，试样中被测元素含量和被激发蒸气云中该元素发出的一定波长的辐射强度之间关系，经验式如下：

$$I = \alpha C^b$$

$$\lg I - \lg I_0 = b \lg C_{i,n} / C_s$$

其中  $\alpha$ 、 $b$  为常数  $Z_n$  为被分析元素， $S$  为内标元素

由于离子的复合过程产生的辐射在干板上留下较大的背景，为准确定量分析必须扣除背景。其基本关系式为：

$$I_i = I_{i+b} - I_b$$

$$K = \frac{I_{i+b}}{I_b}$$

$$\lg K = \lg I_{i+b} - \lg I_b$$

$$\lg I_i = \lg I_{i+b} - D$$

其中  $D$  为光谱背景校正值

### 三、实 验

#### 1. 膜样的镀制及标样的制作

用电子来轰击多晶  $ZnS$ ，蒸发镀制在玻璃板上。

不同配比的  $ZnCl_2$  和  $Na_2SO_4$  溶于水，配成标准溶液，取几 ml 该液于宽 5cm、长 11cm 的玻璃基板上，用同样大小滤纸片吸附，红外灯烤干后，制成标准样品。

#### 2. 条件选择

我们采用火花发生器，配制了  $Zn/S$  摩尔比为 0.8 溶液，制作滤纸标样，通过 3 水平 4 因素选择表，考察了电容、电感、电流和辅助间隙四因素；同样，通过 2 水平 3 因素选择表，考察了狭缝、分析间隙、电机电压三因素。然后，我们考察了标准溶液浓度、标准溶液吸附量、电极架走动次数和相对强度的关系。从中得出最佳条件：① 电容 0.01  $\mu F$ ，电感 0.01 mH，电流 3.0 A，辅助间隙 3.5 mm，狭缝 20 mm，分析间隙 3.5 mm，电机电压为 6.5 V。② 采取浓度稀释 50% 的样品浓度配制标准溶液。③ 标准溶液的吸附量为 3.0 ml。④ 电极架走动次数为 2。

#### 3. 样品分析

在一块光谱干板上依次摄得 Fe 谱九阶梯、标样和样品等光谱，用 Fe 谱九阶梯作乳剂特性曲线，标样做工作曲线，利用工作曲线可求得  $Zn$ 、 $S$  原子比。

分析条件：

(1) 分析线对： $Zn$ ：2770.98  $\text{\AA}$   $S$ ：2756.89  $\text{\AA}$

(2) 摄谱：WLP—J<sub>3</sub> 型中型石英摄谱仪，

三透镜照明系统；狭缝宽 20  $\mu m$ ，全圆。

(3) 光源: WPF-3型火花发生器; 电源电压220V; 电容0.01 $\mu$ F; 电感0.01mH; 电流3.0A; 辅助间隙3.5mm; 分析间隙3.5mm。

(4) 测光: Zeiss III型测微光度计; 灯丝电流4A; 狭缝宽25 $\mu$ m; 狭缝高15mm。

(5) 洗板: 天津 III型光谱干板; D-11显影液, 3分钟; F-5定影液, 10分钟; 显、定影温度20 $^{\circ}$ C; 水洗时间10分钟。

#### 四、实验结果和误差统计

本法采用运动电极直接发射光谱法分析了10个膜样, 使用九阶梯感光板, 调制哈特曼光栅4, 实验结果见表1。

由于这种方法是一种新的分析方法, 有必要考察它的分析误差, 计标出它的准确度和精密密度, 才能衡量该分析方法可信度和使用范围。为此, 我们以原子吸收法测得的结果为标准, 对10次膜样的分析结果进行误差统计, 结果见表2、表3。

根据数理统计理论, 在给定的置信度 $\alpha$ 下, 几次分析值的平均值与真实值之差应小于 $t_{n,\alpha} \cdot m$

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

其中 $t_{n,\alpha}$ 为Student系数  $m = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$

$$\bar{x} = 1.184 \quad x_0 = 1.115$$

对10个样品,  $\alpha = 95\%$ , 系统误差分析结果:

$$\frac{|\bar{x} - x_0|}{m} = 1.7969 < t_{10, 0.95} = 2.26$$

这说明实验过程不存在系统误差。

表1 实验结果

| 测定次数                    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S <sub>S</sub> 2756.89  | 27.0  | 24.4  | 24.1  | 27.0  | 23.6  | 16.1  | 22.0  | 35.0  | 55.2  | 52.4  |
| S <sub>S</sub> 背景       | 10.0  | 8.9   | 9.2   | 10.5  | 9.5   | 7.1   | 7.6   | 15.9  | 23.8  | 23.5  |
| S <sub>Zn</sub> 2770.98 | 54.8  | 51.2  | 51.0  | 55.2  | 48.6  | 36.5  | 45.0  | 65.0  | 92.6  | 89.2  |
| S <sub>Zn</sub> 背景      | 17.0  | 14.8  | 14.4  | 16.4  | 14.2  | 10.9  | 16.4  | 28.7  | 48.9  | 45.0  |
| Zn/S膜样                  | 1.235 | 1.230 | 1.245 | 1.250 | 1.235 | 0.959 | 0.964 | 1.161 | 1.274 | 1.282 |
| Zn/S平均值                 | 1.184 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

表 2 准确度统计表

| 测定次数          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6      | 7      | 8     | 9     | 10    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Zn/S摩尔比       | 1.235 | 1.230 | 1.245 | 1.250 | 1.235 | 0.959  | 0.964  | 1.161 | 1.274 | 1.282 |
| 原子吸收法 Zn/S摩尔比 | 1.115 |       |       |       |       |        |        |       |       |       |
| 绝对误差(E)       | 0.12  | 0.115 | 0.130 | 0.135 | 0.120 | -0.156 | -0.151 | 0.046 | 0.159 | 0.167 |
| 相对误差(%)       | 10.8  | 10.3  | 11.7  | 12.1  | 10.8  | 13.99  | 13.5   | 4.13  | 14.3  | 14.98 |

表 3 精密度统计表

| 测定次数           | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10    |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Zn/S摩尔比        | 1.235  | 1.230  | 1.245  | 1.250  | 1.235  | 0.959  | 0.964  | 1.161  | 1.274  | 1.282 |
| Zn/S平均值        | 1.184  |        |        |        |        |        |        |        |        |       |
| 绝对偏差 $d_i$     | 0.051  | 0.046  | 0.061  | 0.066  | 0.051  | -0.225 | -0.22  | -0.023 | 0.090  | 0.098 |
| 绝对偏差平方 $d_i^2$ | 0.0026 | 0.0021 | 0.0037 | 0.0044 | 0.0026 | 0.0506 | 0.0484 | 0.0005 | 0.0081 | 0.00% |
| 相对偏差(%)        | 4.31   | 3.89   | 5.15   | 5.57   | 4.31   | 19.0   | 18.58  | 1.94   | 7.60   | 8.28  |

平均偏差: 0.0931 相对平均偏差(%) : 7.86 标准偏差: 0.1214 相对标准偏差(%) : 10.25

参 考 文 献

- [1] 长春物理所; 发光快报, 6, 1986。
- [2] 发射光谱分析编写组编,《发射光谱分析》冶金工业出版社, 1977。
- [3] 初真林、郭永廉; 光谱学与光谱分析, 6(6)43, 1986。
- [4] E. L. Gann; Anal. Chem., 26 No.11, (1954)。

The Zn-to-S-atomic Ratio Measurement in  
the ZnS Optical Film Using Direct Emission  
Spectrum of a Movable Electrode

Ma Ling

Abstract

The S-atomic emission principle in ZnS optical film is discussed in this paper followed by introducing the measurement of the

Zn-to-S-atomic ratio of the film using direct emission spectrum of a movable electrode, including the optimum measuring conditions, standard solution concentration, standard solution absorption and the moving times of the electrode, and so on. The measured results are fundamentally identical compared with the experiment of the atomic absorption.