

文章编号:1000-582X(2009)02-0177-04

测量微球覆层厚度的 X 射线衍射法

周上祺¹, 石 泉¹, 任 勤¹, 彭 倩², 应诗浩², 李 聪²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030;

2. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041)

摘 要:对采用 X 射线衍射测量微球覆层厚度的方法进行研究, 首先在建立微球 X 射线衍射数学模型的基础上, 利用 1 组已知厚度和 X 射线衍射线积分强度的标样, 用计算机模拟求解的方法, 得到微球衍射线积分强度和覆层厚度的关系。然后, 在相同条件下进行待测试样的 X 射线衍射实验, 将其衍射线积分强度代入求解模型得到的结果中就能得到待测试样的覆层厚度。实验结果表明, X 射线衍射法是可行的, 具有快速、方便、非破坏、不接触等特点。

关键词:微球; 厚度测量; X 射线衍射法; 计算机模拟

中图分类号: TG806

文献标志码: A

X-ray diffraction method of measuring microball coat thickness

ZHOU Shang¹, SHI Quan¹, REN Qin¹, PENG Qian², YING Shi-hao², LI Cong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China;

(2. National Key Laboratory for Nuclear fuel and Materials, Nuclear Power institute of China, Chengdu, Sichuan 610041, P. R. China)

Abstract: Use of the X-ray diffraction method to measure microball coat thickness is studied. A mathematical model of X-ray diffraction of microballs is created and solved using computer aided simulation. The relationship between diffracted X ray intensity and coat thickness is calculated with the help of a standard sample possessing a known thickness. The coat thickness of other samples can be calculated by the intensity of diffracted X-ray based on the same condition. The experimental result shows that this method is a rapid, convenient, non-destructive means of measuring microball coat thickness.

Key words: microball; thickness measurement; X-ray diffraction; computer simulation

对于如图 1 所示的微球覆层厚度的测定, 目前主要用金相法^[1]和 X 射线照相法进行^[2-3]。金相法包括微球的嵌镶、磨制、抛光、腐蚀、光学显微镜观察和测量; X 射线法包括制样、拍照、底片冲洗和测量。这两种方法的步骤比较多, 测量速度慢, 不能在镀覆的过程中及时反馈镀层的厚度值, 无法实现在线监控。而且金相法还是破坏性的测定方法, 另外, 要准确地得到微球覆层厚度, 试样的观察截面必须在球的“赤道”面, 对于直径很小 (< 2 mm) 的微球, 得到

“赤道”面的难度很大, 这使金相法的测量精度受到限制。针对上述方法的不足, 提出采用 X 射线衍射法测定微球覆层厚度。X 射线衍射法测定平板试样的厚度已有报道^[1, 4-13], 只需知道标样的覆层厚度和衍射强度, 在测出待测试样的衍射强度后, 就能利用简单的公式求出覆层厚度。但是, 这对直径小于 2 的微球覆层厚度的测定, 因为覆层厚度与衍射强度的关系, 是一个非常复杂的数学表达式, 因此只有利用计算机进行求解。

收稿日期: 2008-11-27

基金项目: 核燃料及材料国家级重点实验室基金资助项目(W05-11)

作者简介: 周上祺(1938-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事材料物理研究, (E-mail) zyszsq@yahoo.com.cn.
欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

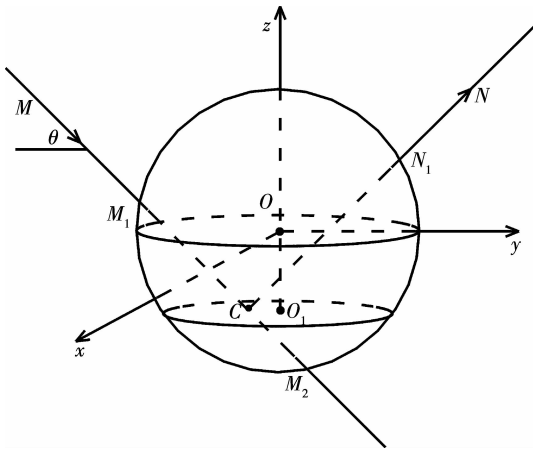


图 1 带覆层微球示意图

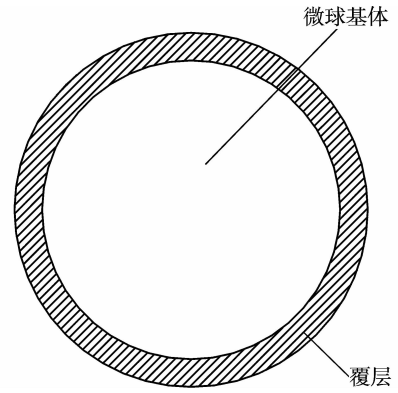


图 2 计算微球 X 射线衍射线积分强度原理图

1 微球 X 射线衍射强度的计算

微球是多晶试样, 对于一个多晶试样, 其 X 射线衍射强度为^[14]

$$I_s = I_0 \cdot \Delta V \cdot Q, \quad (1)$$

其中,

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{\lambda^3}{V_0^2} \cdot P \cdot |F|^2 \cdot e^{2M} \cdot A(\theta), \quad (2)$$

式中: ΔV 为小晶体的体积; V_0 为单位晶胞的体积; P 为多重性因数; e^{-2M} 为温度因数; $A(\theta)$ 为吸收因数; 在温度、入射角一定的情况下, 某种特定波长的 X 射线照射到某种特定的物质上时, Q 为常数。

对于一个微球, 可以分成若干个体积相同的微元, 当 X 射线作用到微球上时, 微球中的每一个微元都将产生衍射, 每一个微元衍射线强度的总和, 就是微球的衍射线强度。

讨论微球的 X 射线衍射, 将它置于如图 2 所示的空间坐标系中, 为了讨论方便, 将球心 O 作为坐标系的原点, 假定入射 X 射线与 $y-z$ 平面平行。

现讨论位于微球中 C 点的微元的衍射。显然, 入射线进到 C 点微元之前, 在微球中要经过一段路程 $M_1 C = H_1$, 在此过程中, 入射 X 射线将被衰减。假定入射 X 射线的强度为 I_0 , 根据衰减规律, 到达 C 点时的强度变为 I_c , 其值为

$$I_c = I_0 e^{-\mu H_1}, \quad (3)$$

$$H_2 = |CN_1| = \sqrt{\left(\frac{\cot \theta (-2c_3 \cot^2 \theta + c_2 \cot \theta - \sqrt{(R^2 - c_1^2)(\cot^2 \theta + 1) - (c_2 - 2c_3 \cot \theta)^2}}{\cot^2 \theta + 1} + c_3 \cot \theta \right)^2 - \left(\frac{-2c_3 \cot^2 \theta + c_2 \cot \theta - \sqrt{(R^2 - c_1^2)(\cot^2 \theta + 1) - (c_2 - 2c_3 \cot \theta)^2}}{\cot^2 \theta + 1} - c_3 \right)^2}, \quad (10)$$

其中 μ 为微球对入射 X 射线的线衰减系数。同理, 微元 C 产生的衍射线在离开微球前, 在微球中要经过一段路程 $CN_1 = H_2$, 在此过程中同样要发生衰减, 此时离开微球的衍射强度变为

$$dI_s = I_0 e^{-\mu H_1} \cdot Q \cdot e^{-\mu H_2} \cdot dV, \quad (4)$$

式中 dV 为微元的体积。将所有微元的衍射线强度积分, 得到微球的衍射线强度

$$I_s = \int I_0 \cdot e^{-\mu H_1} \cdot Q \cdot e^{-\mu H_2} \cdot dV, \quad (5)$$

为了计算微球的衍射强度, 必须求出路程 H_1 和 H_2 。设 C 点的坐标为 (c_1, c_2, c_3) , 此坐标系中球的方程为

$$x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2, \quad (6)$$

直线 MC 的方程为

$$\begin{cases} x = c_1, \\ y = z \cot \theta = c_2, \end{cases} \quad (7)$$

过微元 C 取球的水平截面 OC , 其方程为

$$z = c_3, \quad (8)$$

联立式(6)、式(7)和式(8), 解得 M_1 、 M_2 、 M_1 、 C 点的坐标, 计算入射线在到达所计算微元前经过的距离为

$$H_1 = |M_1 C| = \sqrt{(x_M - c_M)^2 + (y_M - y_C)^2 + (z_M - z_C)^2} = \sqrt{c_3 - \frac{c_2 \cot \theta + \sqrt{(R^2 - c_1^2)(\cot^2 \theta + 1) - c_2^2}}{\cot^2 \theta + 1}} \cdot \sqrt{\cot^2 \theta + 1}, \quad (9)$$

衍射线在离开微球前所经过的距离为

将 H_1, H_2 的表达式带入式(5),从理论上可以求得微球基体的衍射线的强度 I_s 。但是由于表达式的复杂性,积分运算无法求得解析解,因此采用数值解法,通过计算机模拟进行求解,详见第 1.2 节。

1.1 有覆层微球的基体衍射模型

有覆层微球的衍射可以分为基体衍射和覆层衍射,文中研究基体衍射。

当微球有覆层时,入射线在进入微球时、衍射线在被收集到之前除了会被基体本身衰减外,还会被覆层衰减,从而使最终收集到的基体衍射线强度比没有覆层时低。

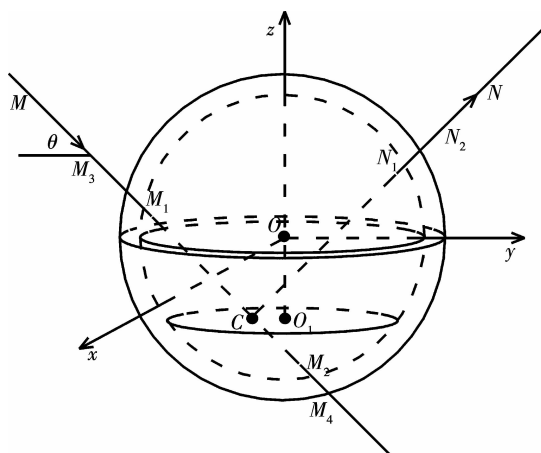


图 3 有覆层微球的衍射示意图

此时,衍射线强度为

$$I_s = \int_{\Omega} I_0 e^{-\mu_C H_{C2}} e^{-\mu_B H_{B1}} \cdot Q \cdot e^{-\mu_B H_{B2}} e^{-\mu_C H_{C2}} dV = I_0 Q \int_{\Omega} e^{-\mu_C (H_{C1} + H_{C2}) - \mu_B (H_{B1} + H_{B2})} dV, \quad (11)$$

式中, μ_C, μ_B 分别为覆层、基体的线衰减系数, H_{C1}, H_{B1} 分别为入射线到达微元前在覆层、基体中经过的距离, H_{B2}, H_{C2} 分别为衍射线离开微球前在基体、覆层中走过的距离。

将式(5)和式(11)比较,得到

$$\frac{I_{s, \text{有覆层}}}{I_{s, \text{无覆层}}} = \frac{\int_{\Omega} e^{-\mu_C (H_{C1} + H_{C2}) - \mu_B (H_{B1} + H_{B2})} dV}{\int_{\Omega} e^{\mu_B (H_{B2} + H_{B2})} dV}, \quad (12)$$

式(11)和式(12)中,积分区域 Ω 均为微球所占空间(不包括覆层)。

式(12)中的积分无法求得精确的解析解,因此通过计算机模拟的方法进行求解。

1.2 模型的求解

对于一个已知基体、覆层材料及几何尺寸的微球,通过式(11)计算出其基体衍射线的强度。计算

程序的具体流程如图 4 所示。

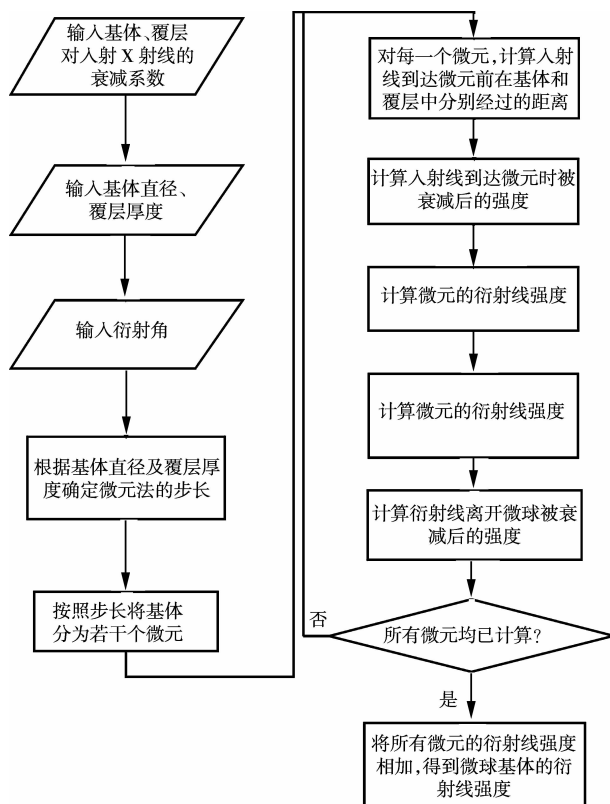


图 4 计算单个微球基体衍射强度流程图

固定微球基体的直径,由零至足够厚逐渐增加覆层厚度,对每一个厚度重复上面的计算,得到一组覆层厚度与衍射强度的对应关系,如式(13)所示

$$I_s(h_i) = I_0 \cdot Q \cdot M(h_i). \quad (13)$$

采用该流程编制的计算机软件,在 1 台 CPU 为 2.0 GHz 的电脑上计算一个数据的时间约为 10 min。

2 测量覆层厚度

如果衍射条件相同,式(13)中 $I_0 \cdot Q$ 为常数,只要测量出任意一个 $I_s(h_i)$ 与 $M(h_i)$ 的关系,就可以得到式中的常数 $I_0 \cdot Q$,进而可以通过插值法计算出任意 $I_s(h)$ 对应的 h 。

在此,选取了基体直径为 1 000 μm 的钢球,通过化学镀^[15]镀覆上不同厚度的镍磷合金,采用衍射法测量、计算其覆层厚度,并与金相法测量的结果进行对比。实验采用日本理学 D/max-1200X 射线衍射仪,扫描基体 $\alpha\text{-Fe}$ 的(211)衍射峰,对应的角度范围为 80.5°至 83.5°,扫描速度 0.5°/min。采用无覆层微球为标准试样(图 5 中的 1 号样),测定其衍射线积分强度后,用式(13)计算常数 $I_0 \cdot Q$ 。利用常数 $I_0 \cdot Q$,在测定待测试样的衍射线积分强度后,由式(13)计算其覆层厚度。将结果与金相法测量结果

进行对比,如图 5 所示。衍射法与金相法最大相对误差不超过 10%。

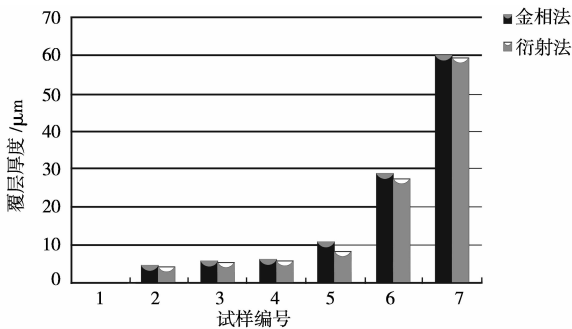


图 5 金相法与衍射法的测量结果对比

3 结 论

上述结果表明, X 射线衍射法测定微球覆层厚度,具有快速、方便、非破坏、不接触等特点,便于实现在线检测,是一种值得推广的测定微球覆层厚度的实验方法。

参考文献:

- [1] 上海材料研究所第三研究室. 用 X 射线法测定薄膜的厚度[R]. 上海: 上海材料研究所技术情报室, 1972.
- [2] 唐春和, 张纯, 张冬梅. X 射线照相法测量包覆燃料颗粒包覆层的厚度和 UO_2 核芯的直径[J]. 核科学与工程, 1998, 18(4): 371-375.
- TANG CHUN-HE, ZHANG CHUN, ZHANG DONG-MEI. Measurement of diameter of UO_2 nucleus and thickness of coat with X Ray photographic method[J]. Nuclear Science and Engineering, 1998, 18(4): 371-375.
- [3] LAI Q X, YU X J, LI G Y, et al. Thickness measurement of nanometer films by XRD on nanomultilayers[J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22, 261-263.
- [4] 姜传海, 程凡雄, 吴建生. 测定薄膜厚度的基片 X 射线衍射法[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(7): 1045-1047.
- JIANG CHUAN-HAI, CHENG FAN-XIONG, WU JIAN-SHENG. Measuring of coat thickness with base X Ray diffraction method[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2004, 38(7): 1045-1047.
- [5] LAI Q X, YU X J, LI G Y, et al. Thickness measurement of nanometer films by XRD on nanomultilayers[J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 261-263.
- [6] TAO G Y, PELA P A, ROUSSEAU R M. Fortran Program for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis NBSTN 1213[M]. Washington DC: National Bureau of Standards, 1985.
- [7] BARROSO R C, LOPES R T, GONCALVES O D, et al. X-ray diffraction tomography using interference effects[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1998, 418: 458-464.
- [8] 周佩瑶, 徐玉兰, 吴亚飞. 用干涉显微镜测量薄膜厚度的分析[J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 1999, 02: 33-36.
- ZHOU PEI-YAO, XU YU-LAN, WU YA-FEI. Study on coat thickness measuring with interference microscope[J]. Institute of Capital Normal University, 1999, 02: 33-36.
- [9] 周仲浩, 秦志伟, 黄光周. 智能化涡流薄膜厚度测量的研究[J]. 真空与低温, 1997(01): 5-8.
- ZHOU ZHONG-HAO, QIN ZHI-WEI, HUANG GUANG-ZHOU. Research on thickness measuring of thin film with intelligent vortex method[J]. Vacuum and Cryogenics, 1997(01): 5-8.
- [10] 睦松山, 魏军. 用 XRF 基本参数法定量计算多层薄膜的厚度[J]. 电子科技大学学报, 1995, 24(01): 67-72.
- SUI SONG-SHAN, WEI JUN. Calculation of thicknesses of multiple films with XRF fundamental parameter method[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology, 1995, 24(01): 67-72.
- [11] 徐志玲, 吴飞飞. 薄膜厚度测量研究[J]. 上海计量测试, 2001(2): 32-33.
- XU ZHI-LING, WU FEI-FEI. Research on thickness measuring methods of film[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2001(2): 32-33.
- [12] FERRETTI M, CRISTOFORETTI G, LEGNAIOLI S. In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1512-1518.
- [13] FRIEDRICH S, DRURY O B, GEORGE S J, et al. The superconducting high-resolution soft X-ray spectrometer at the advanced biological and environmental X-ray facility[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2007, 582(1): 187-189.
- [14] 王英华. X 光衍射技术基础[M]. 北京: 原子能出版社, 1987.
- [15] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-105.