

X 射线荧光光谱法测定 Zn 镀层质量厚度及计算 谱线选择问题研究

韩小元^{1,2}, 卓尚军*¹, 王佩玲¹, 陶光仪¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国人民解放军 63653 部队, 新疆 841700)

摘要:用 X 射线荧光光谱法测定了 Fe 基上 Zn 镀层的质量厚度; 研究了厚度不同时选用不同谱线计算对测定结果的影响, 发现在镀层质量厚度较小时 (约 $< 14 \text{ mg/cm}^2$) 测量 Zn 元素的 $K\alpha$ 线, 质量厚度较大时选择 Zn 的 $K\alpha$ 和 Fe 的 $K\alpha$ 线共同计算, 用纯元素和相似标样校正测定结果之间的偏差最小; 用纯元素作校正标样测定了 3 个标准样品的 Zn 镀层质量厚度, 计算结果与标准值符合得较好。

关键词:X 射线荧光光谱; 纯元素标样; 质量厚度; 计算谱线选择

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2006)01-0005-04

近年来, 薄膜和镀层材料在很多领域的应用越来越广泛, 作为一种能同时测定薄膜样品组成和厚度的方法, X 射线荧光光谱法 (XRF) 在分析薄膜这个领域的研究和应用逐渐深入。在 XRF 分析中, 为了获得准确的定量结果, 通常需要一组相似标样进行校正。对于薄膜样品, 所谓相似标样是指薄膜化学组成和厚度与未知样相近, 且有标准值的样品。因为获得薄膜样品的相似标样比较困难, 所以目前国内外一直致力于研究如何提高用非相似标样校正薄膜样品的分析准确度。XRF 分析薄膜样品过程中多采用基本参数法对基体效应进行校正。基本参数法通过一些基本参数 (如激发因子、荧光产额、谱线分数、吸收限跃迁因子、光谱仪的几何因子、质量衰减系数及 X 光管原级谱强度分布等) 建立起荧光强度与元素浓度的理论计算公式, 对基体效应进行数学校正的一种方法。目前有几种不同的薄膜样品的基本参数公式^[1~7]。基本参数法对标样的要求相对较低, 表征薄膜样品的校正标样可以是块样也可以是薄膜样品, 可以使用纯元素标样也可以使用多元素标样。

国内外主要是研究用纯元素样品作为校正标样, 对薄膜和镀层样品进行表征。文献[8]中用纯元素 Au 和 Ni 块状样品对 Au/Ni 薄膜样品进行校

正, 认为测量 $AuL\beta_1$ 、 $AuL\beta_2$ 、 $AuL\beta_3$ 、 $NiK\alpha$ 和 $NiK\beta_5$ 条谱线增大了计算的自由度, 能够有效消除基本参数计算过程中的不确定度, 测量的薄膜厚度值最准确。通过测量 5 条谱线强度, 使用 FPMulti 软件计算得到 Au 薄膜厚度结果与 BCR (the Community Bureau of Reference) 标准值偏差在 2% 左右。文献[9]中采用 PCXRF 软件分析了 Au/Cu 单层薄膜样品, 测厚结果与标准值平均相对偏差 2% 左右。

计算薄膜质量厚度的过程中可以选择测量不同的谱线进行计算, 既可以选用薄膜元素的谱线, 也可以选用基材元素的谱线, 不同情况下采用不同的谱线计算薄膜厚度的准确性不同。但是很少有人研究在实际工作中应该如何选择计算谱线。

Fe 基材上镀 Zn 薄层是冶金工业中一种常见的样品。本文采用纯元素 Zn 和 Fe 块状样品作为校正标样, 使用 XRF 方法对 Fe 基材上 Zn 镀层质量厚度进行了测定, 并与用相似标样校正的测定结果进行比较, 研究采用纯元素标样校正, XRF 方法测定镀层样品质量厚度的准确性, 为采用非相似标样校正镀层样品提供准确性依据; 实验中对同一样品选择不同的谱线计算镀层质量厚度, 初步研究探索采用不同的测量谱线对测量结果的影响, 为提高 XRF 表征薄膜和镀层样品厚度的准确度提供一个

收稿日期: 2005-02-28; 修订日期: 2005-04-11

作者简介: 韩小元 (1976 -), 男, 博士研究生

可行方法,即合理的选择计算谱线,通过研究工作,为实际分析工作准备谱线选择的依据。

1 实验部分

1.1 仪器与分析软件

飞利浦 PW2404X 射线荧光光谱仪, Rh 靶材; 分析软件为基于基本参数法计算基体效应的 FPMulti^[10] 软件。

1.2 样品

在实验中测定 1 组(共 12 个)Fe 基 Zn 镀层样品, Zn 镀层厚度在 6 ~ 18 mg/cm² 之间, $w(\text{Zn}) = 100\%$; 基材 Fe 对 X 射线可视为无限厚, $w(\text{Fe}) =$

100%。样品 $\Phi 35$ mm, 分析中用的样品杯为 Al 27 mm。

1.3 标样校正

在研究中选用两种不同类型的标样进行校正: 一种是纯元素无限厚标样: $w(\text{Zn}) = 99.99\%$, $w(\text{Fe}) = 99.99\%$; 另一种为 3 个 EASTERN Applied Researchinc. 出品的 Zn/Fe 镀层标准样品, Zn 镀层质量厚度分别为 9.63、14.12 和 38.22 mg/cm², 待测样品的镀层厚度基本在这个范围之内。

1.4 实验条件

实验中选择的测量条件见表 1。

表 1 实验条件

Tab.1 Experimental conditions

| 元素 | 谱线 | 分光晶体 | 准直器宽度/ μm | 滤波片 | 探测器 | 管压/kV | 管流/mA |
|----|------------|--------|----------------------|------|------|-------|-------|
| Fe | K α | LiF200 | 150 | None | Flow | 60 | 50 |
| Zn | K α | LiF200 | 150 | None | Flow | 60 | 40 |

2 结果与讨论

2.1 用纯元素校正计算 3 个镀层标样厚度

为了检验纯元素标样校正镀层样品的准确性, 我们用纯元素标样作为校正标样 ($w(\text{Zn}) = 99.99\%$, $w(\text{Fe}) = 99.99\%$), 测量了 3 个相似镀层标样的质量厚度, 并将结果与标准值比较, 结果见表 2。

表 2 纯元素标样校正, 对 3 个相似镀层标样进行测厚的结果

Tab.2 Mass thicknesses of three standard film samples, calibrated by pure element bulk samples

| 样品 | 测量谱线 | 标准值 | 测量值 | 相对偏差 |
|----|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------|
| | | $/(\text{mg}/\text{cm}^2)$ | $/(\text{mg}/\text{cm}^2)$ | $/\%$ |
| 1 | Zn K α | | 9.46 | -1.77 |
| | Fe K α | 9.63 | 9.25 | -3.95 |
| | Zn K α + Fe K α | | 9.33 | -3.12 |
| 2 | Zn K α | | 13.90 | -1.56 |
| | Fe K α | 14.12 | 13.36 | -5.38 |
| | Zn K α + Fe K α | | 13.58 | -3.82 |
| 3 | Zn K α | | 36.87 | -3.53 |
| | Fe K α | 38.22 | 35.91 | -6.04 |
| | Zn K α + Fe K α | | 36.25 | -5.18 |

从表 2 结果看, 标样 1 和 2 的 Zn 镀层测量结果与标准值相差都较小, 采用 Zn K α 线的强度计算质量厚度结果相对准确, 与标准值相对偏差分别为 -1.77% 和 -1.56%; 标样 3 的测量结果偏差相对较大, 原因是 Zn 镀层的厚度接近无限厚, 荧光强度随薄膜厚度增大的幅度变小, 在测量荧光强度过程中相同的系统误差对计算结果的影响增大。以上结果说明用纯元素标样校正测定 Zn/Fe 镀层样品, 准确度比较好。

2.2 两种标样校正计算厚度结果

用所选择的两组标样分别进行校正, 测定样品中 Zn 镀层质量厚度。测量结果见表 3。在表 3 中, 用 3 个 Zn/Fe 镀层标准样品校正测定的 Zn 镀层质量厚度为 ρ_{t1} , 用纯元素标样校正测定的 Zn 镀层质量厚度为 ρ_{t2} 。

从表 3 可以看出, 在对 12 个样品测量的结果中, 共同测量 Zn K α 线和 Fe K α 线计算得到的质量厚度, 纯元素校正结果与用相似镀层标样校正结果偏差最小, 绝对偏差小于 0.34 mg/cm², 平均绝对偏差 0.21 mg/cm², 平均相对偏差 2.26%, 而单独测量 Fe K α 线计算结果的偏差是三者中最大的。

表 3 两种校正标样、根据不同测量谱线的荧光强度计算 Zn 镀层质量厚度结果

Tab. 3 Mass thickness of Zn coating, using two kinds of calibration standard samples, based on fluorescence intensity calculation from Zn K α , Fe K α and Zn K α + Fe K α respectively

| 样品 | 测量谱线 | 镀层标样 /(mg·cm ⁻²) | 纯元素标样 /(mg·cm ⁻²) | 绝对偏差 /(mg·cm ⁻²) | 相对偏差 /% |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| 1 | Zn K α | 6.47 | 6.25 | -0.22 | -3.31 |
| | Fe K α | 6.65 | 6.29 | -0.36 | -5.46 |
| | Zn K α + Fe K α | 6.56 | 6.27 | -0.29 | -4.47 |
| 2 | Zn K α | 6.40 | 6.18 | -0.22 | -3.45 |
| | Fe K α | 6.69 | 6.32 | -0.37 | -5.44 |
| | Zn K α + Fe K α | 6.55 | 6.25 | -0.30 | -4.46 |
| 3 | Zn K α | 7.15 | 6.96 | -0.19 | -2.68 |
| | Fe K α | 7.33 | 6.97 | -0.36 | -4.97 |
| | Zn K α + Fe K α | 7.24 | 6.97 | -0.27 | -3.84 |
| 4 | Zn K α | 7.25 | 7.06 | -0.19 | -2.65 |
| | Fe K α | 7.46 | 7.09 | -0.37 | -4.97 |
| | Zn K α + Fe K α | 7.35 | 7.07 | -0.28 | -3.78 |
| 5 | Zn K α | 7.44 | 7.26 | -0.18 | -2.50 |
| | Fe K α | 7.68 | 7.31 | -0.37 | -4.83 |
| | Zn K α + Fe K α | 7.56 | 7.29 | -0.27 | -3.59 |
| 6 | Zn K α | 11.28 | 11.32 | 0.04 | 0.37 |
| | Fe K α | 11.97 | 11.59 | -0.38 | -3.22 |
| | Zn K α + Fe K α | 11.62 | 11.52 | -0.10 | -0.80 |
| 7 | Zn K α | 14.27 | 14.61 | 0.34 | 2.35 |
| | Fe K α | 15.75 | 15.34 | -0.41 | -2.58 |
| | Zn K α + Fe K α | 14.98 | 14.92 | -0.06 | -0.40 |
| 8 | Zn K α | 14.73 | 15.13 | 0.40 | 2.71 |
| | Fe K α | 16.34 | 15.94 | -0.40 | -2.48 |
| | Zn K α + Fe K α | 15.33 | 15.38 | 0.05 | 0.32 |
| 9 | Zn K α | 15.17 | 15.62 | 0.45 | 3.01 |
| | Fe K α | 16.82 | 16.41 | -0.41 | -2.46 |
| | Zn K α + Fe K α | 15.67 | 15.80 | 0.13 | 0.86 |
| 10 | Zn K α | 15.17 | 15.63 | 0.46 | 3.01 |
| | Fe K α | 17.02 | 16.61 | -0.41 | -2.43 |
| | Zn K α + Fe K α | 15.72 | 15.81 | 0.09 | 0.54 |
| 11 | Zn K α | 15.35 | 15.84 | 0.49 | 3.21 |
| | Fe K α | 17.20 | 16.78 | -0.42 | -2.41 |
| | Zn K α + Fe K α | 15.85 | 16.01 | 0.16 | 0.99 |
| 12 | Zn K α | 16.29 | 16.93 | 0.64 | 3.90 |
| | Fe K α | 18.62 | 18.20 | -0.42 | -2.30 |
| | Zn K α + Fe K α | 17.33 | 17.53 | 0.20 | 1.11 |
| | | 平均绝对偏差/(mg/cm ²) | | 平均相对偏差/%% | |
| ZnK α | | 0.32 | | 2.76 | |
| FeK α | | 0.39 | | 3.63 | |
| ZnK α + FeK α | | 0.21 | | 2.26 | |

图 1 是两种标样校正结果的相对偏差与镀层质量厚度关系曲线。从图 1 可以清楚的看出, 两种

标样校正结果的偏差有一个共同的整体规律,即随着镀层厚度增大,相对偏差都从负到正逐渐增大,即在镀层厚度较小的情况下,用纯元素校正的测量结果都比镀层相似标样校正的测量结果小;随着镀层质量厚度增大,对于 Zn K α 线计算厚度和 Zn K α 、Fe K α 线共同计算厚度两种情况,纯元素标样校正计算的结果已经大于镀层标样校正的计算结果。

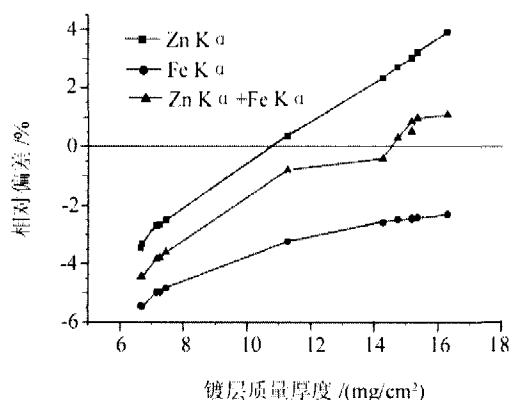


图 1 相对偏差与镀层质量厚度关系曲线

Fig. 1 Relationship curves between relative deviation and the mass thickness of Zn films

从图 1 中可以直观的看出,在镀层质量厚度大约小于 14 mg/cm² 这个范围之中,采用 Zn K α 线计算厚度的相对偏差最小,采用 Fe K α 计算厚度的相对偏差则是最大。对于镀层质量厚度大于 14 mg/cm² 的厚度范围,采用 Zn 和 Fe 的两条 K α 线

共同计算的结果偏差最小,采用 Zn K α 线单独计算结果的相对偏差是最大的。

如果将所研究测量的 12 个样品分为 2 组,对每个样品选择最优谱线进行厚度测量计算,即对质量厚度大的 6 个样品用 Fe K α 和 Zn K α 线的强度共同计算,而质量厚度小的 6 个样品则用 Zn 的 K α 线强度计算,那么用纯元素标样校正和相似镀层标样校正所得到结果平均相对偏差为 1.60%,远好于单独使用一种计算模式得到结果的平均偏差。以上实验结果充分说明了在实际分析工作中对计算谱线进行最优选择的必要性和有效性。

参考文献

- [1] Toshio Shiraiwa, Nobukatsu Fujino. Advance in X-ray Analysis, 1969, 12:446
- [2] Mantler M. Analytica Chimica Acta, 1986, 188: 25
- [3] Huang T C. X-Ray Spectrometry, 1991, 20: 29
- [4] De Boer D K G. X-Ray Spectrometry, 1990, 19: 145
- [5] 陆松山, 魏 军. 电子科技大学学报 1995, 24(1): 67
- [6] Martin E. Nordberg III. X-Ray Spectrometry, 1991, 20: 245
- [7] James E Willis. X-Ray Spectrometry, 1989, 18: 143
- [8] De Boer D K G, Borstrok J, Leenaers A. X-Ray Spectrometry, 1993, 22: 33
- [9] Willis J E. Advances in X-Ray Analysis. 1988, 31: 175
- [10] 陶光仪, 吉 昂, 卓尚军. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(2): 215

Determination of the mass thickness of zinc coating by X-ray fluorescence spectrometry

HAN Xiao-yuan^{1,2}, ZHUO Shang-jun¹, WANG Pei-ling¹ and TAO Guang-yi¹ (1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050; 2. No. 6653 Unit. The Chinese People's Liberation Army, Xinjiang 841700), Fenxi Shiyanshi, 2006, 25(1): 5~8

Abstract: The thickness of Zn coating on Fe substrate was measured by X-ray fluorescence spectrometry. The influence of the analytical lines measured on the results with difference thickness was studied. It is found that the differences between the results corrected by pure element bulk samples and by type standards are little, when mass thickness of coating < 14 mg/cm² and only Zn K α line are used, or when mass thickness of coating > 14 mg/cm² and Fe K α line are included. The mass thicknesses of three standard specimens are also determined as unknown samples, corrected by pure element bulk samples. The results are well in accordance with the certified values.

Keywords: X-ray fluorescence spectrometry; The fundamental parameter method; Pure element bulk specimen; Mass thickness