

УДК 543.423.539.234

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Д.П. Шипилова

Задача получения пленок с определенными и воспроизводимыми физическими и механическими свойствами требует постоянства их химического состава. Современные методы получения тонких пленок не гарантируют соответствия составов пленки и исходного материала. Поэтому контроль химического состава пленок является обязательным.

Наиболее распространенным методом анализа химического состава пленок является спектрофотометрический. Точность этого метода зависит от качества разработки конкретной методики и может достигать 1% (коэффициент вариации).

Эмиссионный спектральный анализ более универсален и прост, чем спектрофотометрический, однако для количественного определения химического состава пленок применяется редко [1,2], что обусловлено отсутствием в настоящее время хорошо разработанных методик. Определение основных составляющих пленок необходимо проводить с малой относительной погрешностью, вследствие чего ограничивается применение существующих методик спектрального анализа микроколичеств вещества [4,5], имеющих невысокую точность.

Данная работа посвящена разработке методики определения основных компонентов в пленках бинарных сплавов. С целью повы-

шения точности исследуются наиболее чувствительные прямые методы спектрального анализа, использующие стандартную аппаратуру.

Введение вещества в зону разряда

Для анализа микроколичеств вещества применяется метод "медной искры" искры: небольшой объем солянокислого раствора образца (~0,1 мл) выпаривается на торце медного электрода, а затем спектр сухого остатка раствора возбуждается искровым разрядом. Спектр регистрируется сразу же после выключения искры, так как наиболее высокое отношение сигнала к шуму получается в начальные 10-15 сек экспозиции [5].

Кроме меди, в качестве электродов могут быть использованы серебро и золото; электроды из *Al* менее пригодны, так как подвержены сильной локальной эрозии в электрическом разряде. Для возбуждения в дуговом разряде используются графитовые электроды, на поверхности которых специальным образом закрепляется сухой остаток анализируемого раствора [4].

Указанные приемы введения вещества в зону разряда являются наиболее чувствительными среди прямых методов спектрального анализа [5]. Наибольшая чувствительность достигается при возбуждении в разряде пленки, полученной, если это позволяет технология, непосредственно на мелком либо графитовом электроде. Однако из-за невозможности эталонирования такой прием пригоден только для качественного анализа. Если пленку предварительно перевести в раствор, то эталонирование крайне упрощается, кроме того, достигается равенство физических состояний эталонов и проб.

Точность микроанализа

Точность метода "медной" искры невелика, даже с использованием внутреннего стандарта коэффициент вариации не был менее 10%. Введение спектроскопического буфера позволило увеличить точность, но при соответствующем уменьшении чувствительности

[5]. Причины низкой точности этого метода ранее не исследовались.

Фотографические методы спектрального анализа массивных металлических образцов дают в среднем точность анализа 3%. Если предположить, что сухой остаток раствора на торце медного электрода хорошо закреплен в виде равномерного и тонкого слоя, то основное отличие обычных методов анализа металлов от метода "медной" искры заключается в кинетике поступления вещества в разрядный промежуток. В первом случае специальным обскириванием образца достигается постоянство поступления в разряд всех компонентов сплава во время экспозиции. В методе "медной" искры интенсивность спектральных линий изменяется во времени по экспоненциальному закону и обскиривание только снижает чувствительность анализа. Поэтому физико-химические процессы на электродах, диффузия и выброс вещества в окружающее пространство, перенос вещества на подставной электрод зависят от начального состояния образца: веса и состава сухого остатка, его распределения и закрепления на электроде. Следовательно, воспроизводимость начального состояния образца может быть причиной плохой воспроизводимости как абсолютных, так и относительных интенсивностей спектральных линий. Кроме того, при анализе тонких пленок возникают некоторые осложнения определения веса пленок, а различие в концентрации эталонных и анализируемых растворов может привести к систематическим ошибкам в определениях концентраций отдельных компонентов пленки. Изучая зависимости кривых выгорания, абсолютных и относительных интенсивностей спектральных линий от веса и состава сухого остатка на электроде, можно выбрать оптимальные условия анализа, при которых ошибки воспроизводимости и систематические ошибки минимальны.

Кривые выгорания

Все экспериментальные результаты, приводимые в настоящей работе, получены в следующих условиях.

Эталонные и пленки переводились в 0,03-н растворы HNO_3 с суммарной концентрацией анализируемых элементов 0,05–2 мг/мл. Электродами служили прутки вакуумной меди, диаметром 6 мм; торцы

верхних электродов имели форму полусферы с радиусом 6 мм, нижний – плоский. Капли раствора, объемом от 0,001 мл до 0,004 мл, отмеривались мерной пипеткой на 0,1 мл с ценой деления 0,001 мл и высушивались при комнатной температуре в эксикаторе, наполненном H_2SO_4 . Для возбуждения спектра использовался режим генератора с электронным управлением (ГЭУ-1), емкость – 40 мк, индуктивность – 10 мкН, ток – 2,8 а.

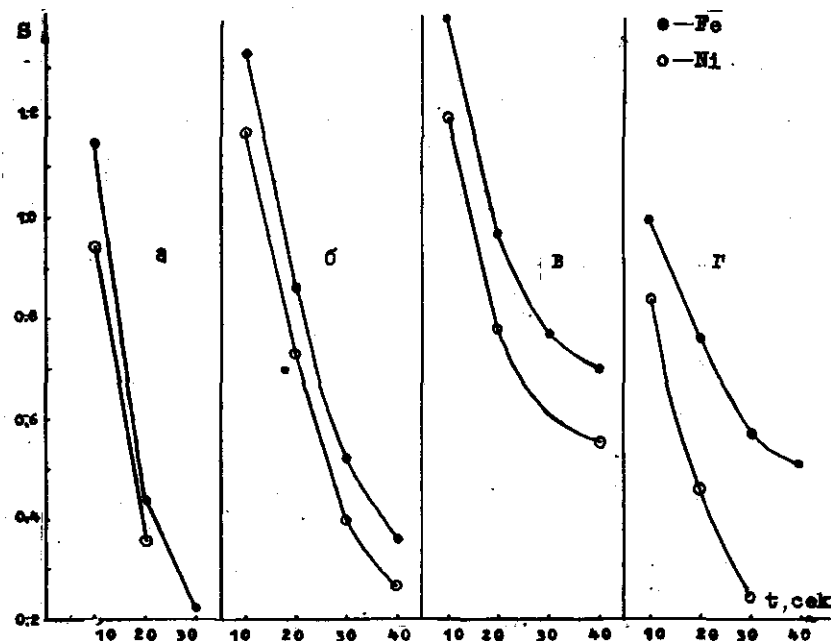


Рис. I

На рис. I а, б, в, г представлены кривые выгорания Ni ($\lambda = 2388\text{Å}$) и Fe ($\lambda = 2387\text{Å}$) для осадков с содержанием $Fe + Ni$ 4 мкг, 8 мкг, 20 мкг и 40 мкг, соответственно. Площадь, занимаемая всеми осадками на электродах, одинакова. Аналогичные кривые получены для всех исследованных спектральных линий этих элементов. Из рис. I следует, что для 4 мкг и 8 мкг скорость изменения интенсивности спектра Fe и Ni одинакова; с увели-

чением веса остатка она уменьшается, причем различно для Fe и Ni , вызывая изменение разности почернений (ΔS) спектральных линий Fe и Ni .

Исследовалась зависимость кривых выгорания от соотношения $\frac{Fe}{Ni}$ на электроде при постоянном весе сухого остатка. С ростом концентрации Fe в остатке весом 4 мкг скорость изменения интенсивности всего спектра незначительно увеличивается, но кривые выгорания Fe и Ni совпадают друг с другом. Для больших по весу остатков, когда кривые выгорания Fe и Ni не совпадают, наблюдается зависимость этих кривых от соотношения $\frac{Fe}{Ni}$.

Следует отметить, что ход кривых выгорания зависит от кислотности раствора и мощности разряда. Влияние последнего изучено в работе [6]. Наши исследования показали, что увеличение кислотности растворов при неизменной концентрации анализируемых элементов приводит к более пологим кривым выгорания.

Абсолютные интенсивности

На рис. 2 показано изменение почернений спектральных линий Ni (2394Å и 2438Å), Fe (2396Å и 2493Å) и Mn (2576Å) с ростом концентрации Fe и Ni в сухом остатке на электроде, что достигается увеличением общей концентрации Fe и Ni в исследуемых растворах. Для всех экспериментальных точек рис. 2 остается постоянным соотношение концентрации $\frac{Fe}{Ni}$ в растворах, объем капли, наносимой на электрод, кислотность растворов и содержание в них Mn .

Из рис. 2 следует, что с 12 мкг ($\lg C = 1,2$) наблюдается уменьшение абсолютной чувствительности. Однако некоторый спад интенсивностей спектральных линий всех элементов за счет увеличения анализируемого осадка происходит и в области 0,5–12 мкг, только для Fe и Ni он компенсируется ростом их концентраций в осадке. Рис. 3, где показаны зависимости почернений Fe II 2396Å от абсолютной концентрации Fe в сухом остатке на электроде для остатков весом 2 мкг (а), 8 мкг (б) и 12 мкг (в), подтверждает это предположение. Аналогичные зависимости получены и для Ni . Значимость уменьшения средних значений почер-

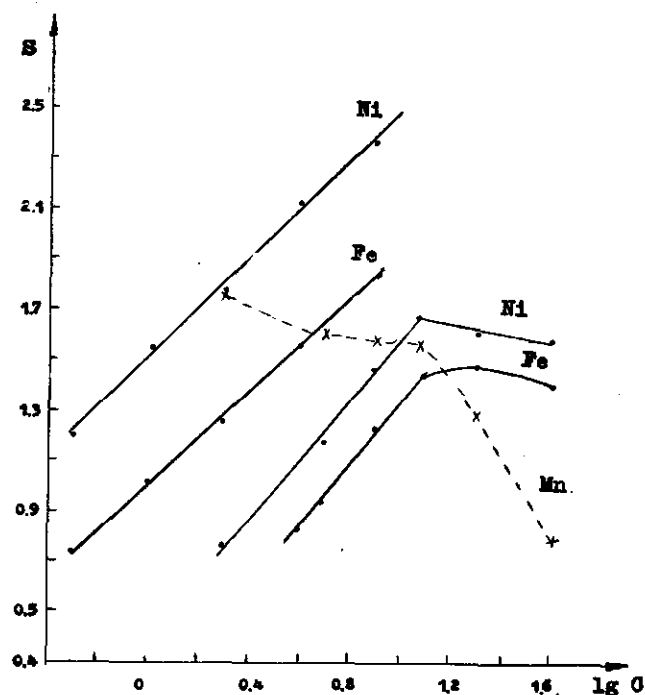


Рис. 2

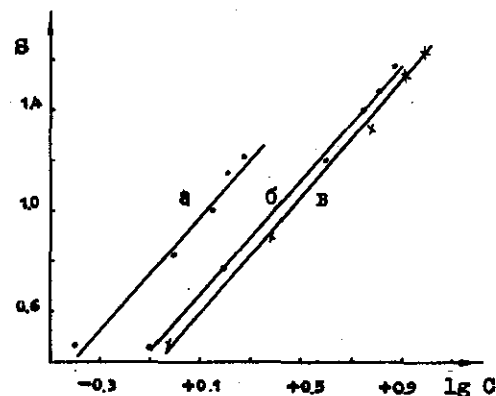


Рис. 3

нений ($\bar{S}$) для Mn II 2576Å в области 8–12 мкг проверена с помощью t -критерия (распределение Стюдента [7]). Получено, что для 8 мкг $\bar{S}_1 = 1,059$, $\sigma_1^2 = 0,01162$, $n = 24$, а для 12 мкг $\bar{S}_2 = 0,953$, $\sigma_2^2 = 0,00427$, $n = 24$.

Выборочные дисперсии воспроизводимости почернений для

единичного измерения σ_1^2 и σ_2^2 , определенные из n измерений, значимо не отличаются друг от друга (проверено с помощью критерия Фишера [7]), общая $\sigma^2 = 0,0794$. Тогда

$$t = \frac{\bar{S}_1 - \bar{S}_2}{\sigma} \sqrt{\frac{n}{2}} \cong 4.$$

Вероятность значений $t = 4$ при числе степеней свободы $f = 2n - 2 = 46$ менее 0,001. Следовательно, $\bar{S}_1 \neq \bar{S}_2$, так как вероятность выполнения гипотезы $\bar{S}_1 = \bar{S}_2$ слишком мала (0,001).

Уменьшение интенсивностей всех спектральных линий всех элементов наблюдалось ранее [5], но для значительно больших осадков (0,1 – 1 мкг). Это различие, по-видимому, объясняется тем, что кислотность растворов, использованных в [5], намного больше (1%). Поэтому сухой остаток прочно закрепляется в более толстом поверхностном слое электрода, что в сочетании с искровым разрядом соответствующей мощности обеспечивает пропорциональное поступление вещества в зону разряда с ростом сухого остатка в области до 0,1 – 1 мкг.

Оптимальная область концентраций растворов для используемых в настоящей работе условий эксперимента 0,1 – 2 мкг/мл (0,5 мкг – 8 мкг Fe + Ni на электроде).

Относительные интенсивности аналитических пар спектральных линий

а) Метод концентрационно-чувствительных линий [3]. Относительные интенсивности спектральных линий исследованы аналогично абсолютным интенсивностям. В табл. 1 приведены средние значения разностей почернений ($\Delta \bar{S}$) аналитической пары Fe II 2396 Å – Ni II 2394 Å для различных по весу сухих остатков на электроде (ρ – вес Fe + Ni). Как и следовало ожидать из хода кривых выгорания, $\Delta \bar{S}$ растет с увеличением концентрации Fe + Ni в растворах. В табл. 2 приведены результаты дисперсионного анализа для остатков весом 8 – 12 мкг и 16 – 24 мкг, а также проведено сравнение $\Delta \bar{S}$ для этих остатков с помощью распределения Стьюдента [7]. Как следует из табл. 2, вероятность ($P, \%$) выпол-

Таблица 1

ρ , мкг № фото-пл.	4	5	8	12	20	40	Число степеней свободы, f
1	-0,399	-	-0,388	-0,291	-0,265	-	12
2	-0,330	-	-0,267	-0,210	-	-0,172	6
3		-0,464	-0,429	-0,388	-0,350	-0,320	6
4	-0,328	-	-0,312	-	-0,238	-	12

Таблица 2

λ , Å	2493,2/2437,9		2395,6/2394,5		2388,6/2387,7	
ρ , мкг	8	12	8	12	16	24
ΔS	-0,349	-0,323	-0,566	-0,550	-0,174	0,241
f	29	29	29	29	25	25
σ_{δ}	0,021		0,019		0,022	
σ_{τ}	0,018		0,008		0,047	
t	4,8		3,3		10	
$P, \%$	< 0,001		~ 0,001		< 0,001	

нения гипотезы о равенстве $\Delta \bar{S}$ для 8 и 12 мкг, а также для 16 и 24 мкг, очень мала. Следовательно, вес сухого остатка на электроде оказывает существенное влияние на $\Delta \bar{S}$. Выборочное стандартное отклонение-ошибка (σ_{τ}), обусловленная изменением веса остатка с 8 мкг до 12 мкг, несколько менее выборочной ошибки воспроизводимости σ_{δ} . Однако пренебречь σ_{τ} нельзя, так как σ_{δ} определяется только случайными факторами и может быть уменьшена за счет параллельных измерений. Чтобы сделать минимальным влияние σ_{τ} , необходимо вес пленки определять с точностью, равной точности отмеривания объема капли (~10 – 20%).

б) Метод внутреннего стандарта. Согласно предварительно разработанной методике, содер-

жание как Fe , так и Ni в сухом остатке на электродах для эталонных растворов изменяется от 0,4 мкг до 3,6 мкг, причем вес $Fe + Ni$ всегда постоянен и равен 4 мкг. В качестве внутреннего стандарта использован Mn (0,32 мкг на электроде). Для проверки влияния веса $Fe + Ni$ на разности почернений аналитических пар $Fe - Mn$ ($\Delta S_{Fe/Mn}$) и $Ni - Mn$ ($\Delta S_{Ni/Mn}$) были проделаны следующие опыты.

На одной и той же фотопластинке получены спектры остатков с 2 мкг $Fe + Ni$ (1 мкг Fe и 1 мкг Ni) и с 4 мкг $Fe + Ni$ (1 мкг Fe и 3 мкг Ni). Эта серия опытов позволила получить $\Delta S_{Fe/Mn}$ для двух различных остатков с одинаковым содержанием Fe . Аналогичная серия опытов была проделана и для Ni . Сравнение соответствующих средних значений ΔS с помощью распределения Стюдента показывает, что изменение веса остатка с 4 мкг до 2 мкг значительно не влияет на $\Delta S_{Fe/Mn}$ и $\Delta S_{Ni/Mn}$ (табл. 3). Следовательно, в методе внутреннего стандарта предварительно

Т а б л и ц а 3

λ , Å	Fe 2493,2 - Mn 2576,1		Ni 2437,9 - Mn 2576,1	
Р мкг	Fe	I	I	3
	Ni	I	3	I
ΔS		+0,062	+0,063	-0,443
f		28	28	24
σ_f		0,032		0,017
t		0,12		1,02
$P, \%$		0,9		0,3

требуется лишь грубое определение веса пленки. Преимуществом этого метода является также возможность измерения абсолютного содержания определяемых компонентов пленки. Однако точность определения относительной концентрации элементов этим методом ниже, чем в методе концентрационно-чувствительных линий. Это следует из закона сложения ошибок, так как ошибка определения относительной концентрации в методе внутреннего стандарта будет включать в себя ошибки определения концентраций обоих компонентов пленки.

Выбор фотоматериала

Для повышения точности анализа была сделана попытка использовать зависимость коэффициента контрастности фотопластинок γ от длин волн. В видимой области для особо контрастных фотопластинок γ равен 3-4, а в ультрафиолетовой - 1. Общепринято [5], что для достижения наибольшей точности в спектральном анализе необходимо регистрировать спектр на особо контрастных фотопластинках, так как величина относительной ошибки ($\frac{\Delta C}{C}$) обратно пропорциональна γ (1).

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{2,3 \sigma_{\Delta S}}{\gamma b} \quad (1)$$

В (1) $\sigma_{\Delta S}$ - ошибка измерения разности почернений, b - коэффициент реabsорбции. Тогда, казалось бы, для получения высокой точности нужно в качестве аналитических пар использовать спектральные линии элементов, расположенные в видимой области. Но так как γ является коэффициентом усиления в преобразовании $S = \gamma \lg I$, то с ростом γ растет не только полезный сигнал (I - интенсивность спектральной линии), но и шум.

Т а б л и ц а 4

Область длин волн, Å	ΔS	γ	$\sigma_f \cdot 10^3$	$\frac{\sigma_f}{\gamma} \cdot 10^3$	Число определений
2600	0,006	1,3	4,0	3,1	52
2990	0,013	1,7	8,0	4,7	49
4530	0,020	2,8	10	3,5	50
2600	0,92	1,3	9,9	7,5	48
2990	0,43	1,7	14	8,2	52
4530	0,44	2,8	38	13,5	24

Экспериментальное изучение зависимостей γ и ошибки фотопластинки, γ и $\sigma_{\Delta S}$ для аналитических пар линий, расположенных в ультрафиолетовой и видимой областях, позволило сделать вывод, что обычно применяемые в спектральном анализе особо контрастные фотопластинки дают минимальную ошибку в области длин волн 2500 - 2800 Å. В видимой области следует использовать контрастные либо даже нормальные фотоматериалы, чтобы γ в этой об-

ласти не превышал 1,0 - 1,5, так как особоконтрастные фотопластины имеют узкую фотографическую широту и не дают выигрыша в точности: с увеличением γ соответственно растет и $\sigma_{\Delta S}$ (табл. 4).

Построение градуировочных графиков

Градуировочные графики получены для трех бинарных систем Fe - Ni, Fe - Co, Co - Ni (рис. 4, 5).

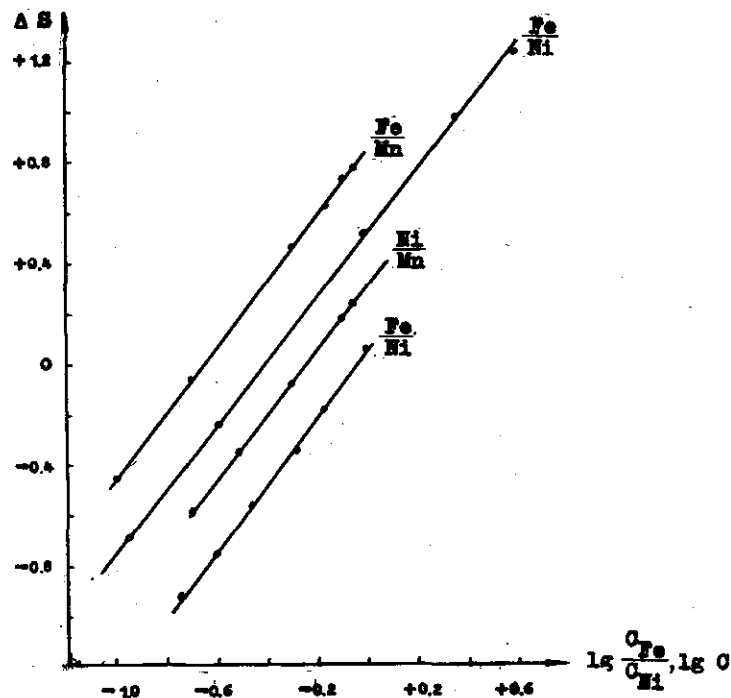


Рис. 4

В качестве аналитических пар для системы Fe - Ni были выбраны следующие спектральные линии.

Метод концентрационно-чувствительных линий:
Fe II 2388,6 Å - Ni II 2387,7 Å, Fe II 2493,3 Å - Ni II 2437,9 Å,
Fe II 2395,6 Å - Ni II 2394,5 Å. (Расположены в порядке возрастания абсолютной чувствительности.)
Метод внутреннего стандарта: Fe II 2493,3 Å, Fe II 2607,1 Å, Ni II 2437,9 Å, линия сравнения Mn II 2576,1 Å. Соответствующие этим парам зависимости:

$$f(\Delta S_{Fe/Ni}, \lg \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}}), f(\Delta S_{Fe/Mn}, \lg C_{Fe}), f(\Delta S_{Ni/Mn}, \lg C_{Ni})$$

в исследованной области концентраций прямолинейны. Градуировочные графики получены для эталонных растворов с концентрацией Fe + Ni 0,5 мг/мл и Mn 0,04 мг/мл; объем капли, наносимой на

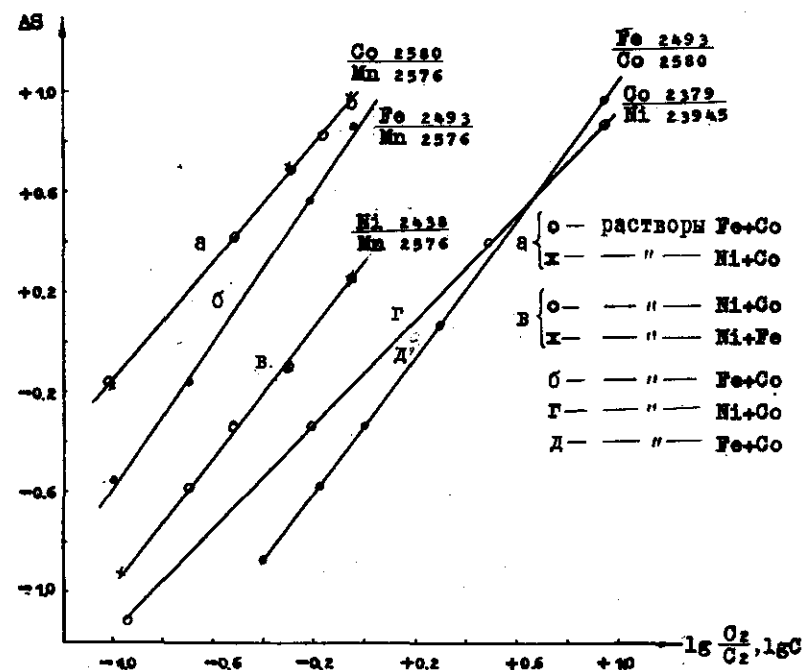


Рис. 5

электрод, - 0,004 мл. Гипотеза линейности градуировочных графика

ков рис.4 проверена с помощью регрессионного анализа (табл.5). Как следует из данных табл. 5, выборочные дисперсии σ_2^2 , характеризующие рассеяния точек относительно линии регрессии (градуировочного графика), значимо не отличаются от σ_6^2 ($F < F$ табл.). Следовательно, σ_2^2 обусловлена лишь ошибками воспроизводимости, и гипотеза линейности может быть принята.

Т а б л и ц а 5

График, рис. 4	σ_6^2	σ_2^2	$F = \frac{n\sigma_2^2}{\sigma_6^2}$ $n=4$	$F_{табл.} [7]$
$\frac{Fe}{Mn}$	0,0679	0,0236	1,4	$F = 3,3$ при $p = 0,05\%$ $f_1 = 3$ $f_2 = 15$
$\frac{Fe}{Ni}$	0,0268	0,0124	1,9	
$\frac{Ni}{Mn}$	0,0397	0,0174	1,7	

Условия получения градуировочных графиков для $Fe - Co$ и $Co - Ni$ (рис. 5) идентичны указанным выше.

Анализ ферроникелевых пленок

Метод пригоден для анализа свободных пленок весом $\sim 0,01$ мг и более, а также пленок, полученных на подложках, не реагирующих с парами HNO_3 .

Вес пленки определялся взвешиванием на микроаналитических весах либо оценивался по измеренным площади и толщине^{*)}. Пленка с подложкой (свободная пленка) помещалась в пары HNO_3 при комнатной температуре, спустя некоторое время (0,5 - 2 часа, в зависимости от толщины пленки) на месте пленки образуется слой соли, который затем растворяется в водном 0,03-м растворе HCl , содержащем 0,04 мг/мл Mn , и переносится в градуированный цилиндр на 2 мл с ценой деления 0,05 мл. Общий объем полученного раствора должен иметь концентрацию $Fe + Ni$, равную 0,5 мг/мл, что соответствует концентрации $Fe + Ni$ в эталонных растворах^{**)}.

*) Толщина пленки измерялась на микроинтерферометре МИИ-4.

**) Если вес пленки менее 0,1 мг, то необходимо применять более разбавленные растворы (0,1 - 0,05 мг/мл).

Объем капли - 0,004 мл, экспозиция 10-40 сек, в зависимости от чувствительности фотопластины. Анализ ведется одновременно по концентрационно-чувствительным линиям и с помощью внутреннего стандарта (рис. 4). Концентрация Fe % в пленке в первом случае определяется по формуле

$$Fe \% = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot 100 \%,$$

где $\alpha = \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}}$ - экспериментально определяемая величина, дисперсия воспроизводимости (σ_6) которой равна 0,02; наклон градуировочного графика $K = 1,2 - 1,3$. Следовательно, точность единичного определения Fe % в пленках, вычисленная по формуле [3]

$$\frac{\Delta C}{C} \% = \frac{2,3 \sigma_6}{K \left(1 - \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}}\right)} 100,$$

включена в пределах 0,7 - 3,5% для интервала концентраций от 80 до 10%, соответственно.

Определение содержания Fe и Ni в пленках вторым методом позволяет проконтролировать взвешивание пленки и внести соответствующие поправки, что особенно важно для тонких пленок, когда вес определяется с большой погрешностью. Единичная ошибка измерения концентрации Fe и Ni с помощью внутреннего стандарта оставляет 3-4%.

Методика была применена для анализа пленок, полученных в вакууме термическим распылением пермаллоя (20% Fe ; 80% Ni) с вольфрамового нагревателя. Содержание Fe % в пленках зависит от технологии их получения и обычно превышает на 2-3% концентрацию в исходном материале. Обнаружено, что концентрация Fe в конденсате изменяется с толщиной: начальные слои содержат Fe на 10% больше, чем распыляемый сплав, а конечные - на 4-5 % меньше.

Выводы

I. Разработан метод эмиссионного спектрального анализа тонких пленок из $Fe - Ni$; $Fe - Co$, $Co - Ni$ сплавов на основные составляющие. Метод не имеет систематических ошибок, случайные ошибки определяются в основном невоспроизводимостью

свойств фотомульсии. Коэффициент вариации единичного измерения в методе концентрационно-чувствительных пар изменяется от 0,7 до 3,5% при изменении концентрации определяемого элемента от 90 до 10%. Применение внутреннего стандарта позволяет определять абсолютное содержание компонентов пленки с ошибкой 3 - 4%. Дан пример применения разработанной методики.

2. Обнаружен эффект зависимости относительных интенсивностей спектральных линий Fe и Ni от веса сухого осадка на электроде.

3. Исследовано влияние веса сухого осадка на электроде на интенсивности спектральных линий. Во всей исследованной области от 2 мкг до 40 мкг чувствительность уменьшается с ростом осадка, резкое изменение начинается с 12 мкг.

4. Показана зависимость воспроизводимости разностей почернений спектральных линий от величины коэффициента контрастности фотопластины, и дана рекомендация по выбору фотоматериала для различных областей спектра.

Л и т е р а т у р а

1. ПАЛАТНИК Л.С., ФЕДОРОВ Г.В., БОГАТОВ П.Н. Изучение закономерностей испарения сплавов. - "Физика металлов и металловедение", Свердловск, "Наука", 1966, 21, № 3, стр. 409.

2. ВЫДРЕВИЧ Е.З., КАРАСИК Н.Я., ХАНУКОВА Е.Ш. Анализ люминесцентных пленок. - "Заводская лаборатория", М., "Металлургия", 1970, № II, стр. 1349.

3. ТОПАЛОВ Л.И., ШАЕВИЧ А.Б., ШУБИНА С.Б. Спектральный анализ ферросплавов, Свердловск, Metallurgizdat, 1962.

4. ЗИЛЬБЕРШТЕЙН Х.И. О некоторых методах спектрального анализа растворов. - ИТФ, Л., "Наука", 1955, 25, стр. 1491.

5. ЗАЙДЕЛЬ А.Н., КАЛИТЕВСКИЙ Н.И., ЛИПИС Л.В., ЧАЙКА М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов, М.-Л., Физматгиз, 1960.

6. ЗАГОРСКАЯ Н.Н. О некоторых закономерностях кинетики выгорания в источнике света малых дозирровок веществ. - "Методы эмиссионного локального и микроспектрального анализа", изд. АН УССР, 1964, ч. II.

7. НАЛИМОВ В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.

Поступила в ред.-изд. отд.
20 марта 1971 г.