

# 光谱及化学方法在微区薄层分析中的应用

初真林 郭永廉

近年来,对固体材料的薄层、微区分析,尽管发展了以电子、离子、光子作为入射束的各种“探针”方法及其与之相应的丰富多样的仪器和技术。但是由于这些现代仪器价格昂贵,目前还不能普遍使用,且每种仪器在实际分析过程中的运用,都各有面临着某些方面的不足。与其它任何一种分析技术和仪器设备一样,这些最现代化的技术、仪器设备也有它的局限性。如找到和制备合适的标准样品就是困难的问题之一,这点对于那些品种多、数量少、任务可变性大的研究部门就显得更为突出。所以在发展近代化的各种“探针”、“谱仪”测试技术的同时,应用光谱及化学方法作微区、薄层分析,一直在受到人们的重视。早在五十年代,针对金属和合金的局部分析就有过专门的评论<sup>[1]</sup>。近年来在国外应用发射光谱和化学方法进行微区和表面薄层分析,也得到了相应的发展。应用这些手段,通过采取适当的措施,对固体材料进行薄层及微区的定量测定是具有现实意义的,这些方法的发展为微区薄层物质成份的研究,提供了与现代大型仪器相互补充的测试手段。

## 一、微区薄层分析的几个问题

### 1. 几个基本概念

微区是对总体而言,表面和薄层是对整体讲的。有的认为,所谓“表面”是指固体表面的1~10个原子厚的薄层,也就是几十埃的表面层。对于微区,有的指取样面积,有的指取样体积,大小也不尽相同。我们认为,从相对概念出发,由分子级、埃(Å)级、微米级直到几毫米,都可以称作微区和薄层。光谱分析,因为激发斑痕很小,分析取样量少,与化学分析相比较就是一种局部分析。而在光谱分析中,应用尖头辅助电极,用弱的电弧或火花去激发样品区,这种情况又是光谱分析方法中的局部微区分析。总之,关于局部微区薄层,并没有严格的尺寸规定,而分析测试的目的,一般的都是在测试组份局部变化,而不是整个试样的平均组成。

所谓微区和薄层分析问题,不是因为有了近代化仪器之后才提出来的,它几乎是与微量分析技术紧密相连的。可以说,自从分析化学作为一个独立的学科,它的发展就是与解决这些任务相联系的。比如先有常量分析,二十世纪初期有微量分析,中叶时期出现了超微量分析<sup>[2]</sup>等等,这些属于体分析范畴。因为分析样品量太少或待测元素含量太少,像矿物晶体之各层成份、古代文物分析等,这样就与微区与薄层分析联系起来,也促进了分析化学的发展。

### 2. 几方面的应用

固体材料的微区和薄层分析问题,是分析实验室经常遇到的棘手课题,几乎涉及到材料研究的所有部门。因为固体材料的性能不仅决定于它的平均成份、结构和组成,而且更决定

于它的成分、结构与组成的不均匀性。固体材料的微区和薄层分析就是针对研究材料的成份、结构与组成的不均匀性而发展起来的分析化学的一个分支。这一技术涉及到分析对象既无机也有有机、既有金属材料也有非金属材料、既有天然的矿物原料也有人工合成的晶体半导体材料。诸如光学镀膜中的膜层成分、膜厚控制；光学玻璃中的结石；人工晶体研究中的云翳；精密仪器零件表面的镀层、渗层；金属材料研究中的夹杂物；地质学中矿物的微观结构，以及半导体材料研究中的表面外延层杂质和氧化膜的组分浓度分布分析等等。

针对微区薄层分析任务，用普通的化学分析方法不但不能准确地进行分析，相反有时会得出错误的结论。就以合金上镀的薄膜为例，为了改进材料的性能，如增加它的表面层的硬度以及改善它的防腐性能等等，这样，表面薄层使合金的性能强烈地发生变化。按其重量而言，薄膜在合金的组成中占极小一部分，所以在用一般的化学分析过程中，它们是被忽略的，即它们的化学组成不影响平均的分析结果，而这一点就决定了合金基质的平均化学组成与它的工业特性之间的不相适应性。不难看出，合金的平均化学组份与工业特性间的尖锐差异即反映出薄膜存在的事实，同时也说明在一般情况下不采取特殊措施，用常规化学分析去处理固体材料的微区薄层分析，往往会得到错误的结论。所以为了进行材料研究工作，很好地发展这一技术是十分有意义的。

## 二、微区薄层分析的光谱及化学方法

### 1. 化学方法分析

早期应用经典湿式化学分析方法进行的微区和薄层分析，其化学反应的基本原理和常规分析是一样的。所不同的是应用了一些特殊的微量操作技术<sup>[4][5]</sup>。设计了一些针对薄膜（金属镀膜层）的薄层分析方法，从现代观点看仍有一定的实用价值。

如今化学方法和其它光、电、机械等技术结合联用（如激光熔样、电解剥离），就使不少化学分析手段都可以进行微区和薄层分析。有作者<sup>[6]</sup>提出使用微量天平准确称重和通过重量缺失计算，对硅片上磷硅玻璃薄膜中磷硅元素采用比色法进行测定，提供了一个在设备较差的条件下进行薄膜分析的方法。

日本专利<sup>[7]</sup>曾用测量化学反应产生气体的温度和压力的方法来分析镀锌钢材表面上的锌含量。将镀锌钢材试样浸入封闭容器里的溶液中，溶液为稀盐酸（最好还含 $SbCl_3$ 或 $Sb_2O_3$ ），当试样浸入时，有氢气产生，由于氢气的析出，封闭容器中的气压上升，测定气体的温度变化和大气压力，可从所得数据计算钢件上的锌含量。应用这个办法进行薄层分析是有独到的地方的。

激光能在千分之几秒甚至更短时间内使一些难熔物质熔融。以激光作加热源，可熔化并蒸发溶液中的固体试样，使试样在溶液中吸收溶解为离子状态。有作者<sup>[8]</sup>提出激光熔样—极谱法测定薄层中的微量成分，并分别对氧化铅薄层微量铊和镀锌薄层中的微量铜进行了测定。将激光熔样新技术与灵敏度很高的极谱法相结合，应用到薄层中微量杂质的测定，是湿式化学方法进行薄层分析的一个新发展。如果配以显微观察装置进行局部微区分析也是有前途的。

### 2. 发射光谱分析

有关局部光谱分析，据全苏第九次光谱会报<sup>[9]</sup>报道，用发射光谱方法可做到 $20\mu$ 。针对微区和薄层分析，应用光谱分析技术主要是从光源和摄谱方面进行改进或加以新的辅助装

置。但是也有的在机理上进行了改变，如在逐层分析技术广泛应用的辉光放电发射光谱分析就是一例。Grimm<sup>[10]</sup>提出的辉光放电光源是属于离子溅射源。它在试样的蒸发和激发机构上，和一般光谱光源有很大的差别。在辉光放电光源中，试样物质进入激发区的方式是由离子轰击试样表面所产生的阴极溅射，而不是热蒸发。阴极溅射作用能将试样表面均匀地溅射掉。因此，它不仅可研究材料表面的化学组成，且可研究组成随深度变化的情况。Tsong<sup>[11]</sup>等将辉光光源进行了某些改进，并与摄谱仪结合，将此系统称做离子束光谱化学分析器。实际上就是所谓的辉光放电发射光谱分析。国内有人<sup>[12]</sup>将此光源应用到铝合金涂层分析，并对涂层分析中的共性问题—标准样品，提出了新方法。此法已接近了绝对的光谱分析方法，可以不依靠标准样品而作分析。

激光作为光源的发射光谱构成的所谓激光微探针是进行局部微区分析的有力手段。对这一技术有二本专著进行了比较全面的论述<sup>[13][14]</sup>。

美国和欧洲的研究工作者，曾报告过从限制取样面积出发，使用发射光谱进行分析的方法。Garbini<sub>2</sub>等人应用弱火花发射光谱技术，对电子工业器件进行了微区域的分析<sup>[15]</sup>。在已被清洁的分析样品表面上放一透明玻璃胶带，于三十倍显微镜观察下，用一微细尖针在所要分析部位上面的胶带上打孔。如果样品足够大，可直接放在下电极架顶端。若样品很小，则在透明胶带下的样品表面上置一铜线，连接到下电极架上。使用直径约3毫米的石墨对电极，分析间隙2毫米。由火花产生的分析陷口，直径100微米，深20微米。由此可估算样品分析量约1微克。若仔细操作，分析直径可小至50微米。此法对定性分析有快速廉价之利。

苏联H·B·Королев等人<sup>[16]</sup>为进行局部和显微光谱分析专门设计了一套显微摄谱装置，它由光学和火花发生器两部分组成。微火花是在铜金属电极尖端和试样（磨片）间进行。作者用此装置曾对样品横断面不超过0.05毫米微区范围内的化学成份进行了测定，由结果的再现性看，误差约为7%。

表 1 对同一物质的分析结果

组 织 结 构	元 素 含 量 (%)			
	Cr	Ni	Mn	Mo
树 枝 状 结 晶	1.73	2.25	0.36	0.30
偏 析	2.24	2.49	0.45	0.48

表中数据表明，在这样的钢种中，合金元素铬和钼的偏析作用是很明显的。所以这种技术可以应用在研究金属焊接时随温度梯度变化的元素分布特性，也可以研究非导体基质上金属表面层的厚度等等。

为进行微区分析，除了在光学方面进行了上述工作之外，Hurwitz<sup>[16]</sup>为研究合金钢中元素的局部组成，设计了一套使光谱照像底板和载有分析样品的电极架同时移动的装置，得出了合金钢中Mn、Mo、Si、Cu等元素分布的扫描曲线。早期苏联学者为了解决光谱分析时样品（特别是矿物原料）的均匀蒸发，曾在电极架上做了不少改进。一直到最近B.З.Красильщик制作了一种类似船型的移动扫描电极架<sup>[17]</sup>。我们实验室为了解决钢中渗铬层含铬量的逐层分析和液态铸轧钢板碳偏析的逐层光谱定量分析等，自行设计了可等速移动的电极架<sup>[18][19]</sup>实践证明，这样不仅可以减少样品的氧化烧损，使火花容易稳定，且获得了比较能反映样品逐层的平均结果。装置本身机构简单，操作方便。

值得提出的是，对薄层分析，国外在发展现代大型仪器与相应技术的同时，也仍不忽视运用普通的仪器进行测定。一九七七年美国化学协会东南地区第二十九次年会会议上提出了一篇《直流电弧发射光谱法对薄膜的定量分析》报告<sup>[20]</sup>，该报告针对半导体器件中镍—铬、磷—硅二氧化物和硅—铝薄膜的测定，比较了电子束方法的不足，并用原子吸收光谱、电子微探针及重量分析法进行了分析对照。分析方法的基本设计，是将发射光谱分析的石墨电极箱进一不锈钢环，只露出电极顶端，将盛电极的钢环安置于真空沉积室中，随同硅晶片上薄膜的沉积，石墨电极上也在相同条件下沉积了一层与其组成和含量相同的薄膜，然后将电极放在摄谱系统中激发。这样，通过对电极上沉积膜的分析，便得到了半导体器件上薄膜成份及含量的情报。用于制作工作曲线的电极，是由与分析电极上薄膜组成相近的合成溶液在电极上进行蒸发而得到，或者称量相近重量的混合粉末来作标准置于电极之中。根据这些电极在15A直流电弧中的多步燃烧和测绘所选择的分析元素原子谱线的强度比来建立工作曲线。将发射光谱与原子吸收、电子微探针及重量分析法比较，对镍—铬、磷—硅二氧化物和硅铝来说，差异分别不超过 $\pm 3\%$ 、 $\pm 0.3\%$ 和 $\pm 0.2\%$ ，表现了很好的一致性。测定结果的最大百分误差分别是5%、10%和12.5%。此方法排除了样品的任何称量或化学预处理。有意义的是，沉积在样品电极上的物质质量仅约15微克，远小于常规发射光谱所考察的样品量，这就置此技术于微量分析领域之中，且是一个适合于大量分析及生产过程控制分析的快速方法。本文作者不但提出了由热真空蒸发、离子散射和化学蒸发所沉积的薄膜的定量分析，而且认为其它薄膜沉积方法（如光学镀膜、金属镀膜等）也能通过这些技术的改进进行分析测定。

### 3. 化学光谱分析

光谱化学分析或化学光谱分析实质上就是把光谱做为工具进行成份的化学分析，这点Nachtrier<sup>[21]</sup>早就有过精辟的论述。从分析化学家的观点出发，把光谱学作为解决某些无机分析问题的工具而不是作为理论研究的工具。光谱学在解决化学分析问题的许多应用中，曾认为仪器起作用主要的，而往往把它的真正作用看做只是测定而已。只有当被研究的物质性质简单、成份均匀时，这种看法是正确的，因为在实际分析中只有测定的步骤，但当遇到样品是复杂的，要得到准确的结果，所进行的就不止是测定这一步骤了，就需要各式各样的化学预处理。在这种情况下对发射光谱的看法——把它看做是对得出数据结果的有用技术，而并非只有这种技术就可解决问题了。为了很好的解决问题，需要借助于化学方法来帮助，特别是微量分析化学技术对光谱分析显得更为有用<sup>[22]</sup>。在薄层分析中，尤其在光学镀膜层及半导体材料薄膜分析中应用是很普遍的。有人<sup>[23]</sup>为分析半导体外延层中一些杂质，用氢氟酸为腐蚀液将硅外延层逐层腐蚀下来，使基体挥发，通过化学办法达到分离和杂质浓缩的目的，最后以光谱测定。Карпель<sup>[24]</sup>以阳极电解方法溶解GaAs薄膜之后用光谱测定，这也是化学光谱法测薄层样品一例。

### 4. 原子吸收光谱分析

通常所说的光谱分析，一般指原子发射、吸收和荧光光谱。这些都是进行微区薄层分析常用的工具。对原子吸收光谱来说，除了溶液喷雾、火焰原子化外，近年来迅速发展了各种固体样品直接原子化的非火焰方法，不但大大提高了原子吸收的灵敏度，而且表现出取样量少的特点。是一种有价值的微区薄层分析工具。原子吸收不但灵敏度高，且有较好的准确度，所以也常用来作为核对大型现代仪器分析测定的基本参考方法。

近年来迅速发展的激光技术在原子吸收分析中的应用引起了人们的极大注意。其中把激光用于原子吸收直接分析固体样品已有评述<sup>[25]</sup>。Kantor等人报道了激光雾化样品—火焰原

子化结合联用分析银、金和镍镀层的厚度<sup>[26]</sup>以及氧化铝膜中的杂质含量<sup>[27]</sup>。作镀层厚度分析的方法,是把激光束作用在被分析的物质,产生的气溶胶混合物通过引流装置导入乙炔—空气火焰进行原子吸收测定。分析装置是在原子吸收分光光度计上另附加了新设计的激光室、注入器和传输系统三个部分,用此法测定的数据与常规原子吸收光谱分析结果进行了比较。校正曲线在银1~16微米、金0.5~8微米和镍1~12微米范围内近于线性。峰值测量的标准偏差为,银:9.4%;金:8.4%;镍:14% (均指厚度范围内的平均值),在最佳条件下,检测限约为,银:0.025微米;金:0.032微米;镍:0.073微米。

有关原子荧光光谱分析,本文不作论述。

### 三、微区薄层分析的取样术

上面将化学的和光谱的或几种方法相结合的微区薄层分析作了浅述。不难看出,从某种意义上讲,进行微区薄层分析就是怎样巧妙地在很小很薄的区域内取得要分析的样品,取样过程中尽量避免沾污,最大限度地保持样品的真实性。为了这个目的,早在五十年代初期,人们就做了各种努力。在用发射光谱进行微区分析的取样问题上,苏联的分析化学师们工作得尤其活跃。基于微区薄层分析的目的,针对不同任务、不同样品,人们相应采取了各种不同措施,出现了许多专门设计取样方法及装置的报道。诸如采取微钻方法获取样品屑末,以流动的胶棉收取粉末输送到纯碳电极上进行固体夹杂物、电极沉积镀层及其它材料的分析<sup>[28][29]</sup>;使用金刚石刮刀刮取样品,根据气旋原理设计样品收集装置,将样品沉积在玻璃显微镜上,对有价值的古物进行微量化学和光谱的分析<sup>[30]</sup>;用绝缘漆或透明玻璃胶带涂敷样品,在显微镜观察下用尖针打孔露出导电部分,对电子工业器件进行的发射光谱分析<sup>[31]</sup>;设计等速移动电极架扫描样品,对钢中渗铬层的逐层光谱分析<sup>[18][19]</sup>;采取弱火花发射光谱技术,以高频火花激发取样对古文物进行的少损分析<sup>[32]</sup>;在真空沉积室中将待分析的样品直接沉积在发射光谱电极上,对集成电路元件进行的膜层分析<sup>[20]</sup>等等。直到近年发展的辉光放电发射光谱及激光显微光谱分析,把局部微区薄层分析的取样术提高到一个新的水平。此外,使用化学方法将样品溶解剥离,进行比色、极谱及原子吸收测定,不但可直接提供样品成分、含量的信息,而且往往作为大型现代仪器进行局部微区薄层分析的对照方法。即便是这些大型现代仪器也同样存在着取样、制样的问题。所以我们能够说,取样技术水平是局部微区薄层分析水平的标志之一,是值得继续研究的一个方面。

#### 参 考 文 献

- [1] J. Descamps, C. A., 1953, 47, 73681.
- [2] 冶金工业部钢铁研究总院编著,《钢和铁、镍基合金的物理化学相分析》,上海科学出版社, 1981, 6.
- [3] P. L. Kirk, 《Quantitative Ultramicroanalysis》, 2 (John Wiley and Sons, 1950).
- [4] N. H. Hartshorbe, A. Stuart, 《Crystals and the Polarising Microscopy》, 3th. ed. (Edward Arnold and Copy, London, 1960).
- [5] H. A. 塔纳那也夫著, 钟家栋等译, 《点滴分析法》, 240—243, 高等教育出版社, 1956.
- [6] Д. С. Бескова И Др., Ж. А. Х., 1976, 31, 1572.
- [7] J53-129128. C232-01/02.
- [8] 陈兰楨等; 化学通报, 1981, 5, 12.
- [9] N. G. Isaev; C. A., 1956, 50, 3889h.

- [10] W.Grimm, *Spectrochim. Acta*, 1968, 23B, 443.
- [11] I.S.T.Tsong, *Spectrochim. Acta*, 1975, 30B, 343.
- [12] 徐升美等; *金属学报*, 1979, 15, 1, 126.
- [13] H.Moenke and L. Moenke-Blankenburg Wrote, R. Auerbach Transtaled (From German), «Laser Micro-Spectrochemical Analysis» (Adam Hilger LTD.London.1973). ,
- [14] Nicolo Omenetto Ed., «Analytical Laser spetroscopy» (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979).
- [15] Н. В. Король; *заб. лаб.*, 1959, 25, 8, 1014-1016.
- [16] J.K.Hurwitz, *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, 42, 484-489.
- [17] В. З. Красильщик; *Зав. Лаб.*, 1980, 46, 12, 1105-1107.
- [18] 郭永廉; *理化检验通讯*, 1963, 4, 32.
- [19] 郭永廉; *理化检验通讯*, 1964, 1, 32-39.
- [20] Arnold W. Hogrefe and Robert K. Lowry, *Appl. Spectrosc.*, 1978, 32, 281.
- [21] Norman H. Nachtrieb; *Principles and Practice of Spectrochemical Analysis* (Mcgraw-Hill Book Company Inc., 1950).
- [22] G.Gorbach, *C. A.*, 1955, 49, 11486g.
- [23] 孙良彦; *吉林大学学报*, 1981, 2, 119.
- [24] Н. Г. Карпель И Др; *Зав. Лаб.*, 1967, 33, 9, 1086.
- [25] F. J. Langmyhr, *Talanta*, 1977, 24, 277.
- [26] T. Kantor et al., *Spectrochim. Acta*, 1979, 34B, 341-357.
- [27] T. Kantor et al., *Talanta*, 1977, 23, 585-586.
- [28] F. R. Bryan, *J. Opt. Soc. Am.*, 1951, 41, 1061.
- [29] F. R. Bryan and C. H. Neveu, *C. A.*, 1954, 48, 1734i.
- [30] H. Barker, *C. A.*, 1953, 47, 10909C.
- [31] Leo. J. Garbini et al., *Appl. Spectrosc.*, 1968, 22, 3, 188.
- [32] 钱振彭; *理化检验 (化学分册)*, 1979, 2, 3.