

用计算机程序来计算复合镀层厚度

朱节清 乐安全 谷英梅 韩发生

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词: X射线荧光测厚 绝对测量 复合镀层

自从1974年西德 H. Ebel^[1]等人首先使用基本参数法 X 射线荧光分析技术绝对测量薄层厚度以来,已经有许多人在改进这项技术,并取得了进展^[2~5]。使用这种方法可以不需要任何标准样品,非破坏性地绝对测量几乎任意材料组合的镀层厚度。但是这些方法都局限在单镀层,而在生产中常见的是复合镀层。如铜基上镀镍再镀金;铁基上镀铜再镀镍;黄铜上镀银再镀金等。对于复合镀层,美国 R. J. Russell^[6]在1977年研究了多层之间二次荧光对测量结果的影响。

本工作建立的计算方法,不仅考虑了各层之间的二次和三次荧光,还考虑了初级辐射源是非单能的,以及各层发射的荧光是多谱线的。由于在计算公式中引入了零件几何修正因子 K,它不仅适用于大面积的平面样品,也适用于面积和形状不规则的样品。本方法编制的 FORTRAN 程序,使一次测量能同时计算出各层的厚度。下面以铜基上镀镍再镀金的样品为例,计算中考虑了金对镍或铜、铜对镍的二次荧光效应,以及金对铜激发的荧光再去激发镍的三次荧光效应。

一、数学物理模型

图 1 表示了各层可能产生的荧光,如 I_{2310} 表示初级辐射在 d_1 中产生的荧光激发 d_3 ,并由 d_3 产生的荧光再激发 d_2 所产生镍的荧光强度。于是各层中所产生的总荧光强度是:

$$I_1 = I_{10}$$

$$I_2 = I_{20} + I_{210} + I_{230} + I_{2310}$$

$$I_3 = I_{30} + I_{310}$$

其中,一次荧光 I_{10} 、 I_{20} 和 I_{30} 为:

$$I_{10} = I_{1s} [1 - e^{-(\mu_{10} + \mu_{11})d_1}]$$

$$I_{20} = I_{2s} e^{-(\mu_{10} + \mu_{11})d_1} [1 - e^{-(\mu_{20} + \mu_{21})d_2}]$$

$$I_{30} = I_{3s} e^{-(\mu_{10}d_1 + \mu_{20}d_2)} e^{-(\mu_{30}d_3 + \mu_{31}d_1 + \mu_{32}d_2)}$$

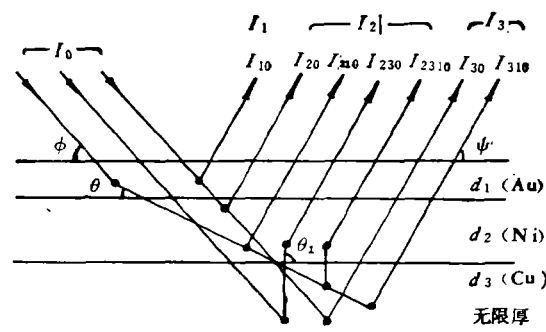


图 1 数学物理模型

式中, I_{is} 是 d_i 达饱和厚度时的荧光强度; μ 是质量吸收系数,下标中第一个数表示被激发层次,第二个数表示激发线来自哪一层(0表示初级辐射)。带有 0 下标的 μ 要乘 $\csc\phi$,其余的 μ 要乘 $\csc\psi$,但是,为了简便在表示式中 $\csc$ 项均已省略,计算时必须考虑(以后各式符号与此类似)。

由于 X 射线荧光是各向同性的,因此二次荧光 I_{210} 为

$$I_{210} = I_{2s} \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_{21}}{\tau_{20}} Q_{10} (\mu_{20} + \mu_{22}) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{[e^{-\mu_{11}\csc\theta d_1} - e^{-\mu_{10}d_1}] \cdot [1 - e^{-(\mu_{21}\csc\theta + \mu_{22})d_2}]}{(\mu_{10} - \mu_{11}\csc\theta)(\mu_{21}\csc\theta + \mu_{22})} d\theta$$

其中, τ 是光电质量吸收系数, $Q_{10}=q_1\omega_1\frac{\xi_1-1}{\xi_1}\tau_{10}$ 是包括分支比 q 、荧光产额 ω 、跳跃比 ξ 和 τ 的荧光发射几率。同理可得

$$I_{230}=I_{25}\frac{1}{\pi}\cdot\frac{\tau_{23}}{\tau_{20}}Q_{30}(\mu_{20}+\mu_{22})e^{-\mu_{10}d_1+\mu_{11}d_2+\mu_{13}d_3}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{[e^{-\mu_{23}d_3}-e^{-\mu_{23}\csc\theta d_3}]}{(\mu_{30}+\mu_{33}\csc\theta)(\mu_{23}\csc\theta-\mu_{22})}d\theta$$

$$I_{310}=I_{35}\frac{1}{\pi}\cdot\frac{\tau_{31}}{\tau_{30}}Q_{10}(\mu_{30}+\mu_{33})e^{-\mu_{10}d_1+\mu_{11}d_2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}e^{-\mu_{31}\csc\theta d_1}\cdot\frac{[e^{-\mu_{11}\csc\theta d_1}-e^{-\mu_{11}d_1}]}{(\mu_{10}-\mu_{11}\csc\theta)(\mu_{31}\csc\theta+\mu_{33})}d\theta$$

三次荧光 I_{2310} 为

$$I_{2310}=I_{25}\frac{1}{\pi^2}\cdot\frac{\tau_{23}}{\tau_{20}}Q_{10}Q_{31}(\mu_{20}+\mu_{22})e^{-\mu_{10}d_1}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}e^{-\mu_{31}\csc\theta d_1}\cdot\frac{[e^{-\mu_{11}\csc\theta d_1}-e^{-\mu_{11}d_1}]}{(\mu_{10}-\mu_{11}\csc\theta)(\mu_{31}\csc\theta+\mu_{33}\csc\theta_1)}\cdot\frac{[e^{-\mu_{23}d_3}-e^{-\mu_{23}\csc\theta_1 d_3}]}{\mu_{23}\csc\theta_1-\mu_{22}}d\theta d\theta_1$$

综合以上各式,并考虑到初级辐射 I_0 是由相对强度为 I_{0i} 的多能谱线组成, $I_0=\sum I_{0i}$; AuLX 由 j 条谱线, CuKX 由 l 条谱线组成。还考虑到被测零件不规则,被 I_0 照到的面积仅占光通道的一部分 ($K\leq 1$)。于是对于变量 d_1 、 d_2 和 K 可以建立三个方程:

$$I_1\cdot\sum_i\frac{I_{0i}\tau_{10i}}{\mu_{10i}+\mu_{11}}=K\sum_i I_{10i}(d_1) \quad (1)$$

$$I_2\cdot\sum_i\frac{I_{0i}\tau_{20i}}{\mu_{20i}+\mu_{22}}=K\left[\sum_i I_{20i}(d_1,d_2)+\sum_i\sum_j I_{210i,j}(d_1,d_2)+\sum_i\sum_j I_{230i,j}(d_1,d_2)+\sum_i\sum_j\sum_l I_{2310i,j,l}(d_1,d_2)\right] \quad (2)$$

$$I_3\cdot\sum_i\frac{I_{0i}\tau_{30i}}{\mu_{30i}+\mu_{33}}=K\left[\sum_i I_{30i}(d_1,d_2)+\sum_i\sum_j I_{310i,j}(d_1,d_2)\right] \quad (3)$$

二、计算方法

由于 d_1 和 d_2 不能由方程得到简单的解析表达式,因此用牛顿多次迭代法求解。首先假定 I_0 中仅有 $i=1$ 的主要谱线,其它各谱线相对强度为零,并且全部忽略二次和三次荧光各项,于是可得 d_1 的解析表达式,求得 d_1 ,然后将它代入被忽略各项,第二次求出 d_1 ,再代入被忽略各项,如此循环,直到相邻二次迭代之间 d_1 变化量小于某一判据值为止。其步骤是:

1. 设 $K=0.5$,代入(1)式,由上述迭代法求得 d_{11} ;
2. 将 $K=0.5$ 和 d_1 代入(2)式,用迭代法求得 d_2 ;
3. 将 d_1 、 d_2 代入(3)式,求出新的 K 值;
4. 将新的 K 值代入(1)式,重复第一步开始的循环,直到相邻二次循环之间 K 值的变量小于某一判据为止。

以上迭代和循环过程由 PDP11-70 计算机处理,原程序的方框图如图 2 所示。计算结束,打印出 I_1 、 I_2 、 I_3 、 d_1 、 d_2 和 K 值。为了减小误差,采用 Sterlinski 峰面积积分法^[7]求得 I_1 、 I_2 和 I_3 ,它们相应的边界是 m_1-n_1 , m_2-n_2 , m_3-n_3 。计算中用到的物理参数全部取自同一资料^[8]。测量装置包括本所自制的 Si(Li)X 射线分析系统和 S-40 多道分析器以及 PDP11-70 计算机,初级辐射源为 120mCi 的 ^{109}Cd 。

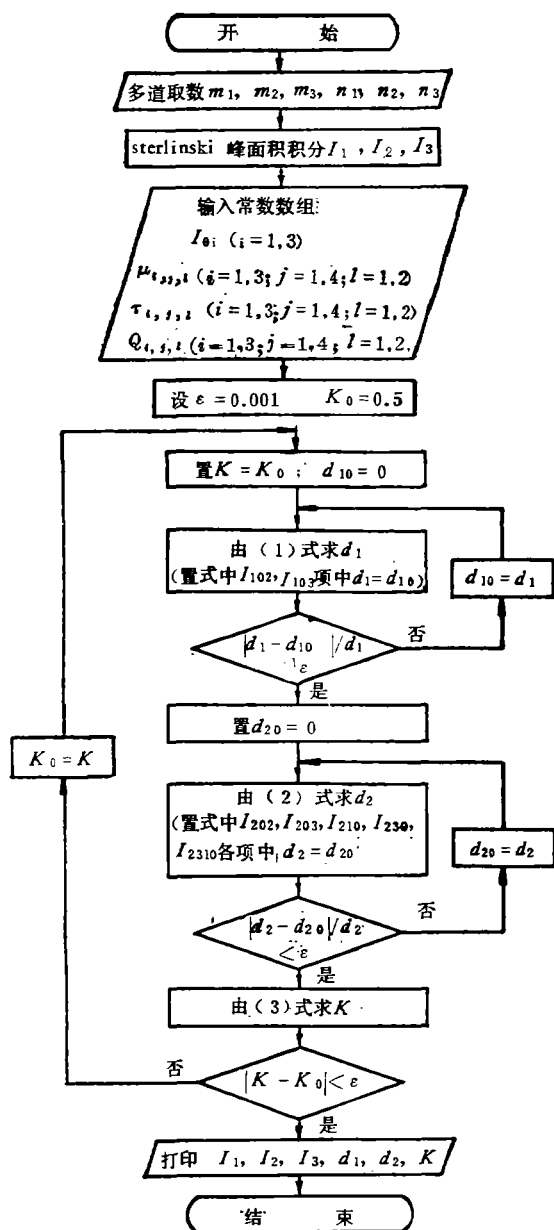


图2 计算机处理原程序方框图

三、部分测试结果

使用类似的测量和计算方法,在近一年时间里,为20多个单位测试了上千个样品,其中部分测试数据与其它方法进行了对照,数据如表1、2所示。由表中数据可见,对于表面上薄的金镀层厚度,荧光法与 β 测厚的测试结果完全一致,但是 β 测厚不能测量第二层镍镀层的厚度,无法进行比较。由表2可见,金相法虽能测量金、镍镀层厚度,但是由于它测量的仅为样品局部断面的镀层厚度,再加上繁琐的制样,可能产生较大的误差,尤其对于厚度在1微米以下的薄层更是如此。因此,荧光法测量较厚的镍镀层厚度

表1 铜镀镍再镀金样品测试结果对照(μm)

样品编号	1	2	3	4	5	6	
荧光法	d_{Ni}	1.27	1.34	2.24	1.92	3.52	3.43
	d_{Au}	0.35	0.35	0.13	0.14	0.20	0.27
β 测厚 d_{Au}	MP-3	0.34	0.35	0.10	0.12	0.16	0.21
	MP-8	0.33	0.31	0.07	0.07	0.12	0.23
	MP-11	0.33	0.35	0.13	0.13	0.16	0.27

样品编号	7	8	9	10	11	12	
荧光法	d_{Ni}	3.56	5.16	6.26	6.56	1.18	1.83
	d_{Au}	0.32	0.29	0.68	0.86	0.02	0.08
β 测厚 d_{Au}	MP-3	0.26	0.24	0.59	0.89	~0	0.05
	MP-8	0.26	0.24	0.54	0.80	~0	0.03
	MP-11	0.29	0.27	0.59	0.87	0.03	0.11

注: β 测厚用美国UPA公司生产的 β 反散射测厚仪(三种型号)测量

表2 三种方法测试结果对照(μm)

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
荧光法	d_{Ni}	14.21	9.95	11.47	17.48	8.91	9.94	12.41
	d_{Au}	0.72	0.46	0.42	0.27	0.24	0.25	0.21
β 测厚法 d_{Au}	MP-3	0.76	0.51	0.47	0.22	0.23	0.23	0.18
	MP-11	0.76	0.37	0.35	0.19	0.21	0.11	0.25
	MP-8	0.67	0.45	0.41	0.19	0.20	0.18	0.16
金相法	d_{Ni}	12.18	11.88	11.55	18.75	10.98	9.05	10.61
	d_{Au}	1.00	0.63	1.12	1.34	0.62	0.93	0.43

(下转第57页)

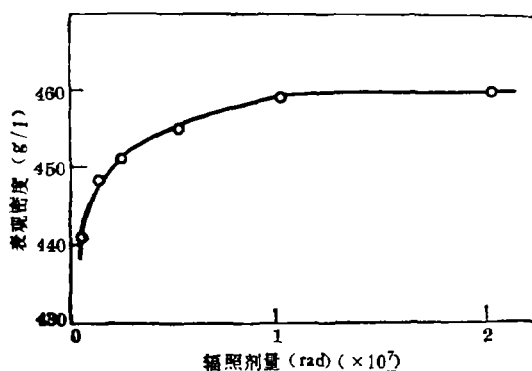


图4 辐照剂量与表观密度的关系

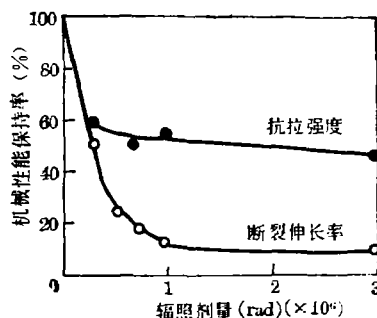


图5 辐照剂量与机械性能保持率的关系

6. PTFE超细粉的应用 本研究的产品,作为固体润滑剂,灌装了我国第一批PTFE自喷射罐;作为油的添加剂,制备了滴点 $>250^{\circ}\text{C}$ 的耐高温耐腐蚀润滑脂;作为橡胶填充剂,用于制备纺织牵伸胶圈,显著提高了耐磨和耐腐蚀性能,已用于生产3年^[6,7]。

三、结 论

1. 悬浮PTFE为原料,用电子加速器进行辐射降解,制备了低分子量($<3 \times 10^4$)超细粒度($<5\mu\text{m}$)的聚四氟乙烯。

2. 在束流为 $75\mu\text{A}$ 、辐照物厚度 $<6\text{mm}$ 、辐照总剂量为 $5\sim 30 \times 10^6\text{rad}$ 时制备PTFE超细粉是合适的。

参 考 文 献

- [1] 町 末男,石油と石油化学, 20, 1, 61(1976).
- [2] F. Messina, U. S. Patent, 3262879.
- [3] 麓省三,日本公开特许公报, 51-41085.
- [4] プラスチックス, 26, 12, 82(1975).
- [5] 荻原幸,日本原子力学会志, 15, 11, 771(1973).
- [6] 汤国强,全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编,第1版,上海科技出版社,1983年,第98页.
- [7] 汤国强,纺织器材, 51, 5, 1(1982).

(1984年3月19日收到)

(上接第43页)

与金相法结果基本一致,而很薄的金镀层厚度有的则差别很大,这主要是由金相法本身的局限性造成的。

参 考 文 献

- [1] H. Etel et al., X-Ray Spectrometry, 3, 176 (1974).
- [2] S. G. Snow, Y-DA-6629, 1976.
- [3] D. Laguitton, X-Ray Spectrometry, 6, 187(1977).
- [4] T. Paradellis, Nucl. Instr. Meth., 140, 205(1977).
- [5] 乐安全等,核技术, 4, 1(1982).
- [6] R. J. Russell, BDX-613-1632 (Rev), 1977.
- [7] S. Sterlinski., Anal. Chem., 42, 151 (1970).
- [8] E. Storm and H. I. Israel, Nucl. Data Tables, A7, 580(1970).

(1984年8月9日收到)

The comparison of COCO and CO₂/carbamate chemical exchange systems for the enrichment of ¹³C

Yang Guohua

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry)

The chemical exchange systems of CO/aqueous solution of Cu₂Cl₂ • 8NH₄Cl, abbreviated as COCO, and CO₂/carbamate in enrichment of ¹³C were compared using identical experimental devices. The results indicate that the latter system is better than the former, and can be used to produce highly concentrated ¹³C.

Keywords: chemical exchange COCO process concentration multiple
density of spray number of theoretical plates per metre
separation capacity specific volume

Emittance of heavy ion beam extracted from Nielsen ion source

Guan Anmin Wang Suifu Sun Yilin

Geng Haiyang Zhao Weizhong Ni Zhenyuan

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

The emittance of heavy ion beams (Ar⁺, Si⁺ and Bi⁺) extracted from Nielsen source was measured. The measurements of emittance with slit-probe method were performed on a test bench at different positions of the beam line (in front of and behind the analyzing magnet). The measuring errors of emittance were corrected with different focusing voltages of einzel lenses.

The experimental results showed that the emittances were different with the gap of the extraction, the shape of the plasma boundary and the increase of the ion mass and intensity of ion beams.

Keywords: emittance normalized emittance space charge effect
heavy ion beam current ion source extraction voltage

A computer program used for calculating the thickness of multiple plating layers

Zhu Jieqing Le Anquan Gu Yingmei Han Fasheng

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

This paper describes a FORTRAN program used for absolute calculation of the thickness of multiple plating layers by means of X-ray fluorescence techniques, where the non-monoenergetic primary radiations and the second and the third fluorescence X-rays are considered.

Keywords: X-ray fluorescence thickness measurement
absolute measurement multiple plating layers