

可认为明显存疑,在此基础上需对实验再作分析,修正 w_p 再作计算,直至 $\max |m_i - m_i^0| \approx 0$, 此时得到的长程有序参数方可认为可靠.

由此,根据(5)和(4)式计算而得的 m_i 和真值 m_i^0 相等或相近,应是得到正确长程有序参数的一个必要条件.

参 考 文 献

- [1] 尹道乐,物理, 4 (1975), 31.
 [2] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, 15 (1975), 435.
 [3] 许顺生,金属X射线学,上海科学技术出版社,(1962), 107.
 [4] R. Flükiger et al., *J. Less-Common Met.*, 50 (1976), 253.

X 射线荧光光谱法非破坏测定二元合金薄膜的成分

程建邦 郑德娟 欧通桃 郝贡章

(中国科学院物理研究所) (冶金部有色金属研究院)

一、引 言

用X射线荧光光谱法测定二元合金薄膜的组分时,通常是先制备一系列不同成分的薄膜,经化学分析标定后作为标样,以此来确定标准曲线,然后对待测薄膜进行测定、比较^[1,2]. 近年来某些作者推荐利用单组分薄膜标样的方法^[3,4]. 这些方法不足之处在于制备薄膜标样要增加较大的工作量. 用质子背散射方法来测定薄膜组分虽具有它独特的优点,但是在测定膜主成分时其准确度常常不够满意,此外,它还要与加速器联用,因此应用上也受到限制.

本文采用 L. Bergel 及 F. J. Cadieu^[5] 推荐的利用滤纸片标样的方法,测定了非晶态钆钴合金薄膜的原子组百分比.

二、基本 原 理

当样品足够薄时, A, B 两元素合金薄膜分析线的 X 射线强度 I_A, I_B 的比值与 A, B 两元素表面密度 m_A, m_B 的比值成正比.

$$\frac{I_A}{I_B} = K \frac{m_A}{m_B},$$

式中 K 为常数.

标样与样品具有不同基片, 因此其本底也

有较大的差异. 为了校正和扣除本底, 可以采用简单的内插外推法或利用下述公式^[5]:

$$B = \frac{N_1 + N_3}{B_1 + B_3} \cdot B_2,$$

$$A = N_2 - B,$$

式中 N_1, N_3 和 B_1, B_3 分别为膜片及空白基片分析线两侧的计数; B_2 和 N_2 分别为空白基片和薄膜的分析线峰值计数; B 为本底, A 为分析线净强度, 即公式中的 I .

三、钆钴合金薄膜组份的测定及其结果

以钆钴合金薄膜为例阐明该方法的测定过程.

1. 仪器与测量条件

本法所用仪器是非利浦 PW1400 型单道 X 射线光谱仪, 铑靶, LiF [晶面指数 (200)] 分光晶体. 测定 Gd L_{α} 线及本底 [Gd L_{α} 峰值角度 $\pm 1^\circ(2\theta)$] 时管压为 60kV, 管流 50mA, 流气正比计数器. 测定 Co K_{α} 线及本底 [Co K_{α} 峰值角度 $\pm 3^\circ(2\theta)$] 时管压为 50kV, 管流 60mA, 正比与闪烁复合计数器. 测定时间均为 20 sec. 镀金面罩: $\phi 25\text{mm}$ (测纸片标样用) 和 $\phi 5\text{mm}$ (测薄膜用).

2. 纸片标样的制作

按不同的原子百分比, 准确分取钆和钴的

标准溶液置于 50 ml 小烧杯中，其总量共约 3mg。蒸至近干（约剩 0.1—0.2ml），用少许水溶解残渣，再蒸至 0.5—1ml。分取 0.3ml 滴在干净的小玻片上。将剪好的 $\phi 35$ mm 的滤纸放在溶液上面，在红外灯下烘干后即可作为纸片标样。

3. 测定步骤及结果

按上述选定条件将纸片标样进行荧光强度测定，分别扣除本底后其结果列于表 1 中。

表 1 纸片标样的测定结果

Co/Gd(原子比)	Gd (at%)	$I_{CoK_{\alpha}}/I_{GdL_{\alpha}}$	
		第一次	第二次
24.00	4.00	27.06	27.11
10.64	8.59	12.01	11.98
6.21	13.9	7.00	7.06
3.99	20.0	4.56	4.50
2.66	27.3	2.96	3.05
1.77	36.1	1.96	1.95
1.14	46.7	1.27	1.30

上表所列是同一纸片标样相隔一个月前后两次的测定结果。它表明了此法制得的纸片标准具有良好的稳定性。将上表所列结果于双对数纸上绘图，便可制得一良好的标准曲线（图 1）。

用测定纸片标样的相同条件，对薄膜样品进行荧光强度测定。扣除本底后将其净强度比值与纸片标样的净强度比值进行比较，便可求得原子比值，经换算后可得原子百分比。样品测定结果列于表 2 之中。

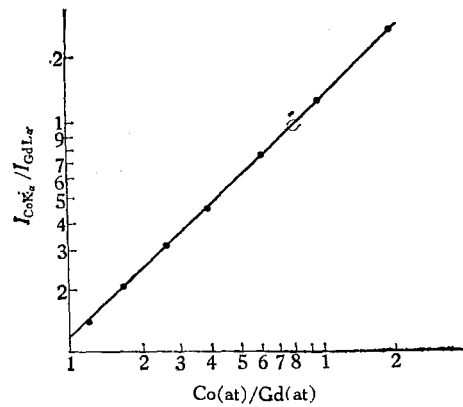


图 1 标准曲线

表 2 样品测定结果

样品号	样品厚度 (μm)	Gd (at%)		
		本 法		化学分析法
		内插外推法	公式方法	
1	0.91	33.9	34.4	34.8
2	0.80	22.5	23.0	23.4
3	0.89	16.5	17.1	17.5
4*	0.57	22.2	22.3	22.2
5	0.56	25.0	25.3	25.9
6*	0.43	27.3	27.2	26.6
7*	0.43	27.8	27.9	27.1
8*	0.27	31.3	30.5	29.8

* 是沉积在玻璃片基底上的样品，其余的是沉积在微晶玻璃片基底上的样品。

由表 2 得知，本法测定结果与用化学分析方法测定的结果符合良好。两种扣除本底的方法都可得到较好的结果。

为了考查本法的精密度，将同一薄膜样品进行了 10 次测定，其结果列于表 3 中。

表 3 本法精密度的测定

样品号	算术平均值 \bar{x}		标准偏差 S_{n-1}		变动系数 cv	
	Gd (at%)	Co (at%)	Gd (at%)	Co (at%)	Gd (%)	Co (%)
10	25.9	74.1	0.233	0.233	0.90	0.31
17	31.6	68.4	0.140	0.140	0.44	0.21
18	30.1	69.9	0.307	0.307	1.02	0.44
31	20.6	79.4	0.032	0.032	0.15	0.04

四、讨 论

1. 本法是依据 X 射线荧光分析的薄样法原

理进行工作的，因此纸片标样必须是理想的薄样^[6]。我们制备的纸片标样其面密度小于 $1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ ，符合薄样要求。另一个要注意之点是必须使纸片标样的荧光强度具有足够大的峰

背比。

2. 本法所测钷钴等薄膜样品是用溅射法沉积在玻璃片、微晶玻璃基片或者石墨基片上的。基片产生一定的背景辐射。表 2 所列结果说明薄膜样品厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时, 薄膜厚度对背景辐射不产生影响, 此时可应用简单内插外推法扣除本底。当薄膜样品的厚度增加到一定程度时, 就可能较显著地吸收基片产生的背景辐射。基片中含有微量干扰元素也会使背景辐射增强。此时必须使用上述公式方法扣除本底。例如测定石墨基片上的铯铁薄膜组分时, 由于我们所用石墨基片中含有微量铁, 此时只有使用公式方法扣除本底才能得到正确结果。

3. 由于本底的影响, 当薄膜的厚度小于 $0.25\mu\text{m}$ 时便不能得到满意的峰背比。因此本法的最小探测厚度为 $0.25\mu\text{m}$ 。由于条件的限制我们只对 $1\mu\text{m}$ 厚的样品进行了试验。试验证明, 在此厚度以下没有产生有影响的二次荧光效应。

4. 用同样的方法测定了非晶态铯铁薄膜的组分也得到了满意的结果。

五、结 论

本法利用纸片标样进行工作, 测定薄膜组分时不需要破坏样品。制备标样过程简单, 标样稳定。薄膜样品测定结果具有满意的准确度和精密度, 其分辨率可达 1% 原子百分率。

参 考 文 献

- [1] 谢佩、郑德娟, 物理, 7 (1978), 296.
- [2] 周家泉等, 稀有金属, 3 (1978), 60.
- [3] В. Р. Дарашкевич, и Т. Д., Заводская лаборатория, 37 (1971), 1449.
- [4] В. Р. Дарашкевич, и Т. Д., Ж. аналит. химии, 27 (1972), 1578.
- [5] L. Bergel and F. J. Cadieu, X-ray Spectrometry, 9 (1980), 19.
- [6] Frank H. Chung et al., X-ray Spectrometry, 3 (1974), 172.

闪光灯激励的高分辨率染料激光器

许祖彦 邓道群 郭东升 李秀芳

(中国科学院物理研究所)

当前染料调频激光已在各方面获得广泛应用, 闪光灯激励的染料激光器造价低, 能输出高功率和大能量^[1-3], 并在一定程度上可高重复率窄带运转^[4,5], 因而已成为光谱学研究的有力工具。本文报道一种高分辨率(6×10^5), 高调频效率($> 50\%$)的闪光灯激励的染料激光系统。

器件光路如图 1 所示, 由激光头, 谐振腔, 调谐系统和气压调频设备等部分组成。激光头用两支电极间距 10cm, 内径 3mm 直管闪光灯和长 10cm, 内径 3mm, 两端为布儒斯特角的玻璃染料管放在双椭圆聚光器的焦线上构成。闪光灯串联用 $0.2\mu\text{F}$ 低感电容供电, 运转电压 5—20kV, 开关为火花球隙, 运转频率 0—25Hz。

调谐系统由无色散型布儒斯特棱镜扩束

器^[6], 空气间隙平面标准具和平面光栅组成。光栅取自准直方式, 色散为

$$\frac{\partial\phi}{\partial\lambda_G} = \frac{K}{2d \cos\phi}, \quad (1)$$

ϕ 为入射角, d 为光栅常数, K 为衍射级次, λ_G 为衍射波长。标准具以 β 角插入腔内, 色散为

$$\frac{\partial\beta}{\partial\lambda_F} = [\lambda_F \cdot \tan\beta]^{-1}, \quad (2)$$

λ_F 为透过波长。谐振时 $\lambda_G = \lambda_F = \lambda$, 系统的单程带宽 $\delta\lambda$ 可用下式估计:

$$\delta\lambda = \frac{\Delta\theta}{M} \left[\frac{\partial\phi}{\partial\lambda} \pm \frac{\partial\beta}{\partial\lambda} \right]^{-1}, \quad (3)$$

$\Delta\theta$ 是激光平面发散角, M 为扩束器扩束比。取 $d = 1800/\text{mm}$, $\lambda = 6000\text{Å}$, $\beta = 2^\circ$, $M = 7.8$,