

光学介质膜的直接光谱法 分析—— $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜中Ta, Ti 元素含量比的测定*

任 兵 郭永廉

摘要: 本文介绍了采用原子发射光谱分析技术直接分析光学介质膜的新途径, 建立了一套取样, 激发和标样制备方法, 测定了 $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜中Ta, Ti元素的含量比。

一、引 言

光学介质膜层除由单组份组成之外, 还有由两组份或两组份以上的多组份组成的。膜层中各组份的含量对膜的性质产生直接影响, 测定膜层中各组份含量是必不可少的。我们遇到的 $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 膜层属于两组份膜, 它只有1000 Å厚, 并且, 具有不导电, 难溶解和样品量少等特点。这使对它的分析变得比较困难。虽然现在发展了以电子、离子和光子为入射束的各种大型现代化表面分析仪器, 但到具体应用时都会遇到这样或那样的困难^[1]。我们在原有工作基础上^{[2], [3]}通过采取特殊的取样、激发方式和标准样品制备方法, 利用现有的WLP-1 J3型中型石英摄谱仪和WPF-3型火花发生器, 对直接使用原子发射光谱法对 $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 光学介质膜层中Ta, Ti元素比的测定进行了尝试, 得到了具有一定使用价值的结果。

二、原 理

高压火花放电形成的等离子体区的温度可高达一万度以上, 进入此区域的样品将以原子和离子状态存在, 这些原子和离子受到热的激发而放射出原子和离子谱线。在本实验中选离子谱线作为分析线对。在高温等离子体中, 某一元素的离子谱线强度可由下式给出^[4]:

$$I^+ = K^+ N (kT)^{5/2} e^{-\frac{u}{kT}} e^{-\frac{E^+}{kT}}$$

式中 I^+ ——离子谱线强度;

K^+ ——对离子用的常数;

N ——等离子体中某一元素的原子和离子的总浓度;

k ——波兹曼常数;

T ——绝对温度;

* 国家自然科学基金资助课题

u ——元素的电离电位。

对于TiO₂—Ta₂O₅膜层样品, Ta, Ti元素的离子谱线强度比为:

$$\begin{aligned} \frac{I_a^+}{I_i^+} &= \frac{K_a^+ N_a (kT)^{5/2} e^{-\frac{u_a}{kT}} e^{-\frac{E+j}{kT}}}{K_i^+ N_i (kT)^{5/2} e^{-\frac{u_i}{kT}} e^{-\frac{E+k}{kT}}} \\ &= \frac{K_a^+ N_a}{K_i^+ N_i} e^{-\frac{u_i - u_a}{kT}} e^{-\frac{E+j - E+k}{kT}} \end{aligned}$$

式中 a, i 分别代表Ta, Ti元素。从上式可以看到: 如果温度 T 不变, 并尽可能选择 u_a 与 $u_i, E+j, E+k$ 相接近的谱线, 则后两项将接近于常数值。而 N 值都是与对应的元素在样品中的含量 c 成正比的。合并上式中常数项可得:

$$\frac{I_a^+}{I_i^+} = k \frac{c_a}{c_i}$$

则:
$$\lg \frac{I_a^+}{I_i^+} = \lg \frac{c_a}{c_i} + \lg k$$

由上式可以看到, 谱线强度之比的对数 $\lg \frac{I_a^+}{I_i^+}$ 与样品中各对应元素含量之比的对数成线性关系, 本实验就是依据这种关系对光学介质膜进行定量分析。其中 $\lg \frac{I_a^+}{I_i^+}$ 的值可由光谱干板上的谱线黑度得到^[5]:

$$\lg \frac{I_a^+}{I_i^+} = \lg \left(10^{\frac{\Delta S_a}{\gamma}} - 1 \right) - \lg \left(10^{\frac{\Delta S_i}{\gamma}} - 1 \right) + \frac{\Delta S_b}{\gamma}$$

式中 ΔS_a ——Ta线与背景的总黑度减去背景黑度所得到的差值;

ΔS_i ——Ti线与背景的总黑度减去背景黑度所得到的差值;

ΔS_b ——Ta线与Ti线的背景差;

γ ——反衬度。

三、方 法

1. 取样和激发

虽然原子发射光谱法用于材料成份分析已有一百多年的历史, 但用于直接分析只有1000 Å厚的非导电膜却尚未见报道。原因在于这类样品是非导体, 不能象通常所采用的方法那样将样品做为一个电极用。另外, 由于样品很薄, 而通常放电都是在某一点进行, 这样不仅取不到足够的样品量, 而且薄层下面的基底有可能干扰分析。我们采用了水平电极架和运动进样系统这两种手段解决了上述问题。水平电极架上两个接近水平的石墨电极间放电, 能够作匀速直线运动的托台托着样品在放电间隙下移动, 利用放电等离子体产生的高温和高压冲击波将薄层样品从它的基底上取下来, 并使其进入等离子体区的样品激发而发射离子光谱。

为防止入射光被样品遮住，托台应对应于入射光光轴有一定的倾角。

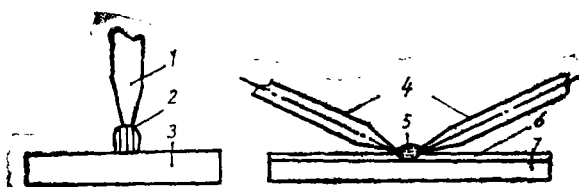


图1 (左) 通常的取样激发方式 (右) 本实验的取样激发方式

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

2. 标准样品的制备

我们采取的取样和激发方式具有一系列的优点，但只有解决了标样的制备问题才能使这种方法用于定量分析。标样的制备是我们要做的主要工作之一。

将 TiO_2 和 Ta_2O_5 粉末按照计算好的配比量称重，放到玛瑙乳钵中研磨4个小时，制成 TiO_2 和 Ta_2O_5 混合粉末标样列表1。称取一定量的粉末标样，用乙醇、甘油的混合液调成表1

粉末标样编号		1	2	3	4	5	6
浓 度	$Ta/Ti \times 100$	1.01	2.04	4.17	8.70	19.05	51.6
	$\lg(Ta/Ti \times 100)$	4.3×10^{-3}	0.309	0.62	0.94	1.28	1.71
称取量(mg)	Ta_2O_5	14.7	29.4	59.2	119.6	244.0	512.0
	TiO_2	1985.3	1970.6	1940.8	1880.4	1756.0	1488.0
粉末标样总重量(mg)		2000	2000	2000	2000	2000	2000

一定稠度的悬浊液，均匀涂到与样品基底相同的玻璃板上。而后，在温度均匀的水平台面上烘烤干，便得到了我们所需要的标准样品。这样制备的标样具有如下特点：

- 组成标样的 Ta、Ti 元素有准确的含量；
- 标样中 Ta、Ti 元素分布均匀；
- 样品和标样的组成基本一致，可消除第三元素影响；
- 标样线性好见图 2；
- 标样不产生系统误差。

但是这种标样在组织结构上与样品有明显的不同：镀制的膜层结构紧密，并以分子量级均匀分布；涂制的膜层由许多微小的 Ta_2O_5 和 TiO_2 颗粒组成，只能达到 μm 级均匀分布。镀制的膜层与基底结合牢固，而涂制的膜层一擦就掉。镀制的样品透明，而涂制的样品不透明。由于上述差异，在摄谱后的干板上看到了

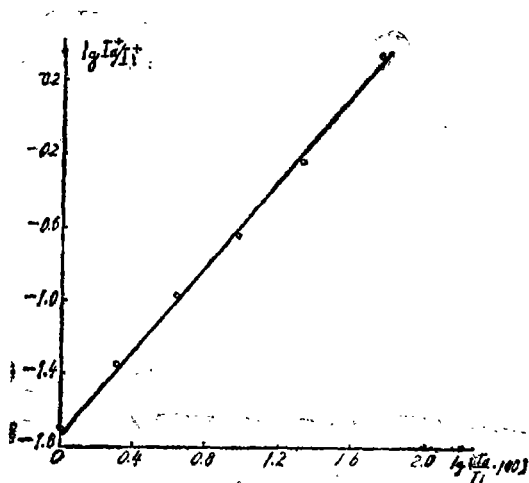


图2 标准工作曲线

它的影响：用与样品量相等的3mg粉末标样涂制的标样所摄得的谱线黑度比样品的谱线黑度要小。这种现象的产生是由于高压火花光源爆发式的放电使得一些与基底结合不牢的粉末标样在远离高温激发区时就被吹掉了，使实际进入分析间隙的标样量不如样品量多的原因造成的。解决这一问题的办法是增加粉末标样的涂量，涂的量的多少要由实验来测定，最后应使样品与标样的黑度基本相等。

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谱九阶梯求得乳剂特性曲线的反衬度 ρ 值，用此 ρ 值扣除标样与样品分析线对的背景黑度，再利用扣除背景的标样黑度做出工作曲线，在工作曲线上即可得到样品中Ta、Ti元素比的对数值，从而得到Ta、Ti元素的重量比。

分析条件

(1) 分析线对：Ta2685.11 Å ($u = 7.88\text{eV}$, $E_{j_0}^+ = 5.13\text{eV}$)

Ti2534.62 Å ($u = 6.81\text{eV}$, $E_{j_0}^+ = 5.01\text{eV}$)

(2) 摄谱：WLP—J3型中型石英摄谱仪；狭缝宽20 μm ，狭缝高2mm，三透镜照明系统，全圆，运动进样4次，叠加曝光时间40秒。

(3) 光源：WPF—3型火花发生器；电源电压220V，电源3A，电容0.02 μF ，电感为零，辅助间隙3.5mm，分析间隙3.3mm，每半周一次放电。

(4) 测光：Zeiss III型测微光度计；灯丝电流4A，狭缝宽200 μm ，狭缝高20mm。

(5) 洗板：天津 II 型光谱干板；D—11显影液，6分钟；F—5定影液15分钟；温度21 $^{\circ}\text{C}$ 。

四、误差统计

做为一种新的方法，必须给出它的准确度和精密度，以便考察它的好坏。准确度和精密度一般都需从大量的分析结果中得到，由于我们的样品来源有限，在此仅能对10种样品所得的少量分析结果进行误差统计。

1. 准确度

准确度是描述所测得的结果 x 与样品真实值 x_T 之间的接近程度。一般用绝对误差或相对误差表示：

$$\text{绝对误差} = x - x_T$$

$$\text{相对误差} = \frac{E}{x_T} \times 100\% \quad (\text{其中 } E = x - x_T)$$

样品的真实值无法知道，我们把采用特殊方法将样品膜揭下来，而后再用ICP—AES法得到的结果当做 x_T ，把用我们的方法对样品进行4—5次测量的结果的平均值当做 x ，这样得到的误差数据列入表2中。

2. 精密度

精密度反应各次分析结果的接近程度，用标准偏差 s 或变动系数表示：

表 2 准确度统计表

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_i		3.21	4.62	7.36	8.04	8.7	15.7	17.2	8.99	19.2
"	2.07									
"		4.11	5.01	7.59	8.71	7.68	15.4	17.2	8.17	15.1
"						10.0	17.0	18.4	9.62	17.5
"	2.29	4.28	5.01	7.45	9.44	11.1	17.5	18.9	9.51	17.7
"	1.93	4.52	5.75	7.76	8.71	11.3	15.0	16.9	10.02	14.6
\bar{x}	2.10	4.03	5.10	7.54	8.73	9.75	16.1	17.7	9.29	16.8
x_T	2.38	3.64	-5.66	7.57	9.62	10.8	15.5	16.8	9.21	18.5
E	-0.28	0.39	-0.16	-0.03	-0.89	-1.05	0.6	0.9	0.04	-1.7
$\frac{E}{x_T}(\%)$	-12	10	-9.9	-0.4	-9.2	-9.7	4	5.4	0.43	-9.1

表 3 精密度统计表

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d_i		-0.82	-0.48	-0.18	-0.68	-1.05	-0.4	-0.5	-0.3	2.4
"	-0.03									
"		0.88	-0.09	0.05	-0.01	-2.08	-0.7	-0.5	-1.13	-1.7
"	0.19					0.24	0.9	0.7	0.32	0.7
"		0.25	-0.09	-0.09	0.72	1.34	1.4	1.2	0.21	0.9
"	-0.17	0.49	0.59	0.22	-0.01	1.54	-1.1	-0.8	0.9	-2.2
s	0.18	0.57	0.47	0.17	0.57	1.55	1.07	0.87	0.76	1.9
$\frac{s}{\bar{x}}(\%)$	8.6	14	9.4	2.3	6.5	15.8	6.7	4.9	8.2	11

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

$$\text{变动系数} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中 d —— 单次测定结果的偏差 ($x_i - \bar{x}$);

\bar{x} —— 多次测定结果的算数平均值。

3. 系统误差

由于本实验采用的标样与样品存在一定的差异, 它是否可以产生系统误差可由数理统计来计算。

对一已知含量为 x_0 的标准样品进行 m 次测定, 得到的平均值为 \bar{x} , 根据数理统计理论, 在给定的置信度 α 时, 这几次分析结果的平均值与标样 x_0 之差不应大于 $t_{n,\alpha} \cdot m$, 即:

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

式中 $t_{n,\alpha}$ 为 Student 系数, m 可由下式得到:

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

如果 $\frac{|x - x_0|}{m} > t_{n, \alpha}$, 则可以认为有系统误差存在, 而这一推断的置信度为 α 。

表 4 列出了 10 个样品的分析结果, 在 95% 的置信度下对其是否存在系统误差进行推断。由表中到看, 10 个样品的分析结果的 $\frac{|x - x_0|}{m}$ 值均小于对应的 $t_{n, \alpha}$ 值, 这说明在这 10 个结果中不存在系统误差。

表 4 系统误差统计表

样品号	x	x_0	$ x - x_0 $	m	$\frac{ x - x_0 }{m}$	$t_{n, \alpha}$
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	1.05	0.69	1.5	3.18
7	16.1	15.5	0.6	0.48	1.3	3.18
8	17.1	16.8	0.9	0.39	2.3	3.18
9	9.29	9.25	0.04	0.34	0.11	3.18
10	16.8	18.5	1.7	0.85	2	3.18

由于分析结果不存在系统误差, 说明本实验采取的取样、激发和标样制备等一套方法是可行的。虽然样品和标样在表现上有明显的不同, 但它们都是依靠高压火花放电的高温 and 高压冲击波而以粉末的形式被从基底上揭下来, 最后, 又以粉末的形式进入分析间隙的, 因此, 它们的分析条件基本相同

五、镀制 TiO_2 — Ta_2O_5 混合光学介质膜时的分馏曲线

利用本实验方法测定在相同蒸镀条件下, 不同膜料浓度配比所镀制的膜层中 Ta、Ti 元素重量比, 由它换算成 Ta_2O_5 的百分比浓度。用膜层中 Ta_2O_5 的浓度为纵座标, 膜料中 Ta_2O_5 浓度为横座标绘制出分馏效应曲线。根据分馏效应曲线配制膜料, 可以镀制所需浓度的光学介质膜层。

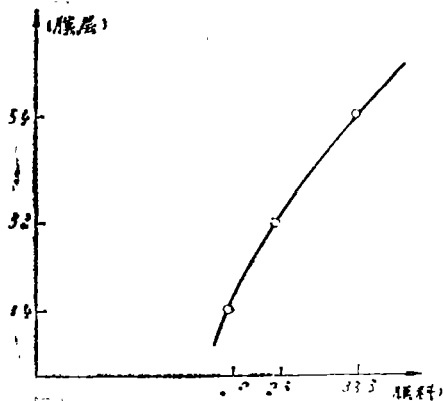


图 3 分馏效应曲线

六、结 论

1. 本文提出的样品激发装置和标准样品制备方法适合光学介质膜层分析,通过对玻璃基底上只有1000 Å厚的 TiO_2 - Ta_2O_5 混合膜的实际应用,得出在10个样品的分析结果中,最大相对误差为12%,最大变动系数为15.8%。

2. 本方法使用普通的光谱分析仪对1000 Å厚的光学介质膜进行分析,能够取代价值几十万、甚至上百万元的仪器设备才能做的工作,为固体表面薄层样品的直接分析开创了新的途径。

3. 作为一种定量分析手段,本文提出的方法现在的误差还比较大,但已满足了镀膜工作者提出的要求。此项工作已受国家自然科学基金的资助,相信随着工作的进行,准确度一定会有所提高。

本课题在进行过程中,得到9室钱龙生同志和2室顾正鸿同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] [美]A.W.赞德纳主编;表面分析方法,国防工业出版社,1984。
- [2] 郭永廉,初真林;光谱学与光谱分析,1984年 4卷3期,59。
- [3] 初真林,郭永廉;光谱学与光谱分析,1986年6卷6期,44。
- [4] 发射光谱分析编写组编;发射光谱分析,冶金工业出版社,1979年,264。
- [5] 赵玉海编著;发射光谱分析背景扣除速查表,国防工业出版社,1980年。

Direct Analysis of Optical Medium Film by AES Determining Rate of Ta, Ti Content in TiO_2 - Ta_2O_5 Mixing Film

Ren Bing Gou Yonglian

Abstract

A method using usual instrument of AES to directly analyse thin optical medium film has been presented. The main work to do this is to set up a series of methods of getting sample, exiting sample and making standard sample. An example for determining the rate of Ta, Ti content in the TiO_2 - Ta_2O_5 mixing film has been given.

启 事

本刊参照中国科学技术协会[1988]科协发字039号文件精神,经长春光机所所长会议上讨论同意,自1989年第1期起,凡在本刊发表文章,均须由作者向本刊交付版面费(暂定每1页收人民币30元)。