

用中子活化分析镀膜厚度及其探测极限研究

姚茂莹¹, 徐家云¹, 高党忠², 张地大¹, 杨尊勇¹, 姚振强¹, 王明秋¹

(1. 四川大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610064)

(2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要: 本工作提出用中子活化分析有基底的单层或多层镀膜厚度的方法。用 Am-Be 中子源对 Au、Al、Cu 等薄膜活化后, 用 HPGe 探测器测量被活化薄膜放出的特征 γ 射线全能峰面积, 并用蒙特卡罗方法模拟计算 HPGe 探测器对不同特征 γ 射线的探测效率, 得到用反应堆中子源活化分析不同元素镀膜厚度的方法和探测极限。与目前广泛使用的 X 射线荧光方法相比, 其分析灵敏度可提高几个量级。

关键词: 镀膜厚度; 中子活化; 测量灵敏度

中图分类号: TL364.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)12-1509-04

Investigation on Feasibility and Detection Limits for Determination of Coating Film Thickness by Neutron Activation Analysis

YAO Mao-ying¹, XU Jia-yun¹, GAO Dang-zhong², ZHANG Di-da¹,

YANG Zun-yong¹, YAO Zhen-qiang¹, WANG Ming-qi¹

(1. School of Physics Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: A method for the determination of coating film thickness by neutron activation was proposed in this paper. After Au, Al and Cu et al. films were activated with a Am-Be neutron source, the characteristic γ -rays emitted by the activated nuclides in the films were counted with a HPGe γ spectrometer. The detection limits of film thickness by using a nuclear reactor neutron source were deduced on the basis of the γ -ray counts and the Monte-Carlo simulated detection efficiencies. The possible detection limits are typically 4-5 orders of magnitude better than those by fluorescent X-ray method, which is currently widely used to determine coating film thickness.

Key words: coating film thickness; neutron activation; measuring sensitivity

对于有基底材料的单层或多层镀膜材料的厚度测量, 目前有效的分析手段是 X 射线荧光分析方法。该方法是用 X 射线在辐照的同时

用 X 射线能谱仪分析从镀层元素激发出的特征 X 射线, 由于辐照和测量同时进行, 激发源 X 射线的散射本底会严重干扰特征 X 射线的

收稿日期: 2010-04-14; 修回日期: 2010-04-21

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10476017)

作者简介: 姚茂莹(1984—), 女, 四川成都人, 硕士研究生, 核技术应用专业

测量,这种干扰使镀层厚度测量的灵敏度受到限制,只能达到零点几 μm ,因此,该方法不能用于对更薄的镀层薄膜厚度进行测量;另外,激发源 X 射线和特征 X 射线由于穿透力弱,在穿入和穿出被测样品的过程中存在的自吸收也会明显影响镀膜厚度测量的准确性。本文提出用中子活化法分析镀膜材料的厚度,可避免上述 X 荧光分析的问题,这是由于在中子活化分析过程中,辐照和测量过程在时空上是分开进行,测量中不存在有激发源的干扰;中子和活化后样品放出的特征 γ 射线都有很强的穿透能力,因此,用中子活化分析单层或多层镀膜材料的厚度,其灵敏度和准确性可大为提高。但其镀层膜厚测量的灵敏度能够达到多少,以及对于由不同元素构成的薄膜,怎样选择和优化影响因素才能使灵敏度和准确性最好,只有通过实验和理论分析研究才能得到。

1 分析方法

将待分析镀膜材料置于热中子场中辐照,通过辐射俘获(n, γ)反应使薄膜元素中的一部分稳定同位素转化为放射性核素,然后将活化样品转移到 HPGe γ 谱仪的测量位置,对被活化样品发射的特征 γ 射线进行能谱测量。通过记录这些 γ 射线的全能峰峰位和面积,得到发射这些特征 γ 射线的放射性核素的种类和放射性活度,由此活度得到薄膜元素的含量,其含量 W 与 γ 射线的全能峰面积 N_0 间的定量关系为:

$$N_0 = \frac{WN_A \eta \sigma \varphi f_\gamma \epsilon (1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t_0}) \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} (t_1 - t_0)} [1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} (t_2 - t_1)}]}{M \lambda} \quad (1)$$

式中: M 为待分析元素的原子量; N_A 为阿伏伽德罗常数; η 为同位素丰度; λ 为放射性核的衰变常量; $T_{1/2}$ 为放射性核的半衰期; f_γ 为一次核衰变发射某一能量 γ 射线的几率; σ 为热中子(n, γ)反应截面; φ 为热中子注量率; ϵ 为所用探测器的探测效率; t_0 为活化时间; $t_1 - t_0$ 为冷却时间; $t_2 - t_1$ 为测量时间。

在由式(1)得到元素含量 W 的情况下,根据镀层薄膜面积可得到薄膜的质量厚度 X_m , $X_m = W/S$,还可由已知密度得到镀层线性厚度

$X, X = X_m / \rho$ 。

由式(1)可见, γ 射线在全能峰下的计数 N_0 不仅与被分析元素含量有关,还与同位素丰度、活化截面、中子注量率、放射性核的半衰期、 γ 射线的发射几率、 γ 射线的探测效率、活化时间、冷却时间和测量时间等参数有关。因此,需通过选择或优化这些参数,实现镀层膜厚的中子活化分析和膜厚分析灵敏度的提高。

2 参数的选择与确定

从提高测量灵敏度和准确性出发,应在被测元素含量一定、活化及测量条件一定时,追求足够大的全能峰峰面积 N_0 。由于一种元素可有多种同位素,各种同位素具有不同的丰度,每种同位素又各以一定的核反应截面被中子活化成放射性同位素,各种放射性同位素具有各自的半衰期、以不同几率发射不同能量的特征 γ 射线,各种能量 γ 射线又以不同的探测效率被 γ 探测器记录,所以,峰面积 N_0 要受上述各种因素的影响。因此,用中子活化对镀膜材料进行分析,须对上述各量进行分析和选择,以使计数 N_0 在一定条件下最大化。对常用镀层金属元素 Au、Mg、Al、Ti、Cr、Fe、Cu、Gd,按照使计数 N_0 最大化的选择原则,经分析比较,各元素参数的选择列于表 1。

表 1 给出了能使 N_0 最大化的核参数,未给出与各元素对应的辐照时间、冷却时间和测量时间的大小,因这些参数的选择除需根据各核素的半衰期决定外,还需根据辐照时的中子强弱和测量时的计数率大小决定。影响 N_0 的还有辐照时的中子注量率,测量时探测器的 γ 探测效率,前者由所用中子源决定,后者由所用探测器、 γ 射线能量、样品与探测器的几何关系决定。

3 薄膜材料的中子活化与实验测量

为了从实验上说明用中子活化分析镀膜材料厚度所能达到的灵敏度,用 Am-Be 中子源对 Al、Cu、Au 等薄膜进行活化辐照,用 HPGe γ 谱仪对活化后的薄膜进行能谱测量,获得的 γ 能谱示于图 1。

表 1 各元素薄膜厚度用中子活化分析的参数选择

Table 1 Relevant parameters for determining coating film thickness by neutron activation

元素	同位素	丰度/%	$10^{24}(n, \gamma)$ 截面/ cm^{-2}	生成核的半衰期	γ 射线能量/keV	γ 射线发射几率/%
Mg	^{26}Mg	11.01	0.038 2	9.462 min	843.7	71.8
Al	^{27}Al	100	0.231	2.240 6 min	1 779.0	100
Si	^{30}Si	3.1	0.107	2.622 h	1 266.1	0.07
Ti	^{50}Ti	5.4	0.179	5.76 min	320.1	93.0
Cr	^{50}Cr	4.35	15.9	27.704 d	320.1	9.83
Fe	^{58}Fe	0.28	1.28	44.496 d	1 099.3	56.5
Cu	^{65}Cu	30.83	2.17	5.10 min	1 039.2	8.0
Gd	^{160}Gd	21.86	0.77	3.66 min	360.9	60.6
Au	^{197}Au	100	98.65	2.693 5 d	411.8	95.5

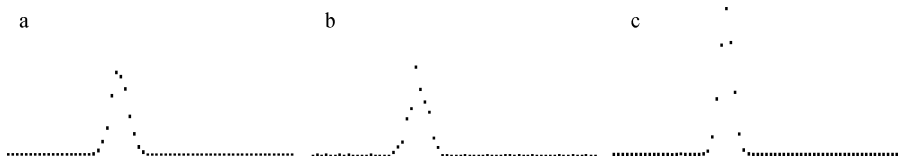


图 1 中子活化 Al 薄膜(a)、Cu 薄膜(b)、Au 薄膜(c)的 γ 射线谱

Fig. 1 γ -ray spectra emitted from Al film (a), Cu film (b), and Au film (c) activated by neutron

从图 1 可看出,即使用低中子注量率的 Am-Be 中子源经慢化后对含量极少薄膜材料辐照,也能获得明显的特征 γ 射线全能峰面积。图 1c 是用质量为 2.6 mg、厚 0.7 μm 的金膜得到的,如果用反应堆中子源活化,用低若干量级的金含量也能获得同样大小的 γ 谱峰,因为反应堆中子注量率比 Am-Be 中子源的要大若干(约 10^{10})量级。

4 探测极限

对面积一定的镀层薄膜,能分析的最小薄膜厚度称为膜厚分析的探测极限。最小薄膜厚度与薄膜的最低元素含量 W_{\min} 相对应,能够测出这一最低含量的最低计数记为 $N_{0\min}$,根据式(1),两者之间的关系为:

$$W_{\min} = N_{0\min} \frac{M\lambda}{N_A \eta \sigma \phi f_{\gamma} \epsilon} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t_0}) e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} (t_1 - t_0)} [1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} (t_2 - t_1)}]} \quad (2)$$

根据式(2), W_{\min} 与 $N_{0\min}$ 有关, $N_{0\min}$ 由 γ 本底计数和对计数测量的统计误差的要求决定。由于测量与辐照分开进行,从图 1 可知, γ 本底很小,可忽略不计,因此, $N_{0\min}$ 的大小仅由对计数统计误差的要求决定。另外, W_{\min} 还与一系列参数有关,当同位素丰度、活化截面、半衰期

以及 γ 发射几率等参数由表 1 给定时,灵敏度还与中子注量率、特征 γ 的探测效率有关。中子注量率由所用中子源决定; γ 射线探测效率与所用探测器、 γ 射线能量和样品探测器的几何关系有关,从实验上确定表 1 中所列各种能量 γ 射线的探测效率比较困难,因缺乏发射这些能量 γ 射线的已知活度的标准样品。本工作用蒙特卡罗模拟计算得出实验室的 HPGe 探测器对不同能量 γ 射线的探测效率。该探测器为圆柱形,直径 5.8 cm,高 6 cm。不同元素镀层被假定覆盖在面积为 1 cm^2 、厚为 5 mm 的有机玻璃上。计算得到的探测效率列于表 2。

表 2 HPGe 探测器对不同能量 γ 射线的探测效率

Table 2 Detection efficiencies of different energy γ -rays for HPGe detector

放射性核	γ 能量/keV	探测效率/%
^{27}Mg	843.7	6.48
^{28}Al	1 779	2.7
^{51}Ti	320.1	9.78
^{51}Cr	320.1	9.78
^{59}Fe	1 099.3	3.88
^{66}Cu	1 039.2	4.04
^{161}Gd	360.9	8.94
^{198}Au	411.8	8.07

式(2)中各参数确定后,得出用中子活化方法分析 Au、Mg、Al、Ti、Cr、Fe、Cu、Gd 等元素镀层厚度,考虑用中子注量率为 $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

的反应堆中子源活化,假定 $N_{0\text{min}}$ 为 100 或 1 000,镀膜面积为 1 cm^2 ,用本工作使用的 HPGe 探测器测量的探测极限列于表 3。

表 3 中子活化方法分析得到的镀层厚度的探测极限

Table 3 Detection limits of coating thickness with neutron activation analysis

元素	生成核	半衰期	γ 能量/ keV	探测 效率/%	活化 时间	测量 时间	γ 本底 计数	$N_{0\text{min}}$	W_{min}	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	膜厚探 测极限
Mg	^{27}Mg	9.46 min	843.7	6.48	38 min	28 min	2	100	9.9 ng	1.74	57 pm
Al	^{28}Al	2.24 min	1 779	2.7	9 min	6.7 min	7	100	2.15 ng	2.7	7.9 pm
Ti	^{51}Ti	5.76 min	320.1	9.78	23 min	17.3 min	27	100	0.95 μg	4.5	2 nm
Cr	^{51}Cr	27.7 d	320.1	9.78	4 d	4 h	240	100	0.54 μg	7.14	0.7 nm
Fe	^{59}Fe	44.5 d	1 099.3	3.88	4 d	2 d	221	100	0.8 μg	7.85	1 nm
Cu	^{66}Cu	5.1 min	1 039.2	4.04	20 min	15 min	3	100	4.2 ng	8.92	4.7 pm
Gd	^{161}Gd	3.66 min	360.9	8.94	14 min	11 min	8	100	4.6 ng	7.9	5.8 pm
Au	^{198}Au	2.69 d	411.8	8.07	3 d	12 h	450	1 000	1.1 ng	18.88	0.58 pm

由表 3 可看出,对于 1 cm^2 大小的镀层,用中子活化方法分析铁、钛等元素镀层的厚度可薄至 10^{-9} m 量级;对铬元素镀层厚度可达 10^{-10} m 量级;对镁元素镀层可达 10^{-11} m 量级;对铝、铜、钷元素可达到 10^{-12} m 量级;对金元素可达 10^{-13} m 量级。

5 结论

利用高注量率的核反应堆中子源对单层或多层镀膜材料进行活化,再利用高纯锗 γ 谱仪分析被活化材料释放的特征 γ 射线,可容易地得到镀层材料各层的质量厚度。用该方法可达到极高的膜层厚度分析灵敏度,其膜层厚度的探测极限视不同元素可达到 1 个单原子层、四分之一、百分之一甚至千分之一一个单原子层(假定膜层面积为 1 cm^2)。这一灵敏度比目前广泛使用的 X 荧光方法分析镀层所能达到的零点几 μm 的测量极限要高出几个量级,因此,用中子活化分析镀层厚度是一种高灵敏的方法,特别适于分析厚度极薄的单层或多层镀膜材料的各层厚度。

参考文献:

[1] 巩岩,陈波,尼启良,等. 同步辐射掠出射 X 射线荧光分析薄膜膜厚[J]. 高能物理与核物理, 2005,11:1 104-1 106.
GONG Yan, CHEN Bo, NI Qiliang, et al. Fluor-

rescent with synchrotron radiation source [J]. High Energy Physics and Nuclear Physics, 2005, 11: 1 104-1 106(in Chinese).

- [2] 谷振军,张一云,徐显启,等. 中子活化片活度测量方法研究[J]. 核动力工程,2007,28(4):122-124.
GU Zhenjun, ZHANG Yiyun, XU Xianqi, et al. Research of method for activity measurement of neutron-activation-foil[J]. Nuclear Power Engineering, 2007, 28(4): 122-124(in Chinese).
- [3] 赵国庆. 核分析技术[M]. 北京:原子能出版社, 1989:15-35.
- [4] SOETE D D, GIJBELS R, HOSTE J. Neutron activation analysis[M]. Enland: John Whley & Sons Ltd., 1972.
- [5] MUGHABGHAB S F. Neutron cross sections: Neutron resonance parameters and thermal cross sections, Part B; Vol. I [M]. New York: Academic Press, 1984: 61-100.
- [6] TOMOYA A. An X-ray fluorescent spectrometer for the measurement of thin layered materials on silicon wafers[J]. Advances in X-ray Analysis, 1987, 30: 315.
- [7] 韩小元,卓尚军,王佩玲. X 射线荧光光谱法表征薄膜进展[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(1): 159-165.
HAN Xiaoyuan, ZHUO Shangjun, WANG Peiling. Analysis of films by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(1): 159-165(in Chinese).