Michał Żelechower

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Instytut Nauki o Materiałach

Danuta Stróż

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach

Witold Ryba-Romanowski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk

Wybrane metody badań materiałów



















Katowice, wrzesień 2015

Wprowadzenie	4
1. Skład chemiczny materiałów – metody analizy jakościowej i ilościowej	5
1.1. Metoda emisyjnej spektroskopii atomowej na przykładzie ICP	6
1.1.1. ICP-OES – analiza widm optycznych wzbudzanych w plazmie	6
1.1.2. ICP-MS – spektroskopia masowa jonów wzbudzonych w plazmie	8
1.2. Metoda absorpcvinej spektroskopij atomowej	9
1.3. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyina (XRF)	10
1.3.1. Fizvczne podstawy wzbudzania i emisii promieniowania X	11
1.3.2. Źródła promieniowania X	15
1 3 3 Filtracia, monochromatyzacia oraz detekcia promieniowania X	19
1.3.3.1 Kolimacia/ogniskowanie promieniowania	19
1.3.3.2 Monochromatyzacia/detekcia promieniowania X	21
1333 Porównanie parametrów spektrometrów promieniowania X z dyspe	ersia
długości fali (WDS) oraz z dyspersia energii (FDS)	28
1.4 Spektroskonja epergij fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X/L	V
	v 21
1 4 1 Fizyczne podstawy metody	31
1.4.2. Spoktromotry oporaji oloktronów – rojostrocja widma oporaji	25
1.4.2. Optoktory oloktropów	27
1.4.5. Delekiloi y elekiloi low	20
1.4.4. Wilding energin loloelektronow	39
1.4.5. ZTOUIO IIIIei zainego sygnatu totoelektronow	42
1.4.0. Spektroskopia lotoelektronów wzbudzanych ultranoletem (UPS)	44
1.5. Spekiroskopia elektronow Augera ($A \equiv 5$)	40 45
1.5.1. Podstawy iizyczne eniisji elektronow Augera	40
1.5.2. Widilla elektronow Augera	49
1.5.3. Charakterystyka metody spektroskopii elektronow Augera	53
1.6. Spektroskopia masowa jonow wtornych (SIMS)	50
1.6.1. Fizyczne podstawy metody	50
1.6.2. Budowa aparatury SIMS	5/
1.6.3. Oddziaływanie zogniskowanej wiązki jonow z materiałem w i	razie
skondensowanej	59
1.6.4. Zasięg oddziaływania jonow pierwotnych i zasięg rozpylania, a zasięg e	misji
Jonow wtornych	64
1.6.5. Separacja jonów wtórnych	65
1.6.5.1. Separacja jonów w stałym polu magnetycznym (magnetic sector)	65
1.6.5.2. Kwadrupolowa pułapka jonowa (quadrupole ion trap)	67
1.6.5.3. Pułapka jonowa z rezonansem cyklotronowym lub Fourierow	vska
transformata rezonansu cyklotronowego (FT-ICR – Fourier transform – ion cyclo	otron
resonance)	68
1.6.5.4. Czas przelotu w stałym polu elektrycznym (TOF - time-of-flight)	69
1.6.5.5. Detektory jonów	71
1.6.5.6. Zdolność rozdzielcza spektrometrów masowych SIMS	71
1.7. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA)	72
1.7.1. Charakterystyka ogólna metody	72
1.7.2. Formowanie wiązki elektronowej oraz detekcja elektronów	74
1.7.3. Generacja, emisja, monochromatyzacja i detekcja promieniowania X	79
1.7.4. Jakościowa analiza chemiczna w mikroobszarach	79
1.7.5. Linie satelitarne	83
1.7.6. Ilościowa analiza chemiczna w mikroobszarach	85
1.7.7. Symulacja Monte Carlo	87

2. Ana	aliza fazowa materiałów	90
2.1.	Rentgenowska analiza strukturalna (XRD)	90
2.1.1.	Charakterystyka ogólna metody	90
2.1.2.	Generacja i monochromatyzacja promieniowania X	92
2.1.3.	Ugięcie (dyfrakcja) promieniowania X na sieci krystalicznej i	jego
	interferencja	92
2.1.4.	Geometryczne aranżacje dyfrakcji promieniowania X	92
2.1.5.	Detekcja promieniowania X	93
2.1.6.	Interpretacja dyfraktogramów w metodzie proszkowej z wykorzystaniem	baz
	danych (oprogramowanie)	93
2.1.7.	Ilościowa analiza fazowa	98
2.1.8.	Określanie średniego rozmiaru krystalitów oraz lokalnego stanu naprężeń.	100
2.1.9.	Uprzywilejowana orientacja krystalitów (tekstura)	101
2.2.	Analiza fazowa metodą dyfrakcji elektronów sprężyście wstec	znie
	rozproszonych w skaningowej mikroskopii elektronowej (EBSD)	103
3. Tra	ansmisyjna mikroskopia elektronowa	106
3.1.	Wstęp	106
3.2.	Podstawowe prawa i pojęcia	107
3.2.1.	Podstawowe właściwości elektronów	107
3.3.	Zdolność rozdzielcza	107
3.4.	Budowa i zasada działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego	110
3.4.1.	Układ oświetlający	111
3.4.2.	Układ obrazujący	112
3.5.	Dyfrakcja elektronów	113
3.6.	Obrazowanie w TEM	119
3.6.1.	Kontrast amplitudowy	120
3.6.2.	Kontrast fazowy	122
3.7.	Podsumowanie	125
4. Spe	ektroskopia optyczna materiałów dla potrzeb optoelektroniki i fotoniki	127
4.1. Al	bsorpcja	127
4.2. EI	misja	130
4.3. Pi	rzejścia promieniste i niepromieniste (bezpromieniste)	130
4.4. Pi	rzerwa energetyczna i relaksacja wielofononowa	134
4.5. Ra	achunek Judda – Ofelta	135
4.6. N	iepromienisty transfer energii	136

Pomysł napisania tej ksiażki rodził się bardzo długo. U podstaw wewnętrznego oporu leżało być może przeświadczenie, że już w chwili wydania opracowania będzie ono opóźnione w relacji do stanu aktualnej wiedzy. Mam też wrażenie, że chyba nie można być specjalistą we wszystkich metodach badawczych równocześnie, gdyż zgłębienie każdej z nich zabiera znaczący kawałek życia. Znakiem czasu są wielkie zespoły ekspertów pracujących nad złożonymi problemami badawczymi i opierające swoje działanie na pełnym/ograniczonym zaufaniu do wyników specjalistycznych podzespołów ludzkich. Warto zacytować znaną, nieco ironiczną definicję eksperta: jest to człowiek, który nie jest całkowitym ignorantem w bardzo waskiej (coraz węższej) dziedzinie wiedzy. Przy wszystkich tych przeciwwskazaniach wydaje się, że w badaniach materiałów brakuje pewnego rodzaju przewodnika dla inżynierów, którzy albo wytwarzają materiały, albo wykorzystują je do konstruowania często skomplikowanych, wielofunkcyjnych urządzeń. Pojawia się także pytanie, kto powinien taki przewodnik pisać. Ponieważ metody badawcze materiałów opierają się na zjawiskach i efektach fizycznych, nie powinien to być ktoś o nawet szerokim, ale jednak inżynierskim wykształceniu. Z drugiej strony nie powinien to być fizyk zajmujący się wyłącznie zjawiskami, który nie ma długoletniego doświadczenia w projektowaniu i wykorzystywaniu materiałów inżynierskich, które nie pozwalają na wtłoczenie w ramy eleganckich modeli o uporządkowanej strukturze przestrzennej. Przy takich uwarunkowaniach każdy może próbować samodzielnej odpowiedzi. Jeśli chodzi o kompleksowe opracowania na temat metod badawczych, to ostatnia taka pozycją na polskim rynku wydawniczym jest znakomita książka Andrzeja Olesia z roku 1998 pt. Metody doświadczalne fizyki ciała stałego. Chociaż jest ona w dużym stopniu nadal aktualna, jednak pojawiło się od tamtego czasu tak wiele nowych metod, a także nowych rozwiązań technicznych w aparaturze badawczej, że chyba warto je przedyskutować.

Ponieważ struktura tego opracowania jest nakierowana na badania określonych cech makroskopowych i mikroskopowych materiałów, metody badań będą pogrupowane tak, aby umożliwiały badania jednej cechy (właściwości) materiału (np. skład chemiczny, struktura krystaliczna itp.). Należy także zaznaczyć, że opracowanie dotyczy materiałów w fazie skondensowanej (ciała stałe), chociaż metodyka wykorzystuje w takich badaniach również fazę ciekłą lub gazową (rozpuszczanie, odparowanie).

Chociaż sporo rysunków i wykresów pochodzi z moich własnych zbiorów, to większość zaczerpnąłem z internetu bez podawania ich autorów. Dlatego też opracowanie to nie zostanie wydane przez żadne wydawnictwo drukiem, a zdecydowałem udostępnić je wszystkim polskojęzycznym Czytelnikom bez jakichkolwiek ograniczeń, pozostawiając im decyzję o ewentualnym powołaniu się na źródło.

Opracowanie nie zawiera listy materiałów źródłowych, chociaż w tekście pojawia się spora liczba odwołań.

Chciałbym serdecznie podziękować Markowi Farynie (IMIM PAN Kraków), Kazimierzowi Kowalskiemu (AGH) oraz Tomaszowi Rzychoniowi (Politechnika Śląska). Dzięki Ich krytycznym uwagom mogłem uniknąć istotnych błędów i zachować niezbędną precyzję opisu.

Michał Żelechower

1. Skład chemiczny materiałów – metody analizy jakościowej i ilościowej.

Współczesne metody analizy chemicznej pozwalają na identyfikacje pierwiastków występujących w materiałach, a także określenie zwiazków chemicznych, w jakich te pierwiastki występują. W przeważającej liczbie metod analitycznych głównym narzędziem jest spektroskopia (spektrometria) promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od fal radiowych (RF) poprzez podczerwień (IR), zakres widzialny (VIS), nadfiolet (UV) i miękkie promieniowanie rentgenowskie (soft X-ray), aż do promieniowania gamma. Tylko w nielicznych wykorzystuje się spektroskopię masy i/lub ładunku elektrycznego (SIMS – Secondary Ions Mass Spectroscopy), energii cząstek (AES – Auger Electron Spectroscopy, XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy, UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) czy czasu przelotu cząstek do detektora (np. TOF-SIMS). Tylko niektóre z wymienionych metod można uznać za lokalne, a jest to niezwykle istotne w analizie materiałów. Metody, które wymagają rozpuszczania materiału lub jego odparowania pod wiązką lasera (np. AAS, ICP) są co prawda bardzo czułe (względna granica wykrywalności pierwiastków LOD – *limit of detection*, jest rzędu ppb = 10^{-9}), ale dają uśredniony wynik z rozpuszczonej (odparowanej) objętości materiału. Dlatego w rozdziale tym metody analityczne zostaną podzielone przede wszystkim na lokalne i nielokalne. Dopiero w ramach tego podziału zostanie przeprowadzona dalsza klasyfikacja.

X-RAY ANALYTICAL METHODS



- 1.1. Metody emisyjnej spektroskopii atomowej na przykładzie ICP induced coupled plasma.
- 1.1.1. ICP-OES analiza widm optycznych wzbudzanych w plazmie.



Rys. 2. Emisja

Analiza emisyjnych widm atomowych fragmentu materiału rozpoczyna się od przeprowadzenia go do roztworu w wybranym rozpuszczalniku (na ogół wodne roztwory kwasów nieorganicznych) lub odparowania go pod wpływem zogniskowanej wiązki laserowej (LIBS - Laser Induced Breakdown Spectrometer). Rozpuszczalniki dobiera się w ten sposób, aby rozłożyć także związki chemiczne zawarte w materiale i uzyskać roztwory pierwiastków. Porcje takich roztworów (o ściśle określonej objętości) zostają wstrzyknięte w postaci aerozolu w obszar działania palnika gazowego. W płomieniu palnika następuje jonizacja termiczna atomów i w małym odstępie czasowym ($10^{-6} - 10^{-8}$ s) ich samoistna rekombinacja połączona z emisją promieniowania z zakresu IR, VIS, UV w zależności od układu stacjonarnych poziomów energetycznych elektronów w atomie danego pierwiastka. Schemat ideowy spektrometru emisyjnego ICP przedstawiono na rys. 3. Zarejestrowane widma emisyjne w postaci wykresów natężenia promieniowania w funkcji długości fali stają się podstawą jakościowej i ilościowej analizy chemicznej. Ponieważ po ugięciu wiązki polichromatycznej (szereg składowych o różnych długościach fali) na siatce dyfrakcyjnej o określonej stałej siatki d wzmocnione zostają pod odpowiednim katem składowe monochromatyczne (interferencja) spełniające prawo Bragga

$n \lambda = 2 d \sin \theta$

gdzie n oznacza rząd interferencji, λ oznacza długość fali składowej monochromatycznej, a θ oznacza kąt ugięcia promieniowania, wykres





Rys.3. Schemat ideowy atomowego spektrometru emisyjnego ICP z zaznaczonymi elementami budowy: palnik, soczewka ogniskująca emitowane światło, siatka dyfrakcyjna, detektory (fotodiody), układ sterujący i rejestrujący widma.

natężenia od długości fali będzie zawierał szereg maksimów odpowiadających spełnionemu warunkowi Bragga. Przykładowe widma zostały przedstawione na rys.4.



Rys.4. Widma optyczne uzyskane spektrometrem ICP-OES (a) oraz spektrometrem LIBS (b) – Laser Induced Breakdown Spectrometer.

Promieniowanie musi zostać zarejestrowane w postaci rozkładu natężenia w funkcji kąta ugięcia (długości fali), a historycznie sekwencja rodzajów detektorów może być opisana (do roku 2012) następująco: klisze fotograficzne, fotopowielacze, fotodiody w postaci linijek lub matryc prostokątnych, tranzystory CMOS w postaci matrycy CCD (coupled charge device).



Rys.4a. Widmo sodu (Na) absorpcyjne i emisyjne

Identyfikacji linii spektralnych czyli przypisania ich do określonego przejścia elektronowego w atomie danego pierwiastka dokonuje się poprzez porównanie położenia linii (serii linii) na skali długości fali do danych uzyskanych z baz. Porównania dokonuje wyspecjalizowane oprogramowanie (komercyjne lub ogólnodostepne) uwzględniające metodę wzbudzania (jonizacji), geometrie monochromatora, rodzaj detektora. Uwzględniane są nie tylko wartości długości fali, ale również stosunki nateżeń wzajemnych linii widmowych w ramach jednej serii (wynikające z reguł wyboru dla przejść elektronowych) oraz pomiędzy seriami. Nie wolno też pominąć wzajemnej absorpcji dla różnych kombinacji pierwiastków.

1.1.2. ICP-MS – spektroskopia masowa jonów wzbudzonych w plazmie

Inną wersją analizatorów ICP jest urządzenie analizujące stosunek masy do ładunku jonów wzbudzonych w plazmie. Są one dostępne komercyjnie około 30 lat. Ich znacznie wyższa granica wykrywalności (limit of detection) wynika ze znacznie wyższej czułości spektrometrów masowych w porównaniu ze spektrometrami optycznymi. Schemat blokowy analizatora ICP-MS przedstawiono na rys.4b



Rys. 4b.

Metoda jonizacji atomów/molekuł jest taka sama, jak w ICP-OES, ale zamiast analizy widma optycznego, analizuje się widmo *m/q* w spektrometrze masowym, którego budowa i działanie zostanie omówione szczegółowo w rozdziale o spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS).

1.2. Metoda absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS).



Rys. 5. Absorpcja

Metoda spektroskopii absorpcyjnej wykorzystuje podobne metody przeprowadzania badanego materiału do roztworu i następnie aerozolu (pary). Następnie przez "chmurkę" aerozolu (pary) przepuszcza się wiązkę światła (monochromatyczną lub polichromatyczną) i mierzy się jej absorpcję w "chmurce". Ideowy schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rys.6.



Atomic Absorption Spectrophotometer

Rys.6. Schemat ideowy spektrometru absorpcji atomowej

Na skali długości fali powinny zostać zaobserwowane "ciemne" prążki pochodzące od absorpcji składowej o długości fali charakterystycznej dla pierwiastka zawartego w "chmurce" pochłaniającej selektywnie promieniowanie źródła. Miarą stężenia pierwiastka w "chmurce" jest osłabienie promieniowania źródła (spadek natężenia) opisane prawem Lamberta-Beera.

Zakres stosowalności (pierwiastki, stężenia):

Grafika na następnej stronie ilustruje zakres stosowalności metod ICP/OES/MS i AES oraz pewne ich ograniczenia.



Detection Limit Ranges (µg/L)





Se*

Sr

Rh

In

Sb

Cs

Pb

U

5

0.02

0.01

0.01

0.06

0.03

0.03

0.01

0.6

0.07

1

1

0.3

0.25

0.09

0.15

Mg

A

K*

V*

Cr*

Mn* ⁵⁶Fe*

40Ca

Parameters	AAS	GFAAS	ICP – MS
Temperature	$2300^{\circ}C - 2700^{\circ}C$	3000°C	6000°C
Radiation used	UV,VISIBLE	UV, VISIBLE	
Detection limit	Ppm	Ppb	Ppt
Elements applicable to	68+	50+	82
Sample throughput	10-15 sec per element	3-4 min per element	All elements <1 minute
Sample volume required	Large	Very small	Very small to medium
Isotopic analysis	No	No	Yes
typical consumable items and utilities required	acetylene/nitrous oxide gases (compressed air source) hollow cathode lamps reagents and standards power	argon gas hollow cathode lamps graphite tubes and cones reagents and standards power cooling water	argon gas quartz torches sampling and skimmer cones reagents and standards pump tubing power cooling water

1.3. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna - (XRF – X-ray fluorescence spectroscopy).

Zaliczenie metody XRF do metod nielokalnych jest dyskusyjne. W tradycyjnej rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej obszar wzbudzania w materiale przez wiązkę promieniowania rentgenowskiego był określany przez system szczelin ograniczających wiązkę promieniowania X i w najlepszym wypadku jego rozmiary były rzędu 100 µm. Jednak w połowie lat dziewięćdziesiątych pojawiły się pomysły ogniskowania wiązek promieniowania X. Jeden z nich polega na wykorzystaniu dyfrakcji i interferencji promieniowania X na monochromatorach typu syntetycznych struktur wielowarstwowych o regulowanej grubości warstw refleksyjnych i zastosowaniu geometrii okręgu Rowlanda o bardzo dużym promieniu. Jednak metoda ta, chociaż nadal jest stosowana w obserwacjach radioastronomicznych, jest zbyt skomplikowana i droga dla wykorzystania w XRF. Inny pomysł polega na wytworzeniu wiązki szklanych rurek (kapilar) o średnicy około 10 µm. Okazuje się, że

promieniowanie X jest prowadzone w takim układzie, jak światło w światłowodzie, poprzez efekt całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania dla kątów akceptacji poniżej pewnej wartości krytycznej. Materiał takiego układu kapilar (polycapillary X-ray optics) to na przykład szkło boro-krzemianowe.



Rys. 7. Rentgenowska optyka kapilarna.

Taki mechanizm umożliwia albo ogniskowanie wiązki promieniowania X w ognisku o średnicy rzędu 10 µm, albo zamianę wiązki zbieżnej/rozbieżnej w wiązkę równoległą. Można więc ogniskujący promieniowanie X system kapilar umieścić pomiędzy źródłem promieniowania X i materiałem wzbudzanym, a także pomiędzy materiałem wzbudzanym i detektorem promieniowania. Takie systemy fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej oznacza się jako µ-XRF.

1.3.1. Fizyczne podstawy wzbudzania i emisji promieniowania X

a. Wzbudzanie wiązką naładowanych cząstek (elektrony/protony)

Zwykle, aby wyjaśnić powstawanie charakterystycznego promieniowania X, przedstawia się schemat elektronowych poziomów energetycznych wraz z opisującymi je liczbami kwantowymi oraz zaznacza się dozwolone przez reguły wyboru przejścia elektronowe, a także odpowiadające tym przejściom symbole linii widmowych (patrz rysunek 8).



Rys. 8. Schemat dozwolonych przejść elektronowych w atomie swobodnym oraz odpowiadające tym przejściom symbole linii widmowych

Jak wiadomo, w kryształach pierwiastków ciężkich, a tym bardziej pierwiastków lekkich, energie elektronów z wyższych poziomów energetycznych tworzą pasma energii o różnej szerokości. Dlatego też schemat przedstawiony na rysunku 8 powinien być traktowany jako pewna wygodna konwencja. Natomiast zjawiskiem odpowiedzialnym za wzbudzenie elektronów ze stanów stacjonarnych, a tym samym za generację charakterystycznego promieniowania X jest niesprężyste rozpraszanie elektronów wiązki pierwotnej (z przekazem energii) na elektronach ze stacjonarnych stanów atomowych. Aby jednak wzbudzić elektron ze stanu atomowego, przekaz energii musi umożliwić jego przejście co najmniej na poziom Fermiego. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych na elektronach rdzeni atomowych (stany stacjonarne) jest najbardziej interesującym procesem z punktu widzenia spektroskopii rentgenowskiej, a także spektroskopii elektronów. Wynikiem takiego rozpraszania jest generacja charakterystycznego promieniowania X lub pojawienie się elektronów Augera (zjawiska konkurencyjne).

Teoria mówi, że elektrony wiązki pierwotnej mogą być również rozpraszane niesprężyście w elektrostatycznym polu jądra, tracąc część swojej energii. Zjawisko takie jest związane z emisją kwantów promieniowania X o ciągłym widmie energii, gdyż elektron może w akcie rozproszenia utracić dowolną część swojej energii aż do wartości całkowitej energii kinetycznej (granica Duane-Hunta). Zależność różniczkowego przekroju czynnego na rozpraszanie niesprężyste elektronów na jądrze atomowym jest przedstawiona graficznie (w funkcji długości fali - λ = (2 π c)/ ω) na rysunku 9 dla dwóch wartości energii elektronów pierwotnych: 16 *keV* i 20 *keV*.



Rys. 9. Różniczkowy przekrój czynny niesprężystego rozpraszania elektronów w polu jądra z emisją promieniowania ciągłego

Jeżeli uwzględnimy w widmie promieniowania X przykładowego materiału (czystego pierwiastka) obie składowe, to jest promieniowanie ciągłe (*Bremsstrahlung*) oraz charakterystyczne, to wykres zależności natężenia promieniowania od energii kwantów promieniowania będzie podobny do krzywej na rys.10.



Rys. 10. Widmo lampy rentgenowskiej w skali energii (a) oraz w skali długości fali (b), (c). Widmo ograniczone energią graniczną Duane-Hunta (a) lub krótkofalową granicą widma ciągłego (b), (c) (E=hc/λ).

b. Wzbudzanie wiązką promieniowania X lampy rentgenowskiej (fluorescencja)

Na widmo promieniowania X badanego materiału składają się:

 linie emisyjne poszczególnych serii (K, L, M) o energii/długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka (niezależnie od związku, w którym on występuje) i względnym natężeniu wynikającym m. in. z reguł wyboru.

• charakterystyczne linie emisyjne pierwiastka anody (antykatody) lampy rentgenowskiej wynikające ze sprężystego rozproszenia (linie Rayleigh'a) tego promieniowania w badanym materiale.

 przesunięte w stronę niższej energii/większej długości fali (w stosunku do tych linii) linie odpowiadające niesprężystemu rozproszeniu (linie Comptona) promieniowania lampy w materiale, szersze niż linie Rayleigh'a;

• promieniowanie hamowania (Bremsstrahlung) lampy rentgenowskiej.

 tzw. linie jonizacji detektora (Escape Peaks). Jeśli używany jest detektor półprzewodnikowy typu Si(Li), to kwanty promieniowania rentgenowskiego padające na materiał detektora mogą wzbudzać fluorescencję atomów krzemu i w widmie widoczna jest linia o energii pomniejszonej o energię fluorescencji Si (1.74 eV). Jednak nowoczesne spektrometry EDS (a właściwie ich specjalistyczne oprogramowanie) potrafią z rejestrowanych widm usuwać takie artefakty. tzw. linie podwojenia (potrojenia) energii (pile-up), wynikające z dotarcia do detektora kwantu energii w momencie, kiedy wzmacniacz nie przetworzył jeszcze poprzedniego impulsu (różnica czasów poniżej 10 µs). Taka koincydencja może zostać błędnie przypisana fotonowi o podwójnej (potrójnej) energii. Podobnie, jak dla linii jonizacji detektora, nowoczesne spektrometry EDS (a właściwie ich specjalistyczne oprogramowanie) potrafią z rejestrowanych widm usuwać takie artefakty.

Aby przeprowadzić poprawnie analizę jakościową i ilościową zmierzonych widm promieniowania X, należy uwzględnić wszystkie wymienione czynniki wpływające na postać widm. W przypadku zastosowania spektrometru z dyspersją długości fali (WDS) kilka z nich nie pojawia się w widmach pomiarowych (np. linie jonizacji detektora Si(Li)), a ponadto wysoka zdolność rozdzielcza tych spektrometrów (5-15 eV) pozwala nawet na rozdzielenie dubletu K_{α1}, K_{α2} i w rezultacie na wiarygodną identyfikację wszystkich linii widmowych. Należy jednak zaznaczyć, że zdolność



Rys. 11. Porównanie zdolności rozdzielczej spektrometrów EDS i WDS.

rozdzielcza spektrometrów WDS nie jest stała i zależy od rodzaju kryształumonochromatora (jego odległości międzypłaszczyznowej), systemu ogniskowania promieniowania (kryształy płaskie lub gięte) oraz mechanicznej powtarzalności pozycji i kąta obrotu kryształu (tzw. histereza mechaniczna) oraz od samej wartości kąta odbłysku. Musimy także wziąć pod uwagę stosunkowo niskie współczynniki odbicia promieniowania X od stosowanych kryształów-monochromatorów (0.001 do 0.01), co wymusza z kolei stosowanie wyższych natężeń promieniowania pierwotnego.

Natomiast w spektrometrach z dyspersją energii (EDS) stosunkowo niska zdolność rozdzielcza (~140 eV dla Mn Kα) zmusza w niektórych przypadkach do analizy sekwencyjnej grup pierwiastków, gdzie stosuje się wymienne odcinanie fragmentów widma promieniowania X poprzez zastosowanie selektywnych, wymiennych filtrów silnie pochłaniających określony zakres widma, umieszczonych

pomiędzy badanym materiałem i detektorem. Znane są dwie wersje filtracji: tzw. filtry Hulla lub filtry Rossa.



Rys. 12. Krzywa absorpcji filtra Ti (po lewej) oraz krzywa absorpcji filtra Zr na tle widma emisyjnego molibdenu (po prawej).

1.3.2. Źródła promieniowania X

W rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej jako źródła promieniowania X wykorzystuje się klasyczne lampy rentgenowskie z działem elektronowym (z termoemisją lub z emisją polową) i wymiennymi anodami (Cu, Co, Fe, Mo), liniowe akceleratory elektronów, a także źródła synchrotronowe.

a. Klasyczne lampy rentgenowskie oraz lampy z wirującą anodą



Rys. 13. Klasyczne lampy rentgenowskie

b. Klasyczne lampy rentgenowskie z okienkiem osiowym lub bocznym



Rys. 14. Konstrukcja współczesnych lamp rentgenowskich

c. Synchrotrony

Innym źródłem promieniowania X jest synchrotron, czyli akcelerator kołowy cząstek (elektrony, protony, pozytrony, antyprotony), charakteryzujący się cyklicznym (synchronizowanym) przyspieszaniem wiązki impulsowym polem magnetycznym. Ponieważ na skutek zakrzywiania toru cząstki pojawia się jej dośrodkowe przyspieszenie, zgodnie z klasyczną elektrodynamiką cząstka staje się źródłem emisji (rys. 15, po lewej) fali elektromagnetycznej (promieniowanie hamowania) o ciągłym widmie energii w szerokim zakresie długości fali (także w zakresie promieniowania X – rys.15, po prawej). We współczesnych synchrotronach źródłem promieniowania są nie tylko główne magnesy odchylające, ale także dodatkowe układy magnesów o polu prostopadłym do pola głównych magnesów odchylających. W zależności od rodzaju rozwiązania technicznego są to tzw. wigglery oraz undulatory.



Rys. 15.

Niestety jak dotąd nie ma zwartego polskiego odpowiednika nazwy "wiggler" i trzeba używać opisu, natomiast nazwie "undulator" może odpowiadać polska nazwa falownik (rys. 16).



Rys. 16. Falownik

Energia kinetyczna cząstek (a więc i energia kwantów promieniowania emitowanego przez synchrotron) zależy od promienia krzywizny pierścienia zgodnie ze wzorem

$$R[m] = 3,336 \frac{E[GeV]}{B[T]}$$

gdzie R – promień krzywizny pierścienia (w metrach), E – energia kinetyczna cząstek w przybliżeniu relatywistycznym (w gigaelektronowoltach), a B – indukcja magnetyczna (w Teslach). Dlatego, aby uzyskać wysoką energię, należy konstruować synchrotrony o promieniu sięgającym nawet kilkuset metrów. Schemat budowy synchrotronu oraz przykład jego technicznej realizacji przedstawiono na rysunkach 17-18. W płaszczyźnie pierścienia emitowane promieniowanie jest spolaryzowane liniowo, natomiast polaryzację promieniowania emitowanego przez wigglery lub undulatory (falowniki) można kontrolować (polaryzacja liniowa, kołowa, eliptyczna).





Promieniowanie X emitowane przez synchrotron ze względu na niezwykle wysokie natężenie, ma szerokie zastosowanie w badaniach struktury materii (między innymi dyfrakcja promieniowania X – XRD, fluorescencja promieniowania X – XRF). Do tego celu wykorzystuje się stacje pomiarowe (beamline) usytuowane na obrzeżach pierścienia (rys. 18).



Rys. 18.

Isotope	Fe-55	Cm-244	Cd-109	Am-241	Co-57
Energy (keV)	5.9	14.3, 18.3	22,88	59.5	122
Elements (K- lines)	Al – V	Ti-Br	Fe-Mo	Ru-Er	Ba - U
Elements (L- lines)	Br-I	I- Pb	Yb-Pu	None	none

d. Źródła radioizotopowe (promieniotwórcze)

http://www.learnxrf.com/Principles of XRF.htm

1.3.3. Filtracja, monochromatyzacja oraz detekcja promieniowania X

Jak już wspomniano w poprzedniej sekcji, promieniowanie X wzbudzające fluorescencję badanego materiału może zawierać składową ciągłą (promieniowanie hamowania – *Bremsstrahlung*) oraz/lub składową monochromatyczną (promieniowanie charakterystyczne, monochromatyzowane promieniowanie w synchrotronie). W zależności od metody detekcji stosuje się dodatkowo filtrację promieniowania pomiędzy źródłem i materiałem lub też wprowadza się w charakterze filtra tzw. źródło wtórne.

1.3.3.1. Kolimacja/ogniskowanie promieniowania

Ponieważ najpopularniejsze źródło promieniowania X produkuje wiązkę rozbieżną, należy ja ograniczyć przestrzennie. W tym celu stosowano w miarę rozwoju spektroskopii rentgenowskiej mechaniczne przesłony z odpowiednio dobranymi szczelinami (na ogół płytki ołowiu). W latach dziewięćdziesiątych XX wieku pojawiły się dwa nowe pomysły na przestrzenne ograniczenie wiązki promieniowania X. Pierwszy z nich wykorzystywał zjawisko odbicia od powierzchni monokryształów z równoczesnym wzmocnieniem interferencyjnym składowej monochromatycznej, której długość fali wynika ze wzoru Bragga dla odległości międzypłaszczyznowej zastosowanego monokryształu. Co więcej, aby objąć zasięgiem stosowalności także długofalowe promieniowanie X (powyżej 2 nm), wytworzono tzw. syntetyczne struktury warstwowe (LSM - layered synthetic microstructures, multilayers) o regulowanym poszczególnych monoatomowych składzie warstw lub monomolekularnych, a także o regulowanej odległości międzypłaszczyznowej. Struktury takie miały regulowany promień krzywizny (ogniskowanie) i stosunkowo wysoki współczynnik odbicia promieniowania X.





Rys. 20. Geometria luster rentgenowskich.

Druga metoda polega na wytworzeniu wiązki szklanych rurek (kapilar) o średnicy około 10 µm (rys. 21-22). Okazuje się, że promieniowanie X jest prowadzone w takim układzie, jak światło w światłowodzie, poprzez efekt całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania dla kątów akceptacji poniżej pewnej wartości krytycznej. Materiał takiego układu kapilar (polycapillary X-ray optics) to na przykład szkło boro-krzemianowe.



Rys. 21. Rentgenowska optyka kapilarna



Rys. 22. Rentgenowska optyka kapilarna

Posługując się kapilarną optyką rentgenowską można zamienić wiązkę rozbieżną/zogniskowaną na wiązkę równoległą lub zogniskować ją w niewielkim obszarze przestrzennym (aktualnie, poniżej średnicy 10 µm).

1.3.3.2. Monochromatyzacja/detekcja promieniowania X.

- Spektrometry promieniowania X z dyspersją długości fali (WDS – wavelength dispersive spectrometers).

Spektrometr WDS selekcjonuje z polichromatycznej wiązki promieniowania X składowe monochromatyczne wykorzystując zjawiska ugięcia (dyfrakcji) i interferencji fal elektromagnetycznych na siatce dyfrakcyjnej, którą ze względu na zakres długości fali promieniowania X musi być struktura warstwowa o znanej odległości pomiędzy płaszczyznami uginającymi promieniowanie, porównywalnej z długością fali (np. wybrane naturalne monokryształy lub kryształy syntetyczne). W trakcie długotrwałego rozwoju spektroskopii rentgenowskiej znaleziono najlepsze rozwiązania dla kilku podzakresów długości fali promieniowania X.

Symbol kryształu i wzór chemiczny	Odległość międzypłaszczyznowa 2 d [A]	Zakres długości fal [A]	
LIF(200) - LiF	4.03	0.87 - 3.5	
LIF(220) - LiF	2.8473	0.81 - 2.63	
Kware - SiO ₂	6.69	1.44 - 5.8	
PET - C ₅ H ₁₂ O ₄	8.74	1.89 - 7.6	
$ADP(001) - NH_4H_2PO_4$	10.648		
RAP - C8H5O4Rb	26.1	5.64 - 22.6	
TAP -TlC8H5O4	25.75	5.2 - 22	
KAP - C ₈ H ₅ O ₄ K	26.6	6.1 - 23	

Kryształy-monochromatory wykorzystywane najczęściej w mikroanalizie rentgenowskiej

Symbol kryształu i wzór chemiczny	Odległość międzypłaszczyznowa 2 d [A]	Zakres analizowanych pierwiastków	
	Pseudokryształy		
STE - (Ba, Pb) (C18H35O2)2	98	B - O	
MYR - (Ba, Pb) (C14H27O2)2	79	B - F	
An	norficzne struktury warstwowe		
W/Si	60	N, O, F	
Ni/C	95	B, C, N, O	
Mo/B4C	160 Be,		

Syntetyczne pseudokryształy oraz amorficzne struktury warstwowe wykorzystywane w mikroanalizie rentgenowskiej

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali oparta jest o równanie Bragga

$n \lambda = 2 d \sin \theta$

gdzie λ jest długością fali promieniowania X, d jest odległością międzypłaszczyznową monochromatora (odpowiednik stałej siatki dyfrakcyjnej w optyce), a θ jest kątem odbłysku. Liczba n jest tzw. rzędem interferencji i wynika z reguły Huygensa-Fresnela. Jeśli dla określonej długości fali spełnione jest równanie Bragga, na wykresie zależności natężenia promieniowania od kąta odbłysku zaobserwujemy maksimum interferencyjne (sumowanie natężeń pochodzących od kilkudziesięciu płaszczyzn atomowych). Konstrukcja spektrometru WDS ma wiele wersji wynikających zarówno z przeznaczenia (określanie struktury elektronowej materiału, chemiczna analiza jakościowa i ilościowa) jak i z pewnych ograniczeń technicznych.



Rys. 23. Geometria spektrometrów rentgenowskich z dyspersją długości fali (WDS)

Na rys. 23 pokazano schematy spektrometrów z płaskim oraz giętym kryształem, przy czym spektrometry z giętym kryształem mają wiele wersji (geometria Johanna, Johanssona, Lauego lub duMonda). Wspólną cechą spektrometrów z giętym kryształem jest geometria tzw. okręgu Rowlanda, pozwalająca ogniskować ugięte na krysztale promieniowanie X na szczelinie detektora (tzw. full-focus spectrometer). W tej grupie spektrometrów najpopularniejsze są obecnie rozwiązania Johanna i Johanssona, ponieważ w tej wersji można zachować stały kąt odbioru promieniowania dla całego zakresu długości fali (patrz rys. 24, tzw. take-off angle) i ułatwić interpretację wyników. W takim rozwiązaniu, zamiast kąta odbłysku mierzona jest odległość źródło-centrum kryształu, która jest proporcjonalna do wartości sinθ.



Rys. 24. Spektrometry Johanna/Johansona ze stałym kątem odbioru (Take-of-angle).

Zamiast równania Bragga do obliczeń wykorzystuje się zmodyfikowane równanie

 $n \lambda = (d/R) L$

gdzie R jest promieniem okręgu Rowlanda (w mm), a L odległością źródłomonochromator (w mm). Budowę wewnętrzną typowego spektrometru WDS z zaznaczeniem jego zasadniczych części, przedstawiono na rys. 25.



Rys. 25. Konstrukcja spektrometru WDS

Typowe widmo promieniowania X dla spektrometru WDS (z giętym kryształem w geometrii Johanna) przedstawia rys. 26. Cechą charakterystyczną tego widma, wynikającą z wysokiej rozdzielczości spektrometru, jest rozdzielenie dubletów serii L kilku pierwiastków.



Rys. 26. Widmo promieniowania X zarejestrowane spektrometrem WDS.

Natomiast typowe widmo dla spektrometru WDS z płaskim kryształem ma niższą rozdzielczość, niż dla spektrometru z giętym kryształem (brak separacji dubletu $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$), ale jednak znacząco wyższą od spektrometru EDS (patrz rys. 27).



Rys. 27. Porównanie widm WDS z płaskim kryształem i EDS.

- Detektory jonizacyjne promieniowania X (gazowe)

Do chwili obecnej (2014) jako detektorów promieniowania X w spektrometrach WDS używa się licznika jonizacyjnego, gazowego, proporcjonalnego (patrz rys.28, wersja detektora zamkniętego wypełnionego ksenonem (po prawej) lub detektora przepływowego (po lewej), z mieszanką 90% Ar 10% CH₄). Rzadko stosuje się liczniki scyntylacyjne, a w przyszłości można oczekiwać wprowadzenia liczników półprzewodnikowych (tzw. SDD – silicon drift detector, który zostanie omówiony w dalszej części opracowania).



Rys. 28. Konstrukcja liczników jonizacyjnych i charakterystyka prądowo-napięciowa

Na rys. 28 przedstawiono charakterystykę prądowo-napięciową licznika jonizacyjnego z zaznaczeniem zakresu proporcjonalnego. Ponieważ liczniki i zamknięte i przepływowe powinny być szczelne (ciśnienie w komorze spektrometru jest dużo niższe), a równocześnie ich okienka powinny przepuszczać kwanty promieniowania X, stosuje się różnego rodzaju okienka, które niestety pochłaniają częściowo promieniowanie (rys. 28a).



Rys. 28a. Krzywe transmisji okienek detektorów z dyspersją energii (BN 0.25 μm – azotek boru, diament 0.4 μm, mylar – 1 μm, Be – 7.6 μm) [Goldstein J. I, 2005, Fig. 5.41, p. 318]

Stosowanie detektorów jonizacyjnych (liczników proporcjonalnych) wymusza specyficzną elektronikę dla przetwarzania impulsów wychodzących z licznika. Głównym jej elementem jest dyskryminator impulsów (tzw. PHA – pulse height analyzer). Kwant promieniowania charakterystycznego o określonej energii produkuje w liczniku proporcjonalnym impuls napięciowy o określonej wysokości (z niewielkim rozrzutem statystycznym). Rolą dyskryminatora (PHA) jest odfiltrowanie impulsów o mniejszej wysokości (poniżej baseline – rys. 29) i większej wysokości (powyżej: baseline + window = upper threshold). Dopiero tak odfiltrowane impulsy są zliczane i/lub całkowane. Regulacja wzmocnienia impulsu wejściowego (gain) pozwala "trafić" w okienko.



Rys. 29. Działanie dyskryminatora.

Detektory półprzewodnikowe

Drugą ważną klasę detektorów promieniowania X stanowią detektory półprzewodnikowe, wykorzystujące wewnętrzna zjawisko fotoelektryczne. W półprzewodniku samoistnym kwant promieniowania o energii *E* wytwarza *n* par elektron-dziura wg. wzoru

$n = E/\epsilon_{e-h}$

gdzie ε_{e-h} jest energią tworzenia pary elektron-dziura. Dla domieszkowanego litem monokryształu krzemu (złącze p-i-n; positive-intrinsic-negative) energia tworzenia pary wynosi 3.7 eV. Innymi słowy ładunek zebrany na elektrodzie (*ne*) jest proporcjonalny do energii kwantu promieniowania X. Ładunek przetworzony na impuls napięciowy (rys. 30) jest zliczany i sumowany w określonym kanale (wysokość impulsu).



Rys. 30. Detektor Si(Li) – złącze p-i-n.

Poszczególne impulsy są na osi czasu rozdzielone tzw. czasem relaksacji (martwym – deadtime) detektora. Mogą zdarzyć się sytuacje, kiedy dwa lub nawet trzy impulsy zostaną policzone, jako pojedynczy impuls o podwojonej lub potrojonej wysokości. Takie przypadki nazywane są w literaturze anglojęzycznej "pile-up", a polskim odpowiednikiem może być "linia podwojenia (potrojenia) energii".



Rys. 31. Detektor EDS chłodzony ciekłym azotem i chłodziarką Peltiera.

Na rys. 31 przedstawiono budowę detektora półprzewodnikowego Si(Li) chłodzonego ciekłym azotem (po lewej) oraz chłodziarką Peltiera (po prawej). W obu typach detektorów istotnym elementem konstrukcji jest tranzystor polowy (FET), który przetwarza impulsy prądowe na napięciowe. Impulsy są wstępnie wzmacniane, formowane, dyskryminowane i w zależności od swojej wysokości sumowane w rejestrze o numerze odpowiadającym wysokości impulsu (numer rejestru odpowiada przeskalowanej energii kwantu X). Uzyskujemy w ten sposób widmo promieniowania X. W ostatnich kilku latach coraz większą popularność zdobywa tzw. detektor SDD (silicon drift detector), chociaż jego pomysł pochodzi z roku 1984. Detektor działa na tej samej zasadzie co tradycyjny (fotodioda spolaryzowana w kierunku zaporowym), ale jego struktura wewnętrzna jest zupełnie inna.



Rys. 32. Detektor SDD (silicon drift detector).

Na tylną ściankę detektora naniesione są współśrodkowe pierścienie o zmiennym potencjale, powodujące dryf elektronów w kierunku anody sygnałowej (o małej

pojemności elektrycznej) i tranzystora FET za nią. Taka struktura powoduje, że pojemność elektryczna detektora SDD jest znacząco mniejsza, niż fotodiody tradycyjnej, czego konsekwencją są dużo niższe szumy i w rezultacie nieco lepsza zdolność rozdzielcza detektora oraz znacznie wyższa wydajność dochodząca do kilkuset tysięcy impulsów na sekundę.



Rys. 33. Porównanie widm zarejestrowanych detektorami Si(Li) i SDD.

Ilustracją powyższych rozważań jest porównanie widm (Br, Hg, Pb) uzyskanych tradycyjnym detektorem (czarna linia) oraz detektorem SDD (szary obszar).

1.3.3.3. Porównanie parametrów spektrometrów promieniowania X z dyspersją długości fali (WDS) oraz z dyspersją energii (EDS)

Rola spektrometru promieniowania X polega na:

- a. pomiarze położenia charakterystycznych linii rentgenowskich na skali energii/długości fali (widmo promieniowania X) i przyporządkowania temu położeniu emisji określonego pierwiastka chemicznego (WDS/EDS)
- b. pomiarze natężenia linii rentgenowskiej (natężenie maksimum linii lub pole powierzchni pod profilem linii) (WDS/EDS)
- c. pomiarze natężenia promieniowania ciągłego (*Bremsstrahlung*) przynajmniej w sąsiedztwie wszystkich linii charakterystycznych (WDS/EDS)
- d. rozdzielenie linii multipletowych w widmie celem ich jednoznacznej identyfikacji, na przykład linii $K_{\alpha 1} K_{\alpha 2}$ (tylko WDS)
- e. precyzyjny pomiar położenia/przesunięcia/kształtu linii rentgenowskiej celem określenia stanu chemicznego emitującego pierwiastka (tylko WDS w geometrii Johanna, Johanssona, Lauego lub duMonda).

Wymienione funkcje spektrometru promieniowania X umożliwiają wykonanie chemicznej analizy jakościowej badanego materiału (punkty a, d, e), chemicznej analizy ilościowej badanego materiału (b, c), a niekiedy także określenie rodzaju związku, w którym występuje określony pierwiastek (e).

W większości opracowań porównawczych spektrometrów WDS i EDS wymienia się zbiór parametrów i przytacza się dane dotyczące spektrometrów aktualnie dostępnych komercyjnie. Jednak rozwój technik analitycznych szybko dezaktualizuje takie porównania. Przykładowo dla detektora Si(Li) chłodzonego ciekłym azotem podaje się górne ograniczenie natężenia promieniowania nie powodujące znaczących błędów (czas martwy detektora), które ma wartość rzędu 10^4 impulsów na sekundę (cps – counts per second), podczas gdy w nowych detektorach SDD granica ta jest wyższa o rząd wielkości (10⁵ impulsów). Nawet tak podstawowy parametr spektrometru WDS, jak jego spektralna zdolność rozdzielcza $(\Delta\lambda\lambda; \Delta E/E)$ zależy nie tylko od rodzaju monochromatora, czy kąta odbłysku, ale także od wybranego rozwiązania technicznego. Dla spektrometrów z gietym monochromatorem (full focus) i wąską (regulowaną) szczeliną detektora zdolność rozdzielcza może osiągać dla dużych promieni okręgu Rowlanda nawet 1 eV, podczas gdy dla spektrometrów z płaskim monochromatorem i szeroką szczeliną detektora nie schodzi ona (intencjonalnie) poniżej 10-40 eV. Podane wartości liczbowe nie odpowiadają wprost definicji zdolności rozdzielczej, ale wygodnie jest przyjąć, że jest to odległość pomiędzy maksimum dwóch blisko położonych linii, pod warunkiem, że nateżenie promieniowania pomiedzy liniami jest nie wieksze od połowy natężenia słabszej linii. Dodatkowo, niektóre parametry zależą od sposobu wzbudzania widma (elektrony, protony, X-rays). Dlatego należy podchodzić do takich porównań z wielką ostrożnością. Mimo wszystko takie porównanie zostanie zaprezentowane poniżej, jednak należy je traktować jako orientacyjne.

	WDS	WDS	EDS (Si(Li)	EDS (SDD z
	(Johann)	(płaski	chłodzony ciekłym	chłodziarką
		kryształ)	azotem)	Peltiera)
Spektralna zdolność rozdzielcza [eV]	1-10	10-40	140 (Mn K _α)	130 (Mn K _α)
Max. natężenie promieniowania [cps]	10⁴/nA	10⁴-10⁵	10 ³ -10 ⁴	10 ⁵
Stosunek natężeń P/B (peak-to-bg)	30-1000	30-800	40-100	2200/EM
				20000/XRF
Wykrywalność (detection limit) [ppm]	8-100	30-200	200-1000	1-100/XRF
Czas rejestracji pełnego widma	dziesiątki	Kilka	100 sekund	100 sekund
_	minut	minut*		

Tab. Porównanie podstawowych parametrów technicznych spektrometrów WDS i EDS

Niektóre dane przedstawione w tabeli powyżej wymagają komentarza. Maksymalne nateżenie promieniowania możliwe do zarejestrowania przez spektrometr jest ograniczone czasem relaksacji (czas martwy) detektora półprzewodnikowego (EDS), podczas gdy dla spektrometru WDS jest to czas martwy licznika proporcjonalnego. Należy mieć na uwadze, że wartość P/B (peak-to-background) silnie zależy od sposobu wzbudzania widma (elektrony, protony, promieniowanie X). Stąd właśnie wynika wysoka wartość wykrywalności pierwiastków (DL/MDL – detection limit) dla spektroskopii fluorescencyjnej (XRF), gdyż wartość ta silnie zależy od wartości P/B. Wartość granicy wykrywalności pierwiastków może być opisana wzorem Ziebolda-Ogilvy lub wzorami pochodnymi (Rys. 34). Przykładowy wykres wartości granicy wykrywalności pierwiastków dla spektrometru WDS w zależności od liczby atomowej Z (dla kilku monochromatorów) przedstawiono na rys. 34 (wzbudzanie wiązką elektronów). Współczesne systemy pomiarowe przeznaczone do analizy chemicznej stosują czasami uzupełniające się wzajemnie lub wręcz sprzężone funkcjonalnie spektrometry WDS i EDS. Dlatego w tabeli powyżej czas rejestracji widma dla spektrometru z płaskim kryształem zaznaczono gwiazdka (*).

DETECTION LIMIT

$$DL = \frac{2\sqrt{2B}}{(P-B)\sqrt{t}} w$$

- P X-ray peak intensity (maximum or integral) [counts per second]
- B background intensity [counts per second]
- t count time [s]
- w weight percent of analyzed element

$$DL \geq \frac{3.29}{\sqrt{t P_i [P / B]}} w$$

P_i - X-ray peak intensity at fixed beam current

P / B - peak to background ratio at any beam current





Rys. 34. Detection limit, C_{DL} , versus atomic number, at 25keV, 100nA and 100s counting time, Cameca microprobe

1.4. Spektroskopia energii elektronów wzbudzanych promieniowaniem X/UV (XPS/UPS – X-ray/Ultraviolet photoelectron spectroscopy).

1.4.1. Fizyczne podstawy metody

Metody XPS/UPS oparte są o pomiary energii kinetycznej elektronów w próżni, wzbudzonych w materiale i wyemitowanych na zewnątrz materiału pod wpływem wiązki promieniowania X lub promieniowania ultrafioletowego (zewnętrzne zjawisko fotoelektryczne). Chociaż fotoelektrony wzbudzone promieniowaniem X pochodzą na ogół z poziomów rdzenia atomowego (core electrons), ich energia kinetyczna zależy od struktury obsadzeń dwóch górnych pasm: pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, czyli także od położenia poziomu Fermiego względem tych pasm. Dlatego wydaje się celowe krótkie omówienie struktury pasmowej metali, półprzewodników i dielektryków (izolatorów). W izolatorach sytuacja jest najprostsza, gdyż szeroka przerwa energetyczna E_G (umownie > 2eV) uniemożliwia obsadzenie pasma przewodnictwa w bardzo szerokim zakresie temperatury (Rys. 35 i 36 z lewej). W metalach alkalicznych (np. Na, K, Cs) pasmo wzbronione E_G ma skończoną szerokość, a pasmo przewodnictwa jest częściowo obsadzone nawet w temperaturze 0K (rvs. 35 z prawej). Natomiast w tzw. metalach przejściowych (np. Mn, Cr, Fe, Co, Ni) pasma walencyjne i przewodnictwa nakładają się (chociaż nie dla tych samych wartości wektora falowego) i przerwa energetyczna E_G jest ujemna (Rvs. 36 z prawej).



Rys. 35



Rys. 36

W półprzewodnikach samoistnych (intrinsic) przerwa energetyczna ma niewielką szerokość (umownie < 2 eV), a pasmo przewodnictwa w temperaturze 0K jest puste. Poziom Fermiego położony jest w połowie przerwy energetycznej (Rys. 35 i 36 w środku, 37a). Z nieco inną sytuacją mamy do czynienia w półprzewodnikach domieszkowych typu n (przewodnictwo elektronowe) i typu p (przewodnikach dziurowe). Dla półprzewodników typu n poziom Fermiego (nazywany czasem quasipoziomem Fermiego) leży tuż powyżej poziomu donorowego (Rys. 37b), podczas gdy w półprzewodnikach typu p poziom Fermiego położony jest tuż poniżej poziomu akceptorowego (Rys. 37c).





Kwant promieniowania X/UV o dostatecznej energii (tzw. krytyczna energia wzbudzenia) może zostać zaabsorbowany przez elektron z wewnętrznego poziomu stacjonarnego *1s* atomu (core electron) i spowodować wyrzucenie elektronu o pewnej energii kinetycznej w próżnię.





Zgodnie ze schematem na rys. 38ab można zdefiniować tzw. poziom próżni (vaccum level na rys.38b, lub free electron na rys.38a - charakterystyka materiałowa), to znaczy wirtualny poziom energetyczny elektronu, który wydostał się już z materiału, ale jego energia kinetyczna wynosi zero. Jest to wygodna do stosowania konwencja,

gdyż jej przyjęcie ułatwia zdefiniowanie pracy wyjścia Φ (work function), która w takim układzie będzie równa różnicy pomiędzy energią Fermiego materiału E_F , a właśnie poziomem próżni E_{VAC} .

 $\Phi = E_{VAC} - E_F$

Ponieważ chemikom łatwiej jest posługiwać się wielkością tzw. powinowactwa elektronowego P (electron affinity), które jest równe różnicy energii pomiędzy poziomem próżni E_{VAC} i energią dna pasma przewodnictwa/walencyjnego, wzór na pracę wyjścia można też zapisać w trochę innej formie.

$$\Phi = P - E_F$$

Równanie bilansu energii elektronu dla zewnętrznego efektu fotoelektrycznego można więc przedstawić w postaci,

$$E_{KIN} = h\nu - (E_F - E_{1s}) - \Phi$$

przy czym różnica pomiędzy energią Fermiego i energią poziomu 1s: $(E_F - E_{1s}) = E_B$ nazywana jest energią wiązania elektronu 1s (binding energy) i jest wielkością charakterystyczną dla danego pierwiastka. Co więcej, pojęcie energii wiązania można rozciągnąć na inne poziomy stacjonarne w atomie i operować terminem "energia wiązania (jonizacji) poziomu n". Wartości energii wiązania dla pierwiastków układu okresowego znane są z baz danych promieniowania X, a czasami są dodatkowo przedstawiane w postaci poglądowych grafik (rys. 39).



Core Level Binding Energies



Rys. 39.

Także wartości pracy wyjścia Φ są znane dla większości pierwiastków (nawet z uwzględnieniem orientacji krystalograficznej). Tak więc jeśli eksperymentalnie zmierzymy energię kinetyczną elektronu E_{KIN} , a przy tym znamy wartość pracy wyjścia materiału ϕ oraz użyjemy w eksperymencie do wzbudzania fotoelektronów promieniowania o znanej energii kwantów X ($h\nu$) (na przykład Al K_{a1}, 1486.7eV lub Mg K_{$\alpha1$}, 1253.6 eV), to potrafimy obliczyć z równania bilansu charakterystyczną dla danego pierwiastka wartość energii wiązania E_B. W bilansie energii efektu fotoelektrycznego (zasada zachowania energii) może pojawić się niewielka (kilka eV) poprawka wynikająca charakteru badanego materiału Ζ (metal/półprzewodnik/dielektryk), związana z takim samym potencjałem względem masy badanego materiału i uchwytu spektrometru (kontakt elektryczny). Dlatego konieczna jest znajomość materiału uchwytu i wartości jego pracy wyjścia (Φ_{SPFC}).





Ponadto w widmach energii fotoelektronów mogą się pojawiać linie odpowiadające towarzyszącym efektom fizycznym. Przykładami są linie pochodzące od elektronów Augera (omówione w oddzielnym paragrafie) lub niskoenergetyczne linie satelitarne odpowiadające stratom energii fotoelektronów na wzbudzanie kolektywnych oscylacji

gazu elektronowego w metalach (tzw. plazmonów), których energia jest skwantowana i wynosi

$$\Delta E = \hbar \omega_p \quad \text{gdzie} \quad \omega_p = \left[\frac{4 \Pi n e^2}{m}\right]^{1/2}$$

a ω_p oznacza tzw. częstość plazmonową, *m* i e odpowiednio masę i ładunek elektronu oraz *n* koncentrację elektronów przewodnictwa w metalu. Ponadto, oprócz plazmonów objętościowych (bulk plasmons) mogą się pojawiać plazmony powierzchniowe (surface plasmons), których częstość wynosi $\omega_s = \omega_p/(2^{1/2})$. Nie można także pominąć innych efektów fizycznych generujących w widmach energii fotoelektronów mierzalne zmiany, a więc tzw. przesunięcia chemiczne (chemical shifts), "wstrząsanie" (shake-up effect), "strząsanie" (shake-off effect), czy sprzężenie spin-orbitalne (spin-orbit coupling). Zostaną one omówione w miarę potrzeb przy interpretacji widm. Co prawda źródła promieniowania X zostały omówione w rozdziale poświęconym rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej (XRF), ale w komercyjnych spektrometrach energii elektronów stosuje się w zasadzie tylko promieniowanie Al K_{α1}, 1486.7eV lub Mg K_{α1}, 1253.6 eV i w związku z tym specyficzne dla tej metody podwójne lampy rentgenowskie (rys.40a).



Rys. 40a.

1.4.2. Spektrometry energii elektronów – rejestracja widma energii

spektrometrów jest pomiar i rejestracia Zadaniem widma eneraii fotoelektronów. Pomiar oparty jest o znajomość charakteru oddziaływania elektronu z polem elektrycznym o natężeniu *E*. Siła działająca na elektron w polu elektrycznym o natężeniu *E* ma wartość $F = e \cdot E$ i kierunek zgodny z kierunkiem wektora *E*. O tym, czy pole przyspiesza elektron, czy też go hamuje, decyduje zwrot pola (jego polaryzacja). Jeżeli pole elektryczne będzie hamowało elektron, to w granicznym przypadku jego energia kinetyczna wyrażona w elektronowoltach zostanie zredukowana do zera dla różnicy potencjałów U (napięcie) spełniającego warunek $E_{KIN} = eU$. W oparciu o te regułe skonstruowano spektrometr siatkowy z polem hamującym (Retarding Field Analyzer - RFA, rys. 41), który wychwytuje na szeregu siatek o rosnącym skokowo potencjale V poszczególne frakcje energetyczne strumienia fotoelektronów. Ponieważ ten rodzaj spektrometrów ze względu na stosunkowo niską czułość oraz zdolność rozdzielczą przechodzi powoli do historii,

nie zostanie omówiony szczegółowo. Współcześnie w rejestracji i analizie widma energii fotoelektronów stosuje się najczęściej dwa typy spektrometrów: spektrometry ze zwierciadłem cylindrycznym (Cylindrical Mirror Analyzer – CMA – rys. 43) oraz spektrometry hemisferyczne (półkuliste) (Concentric Hemispherical Analyzer – CHA – rys. 42).



Rys. 41. Spektrometr RFA



Rys. 42. Spektrometr CHA

Elektron o energii E_0 porusza się po okręgu o promieniu R_0 w polu potencjału wytwarzanego przez półkuliste okładki (o potencjale odpowiednio V_1 i V_2). Energię tę nazywa się energią przejścia. Natężenie pola elektrycznego w tym układzie ma symetrię sferyczną i wynosi
$$E(R) = \frac{(V_2 - V_1) R_1 R_2}{(R_1 - R_2) R^2}$$

Aby uzyskać widmo energii elektronów można uzmienniać pole elektryczne (napięcie pomiędzy okładkami) i zastosować jeden detektor elektronów umieszczony za szczeliną wyjściową, który będzie kolejno (w czasie) rejestrował frakcje elektronów o różnych energiach (rys. 42 po lewej). Można też zastosować tzw. detektor wrażliwy na pozycję (position sensitive detector) w postaci linijki lub matrycy detektorów elektronów, który będzie rejestrował równocześnie frakcje elektronów o energii z zadanego zakresu (rys. 42 po prawej). Jeśli chodzi o podstawową charakterystykę tego (CHA) spektrometru (zdolność rozdzielcza), to wynosi ona

$$\Delta E_B = \frac{E_0}{5000} \approx 2 \text{ meV}$$

Spektrometr z elektrostatycznym zwierciadłem cylindrycznym (CMA) zbudowany jest z dwóch współśrodkowych cylindrów o promieniach r_1 i r_2 , pomiędzy którymi przykładamy regulowane napięcie V (rys. 43). Taki układ jest dla elektronów soczewką elektrostatyczną i powoduje, że przechodzą one przez szczeliny cylindra wewnętrznego i są ogniskowane na detektorze



Rys. 43. Spektrometr CMA

$$E = \frac{K_0 e}{\log\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} V \qquad \text{gdzie} \qquad K_0 = \frac{V_e}{V} \log\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad \text{a} \ V_e = U_0 / e$$

Oznacza to, że elektron o energii *E* wychodzący z materiału pod kątem α_0 przejdzie centralnie przez pierwszą szczelinę, a następnie w polu potencjału V_e przejdzie

centralnie przez drugą szczelinę i zostanie zogniskowany na detektorze F (rys.43, z prawej). Zdolność rozdzielcza takiego analizatora wynosi $\Delta E_B = E_0 / 200 \approx 0.1 \text{ eV}.$

1.4.3. Detektory elektronów

Rolą detektora jest zarejestrowanie fotoelektronu o energii zmierzonej przez spektrometr tzn. pomiar natężenia strumienia fotoelektronów. Istnieje szereg rozwiązań technicznych takiego zagadnienia, w tym również tzw. detektory wrażliwe na położenie (position sensitive detector). Detekcja i rejestracja fotoelektronów może następować bezpośrednio (powielacze elektronowe – channeltron, rys.44 lub tzw. powielacze GEM) lub pośrednio (np. fotopowielacze, rys. 45). Jeżeli chodzi o detektory z pozycjonowaniem, to aktualnie nie ma rozwiązania uniwersalnego i można napotkać detektory oparte o matryce MOS/MOSFET/FET/DEPFET/CCD (rys. 46), detektory oporowe paskowe (strip detector, rys. 47) oraz matryce powielaczy elektronowych (channeltron array). Poszczególne rozwiązania techniczne zostały przedstawione na rysunkach 44-47.



Channeltron array

Rys. 44. Różne wersje powielacza elektronowego (channeltron).



Rys. 45. Detektor z fotopowielaczem



Rys. 47. Detektory oporowe paskowe

1.4.4. Widma energii fotoelektronów

Typowe widma energii fotoelektronów przedstawiono na rys.48.



Aby poprawnie zinterpretować widmo, należy je poddać pewnej obróbce matematycznej wynikającej zarówno ze statystycznego charakteru krzywych, jak i z uwzględnienia towarzyszących zjawisk fizycznych. Nie rekomenduje się wygładzania widm (gdyż można utracić istotne dane), a jeżeli już to polecana jest metoda Savitzkiego-Golaya. Widmo zawiera także składową wynikającą z niesprężystego rozpraszania fotoelektronów (tło może być usuwane zgodnie z propozycją Shirleya – rys. 49, w przybliżeniu liniowym – rys. 50 lub poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów do hipotetycznego złożenia linii o kształcie gaussowskim czy lorentzowskim – rys. 51, a także metodą Tougaarda).

Osobny problem, to linie satelitarne wynikające z tzw. strat plazmonowych (skwantowane wzbudzenia kolektywne gazu elektronowego w przewodnikach - rys. 52) oraz efektów "wstrząsania" (shake-up) i "strząsania" (shake-off) (rys. 53) wynikających z podwójnej jonizacji atomów.





Rys. 49. Metoda Shirleya.





Rys. 51. Dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów (Least Square Peak Fitting).



Rys. 52. Maksima plazmonowe (kolejne harmoniczne) w metalach (po lewej) oraz w izolatorach (po prawej).



Rys. 53. Efekty "wstrząsania" (shake-up) i "strząsania" (shake-off) w widmie elektronów 2p Cu.

Wielką zaletą widm fotoelektronów jest możliwość bezpośredniego pomiaru tzw. przesunięć chemicznych (chemical shifts) linii wynikających ze zmian otoczenia chemicznego atomów rozpatrywanego pierwiastka (a więc zmian oddziaływania elektronów w określonym stanie kwantowym). Pozwala to (po wyskalowaniu





Rys. 54a. Effect of fluorine content on XPS spectrum of Al_2O_3

Rys. 54b. Effect of valence on chemical shift - Al and Al_2O_3

przesunięć) na rozpoznanie, w jakim związku chemicznym występują rozpatrywane pierwiastki. Przykład na rys. 54a pokazuje stopniową zmianę położenia wypadkowej linii AI (2p) w mieszaninie dwóch związków o różnych zawartościach Al₂O₃ oraz AIF₃, podczas gdy rys. 54b ilustruje przesunięcie poziomu 2p AI w czystym aluminium w stosunku do jego położenia w tlenku.

1.4.5. Źródło mierzalnego sygnału fotoelektronów.

Na rysunkach 55ab przedstawiono zależność średniej drogi swobodnej dla rozpraszania niesprężystego elektronów w materiałach o różnej liczbie atomowej od ich energii oraz wydajność emisji fotoelektronów od głębokości w materiale. Pozwalają one na oszacowanie głębokości, z której jesteśmy w stanie zarejestrować fotoelektrony o nie zmienionej energii kinetycznej. Zawarta jest ona w przedziale od 0.5 do 10 nm. Jeśli jednak będziemy mierzyć natężenie emisji fotoelektronów w funkcji kąta wyjścia z materiału (spektroskopia fotoelektronów z dyspersją kątową – angle resolved XPS – ARXPS), można uzyskać profil stężenia pierwiastka w funkcji głębokości źródła.



Rys. 55a b. Inelastic mean free path – średnia droga swobodna dla niesprężystych rozproszeń elektronów w krysztale w funkcji ich energii kinetycznej.

Wydajność emisji w kierunku normalnym do powierzchni materiału opisana jest wzorem

$$I(z) = I_0 \exp\left[-\frac{z}{\lambda}\right]$$

gdzie z jest głębokością emisji, a λ średnią drogą swobodną dla rozpraszania niesprężystego. Dla pomiarów z dyspersją kątową wzór ten zostaje przekształcony do postaci

$$I(z) = I_0 \exp\left[-\frac{z}{\lambda \cos\theta}\right]$$

gdzie θ oznacza kąt odbioru fotoelektronów (kąt pomiędzy kierunkiem emisji i normalną do powierzchni materiału). Rysunek 56 ilustruje geometrię emisji fotoelektronów z dyspersją kątową.



Rys. 56. Geometria emisji fotoelektronów z dyspersją kątową.

W niniejszym opracowaniu zrezygnowano z omówienia możliwości ilościowej oceny stężenia pierwiastków, gdyż wymaga to zaawansowanych podstaw z zakresu teorii rozpraszania elektronów. Jednak wypada wspomnieć o najnowszych możliwościach metody, które pojawiły się w związku z rozpowszechnieniem mikroźródeł promieniowania X (np. tzw. µ-FRF), a więc kompaktowych lamp rentgenowskich o średnicy wiązki ok. 10 µm, umożliwiających rastrowy ruch wiązki i skanowanie mikroobszarów na powierzchni materiału (powierzchniowy i liniowy rozkład emisji). Ilustracją takiej możliwości jest rys.56a.



Rys. 56a.

Do tej pory zjawisko Augera zostało tylko wspomniane. A przecież w widmach fotoelektronów pojawiają się także maksima odpowiadające emisji elektronów

Augera. Ponieważ mogą być one wzbudzane zarówno wiązką promieniowania X, jak i wiązką elektronów, zostanie im poświęcony osobny rozdział.

1.4.6. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych ultrafioletem (UPS)

Fizyka zewnętrznego efektu fotoelektrycznego dla wzbudzania promieniowaniem ultrafioletowym (ultrafiolet próżniowy – VUV) jest bardzo podobna do zjawisk obserwowanych przy wzbudzaniu promieniowaniem X, ale ponieważ energia fotonów wzbudzających jest znacznie mniejsza (10 – 100 eV), fotoelektrony nie pochodzą z poziomów rdzenia atomowego, a z pasm przewodnictwa lub walencyjnego. Tak wiec widma energii fotoelektronów odwzorowuja raczej rozkład energii elektronów w tych pasmach (a także energii wiązań w kryształach molekularnych). Jako źródła promieniowania VUV wykorzystuje się promieniowanie synchrotronowe lub używa się lamp jarzeniowych wypełnionych helem (He I – 21.2 eV; He II – 40.8 eV). Na rys. 56b przedstawiono schemat lampy helowej, a na rys. 56c lampę komercyjną. UV source--gas discharge lamp





Typowe widma UPS pokazano na rysunkach 56d i 56e.



Rys. 56d. Widma UPS struktur warstwowych grafenu na Bi, Cu, Au, Ni. Wzbudzenie linią 62 eV (synchrotron Bessy, HASYLAB).

Dowolnego wycinka widma UPS można użyć do obrazowania powierzchni. Na rys. 56f widoczny jest powierzchniowy rozkład natężenia widma z wycinka wokół energii Fermiego na powierzchni monokryształu srebra o orientacji (111).



Sample: Ag (111) , Fermi surface, He II excitation (40.8 eV) E - EF = 40.8 eV Dwell time 1000 s Sample region ~ 50 µm Measured with NanoESCA II Measured by: N.Weber, FOCUS GmbH

Rys. 56f.

Należy zaznaczyć, że spektralna zdolność rozdzielcza widm UPS wynosi kilka milielektronowoltów (meV), podczas gdy zdolność rozdzielcza widm XPS wynosi około 1 eV, a ponadto widma UPS są znacznie bardziej wrażliwe na stany powierzchniowe.

1.5. Spektroskopia elektronów Augera

1.5.1. Podstawy fizyczne emisji elektronów Augera.

Proces Augera jest konkurencyjny w stosunku do emisji fotonu promieniowania X. Ponieważ w wielu opracowaniach napotyka się nieprecyzyjne, a czasem wręcz błędne interpretacje mechanizmu zjawiska Augera i związanego z nim efektu Costera-Kroniga, rozpoczniemy od podstawowych wyjaśnień opartych przede wszystkim na fundamentalnym artykule przeglądowym W. Bambynka i współautorów z 1972 roku.

REVIEWS OF MODERN PHYSICS VOLUME 44, NUMBER 4 OCTOBER 1972 **X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities*** WALTER BAMBYNEK Bureau Central de Mesures Nucléaires, EURATOM, B-2440 Geel, Belgium BERND CRASEMANN Department of Physics, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403 R. W. FINK and H.-U. FREUND† School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332 HANS MARK and C. D. SWIFT Ames Research Center, NASA, Moffett Field, California 94035 R. E. PRICE Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California 94550 P. VENUGOPALA RAO

P. VENUGOPALA RAO Department of Physics, Emory University, Atlanta, Georgia 30322

Rozważania należy rozpocząć od wyjaśnień dotyczących notacji, gdyż niejednolite jej stosowanie może wywołać niepełne zrozumienie zagadnienia. W spektroskopii promieniowania X i w ściśle z niej związanej spektroskopii elektronowej stosuje się

równolegle dwie notacje; jedna z nich (notacja Siegbahna) wynika z pewnej tradycji, natomiast notacja wg. IUPAC została wprowadzona celem usystematyzowania

iegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L3	$L\alpha_1$	L3-M5	LY1	L ₂ -N ₄	$M\alpha_1$	M5-N7
κα2	K-L ₂	La2	L3-M4	L ₂₂	L1-N2	$M\alpha_2$	M5-N6
K β ₁	K-M ₃	$L\beta_1$	L2-M4	LY3	L1-N3	Mβ	M4-N6
$K^{I}\beta_{2}$	K-N ₃	$L\beta_2$	L3-N5	L ₇₄	L1-O3	Mγ	M3-N5
$K^{II}\beta_2$	K-N ₂	$L\beta_3$	L1-M3	Ly4'	L1-O2	Mζ	M4,5-N2,3
Kβ ₃	K-M ₂	$L\beta_4$	L1-M2	L ₇₅	L2-N1		
$K^{I}\beta_{4}$	K-N5	$L\beta_5$	L3-O4,5	L ₇₆	L2-O4		
$K^{II}\beta_4$	K-N4	$L\beta_6$	L3-N1	LYS	L2-O1		
$K\beta_{4x}$	K-N4	$L\beta_7$	L3-O1	Lys	L2-N6(7)		
$K^{I}\beta_{5}$	K-M5	$L\beta_7$	L3-N6,7	$L\eta$	L2-M1		
$K^{II}\beta_5$	K-M4	$L\beta_9$	L ₁ -M ₅	Ll	L3-M1		
		$L\beta_{10}$	L1-M4	Ls	L3-M3		
		$L\beta_{15}$	L3-N4	Lt	L ₃ -M ₂		
		$L\beta_{17}$	L2-M3	Lu	L3-N6,7		
				Lv	L2-N6(7)		

CORRESPONDENCE BETWEEN THE SIEGBAHN AND IUPAC NOTATIONS 4.

In the case of unresolved lines, such as K-L2 and K-L3, the recommended IUPAC notation is K-L2.3

zapisu symboli stacjonarnych poziomów elektronowych w atomach oraz symboli przejść pomiędzy nimi. Relacje pomiędzy symbolami zostały zebrane i przedstawione w tablicy. Przy interpretacji skutków przejść elektronowych pomocna może być także tablica wiążąca symbole poziomów z ich konfiguracją elektronową.

level	electron Configuration	level	electron Configuration	level	electron Configuration	
К	1s ⁻¹	N ₁	4s ⁻¹	O1	5s ⁻¹	
L_1	2s ⁻¹	N_2	$4p_{1/2}^{-1}$	O ₂	5p _{1/2} -1	
L_2	$2p_{1/2}^{-1}$	N ₃	$4p_{3/2}^{-1}$	O3	5p _{3/2} -1	
L ₃	2p _{3/2} -1	N ₄	$4d_{3/2}^{-1}$	O4	5d _{3/2} -1	
M_1	3s-1	N ₅	4d _{5/2} -1	O5	5d _{5/2} -1	
M_2	$3p_{1/2}^{-1}$	N ₆	$4f_{5/2}^{-1}$	06	5f _{5/2} -1	
M ₃	3p _{3/2} -1	N ₇	$4f_{7/2}^{-1}$	07	5f _{7/2} -1	
M_4	3d _{3/2} -1					
M_5	3d5/2-1					

Table VIII.1. Correspondence between X-ray diagram levels and electron configuration

W tym momencie można już przejść do precyzyjnego opisu efektu Augera oraz przejść Costera-Kroniga. Stanem początkowym jest zjonizowany poziom rdzenia atomowego (np. K (1s) lub L₁ (2s)). Powrót atomu do stanu podstawowego może przebiegać poprzez szereg elektronowych przejść promienistych (to jest związanych z emisją szeregu kwantów promieniowania X – patrz rys. 8) lub poprzez elektronowe przejścia bezpromieniste (niepromieniste – nonradiative (radiationless) transitions). Ilustracją możliwych wariantów bezpromienistych przejść elektronowych jest rys. 57



Rys. 57. Bezpromieniste (niepromieniste) przejścia elektronowe.

Definicja przejść Augera pochodząca ze wspomnianej pracy W. Bambynka jest następująca: luka elektronowa powstała na skutek jonizacji danego poziomu głównego (jego podpoziomu) zanika w wyniku przejścia elektronowego z wyższego poziomu głównego na poziom (podpoziom) zjonizowany z równoczesną emisją elektronu z tego samego lub wyższego poziomu głównego. Natomiast w przypadku efektu Costera-Kroniga przejście elektronu na zjonizowany podpoziom zachodzi z wyższego podpoziomu tego samego poziomu głównego z równoczesną emisją elektronu z wyższego poziomu głównego (normalne przejście Costera-Kroniga) lub z tego samego poziomu głównego (super-przejścia Costera-Kroniga). W literaturze można napotkać opinie, iż przejścia Costera-Kroniga są specjalnym przypadkiem przejść Augera. Oczywiście dla takich przejść (promienistych i bezpromienistych) muszą być spełnione zasady zachowania energii, pędu i momentu pędu, których konsekwencją są tzw. reguły wyboru (selection (transition) rules). Przytoczymy w tym miejscu reguły wyboru dla dipolowych i kwadrupolowych przejść elektrycznych:

$\Delta n \neq 0, \Delta l = 1, \Delta j = 0, 1$ -przejścia dipolowe $\Delta n \neq 0, \Delta l = 0, 2\Delta j = 0, 1, 2$ -przejścia kwadrupolowe

gdzie *n* oznacza główną liczbę kwantową, *l* oznacza poboczną liczbę kwantową, a *j* liczbę kwantową odpowiadającą całkowitemu momentowi pędu elektronu (sumie orbitalnego momentu pędu i własnego momentu pędu – spinu; j=l+s). Widać z rysunku 57, że przejścia Augera nie spełniają reguł wyboru dla przejść dipolowych promienistych (niemożliwe są promieniste przejścia *s* \rightarrow *s*), ale spełniają dla przejść kwadrupolowych. Niezgodność przejść Augera i Costera-Kroniga z niektórymi regułami wyboru wynika z tego, iż są to procesy dwu-elektronowe, bezpromieniste. Natomiast są dla nich spełnione wszystkie zasady zachowania. Ponieważ

fluorescencja, przejścia Augera i przejścia Costera-Kroniga stanowią wszystkie możliwości powrotu zjonizowanego atomu do stanu podstawowego, suma wydajności kwantowych dla tych zjawisk musi być równa 1

$$\omega_i^X + a_i^X + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^X = 1.$$

Prawdopodobieństwa przejść różnych typów (promieniste, Augera, Costera-Kroniga) w zależności od liczby atomowej pierwiastka emitującego przedstawia wykres na rys. 58.



Rys. 58. Prawdopodobieństwa przejść promienistych i bezpromienistych w funkcji Z.

W literaturze napotyka się często wykres (unormowany) porównujący wydajności względne fluorescencji i elektronów Augera na pojedynczą lukę elektronową na poziomie K (ze świadomym pominięciem elektronów Costera-Kroniga) w zależności od liczby atomowej (rys.59).

Dla oznaczenia przejść Augera i Costera-Kroniga używa się trzyliterowych symboli zgodnych z notacją IUPAC, gdzie pierwsza litera oznacza pierwotnie zjonizowany poziom (podpoziom), druga litera poziom, z którego elektron przechodzi na poziom zjonizowany (rekombinacja, relaksacja, de-ekscytacja – de-excitation), a



FIGURE 12.5. Auger electron and X-ray yields per K vacancy as a function of atomic number. The curves are from Equ 12.12. [Adapted from Siegbahn et al. 1967]

Rys. 59. Wydajność przejść promienistych i przejść Augera w funkcji Z.

trzecia określa poziom (podpoziom), z którego następuje emisja elektronu. Ilustracją zasad notacji jest schemat na rys. 60.



Rys. 60. Notacja dla przejść Augera/Costera-Kroniga.

1.5.2. Widma elektronów Augera

Energia elektronu Augera dla wybranego pierwiastka i określonego przejścia $(KL_1L_{2,3})$ wynika z zasady zachowania, a bilans można zapisać jako

$$E_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi$$

gdzie posłużono się notacją opisaną w poprzednim paragrafie (*φ* jest pracą wyjścia). Ponieważ wszystkie wielkości po prawej stronie równania bilansu energii mają wartości charakterystyczne dla wybranego pierwiastka, także energia kinetyczna elektronu Augera jest wielkością charakterystyczną. Energia wiązania dla stacjonarnych poziomów atomowych wszystkich pierwiastków jest stabelaryzowana i dostępna w bazach danych (np. <u>http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec 1-1.html</u>). Dla różnych grup pierwiastków (w zależności od Z) najbardziej prawdopodobne przejścia Augera przedstawiono na rys. 61. W sposób skondensowany (ale niezbyt dokładny) przedstawiono zbiór możliwych energii elektronów Augera na rys. 62.

Liczba	Тур		
atomowa	przejścia		
3 < Z < 14	KLL		
14 < Z < 40	LMM		
40 < Z < 82	MNN		
82 < Z	NOO		

Rys. 61.



Rys. 62. Red dots are indicating the most intensity lines

Jednak obliczenia energii elektronów Augera nie są aż tak proste, jak wynikałoby to ze wzoru na str. 47. Przykład z praktyki dla wybranego przejścia elektronowego w niklu przedstawiono na rys. 63.

TABLE 12.1. Tabulation of values used to calculate the energy of the
 KL_1L_2 Auger transition in Ni(1) $E_{KL_1L_2}^{Ni} = E_K^{Ni} - E_{L_1}^{Ni} - E_{L_2}^{Ni} - \frac{1}{2} \left(E_{L_2}^{Cu} - E_{L_2}^{Ni} + E_{L_1}^{Cu} - E_{L_1}^{Ni} \right)$ (2) Electron binding energies in keV from Appendix 6 $E_K^{Ni} = 8.333$ $E_{L_2}^{Cu} = 0.951$ $-E_{L_1}^{Ni} = 1.008$ $-E_{L_2}^{Ni} = \frac{0.872}{0.079}$ $-E_{L_2}^{Ni} = \frac{0.872}{6.453}$ $\frac{1}{2}(0.079 + 0.088) = 0.084$

 $E_{KL_1L_2}^{\text{Ni}} = 6.453 - 0.084 = 6.369 \text{ keV}$ (3) Auger transition energy from Appendix 9

 $E_{KL_1L_2}^{\rm Ni} = 6.384 \text{ keV}$

Rys. 63.

Ponadto należy pamiętać, że w kryształach (na przykład krzemu) może dochodzić do przejść z pasma walencyjnego, którego szerokość wynosi przecież kilka eV (patrz

rys. 64). Ze względu na niesprężyste rozpraszanie elektronów wtórnych, ale także elektronów Augera, ich część będzie posiadała niediagramowe wartości energii kinetycznej i utworzą one w widmie elektronów Augera tło.



FIGURE 12.2. Schematic of the (a) K_{L1} and (b) LVV Auger deexcitation processes in Si. Binding energies are indicated on the left. The energy of Auger electron in the KL_1L_{23} process is approximately 1591 eV, and the $L_{23}VV$ Auger electron has an energy of approximately 90 eV.

Rys. 64.

Na tło nałożone są linie diagramowi Augera, czasem jednak mają one niewielkie natężenie. Stąd wynikła konieczność przedstawiania tych widm w formie pochodnej dN(E)/dE. Położenie maksimum linii Augera odpowiada więc zerowej wartości pochodnej, a miarą stężenia pierwiastka staje się raczej wielkość "peak-to-peak" czyli różnica wysokości sąsiadujących ekstremów (rys. 65), niż pole powierzchni pod profilem linii (rys. 66). Z punktu widzenia matematyki ekstrema krzywej różniczkowej odpowiadają położeniom punktów przegięcia krzywej pierwotnej. Należy także podkreślić, że operacja różniczkowania krzywych N(E) eliminuje tło pochodzące od niesprężystego rozpraszania elektronów Augera.



Differentiation of collected current to give Auger peaks. (a) is the primary signal and (b) is the differential signal.

Rys. 65



Oczywiście poszczególnych linii nie identyfikuje się przy pomocy ręcznych obliczeń, a przy pomocy odpowiedniego oprogramowania, które korzysta z baz zawierających dane spektroskopowe.

Oprócz identyfikacji pierwiastków w cienkiej warstwie przy powierzchni materiału (faza stała – 1-5 nm), sygnał elektronów Augera niesie także informację o otoczeniu chemicznym emitującego atomu (tzw. przesunięcia chemiczne linii Augera). Związane jest to ze zmianą rozkładu ładunku w atomie wynikającym z faktu, iż stanem końcowym po emisji elektronu Augera jest stan z dwiema lukami elektronowymi. W widmach pojawiają się także linie satelitarne (np. pochodzące od strat plazmonowych obecnych także w widmach fotoelektronów, przejść Costera-Kroniga, czy efektu "wstrząsania" elektronów (shake-up)). Ilustracją efektu przesunięcia chemicznego (chemical shift) może być zmiana położenia linii Augera LVV miedzi, w miarę aglomeracji nanocząstek Cu na podłożu krzemu (J. Tong, et al. Appl. Surf. Sci. 187 (2002) 253) oraz odpowiadająca jej zmiana wartości energii wiązania fotoelektronów z poziomu L₃(2p^{3/2}) miedzi (rys. 67).



Rys. 67.

1.5.3. Charakterystyka metody spektroskopii elektronów Augera.

Metoda spektroskopii elektronów Augera (AES) jest zwykle stosowana łącznie z metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS), gdyż zestaw aparatury dla obydwu metod jest właściwie identyczny. Różnica w zestawie aparaturowym sprowadza się do dodatkowego działa elektronowego wymaganego dla lokalnego wzbudzania emisji elektronów Augera.





Elementem dodatkowym w zestawie aparaturowym może być działo jonowe używane do trawienia jonowego powierzchni materiału i uzyskiwaniu profilu stężenia pierwiastka wzdłuż normalnej do powierzchni (rys. 68, u dołu).

Niezbędnym elementem spektrometrów energii elektronów jest układ próżniowy zapewniający osiągnięcie przynajmniej w komorze pomiarowej niskiego ciśnienia o wartości ~ 10⁻¹⁰ Tr (10⁻⁸ Pa). Już dawno wykluczono z takich zestawów olejowe pompy rotacyjne i dyfuzyjne, a współczesna aparatura próżniowa wykorzystuje pompy turbomolekularne, sublimacyjne tytanowe (TSP) oraz jonowe.



Rys. 69.

Energia kinetyczna elektronów Augera w przeciwieństwie do energii kinetycznej fotoelektronów nie zależy od energii elektronów pierwotnych (kwantów promieniowania X), a tylko od energii stacjonarnych poziomów elektronowych w atomie lub od parametrów struktury pasmowej kryształów.

Analiza widma elektronów Augera pozwala na wykrycie pierwiastków o liczbie atomowej powyżej 3 (lit), przy czym jako granicę wykrywalności podaje się w literaturze zakres stężeń pomiędzy 0.1 % atomowego do 1 % atomowego. Co prawda literatura podaje także możliwość ilościowej oceny stężenia pierwiastków (półilościowa, bezwzorcowa lub analiza z wzorcami), to w tym opracowaniu zagadnienia te nie będą dyskutowane, gdyż wymagają zaawansowanej wiedzy z zakresu teorii rozpraszania elektronów.

Metody tej nie należy wykorzystywać dla analizy śladowych zawartości pierwiastków.

Metodę spektroskopii elektronów Augera można z pewną dozą ostrożności (uwaga na widma zróżniczkowane!) wykorzystywać do pomiaru przesunięć chemicznych, czyli zmian położenia linii Augera wskutek zmian otoczenia chemicznego emitującego atomu.

Przyjmuje się, że mierzalny sygnał elektronów Augera pochodzi z mikroobjętości o głębokości od 0.5 nm do 3 lub 5 nm (wg. różnych źródeł), czyli co najwyżej z kilkunastu warstw monoatomowych (monomolekularnych); natomiast przy wzbudzaniu zogniskowaną wiązką elektronową można założyć, że obszar horyzontalny ma rozmiar około 500 nm.

Jeśli chodzi o rodzaj materiałów podlegających pomiarom spektroskopii Augera, to są to niektóre materiały w fazie skondensowanej (przewodniki i półprzewodniki), ale także ciecze jonowe, dla których ciśnienie parcjalne jest równe zero i nie parują one w warunkach wysokiej próżni. Główne zastosowania

spektroskopii elektronów Augera to wczesne stadium korozji, epitaksja, adsorpcja. Tabelki z porównaniem metod spektroskopii elektronów Augera, spektroskopii fotoelektronów oraz spektroskopii fluorescencyjnej (EDS) przedstawiono poniżej.

Technique	Auger Electron Spectroscopy	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Energy Dispersive Spectroscopy	
Abbreviation	AES	XPS or ESCA	EDS	
Primary Excitation	Electron	X-Ray	Electron	
Detected Secondary	Auger Electron	Photoelectron	X-Ray	
Elementa Range	3-92	3-92	6-92	
Latera Resolution	200 Å	10 µm	1 µm	
Detected Depth	30 Å	30 Å	1 µm	
Detection Limit	1%	1%	0.1%	
Quantitative?	Semi	Semi	Yes	
Accuracy ±	30%	30%	10%	
Depth Profile?	Yes	Yes	No	
Analyze Insulator	No	Yes	Yes	
Identify Organics?	No	Some	No	
Chemica State ID?	Some	Yes	No	

Technique	X-Ray Fluorescence	X-Ray Diffraction	Secondary Ion Mass Spectrometry, Dynamic	Time - of - Flight SIMS, Static
Abbreviation	XRF	XRD	SIMS	TOF-SIMS
Primary Excitation	X-Ray	X-Ray	Ions	Ions
Detected Secondary	X-Ray	X-Ray	Substrate ions	Substrate ions
Elemental Range	6-92	Crystalline materials	1-92	1-92
Latera Resolution	1 cm	30 µm	60 µm	2000 Â
Detected Depth	Bulk	0.1-10 µm	0-10 µm	15 Â
Detection Limit	ppb	1%	ppm	ppm
Quantitative?	Yes	Semi	Yes	Semi
Accuracy ±	10%	10%	30%	100%
Depth Profile?	No	Yes, with angles	yes	No
Analyze Insulator	Yes	Yes	Yes	Yes
Identify Organics?	No	Some crystalline	No	Yes
Chemical State ID?	No	Yes	No	Molecular species

1.6. SIMS - spektroskopia masowa jonów wtórnych

1.6.1. Fizyczne podstawy metody

Spektroskopia/spektrometria masowa mierzy charakterystyczną dla jonów pierwiastków/izotopów/molekuł wielkość stosunku masy do ładunku (m/q). Do pomiaru można wykorzystać oddziaływanie jonów pierwiastków/izotopów/molekuł z polem magnetycznym i/lub z polem elektrycznym. Na naładowaną cząstkę o masie *m* i ładunku *q* działa w polu elektrycznym i magnetycznym siła Lorentza, a zapis we



wzorze oznacza iloczyn wektorowy prędkości oraz indukcji magnetycznej. Kierunek działania siły Lorentza jest prostopadły do kierunku pola magnetycznego oraz kierunku wektora prędkości **v**, a jej zwrot określa znak ładunku cząstki (rys. 70).



Rys. 70.

Jeżeli wyłączymy pole elektryczne E, to cząstka będzie się poruszała po okręgu, wokół linii sił pola magnetycznego B(H) z częstotliwością

 $\omega_c = qH/m$,

zwaną częstością cyklotronową. Wylicza się ją z równowagi siły Lorentza i siły odśrodkowej (rys. 71). Jak widać ze wzoru, wartość częstości cyklotronowej określa charakterystyczną dla jonu wartość (m/q).





Rys. 71.

Do zmierzenia wartości m/q możemy wykorzystać wielkość odchylenia kierunku ruchu jonu pod wpływem pola magnetycznego, która wynika z równowagi siły Lorentza i siły odśrodkowej. Wykorzystując tę zależność można podać wzór łączący promień krzywizny toru jonu R z wartością m/q.

$$R = \frac{1}{B} \left(\frac{2 U m}{q}\right)^{\frac{1}{2}}$$

B we wzorze oznacza indukcję magnetyczną, a *U* napięcie przyspieszające jony. Wartość *m/q* możemy wyznaczyć także mierząc czas przelotu (time of flight) jonu w polu elektrycznym pomiędzy źródłem jonów wtórnych i detektorem jonów (rys. 72). Odpowiada to modelowi przelotu naładowanej cząstki pomiędzy okładkami kondensatora próżniowego odległymi o *d* i różnicy potencjałów *U*.



Rys. 72.

Wówczas energia kinetyczna cząstki o masie *m* i ładunku *q* wynosi

Ponieważ czas przelotu pomiędzy okładkami wynosi t = d/v, to po podstawieniu otrzymujemy związek pomiędzy czasem t i parametrem m/q

$$t^2 = (m/q) (d^2/2U)$$

Oczywiście techniczna realizacja takich eksperymentów w spektrometrach masowych jest znacznie bardziej zaawansowana i złożona, ale podstawą są właśnie omówione zjawiska.

1.6.2. Budowa aparatury SIMS

W niniejszym opracowaniu dyskutowane będą tylko urządzenia służące do analizy składu chemicznego materiałów w fazie skondensowanej, a ponadto ograniczymy się do materiałów nieorganicznych.

Spektrometry masowe jonów wtórnych składają się z trzech zasadniczych części: <u>źródła jonów wtórnych</u>, którym jest materiał bombardowany wiązką jonów pierwotnych, <u>separatora jonów</u> ze względu na ich wartość *m/q* oraz <u>detektora jonów</u> mierzącego ich natężenie.

<u>Źródło jonów pierwotnych</u> jest nazywane umownie działem jonowym. Dla celów spektroskopii masowej jonów wtórnych stosuje się cztery zasadnicze rodzaje dział jonowych:

- źródła z jonizacją gazu obojętnego wiązką elektronów

- źródła z wyładowaniem elektrycznym w gazie obojętnym

- źródła z emisją polową gazów zaadsorbowanych na powierzchni katody

- ciekło-metaliczne źródła z emisją polową jonów (Ga, Cs).

Type of ion source	Ion Species	Virtual source size (nm)	Energy spread,∆E (eV)	Unnormalized brightness, B (A/cm ² sr)	Angular brightness (µA/sr)
Liquid metal	Ga^{+}	50	>4	3x10 ⁶	50
Gas field ion (supertip) (ref. 11)	H ⁺ ,H ₂ ⁺ , He ⁺ ,Ne ⁺	0.5	~1	5x10 ⁹	35
Multicusp Plasma (ref.9)	\mathbf{Kr}^+	17	1 - 3	0.55x10 ³	40
Penning (pulsed) (ref. 12)	Ar^{+}		4.5	10 ³	

W tabeli przedstawione jest porównanie parametrów różnych dział jonowych (rodzaj jonów, średnica źródła, rozmycie energetyczne wiązki jonów, nieunormowana jasność, rozkład kątowy jasności). Ze względów technicznych najczęściej stosuje się w SIMS (a także w FIB – focused ion beam - trawienie/rozpylanie jonowe zogniskowaną wiązką jonową) źródła ciekło-metaliczne z emisją polową jako główne, a inne źródła jako pomocnicze. Będą one omawiane w miarę potrzeby, gdyż sposobów uzyskiwania różnorodnych wiązek jonowych jest bardzo wiele. Tutaj omówimy nieco szerzej tylko źródło ciekło-metaliczne jonów galu.

Działo jonowe ciekło-metaliczne z emisją polową (LMIS – liquid metal ion source) składa się ze zbiorniczka ciekłego metalu (podgrzanego do temperatury wyższej od temperatury topnienia – dla galu około 30^oC) oraz igły (kapilary). Ciekły metal wypływa z kapilary i tworzy kształt wynikający z działania napięcia powierzchniowego. Jednak pod wpływem silnego pola elektrycznego ciekły metal tworzy ostrze (tzw. stożek Taylora lub Taylora-Gillberta) będące źródłem emisji polowej jonów (rys. 73).



Rys. 73. Źródło jonów galu.

Dlaczego wybrano Ga? Ze względu na niską temperaturę topnienia (30° C), niskie ciśnienie par nasyconych, długowieczność takiego źródła (1500h), a także dużą masę jonu (Z = 31) przydatną w procesach trawienia jonowego.

Jony galu są przyspieszane w polu elektrycznym (napięcie 6 – 10 kV) i uformowane w wiązkę o niewielkiej średnicy (~ 5 nm dla prądu wiązki rzędu kilku pA) przez elektrostatyczny układ soczewek ogniskujących. Także układ odchylania (skanowania) wiązki jest elektrostatyczny. Układ formowania wiązki, jej ogniskowania i odchylania przedstawiono na rys. 74, po lewej.



Rys. 74.

Średnica wiązki jonowej zależy w sposób istotny od jej natężenia, a wykres przedstawiony na rys. 74, po prawej pozwala na przybliżone oszacowanie jej wartości. Rodzaje wiązek jonowych stosowanych w spektrometrach SIMS to wiązki jonów O⁻, O²⁺, Ar⁺, Cs⁺, Ga⁺ o energiach od 1 do 30 keV.

1.6.3. Oddziaływanie zogniskowanej wiązki jonów z materiałem w fazie skondensowanej

Oddziaływanie wiązki jonów z materiałem w fazie skondensowanej rozpatruje się w kontekście kilku interesujących zjawisk, a mianowicie powstawania jonów wtórnych umożliwiających lokalną analizę chemiczną materiału; defektowania materiału (rozpylanie jonowe, trawienie jonowe) umożliwiającego tworzenie profilów stężenia pierwiastków, a także pułapkowania jonów wiązki pierwotnej w materiale, co umożliwia tworzenie nowych mikrostruktur w materiale (implantacja jonów).

Jony wiązki pierwotnej mogą podlegać oddziaływaniu z elektronami materiału lub z jądrami atomowymi i w pierwszym przybliżeniu traktuje się je addytywnie. Oddziaływanie jonów pierwotnych z elektronami (zarówno quasi-swobodnymi, jak i elektronami ze stacjonarnych poziomów atomowych) ma charakter czysto kulombowski i może prowadzić na skutek rozpraszania sprężystego/niesprężystego do formowania elektronów wtórnych i/lub do przejść elektronowych pomiędzy dozwolonymi stanami energetycznymi w materiale. Obserwowanymi efektami emisji elektronów wtórnych będą: emisja charakterystycznego promieniowania X, emisja promieniowania hamowania (*Bremsstrahlung*), a także efekty fononowe.

Część jonów wiązki pierwotnej zostanie sprężyście wstecznie rozproszona na jądrach atomowych zawartych w materiale. Dla rozpraszania sprężystego, kierunek rozproszenia może prowadzić także w głąb materiału, a w pewnych przypadkach możemy mieć do czynienia z szeregiem rozproszeń nazywanym kaskadą. Przy rozpraszaniu niesprężystym mamy do czynienia z całą gamą możliwości. Jony pierwotne mogą tworzyć defekty w sieci krystalicznej materiału (wakanse, jony w pozycji różnowęzłowej lub międzywęzłowej, pary Frenkla, dyslokacje krawędziowe/śrubowe) przekazując część swojej energii kinetycznej oraz pędu atomom zawartym w materiale, a także powodując jonizację tych atomów (rys. 75).



Rys. 75.

Różne warianty oddziaływań jonów wiązki pierwotnej i jąder atomów materiału opisano w tablicy poniżej. Dla potrzeb SIMS najistotniejsze są warianty od drugiego do czwartego. Jednak warianty trzeci i czwarty nie dotyczą jonów o energii kinetycznej poniżej 30 keV. Natomiast na rys. 75, (po prawej) pokazano schematycznie kaskady utworzone przez lekkie jony (np. tlen, argon) oraz przez jony ciężkie (np. gal).

EFFECTS OF ION-NUCLEUS INTERACTIONS:					
INTERACTION FORCE	PROCESS	EFFECT ON PARTICLE	EFFECT ON NUCLEUS		
Coulomb	Elastic scattering	Change of direction, no reduction of energy	No effect		
Coulomb	Inelastic collision	Decelerated, losing part or all of its energy in the form of bremssstrahlung	No effect		
Coulomb	Coulomb excitation	Change of direction and reduction of energy	Excited		
Nuclear	Inelastic scattering	Change of direction and reduction of energy	Excited		
Nuclear	Nuclear reaction	Transmuted or absorbed	Transmuted		

Przedmiotem zainteresowania spektroskopii/spektrometrii jonów wtórnych jest właśnie frakcja zjonizowanych atomów materiału, nabywających przy rozpraszaniu energię kinetyczną. Natomiast jony pierwotne tracąc w kolejnych rozproszeniach część swojej energii mogą zostać uwięzione w materiale (implantacja). Dla użytkowników spektrometrów SIMS najistotniejszymi wielkościami w pomiarach są: natężenie emisji jonów wtórnych, rozmiary obszaru materiału, z którego rejestrujemy emisję jonów wtórnych (głębokość, rozmiar horyzontalny, objętość), kinetyka ubytku materiału pod działaniem wiązki jonów pierwotnych (FIB). Metodyka określenia tych wielkości jest dość dobrze poznana i opiera się na wynikach zaczerpniętych z ogólnej teorii rozpraszania cząstek elementarnych. Na przykład straty energii kinetycznej jonów pierwotnych z mikroskopii elektronowej. Tutaj także można zastosować algorytm podobny do formuły Bethego dla strat energii cząstki w miarę kolejnych rozproszeń sprężystych/niesprężystych.

$$S(E) = \frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}\Big|_{elec} + \frac{dE}{dx}\Big|_{nuclear}$$
$$-\frac{dE}{dx}\Big|_{e} \approx NZ_{2} \frac{4\pi Z_{1}^{2} e^{4}}{m_{e} v_{1}^{2}} \ln\left(\frac{2m_{e} v_{1}^{2}}{I}\right)$$
$$S_{n}(E) = 2.8x10^{-15} \frac{Z_{1}Z_{2}}{\left(Z_{1}^{2/3} + Z_{2}^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{m_{1}}{m_{1} + m_{2}} \quad [eV/cm]$$

Pierwszy ze wzorów wyraża założenie o addytywności hamowania jonów na elektronach i jądrach. Drugi wzór jest zależnością Bethego na straty energii jonów przy rozpraszaniu na elektronach (w przybliżeniu nierelatywistycznym, bez poprawek na tzw. ładunek efektywny jądra), a trzeci opisuje w układzie środka masy straty energii jonów pierwotnych na skutek rozpraszania na jądrach atomowych. Wzory te stały się podstawą obliczeń analitycznych, a w latach dziewięćdziesiątych XX wieku dzięki wzrostowi szybkości/pamięci operacyjnej komputerów opracowane zostały efektywne procedury symulacji metodą Monte Carlo. Pośród nich wielką popularność zdobyła zaproponowana przez Zieglera i Biersacka metoda SRIM (The Stopping and Range of Ion in Matter). Posiada ona kilka wersji tworzonych w długim okresie czasu, a wersja aktualna pochodzi z roku 2013. Pozwala ona na symulację wielkiej ilości trajektorii jonów pierwotnych w materiale, określenie ich zasięgu i skutków działania w postaci zdefektowania materiału (np. ilość defektów Frenkla) lub emisji jonów wtórnych. Kaskady utworzone przez jony pierwotne/wtórne, a zasymulowane metodą SRIM pokazano na rys. 76.





Metody analityczne wspomagane symulacją Monte Carlo pozwalają zbudować wykresy zależności przekroju czynnego i/lub strat energii na hamowanie jonów pierwotnych w funkcji ich energii kinetycznej (i liczby atomowej). Na rys.77 przedstawiono te zależności z rozbiciem na różne efekty zachodzące podczas rozpraszania (jonizacja wtórna, wychwyt radiacyjny, wzbudzanie stanów atomowych/jądrowych, implantacja jonów pierwotnych) dla jonów wodoru (protonów) w aluminium. Oprogramowanie SRIM/TRIM pozwala na symulację takich wielkości dla szeregu wybranych jonów pierwotnych o różnych energiach dla matryc nawet o złożonym składzie chemicznym.



Rys. 77.

Wydajność rozpylania (sputtering yield) wiązki jonów pierwotnych jest definiowana, jako ilość rozpylonych cząstek na jeden jon wiązki pierwotnej, a przykładową krzywą wydajności od energii wiązki dla wiązki pierwotnej jonów azotu w matrycy z żelaza pokazano na rys.78.

62



Fig. 13.5

Sputtering yield versus ion energy for nitrogen ion at iron at normal incidence, from the Sigmund formula (solid line, eq. (13.10)), the Bohdansky formula (dashed line, eqs. (13.13-15)) and different TRIM simulations, from SRIM vs. 2000.39 (dots), and TRIDYN vs. 4.0 (see ch. 15) (circles).



W wyniku wieloletnich pomiarów w różnych centrach badawczych stworzono bazy danych dla wielkiej liczby matryc, w tym czystych pierwiastków. W syntetycznym ujęciu problemu skonstruowano nawet interaktywny układ okresowy (dostępny w sieci) pozwalający na określenie wydajności rozpylania (rys.79).



Implication: In searching for traces of elements (increase sensitivity) different ion beams are used.



Szereg istotnych informacji ilustrujących wpływ wydajności rozpylania na czułość metody SIMS podaje P. Chu na przykładzie oszacowania stężenia pierwiastków śladowych w krzemie (domyślnie przeznaczonym do produkcji obwodów scalonych) przy zastosowaniu SIMS (wiązka pierwotna – Ar^+ - 10 keV):

- kinetyka rozpylania – 1 nm/s (grubość warstwy o powierzchni 100 μm²)

- objętość rozpylonego krzemu 5×10^{-11} cm³/s
- ilość atomów/jonów rozpylonych 5×10^{11} /s
- frakcja jonów wtórnych 1% = 5×10^9 /s
- minimalna czułość detektora 5 jonów/s
- granica wykrywalności (5 jonów/s)/(5×10^9 /s) = 10^{-9} = 1 ppb

1.6.4. Zasięg oddziaływania jonów pierwotnych i zasięg rozpylania, a zasięg emisji jonów wtórnych

Na podstawie rozważań teoretycznych popartych wynikami symulacji Monte Carlo (np. SRIM/TRIM) przyjmuje się, że mierzony sygnał jonów wtórnych pochodzi od jonów rozpylonych w cienkiej warstewce o grubości około 1 nm (2-3 warstwy monoatomowe/monomolekularne). Jednak procesy rozpylania/trawienia powodują ubytek materiału (tworzenie się krateru) i w dłuższej sekwencji czasowej uzyskujemy profil stężenia jonów wtórnych w głąb materiału. Dynamika tego procesu jest funkcją rodzaju jonów pierwotnych oraz ich energii kinetycznej. Wskazówką do określenia głębokości analizowanej w materiale w krótkim czasie jest zależność długości trajektorii jonów pierwotnych (po krzywej łamanej). Można ją odczytać np. z rys.80, gdzie przedstawiono tę zależność dla jonów pierwotnej wiązki (N⁺ - 20 keV) w matrycy Fe.





Reasumując, zjawiska zachodzące przy rozpraszaniu jonów pierwotnych w materiale powodują szereg zjawisk wykorzystywanych w spektroskopii/spektrometrii jonów wtórnych (SIMS), rozpylaniu/trawieniu jonowym (FIB), a także w implantacji jonów pierwotnych (MOS/MOSFET/CMOS). Każde z tych zjawisk ma preferencyjną objętość/głębokość, w której zachodzi. Na rys.81 widoczny jest uproszczony schemat wymienionych zjawisk dla wiązki jonów pierwotnych Ga⁺ w krzemie.



Rys. 81.

Nieco bardziej precyzyjny jest wykres (rys. 82) zależności głębokości penetracji jonów pierwotnych (Ar⁺ lub Ga⁺ w krzemie). Można przyjąć, że zasięg jonów rośnie ze wzrostem energii kinetycznej jonów pierwotnych w przybliżeniu z dynamiką ~ 1 nm/keV, a energia jonów wtórnych nie przekracza kilkuset elektronowoltów. Można także przytoczyć inną użyteczną informację, że natężenie emisji elektronów wtórnych, które można wykorzystać do uformowania obrazu wycinka powierzchni materiału, wynosi około 2-3 elektronów na jeden jon wiązki pierwotnej.



Z wykresu można odczytać, iż dla celów analizy chemicznej powierzchni materiału (SIMS) należy stosować energie jonów pierwotnych poniżej 10 keV.

1.6.5. Separacja jonów wtórnych

Współczesne zestawy aparaturowe oferują kilka sposobów separacji jonów wtórnych ze względu na ich stosunek masy do ładunku elektrycznego, przy czym można je stosować samodzielnie lub konstruować zestawy wykorzystujące równocześnie dwa, a nawet trzy warianty:

- separacja jonów w stałym polu magnetycznym (magnetic sector)

- separacja jonów w zmiennym polu elektromagnetycznym – kwadrupolowa pułapka jonowa (quadrupole ion trap)

- Fourierowska transformata rezonansu cyklotronowego (FT-ICR)

- separacja jonów ze względu na czas przelotu w stałym polu elektrycznym (time-of-flight)

- pułapka jonowa (ion trap)

1.6.5.1. Separacja jonów w stałym polu magnetycznym (magnetic sector)

Stosując pole magnetyczne o indukcji **B** w kierunku normalnym do toru jonu wtórnego, wykorzystujemy siłę Lorentza do odchylenia jego kierunku ruchu, a promień krzywizny zakrzywionego toru *R* zależy od stosunku m/q

$$R = \frac{1}{B} \left(\frac{2 U m}{q} \right)^{\frac{1}{2}}$$

lub po przekształceniu

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 R^2}{2U}$$

Jeżeli występujące we wzorze wielkości fizyczne wyrazimy w odpowiednich jednostkach, a mianowicie indukcję *B* w Gaussach, *R* w cm, *m* w atomowych jednostkach masy (amu), napięcie *U* w woltach, a dla *q* przyjmiemy za jednostkę ładunek elektronu *e*, to wzór powyżej można zapisać jako

$$\frac{m}{q} = 4.825 x 10^{-5} \frac{B^2 R^2}{U}$$

Schemat magnetycznej separacji jonów wtórnych przedstawiono na rys.83



Rys. 83.

Układ widoczny na rys.83 nazywany jest w literaturze sektorem magnetycznym z podwójnym ogniskowaniem. Jeśli jony o określonej wartości m/q mają taką samą energię kinetyczną, to promień krzywizny toru w polu magnetycznym H będzie taki sam. W jego sektorze elektrycznym promień krzywizny R toru wyrażony jest przez energię kinetyczną jonu E_{Kin} oraz natężenie pola elektrycznego E.

$$R = 2 E_{Kin} / (qE)$$

Wszystkie jony opuszczające sektor elektryczny mają taką samą energię kinetyczną. Aby w układzie takim otrzymać pełne widmo m/q, uzmiennia się pole magnetyczne H, natomiast, aby uzyskać widmo o wysokiej rozdzielczości, dla stałej wartości pola magnetycznego H uzmiennia się pole elektryczne E.

1.6.5.2. Kwadrupolowa pułapka jonowa (quadrupole ion trap)

W kwadrupolowej metodzie separacji jonów używa się stosunkowo prostego układu eksperymentalnego (rys. 84), składającego się z czterech prętów wytwarzających zmienne (AC) pole elektromagnetyczne (ze składową stałą DC) o częstościach radiowych (RF).



Rys. 84.

Ruch jonów w takim polu opisany jest tzw. równaniami Matthieu

$$\begin{aligned} x + \frac{e}{mr_0^2} (U + V\cos\omega t) &= 0\\ y + \frac{e}{mr_0^2} (U + V\cos\omega t) &= 0 \end{aligned}$$

Rozwiązania równań Matthieu prowadzą do stabilnych lub niestabilnych trajektorii jonów. Trajektorie stabilne są równoważne warunkom rezonansu wyznaczonym przez wybrany zestaw składowej stałej U, składowej zmiennej V oraz częstotliwości ω . Do detektora docierają tylko jony spełniające warunki rezonansu, które z kolei odpowiadają określonej wartości m/g. Obszar stabilności rozwiązań układu równań Matthieu ilustruje wykres na rys.85, gdzie osie układu współrzędnych opisane są bezwymiarowymi parametrami a i g (nie mylić z ładunkiem), zależnymi od masy jonu. Skanowanie wartości U i V (przy zachowaniu stałej wartości U/V) pozwala na przepuszczenie do detektora jonów o określonej wartości m/q, o ile te wartości znajdują się w obszarze stabilności rozwiązań zaznaczonym na wykresie. Otrzymujemy wówczas pełne widmo wartości m/g. Jednak w literaturze napotyka się czasem określenie "kwadrupolowa pułapka jonowa – ion trap" dla tego układu. Działa ona w ten sposób, że jony wpuszczane do układu są w nim pułapkowane, a następnie poprzez uzmiennianie składowych stałej i zmiennej (U i V) jony o określonej wartości m/g są wyrzucane z układu do detektora. Inne rozwiązanie nazywane także pułapką jonową stosowane w spektrometrii masowej opisano w następnym akapicie.



Rys. 85.

1.6.5.3. Pułapka jonowa z rezonansem cyklotronowym lub Fourierowska transformata rezonansu cyklotronowego (FT-ICR – Fourier transform – ion cyclotron resonance).

Ideę magnetycznej pułapki jonowej opartej na efekcie rezonansu cyklotronowego pokazano na rys.86. Jony wtórne mogą być "uwięzione" (pułapkowane) na orbitach kołowych wokół linii sił pola magnetycznego B (pułapka Penninga). Zgodnie z definicją siły Lorentza, promień orbity R oraz częstotliwość ruchu ω zależą wprost lub pośrednio od wartości m/q jonu.





Uzmienniając natężenie pola *H* (lub indukcję *B*) uzyskujemy dla całego widma wartości *m/q* szereg rezonansów o różnych częstotliwościach, które określamy mierząc absorpcję promieniowania E-M o częstościach radiowych w warunkach rezonansu: $\omega = \omega_c$. Sygnał w domenie czasowej można poddać transformacji Fouriera, co prowadzi do uzyskania widma częstotliwości, gdzie każda z częstości rezonansowych odpowiada określonej wartości *m/q* (rys.87). Do wykonania transformacji Fouriera używa się powszechnie algorytmów tzw. szybkiej transformaty Fourierowskiej (FFT – Fast Fourier Transform).



Rys. 87.



Separacja jonów ze względu na wartość m/q może być dokonana w spektrometrze czasów przelotu (time of flight) opisanym skrótowo w paragrafie 1.6.1. Opiera się ona na formule wiążącej czas przelotu jonu t z napięciem przyspieszającym U, rozmiarami spektrometru d oraz parametrem m/q.

$t^2 = (m/q) (d^2/2U)$

Aby pomiar czasu przelotu był zmierzony z dużą dokładnością, wydłuża się drogę lotu jonu *d* poprzez zastosowanie lustra jonowego, czyli układu wytwarzającego pole elektryczne o wymaganej symetrii, a nazywanego reflektronem (rys.88). Do efektywnego i dokładnego pomiaru czasu niezbędne są czułe detektory o bardzo krótkim czasie relaksacji (o których niebawem).



Figure 2 demonstrates schematically how a reflectron TOF instrument can be used to correct for the energy distributions and thus increase the resolution of the mass analysis. In row 1, the two separate ions (different m/z) experience the same extraction pulse and thus traverse at different speeds and have discreet time-of-flights and are thus detected separately. In row 2, the ions have the same m/z but experience different extraction pulses due to them having different initial potential energies (indicated by the red and green colours) this leads to the arriving at the detector at slightly different time leading to a reduction in resolution (broadening of the peaks). This can be corrected for by use of a reflectron (row 3) which refocuses the ions by mass thus increasing the resolution.



Rys. 88.

Separator jonów typu "czas przelotu" (TOF) charakteryzuje się wysoką rozdzielczością wartości *m/q* oraz czułością nie gorszą niż 3 ppm.

1.6.5.5. Detektory jonów

Jako detektory jonów w spektrometrach masowych jonów wtórnych stosuje się: puszki Faradaya (rys.89, po lewej u góry), powielacze elektronowe lub ich płaskie matryce (Channel Electron Multiplier, Microchannel Plate) z dyskretnymi (rys.89, po prawej u góry) lub ciągłymi (rys.89ab) dynodami oraz detektory oparte na fotopowielaczach (płytka konwersji jon \rightarrow elektron + scyntylator + fotopowielacz – PMT – Photomultiplier), czyli detektory pomysłu Normana Daly (rys.89, u dołu).



Rys. 89.

1.6.5.6. Zdolność rozdzielcza spektrometrów masowych SIMS

Jakość wyników uzyskanych metodą SIMS można mierzyć między innymi ich masową zdolnością rozdzielczą, dającą pogląd na to, dla jakiej różnicy mas jonów Δm możliwe jest ich rozróżnienie. W praktyce przyjmuje się, że natężenie w punkcie minimum pomiędzy dwoma bliskimi liniami powinno wynosić 10% wartości natężenia słabszej linii (spektrometry z sektorem magnetycznym, pułapki jonowe z rezonansem cyklotronowym) lub 50% wartości natężenia słabszej linii (spektrometry kwadrupolowe, magnetyczne pułapki jonowe, spektrometry czasu przelotu –TOF). Dla spektrometrów TOF osiąga się wartość rozdzielczości *M/\Delta m* nawet 10 000.

1.7. EPMA – mikroanaliza rentgenowska

1.7.1. Charakterystyka ogólna metody

Ogólnie rzecz biorąc, metoda mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA – electron probe X-ray microanalysis) sprowadza się do wykorzystania efektów i zjawisk towarzyszących oddziaływaniu zogniskowanej wiązki elektronów o odpowiednio dobranej energii z obiektami fizycznymi tworzącymi badany materiał (tzn. z jądrami atomowymi i elektronami). Ponieważ detekcja poszczególnych sygnałów związana jest ściśle ze stosowanymi technikami eksperymentalnymi, a te ostatnie podlegają stałemu rozwojowi, oprócz samych zjawisk fizycznych zostaną omówione także odpowiadające im techniczne aspekty detekcji.



Rys. 90.
Elektrony wiązki pierwotnej mogą być rozpraszane niesprężyście (tzn. z przekazem energii) na elektronach z pasma walencyjnego lub pasma przewodnictwa. Energia przekazana elektronowi z pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego jest nie większa niż kilkadziesiąt eV i jeśli przekroczy wartość tzw. pracy wyjścia, może on opuścić materiał i zostać zarejestrowany przez odpowiedni detektor. Elektrony takie nazywamy wtórnymi. W wyniku sprężystego rozpraszania (bez przekazu energii) elektronów wiązki pierwotnej w elektrostatycznym (kulombowskim) polu jądra pojawia się inna populacja elektronów - tzw. elektrony sprężyście wstecznie rozproszone. Energia przeważającej części tych elektronów jest tego samego rzędu co energia elektronów wiązki pierwotnej (równa lub mniejsza). Jest ona jednak znacznie wyższa (kilka rzedów) niż energia elektronów wtórnych, wobec czego rozróżnienie elektronów wtórnych i elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych jest stosunkowo łatwe. Elektrony wiązki pierwotnej moga być również rozpraszane niesprężyście (z utratą energii) w elektrostatycznym polu jądra. Przekazana energia zostaje wypromieniowana w postaci promieniowania X (promieniowanie hamowania - bremsstrahlung). Promieniowanie hamowania ma ciągłe widmo energii, ponieważ przekazana energia może przyjmować każdą wartość od zera aż do całkowitej energii elektronu pierwotnego. W związku z tym ograniczeniem widmo promieniowania hamowania ma granice od strony wysokich energii [Duane W. D., Hunt F. L., 1915] lub od strony fal krótkich. Innym z możliwych zjawisk jest niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych przez elektrony z quasiatomowych stanów stacjonarnych (elektrony rdzenia). Ponieważ w stanie równowagi termodynamicznej wszystkie poziomy energetyczne w materiale poniżej poziomu *Fermiego* są obsadzone (w temperaturze T = 0 K), energia przekazana elektronowi ze stanu K (L, M, ...) w akcie rozproszenia nie może być mniejsza niż różnica między energia Fermiego i energia stanu K (L, M, ...). Jest to tzw. krytyczna energia wzbudzenia stanu K (L, M, ...). Może się co prawda zdarzyć, iż akt rozproszenia przez elektron ze stanu K następuje w atomie ze zjonizowanym poziomem L (M, N, ...). Wówczas energia wzbudzenia stanu K może być mniejsza niż krytyczna energia wzbudzenia, jednak taki efekt ma bardzo małe prawdopodobieństwo i można go zaniedbać. Powrót atomu do stanu równowagi termodynamicznej związany jest z szeregiem przejść elektronowych między poziomami stacjonarnymi (przejścia promieniste lub bezpromieniste), a przejściom tym może towarzyszyć emisja kwantów promieniowania X. Ponieważ energie tych kwantów są ściśle zależne od emitujacego pierwiastka, zjawisko jest określane jako charakterystyczne promieniowanie X (lub charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie).



Rys. 91. (powtórzony)

Symbole linii widmowych związane są z tradycyjną terminologią (Siegbahn) i warto zaprezentować niektóre zasady ich oznaczania. Pierwsza litera oznacza zawsze poziom elektronowy, na który następuje przejście (serie widmowe K, L, M, N, Indeksv związane są z uszeregowaniem linii według ...). malejacego prawdopodobieństwa danego przejścia (względnego natężenia linii). I tak, dla serii K indeksami α_1 , α_2 oznacza się przejścia $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ i $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ ($\Delta n=1$), podczas gdy wskaźnikom β_1 (lub $\beta_{1,3}$) i β_2 (lub $\beta_{2,5}$) odpowiadają przejścia $3p_{3/2} \rightarrow 1s$ oraz $4p_{3/2} \rightarrow 1s$ $(\Delta n > 1)$. Dla serii L odkrytej nieco później zasady oznaczania linii są trochę inne. Ogólnie należy stwierdzić, że wszystkie przejścia elektronowe (dipolowe, kwadrupolowe itd.) podlegają regułom wyboru, tzn. dozwolone są przejścia, spełniające następujące warunki: *∆n=1, 2, ...* (z wyjątkiem tzw. przejść Costera -Kroniga, dla których $\Delta n=0$; $\Delta l=\pm 1$, ± 2 , ...; $\Delta j=0,\pm 1,\pm 2$; (ale zabronione są np. przejścia ze stanu j=0 do stanu j'=0). Liczby kwantowe n, l, j opisuja odpowiednio energię elektronu, jego orbitalny moment pędu i całkowity moment pędu.

1.7.2. Formowanie wiązki elektronowej oraz detekcja elektronów

Do generacji wiązki elektronowej wykorzystuje się zjawiska termoemisji (termokatody) lub emisji polowej (katody z emisją polową). Zjawisko termoemisji jest dobrze opisane przez równanie Richardsona

$$J_{\rm S} = AT^2 \exp \{-\Phi / kT\}$$

gdzie Φ oznacza pracę wyjścia materiału katody, natomiast stała A jest wyrażona wzorem

$$A = \frac{4\Pi \ e \ m \ k^2}{h^3} = 1.2 \cdot 10^6 \left[\frac{A}{m^2 K^2}\right]$$

Jednak elektron wychodząc z materiału unosi ze sobą energię rzędu 2kT. Dlatego materiałowi w sposób ciągły trzeba dostarczać energię, np. przez zastosowanie prądu żarzenia o mocy minimalnej

$$P = J_{s} \left[\frac{\Phi}{e} + \frac{2kT}{e} \right]$$

Natomiast w emisji polowej wykorzystuje się kwantowy efekt tunelowy, który jest możliwy dzięki redukcji pracy wyjścia *Φ*□ przez zastosowanie silnego pola elektrycznego w pobliżu powierzchni emitera. Natężenie prądu nasycenia emisji polowej jest opisane wzorem

$$J = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1.54 \cdot 10^{-6} \cdot F^2}{(\Phi/e)} \cdot exp\left\{-\frac{6.83 \cdot 10^9 (\Phi/e)^{3/2}}{F}\right\}$$

gdzie symbol *F* oznacza natężenie pola elektrycznego, a m^{*} jest masą efektywną elektronu. Mikroskop ten wymaga w komorze katody bardzo wysokiej próżni (~ 10⁻⁹ Pa) i w związku z tym zastosowania wydajniejszych od dyfuzyjnych pomp próżniowych (np. pompy turbomolekularne). Oferuje on jednak dużo wyższą

rozdzielczość obrazów elektronowych niż mikroskopy z emisją termiczną. Kombinacja tych dwóch czynników, czyli wzbudzania termicznego emisji elektronów i zastosowania dodatkowo silnego pola elektrycznego, prowadzi do tzw. efektu Schottky'ego, który jest obecnie powszechnie wykorzystywany w emiterach elektronów (działo elektronowe mikroskopu elektronowego). W tablicy poniżej przedstawiono podstawowe parametry różnych źródeł elektronów.

	Emiter Schottky'ego [ZrO/W]	Zimna emisja polowa – monokryształ W	Termoemisja - LaB ₆	Termoemisja - wolfram
Średnica źródła [nm]	15	3	100	>100
Jasność źródła [A/SR·cm²]	5·10 ⁸	10 ⁹	10 ⁷	10 ⁶
Stabilność natężenia				
wiązki elektronów [%RMS]	<1	4-6	<1	<1
Ciśnienie w komorze katody [Pa]	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	10 ⁻³
Typowy czas życia [h]	6000	2000	1000	100

Rodzaje dział elektronowych wymienionych w tablicy pokazano na rys.92.



Rys. 92. Rodzaje dział elektronowych.

Strukturę wewnętrzną działa elektronowego z katodą termiczną można zaobserwować na rys.93 (z lewej), a szereg technicznych rozwiązań na rys.93 (z prawej).





Rys. 93.

Z kolei na rys.94 widoczne są katoda termiczna LaB₆ (po lewej) oraz katoda Schottky'ego (po prawej).





Elektrony wiązki pierwotnej generują w badanym materiale kilka sygnałów elektronowych, użytecznych w mikroanalizie rentgenowskiej. W tej sekcji omówione zostaną elektrony wtórne, powstałe na skutek niesprężystego rozpraszania elektronów pierwotnych na elektronach z pasma przewodnictwa lub z pasma walencyjnego materiału (*secondary electrons-SE*) oraz elektrony sprężyście wstecznie rozproszone w elektrostatycznym polu jądra (*backscattered electrons – BSE*). Elektrony Augera zostały omówione w rozdziale poświęconym spektroskopii energii elektronów. Ponieważ elektrony wtórne i sprężyści wstecznie rozproszone mają zasadniczo różne energie kinetyczne (np. 50 eV vs. 10 keV, rys.95),



Rys. 95.

Przy ich detekcji stosuje się zupełnie inne detektory. Dla elektronów wtórnych ciągle najefektywniejszym rozwiązaniem jest detektor Everhata-Thornleya (rys.96).





Niskoenergetyczne elektrony wtórne są zbierane przez siatkę (puszka Faradaya) o potencjale dodatnim, a następnie przyspieszane wysoką różnicą potencjałów (10 kV) powodują rozbłyski scyntylatora. Fotony w zewnętrznym zjawisku fotoelektrycznym wybijają z elektrod (dynody) fotopowielacza elektrony powielane na kolejnych dynodach.

Z kolei elektrony sprężyście wstecznie rozproszone mają energię kinetyczną tego samego rzędu, co elektrony pierwotne. Jako detektory tych elektronów wykorzystuje się rzadziej scyntylatory objętościowe (detektor Robinsona, rys.97),

77



Rys. 97. Detektor Robinsona.

a częściej układ detektorów półprzewodnikowych (krzemowe złącze p-n), które po wieloletniej ewolucji osiągnęły obecnie bardzo krótkie czasy relaksacji, umożliwiające cyfrową rejestrację sygnału w czasie rzeczywistym (rys.98).



Rys. 98.

Interpretacja obrazów elektronowych uzyskanych z sygnałów SE i BSE jest powszechnie znana i opisana w tak wielu źródłach, że w tym opracowaniu zostanie pominięta.

1.7.3. Generacja, emisja, monochromatyzacja i detekcja promieniowania X

Zasadnicze informacje o emisji promieniowania X, jego monochromatyzacji i detekcji przedstawiono w rozdziale o rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej (XRF). W tym rozdziale będą one w miarę potrzeby poszerzane.

1.7.4. Jakościowa analiza chemiczna w mikroobszarach

Podstawą jakościowej analizy chemicznej w mikroanalizie rentgenowskiej jest położenie linii spektralnej na osi energii lub osi długości fali oraz jej względne natężenie. Natężenie linii spektralnej zależy nie tylko od stężenia danego pierwiastka w materiale, ale również od wydajności emisji (przekroju czynnego na rozpraszanie niesprężyste elektronów pierwotnych na elektronach ze stanów stacjonarnych w atomie). Przyjmuje się na podstawie wieloletnich doświadczeń, że najwyższą wydajność emisji uzyskuje się dla krotności krytycznej energii wzbudzenia wybranej linii (*overvoltage ratio*) z przedziału 2 – 5. Jest to stosunek energii kinetycznej elektronów wiązki pierwotnej do energii wzbudzenia wybranej linii

$$U = E_{KIN} / E_{K\alpha(L\alpha, M\alpha)}$$

Aby uzyskać wydajne wzbudzanie wybranej linii spektralnej, należy wybrać odpowiednią wartość energii elektronów pierwotnych (napięcie przyspieszające). Szczególne znaczenie ma to przy poszukiwaniu pierwiastków śladowych.

Generalnie, celem uniknięcia problemów z identyfikacją linii spektralnych, można posłużyć się ogólną zasadą, iż im więcej linii pierwiastka uda się wzbudzić, tym bardziej prawdopodobna jest jego jednoznaczna identyfikacja. Należy więc tak dobrać energię elektronów pierwotnych, aby wzbudzić wszystkie możliwe linie z różnych serii widmowych pierwiastków oczekiwanych w badanym materiale. Taką bezpieczną wartością energii elektronów wiązki pierwotnej jest 25 keV. Dopiero w razie stwierdzenia, iż w trakcie analizy jakościowej składu chemicznego materiału (lista pierwiastków wchodzących w skład materiału) przy powyższych warunkach nie pojawiają się linie o energii powyżej 10 keV, można zmniejszyć energię elektronów wiązki pierwotnej do wartości umożliwiającej efektywną analizę także dla pierwiastków lekkich (Z < 11).

W przypadku spektrometru z dyspersją długości fali (WDS) o bardzo wysokiej spektralnej zdolności rozdzielczej (z licznikiem gazowym) jedynym poważnym problemem przy identyfikacji pierwiastków są wyższe harmoniczne linii podstawowych (dla n>1 we wzorze Bragga). Ich wzajemne odległości kątowe wynikają wprost ze wzoru Bragga, a natężenia kolejnych harmonicznych można opisać znanym z optyki wzorem

$$I = I_0 e^{-\beta y} \cos^2 \frac{\prod d y}{\lambda x}$$

przy czym *d* oznacza odległość międzypłaszczyznową monochromatora, λ jest długością fali promieniowania X, *y* to odległość między kolejnymi maksimami interferencyjnymi (w radianach), a *x* oznacza odległość monochromator – detektor (geometria Johanna), natomiast β jest stałą liczbową.

Uwzględniając zmienną geometrię spektrometrów (promień okręgu Rowlanda, zakres katów ugięcia, optyka Johanna lub Johanssona), przyjmuje się, że stosując różne kryształy-monochromatory (naturalne lub syntetyczne) można uzyskać widma promieniowania X w zakresie długości fal od 0.87 Å (14.25 keV) do 135 Å (90 eV) (Be K_{α} do U L_{α}). Jeżeli chodzi o promieniowanie o długości fali powyżej 25 Å (E < 600 eV), stosowanie naturalnych lub syntetycznych monokryształów jest wykluczone, gdyż nie spotyka się regularnych struktur naturalnych o tak dużej odległości międzypłaszczyznowej, a stosowanie do ugięcia promieniowania płaszczyzn o wysokich wartościach wskaźników Millera prowadzi do drastycznego spadku natężenia interferujących składowych. W ciągu ostatnich dwudziestu lat pojawiły się nowe materiały, tzw. amorficzne struktury warstwowe, znane w literaturze anglojęzycznej jako layered synthetic microstructures (LSM) skrótowo nazywane także multilayers. Uzyskuje się je przez nakładanie różnymi technikami (np. parowanie próżniowe lub wzrost epitaksjalny z wykorzystaniem wiązek korpuskularnych - MBE - molecular kolejnych warstw wg sekwencji: jedna lub epitaxy) beam kilka warstw monoatomowych (monomolekularnych) pierwiastka ciężkiego (lub jego związku), gruba (kilkadziesiat do stu kilkudziesięciu Å) warstwa pierwiastka lekkiego (lub jego związku). Lista monochromatorów promieniowania X została przedstawiona w tabeli w rozdziale poświęconemu spektroskopii fluorescencyjnej (XRF).

Analiza jakościowa w przypadku spektrometrów z dyspersją energii (EDS) jest znacznie trudniejsza, niż dla spektrometrów z dyspersją długości fali (WDS) i kryje w "choroby sobie szerea pułapek. W okresie dziecięcej" detektorów półprzewodnikowych (złącza p-i-n Si(Li)) istotnym problemem było rozpoznanie tzw. linii jonizacji detektora (escape peaks) oraz tzw. linii wielokrotnej jonizacji (pile-up). Efekty te zostały opisane w rozdziale poświęconemu spektroskopii fluorescencyjnej (XRF). Współczesne detektory pozwalają na eliminację skutków tych efektów w zarejestrowanych widmach promieniowania. Zasadniczym problemem pozostaje jednak stosunkowo niska spektralna zdolność rozdzielcza detektora (aktualnie ~ 130 eV dla linii Mn K_a), która skutkuje w nakładaniu się (*overlap*) szeregu linii o bliskich wartościach energii. Najczęściej przytaczanymi w literaturze przedmiotu przykładami są zestaw linii K_a siarki (2.307 keV), linii L_a molibdenu (2.293 keV) oraz linii M_a ołowiu (2.346 keV) lub zestaw linii K_a tytanu (4.508 keV) i linii L_a baru (4.467 keV), a także zestaw linii K_{α} glinu (1.487 keV) i linii L_{α} bromu (1.480 keV).

Lp.	Nakładanie linii widmowych
1	Mn La - Fe La - F Ka
2	Ο Κα - V Lα
3	Υ Lα- Os Mα
4	Al Kα - Br Lα
5	Si Kα - W Mα – Ta Mα - Rb Lα
6	Nb La - Hg Ma
7	Zr La - Pt Ma - P Ka - Ir Ma
8	Ni Lα - La Mα
9	Na Kα - Zn Lα
10	S Ka - Mo La – Pb Ma
11	Al Kα – Ga Lα – As Lα

Ta krótka lista nie wyczerpuje jednak sporej liczby możliwych pułapek, gdyż dodatkowym czynnikiem utrudniającym identyfikację może być duża różnica natężeń linii. Kilka zestawów nakładających się linii przedstawiono w tabeli na str. 78.

W analizie jakościowej można popełnić dwa rodzaje błędów:

- wykryć pierwiastek, którego nie ma w materiale

- pominąć pierwiastek, który zawarty jest w materiale.



Rys. 99.

Komercyjne oprogramowanie automatycznej identyfikacji pierwiastków oprócz położenia maksimum natężenia linii spektralnej na osi energii wykorzystuje także stosunki natężeń wzajemnych w bazie danych utworzonej dla konkretnego detektora, a także, w niektórych przypadkach specyficzny kształt profilu linii. Ostatnio (Eggert, 2010) pojawił się pomysł, który opiera identyfikację wszystkich linii w widmie na pełnej procedurze analizy ilościowej (dopasowanie widma wygenerowanego dla określonego składu chemicznego materiału do widma eksperymentalnego). Postępowanie takie przypomina w zamyśle procedurę Rietvelda w rentgenowskiej analizie strukturalnej. Na rys.99 pokazano widmo bromku potasu (KBr , Newbury, Eggert) wraz z błędną identyfikacją oprogramowania komercyjnego, która jest ilustracją popełnienia błędu pierwszego rodzaju. Inny przykład popełnienia błędów obu rodzajów pokazano na rys.100 Jest to widmo materiału będącego mieszaniną proszków tlenku magnezu (MgO), tlenku wapnia (CaO) i fluorku erbu (ErF₃) o stężeniu wagowym erbu 5%. Natomiast identyfikacja automatyczna podaje co prawda erb, jako możliwy, ale wprowadza kobalt, którego nie ma w materiale.



Rys. 100.

Trzecim przykładem błędnej identyfikacji jest rys.101, na którym widoczne jest widmo mieszaniny węglanu sodu (Na₂CO₃) i tlenku europu (Eu₂O₃) o stężeniu wagowym europu 5%. Automatyczna identyfikacja wprowadza dodatkowy pierwiastek (żelazo), którego nie ma w materiale.



Rys. 101.

Reasumując, chociaż komercyjne oprogramowanie identyfikacji pierwiastków w analizie jakościowej bardzo pomaga we wstępnej ocenie występowania pierwiastków w materiale, nie należy wyników uzyskanych tą drogą przyjmować bezkrytycznie.

Szczególną procedurą w analizie jakościowej jest analiza obecności oraz zawartości pierwiastków śladowych. Na chwilę obecną (2015), aby analizować śladową obecność pierwiastków w materiale, należy posługiwać się wyłącznie spektrometrem WDS. Analiza taka wiąże się ściśle z pojęciem granicy wykrywalności pierwiastka (detection limit). Określa się ją jako minimalne wagowe stężenie zmierzyć doświadczalnie. pierwiastka, które możemy llość parametrów instrumentalnych oraz możliwości doboru różnych warunków pomiaru powodują, że granica wykrywalności musi być traktowana jako zmienna losowa, a nawet, ze względu na zależność od czasu pomiaru, jako proces losowy (stochastyczny). Wobec powyższego stosuje się przy jej określaniu różnorodne zależności statystyczne. Zakłada się mianowicie, że mierzona wartość ciągłego promieniowania X jest tzw. szumem o pewnym rozkładzie prawdopodobieństwa (rozkład jednorodny lub rozkład Poissona). Jeżeli na tle sygnału szumowego pojawi się maksimum o małej amplitudzie, to umownie uznaje się, że odpowiada ono pewnemu stężeniu danego pierwiastka, gdy amplituda tego maksimum jest wyższa niż 3 σ_B (σ_B odchylenie standardowe szumu). Szczegółowe rozważania przy nieco różnych założeniach były prezentowane przez wielu autorów, a np. Ziebold (1964) zaproponował następujące wyrażenie

$$C_{DL}[wt.\%] = C_{St}[wt.\%] \cdot \frac{3.29}{\sqrt{t \cdot P \cdot (P/B)}}$$

gdzie C_{DL} - granica wykrywalności; C_{St} - stężenie danego pierwiastka we wzorcu; t - czas pomiaru (w sekundach); P - natężenie (netto) linii widmowej; P / B - stosunek natężenia linii do średniego natężenia szumu. Poniżej przedstawiono dwa inne wyrażenia na granicę wykrywalności spotykane w literaturze, ale wartości otrzymane za ich pomocą są zbliżone do uzyskanych na podstawie wzoru Ziebolda

$$C_{DL}[wt.\%] = C_{St}[wt.\%] \cdot \frac{3}{P-B} \sqrt{\frac{B}{t}}$$

$$C_{DL}[wt.\%] = C_{St}[wt.\%] \cdot \frac{2}{P-B} \sqrt{\frac{2 \cdot B}{t}}$$

Dla spektrometrów krystalicznych (WDS) doświadczalnie zmierzone wartości granicy wykrywalności wahają się od 8 ppm ($8 \cdot 10^{-4}$ % wag.) do około 100 ppm (0.01 % wag.). Dla spektrometrów z dyspersją energii ze względu na dużo niższą zdolność rozdzielczą wartości granicy wykrywalności są przynajmniej o jeden rząd wielkości wyższe, tzn. wahają się w granicach od 0.02 do 0.1 % wagowego ($200 \ do 1000 \ ppm$). Na rys.102 widoczna jest zależność granicy wykrywalności od liczby atomowej uzyskana dla określonej aparatury, przy zadanych warunkach eksperymentu (napięcie 25 kV, prąd wiązki 100 nA, czas pomiaru 100 s, Cameca SX).



Rys. 102 (powtórzony).

Natomiast określenie stężenia pierwiastków śladowych wymaga na ogół zastosowania metody krzywych kalibracji.

1.7.5. Linie satelitarne

W widmach charakterystycznego promieniowania Х uzvskanvch ekspervmentalnie obserwuje sie czasem linie, których pojawienie się jest niezgodne z regułami wyboru. Ich natężenie może być porównywalne z natężeniem linii diagramowych, czyli linii odpowiadających przejściom zgodnym z regułami wyboru. Ponieważ sa one położone dość blisko linii podstawowych (zwykle w odległości kilku eV), nazywane są liniami satelitarnymi lub po prostu satelitami. W zależności od tego, po której stronie linii podstawowej pojawia się linia satelitarna, nazywa się ją satelitą wysokoenergetycznym albo niskoenergetycznym, chociaż przyczyny jej powstawania są diametralnie różne. Satelity wysokoenergetyczne pojawiają się jako wynik równoczesnej jonizacji kilku poziomów energetycznych (zmiany w ekranowaniu satelity natomiast niskoenergetyczne są wynikiem jadra), niesprężystego rozpraszania emitowanych fotonów X przez elektrony z pasm przewodnictwa lub walencyjnego. Skutkiem takiego oddziaływania są tzw. plazmony (kolektywne wzbudzenia gazu elektronowego) albo przejścia elektronów z dna pasma na poziom Fermiego, albo wreszcie emisja elektronów wtórnych. Ogólnie, linie satelitarne są źródłem informacji o elektronowej strukturze energetycznej i nie stanowią centralnego problemu w mikroanalizie rentgenowskiej.

Dobrym przykładem występowania linii satelitarnych jest linia $K_{\beta I}$ (przejście $3p^{3/2} \rightarrow 1s$) dla grupy metali przejściowych (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), która ma po stronie niskoenergetycznej linię satelitarną $K_{\beta'}$. Można ją odseparować od linii $K_{\beta I}$, odejmując od profilu eksperymentalnego dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów linię o kształcie lorentzowskim,

$$I = \frac{I_o}{1 + \frac{(E - E_o)^2}{2W_{1/2}^2}}$$

gdzie W_{1/2} oznacza tzw. szerokość połówkową linii (FWHM).

Ponieważ niskoenergetyczna linia satelitarna pojawia się na skutek niesprężystego rozpraszania kwantów promieniowania X na elektronach pasma przewodnictwa (elektrony *3d4s*), jej wysoko-energetyczna krawędź odpowiada położeniu poziomu Fermiego (minimalna energia przekazana elektronowi z dna pasma przewodnictwa odpowiada przejściu na poziom Fermiego). Wyniki procedury separacji linii satelitarnej $K_{\beta'}$ dla tytanu pokazano na rysunku 103.



Rys. 103. Ilustracja procedury separacji linii satelitarnej tytanu $K_{\beta'}$ oraz określania położenia poziomu Fermiego



Rys. 104. Linia manganu $K_{\beta^{\dagger}}$ oraz jej niskoenergetyczny satelita $K_{\beta^{\dagger}}$.



Fig. 3. K shell emission lines in MnO. The final state configurations are given in Fig. 2. The K β satellite lines are shown for excitation energies below and above the KL edge, where a 2p electron is excited together with a 1s electron (multiple electron excitation) [24]. The KL β structure (dotted line) thus arises from doubly ionised final states. The magnification factors for the K β main and satellite spectra are given.

1.7.6. Ilościowa analiza chemiczna w mikroobszarach

Analiza ilościowa w mikroobszarach jest centralnym i równocześnie najtrudniejszym problemem w całej metodzie mikroanalizy rentgenowskiej. Od poczatków rozwoju tej dziedziny przyciągała ona najwiecej uwagi, gdyż uzyskane wyniki stanowiły nową jakość w badaniach materiałów. Jej trudność polegała na konieczności zastosowania całego aparatu kwantowej teorii ciała stałego, a także kwantowej teorii rozpraszania niesprężystego elektronów wiązki pierwotnej na elektronach z atomowych poziomów stacjonarnych oraz teorii rozpraszania kwantów promieniowania X w warunkach dalekich od modelowych rozważań. Dlatego też ilościowa analiza stężenia pierwiastków w materiale uważana jest za najbardziej zaawansowana teoretycznie i metodologicznie procedurą w mikroanalizie rentgenowskiej. Można stwierdzić, że do chwili obecnej wszystkie zasadnicze trudności zostały pokonane, chociaż nawet teraz nie należy jej traktować jako metody uniwersalnej ze względu na praktycznie nieskończoną ilość możliwych sytuacji eksperymentalnych. Ze względu na skończoną pojemność niniejszego opracowania nie sposób omówić wszystkie zagadnienia teoretyczne i metodyczne związane z analizą ilościową i dlatego zostaną poruszone tylko niektóre jej aspekty. Przyjmuję, że Czytelnik zna podstawowe problemy z tego zakresu i interesują Go przede wszystkim aspekty praktyczne, takie jak analiza ilościowa cząstek o rozmiarach mikronowych i sub-mikronowych, dokładna analiza stężenia pierwiastków lekkich, czy też analiza pierwiastków śladowych.

Co prawda podstawy teoretyczne obliczania stężenia pierwiastków sformułował Castaigne, ale historycznie najstarszą skuteczną metodą ilościowej oceny stężenia pierwiastków jest metoda ZAF zaproponowana przez Philiberta. Aktualnie jest ona stosowana zamiennie z różnymi wersjami tzw. metody *Phirozet* (w wersji komercyjnej LOS, PAP, PROZA). Do czasów dzisiejszych trwa dyskusja nad uniwersalnością metod korekcyjnych oferowanych przez producentów mikroanalizatorów rentgenowskich oraz spektrometrów EDS i WDS. Jeżeli

przestrzegamy podstawowych zasad w przygotowaniu materiału do analizy oraz w doborze warunków analizy, to w wariancie z wzorcami można w sprzyjających warunkach osiągnąć dokładność analizy ±1% (błąd względny).



Heinrich and Yakowitz (1975) WDS results Binary alloys analyzed with pure element standards.





Subsequent developments in the last 30 years have narrowed the error distribution even further: 95% within ±5% relative (element standards) 95% within ±2% relative (alloy standards)



Pouchou and Pichoir, in <u>Electron Probe Quantitation</u>, eds. Heinrich and Newbury, (Plenum, New York, 1991) 31

Un-normalised guant results (B - Bi, at 20 kV)



Figure 3 Tests of un-normalised quant shows that, with QCAL, most errors are reduced to less than 5% relative, a level of accuracy only previously possible using standards-based analysis

Rys. 105.

Jednak naibardziei rozpowszechnioną metodą analizy ilościowej ze spektrometrem EDS jest tzw. analiza bezwzorcowa (standardless). Polega ona na obliczeniu (na podstawie teorii) hipotetycznego natężenia promieniowania dla wzorca danego pierwiastka przy zadanej wartości energii wiązki pierwotnej, Ζ wydajności detektora półprzewodnikowego, lub jednorazowego uwzglednieniem wykreowania (pomiar) bazy danych wzorców wybranych pierwiastków, a dla pozostałych pierwiastków wyliczeniu natężeń na podstawie teorii. W tym ostatnim przypadku wymagane są obliczenia dla różnych energii elektronów wiązki pierwotnej, różnych typów okienek detektora (wydajność detektora) oraz różnych kątów pochylenia próbki. We wszystkich komercyjnych wersjach analiz bezwzorcowych dostępna jest opcja wyliczania stężenia tlenu ze stechiometrii i należy bezwzględnie z niej korzystać. Ze względu na strukturę oprogramowania wyniki analiz zawsze normalizowane sa do 100%.

Analiza bezwzorcowa materiałów metalicznych daje zadowalające rezultaty. Jednak w materiałach zawierających pierwiastki lekkie (Z<11) trzeba się liczyć z błędem nie mniejszym niż 10%. Można to zilustrować wykresami rozrzutu wyników

analiz tego samego materiału (na ogół wybierano certyfikowane stopy metali lub monokryształy tlenków) dla kilkudziesięciu prób, które to wykresy są prezentowane od lat siedemdziesiątych (rys.105). Najbardziej wnikliwym krytykiem komercyjnych wersji programów korekcyjnych (metoda bezwzorcowa – standardless analysis) w spektroskopii EDS i WDS jest Dale Newbury (NIST). Aby uniknąć fundamentalnych błędów w analizie ilościowej, należy przestrzegać kilku prostych zasad:

- a. powierzchnia próbki powinna być gładka i prostopadła do wiązki elektronowej
- b. możliwie najczęściej stosować analizę z wzorcami
- c. krotność krytycznej energii wzbudzenia (overvoltage ratio) powinna być zawarta w przedziale 2-5 dla możliwie największej liczby pierwiastków (i ich analitycznych linii spektralnych) zawartych w materiale
- d. stężenie tlenu powinno być wyliczane ze stechiometrii
- e. przy analizie cząstek w matrycy należy zwrócić uwagę na możliwy duży wpływ matrycy na wyniki oraz tzw. wtórną fluorescencję (rys.106)
- f. prezentowanie wyników analiz pierwiastków lekkich (B, C, N, O, F) do dwóch miejsc po przecinku (co może wynikać z normalizacji) nie ma sensu fizycznego
- g. pomiar stężenia węgla wymaga specjalnych procedur eksperymentalnych (np. krzywe kalibracji) i należy go wykonywać ze spektrometrem WDS.



Rys. 106.

1.7.7. Symulacja Monte Carlo

W mikroanalizie rentgenowskiej kluczową rolę na poziomie cząstek elementarnych odgrywają rozpraszanie elektronów wiązki pierwotnej oraz rozpraszanie fotonów promieniowania X. Takie procesy można sobie wyobrazić jako sekwencję zjawisk o znanym, podobnym charakterze (np. rozpraszanie elektronów wiązki pierwotnej na elektronach ze stanów stacjonarnych).



Figure 3.1: Basic interactions of electrons and positrons with matter.

Figure 2.1: Basic interactions of photons with matter.

Rys. 107.

O ile pojedyncze akty rozproszenia są dość dobrze opisane, to analityczne określenie warunków początkowych/brzegowych w poszczególnych ogniwach łańcucha wielokrotnych rozproszeń jest praktycznie niemożliwe. Ponieważ jednak ilość rozproszeń w eksperymencie jest wielką liczbą, a sam akt rozproszenia ma charakter losowy, sięgnięto po aparat teorii prawdopodobieństwa. Sklasyfikowano rozproszenia elektronów/fotonów jako sprężyste (bez zmiany rodzaju energii) oraz niesprężyste (z przekazem energii/oraz zmianą jej rodzaju) i obliczono przekroje czynne takiego rozpraszania. Natomiast parametry cząstek po rozproszeniu wyznaczano przy pomocy losowania. Opiera się to na założeniu, że są to procesy losowe i przy wielkiej liczbie zdarzeń proces rzeczywisty i jego symulacja mają podobne rozkłady prawdopodobieństwa. Do losowania używa się procedur opartych o tworzenie ciągu liczb pseudolosowych, a oparte na nich probabilistyczne procedury obliczeniowe nazywane są symulacją Monte Carlo.

Można przyjąć, że akt rozproszenia jest zdarzeniem losowym (w zależności od typu centrum rozpraszającego i typu rozproszenia), a wagą statystyczną takiego zdarzenia może być względna wartość różniczkowego przekroju czynnego na rozproszenie określonego typu. Natomiast zmiennymi losowymi są koordynaty ruchu elektronu po rozproszeniu (kierunek ruchu określony przez trzy kosinusy kierunkowe wektora prędkości oraz długość tego wektora). Zmienną losową jest również długość drogi swobodnej elektronu (odcinek między kolejnymi rozproszeniami). Każda z tych zmiennych losowych ma pewien rozkład prawdopodobieństwa określony przez odpowiednia funkcje gestości - na przykład długość drogi swobodnej elektronu ma rozkład Poissona. Aby określić wartości wszystkich zmiennych losowych po rozproszeniu, stosuje się procedury wybierające losowo daną wartość z zadanego przedziału liczbowego lub wybierające określone zdarzenie losowe ze skończonego (przeliczalnego) zbioru możliwych zdarzeń. Zasadniczym wymogiem względem takich procedur jest znaczna długość okresu w generowanym ciągu liczbowym. W symulaciach mikroanalizy rentgenowskiej stosowano algorytmy Pressa i 1992, L'Ecuyera, 1988 lub odwracania dystrybuanty rozkładu Teukolskv'ego. normalnego Salvata, 2003. Ich okres wahał się od 10⁹ do 10¹⁸.



Figure 1.1: Random sampling from a distribution p(x) using the inverse transform method.

Rys. 108.

Jeśli wygeneruje się metodą Monte Carlo dostatecznie duża liczbę możliwych trajektorii elektronu w krysztale, to wykorzystując hipotetyczną znajomość funkcji gęstości prawdopodobieństwa, można obliczyć wartości oczekiwane (średnie) parametrów opisujących zachowanie się elektronów w krysztale (głębokość penetracji, energię elektronu na pewnej głębokości, liczbę rozproszeń określonego typu, wydajność generacji ciągłego i charakterystycznego promieniowania X, absorpcję promieniowania). Co prawda początkowe próby symulacji trajektorii elektronów w kryształach sięgają lat pięććdziesiątych XX wieku, to rozpowszechnienie ich stosowania nastąpiło dopiero w późnych latach dziewięćdziesiątych (Nelson et al. w 1985 (EGS4), Brun et al. w 1986 (GEANT3), Berger i Seltzer w 1988 (ETRAN), Halbleib et al. w 1992 (ITS3), Joy w 1995 (MCS), Salvat et al. w 1996 (PENELOPE), Briesmeister w 1997 (MCNP4b), Kawrakow i Rogers w 2000 (EGSNRC)). Współczesne komputery osobiste dają już możliwość przeprowadzania tak wielkiej liczby rachunków w rozsądnym czasie i umożliwiają stosowanie uproszczonych modeli symulacji D. Joya (MCS), grupy Govina (Casino, WinXray, MCWin), Pouchou (HURRICANE), czy Ritchiego (EFS) lub Pinarda (pyPENELOPE). Pełna procedura symulacyjna stworzona przez grupę Salvata (PENELOPE) wymaga już większych komputerów i specjalistycznego szkolenia. Oprogramowanie to (za wyjątkiem procedur PENELOPE i HURRICANE) jest dostepne niekomercyjnie.

Jak można je wykorzystać w mikroanalizie rentgenowskiej? Przede wszystkim daje ono nieźle przybliżone rozmiary mikroobjętości materiału, z którego wykonujemy analizę w zależności od energii wiązki pierwotnej i gęstości materiału (rys.109).



Rys. 109.

Możliwa jest także symulacja widma promieniowania X dla materiału o określonym składzie chemicznym, co umożliwia porównanie zasymulowanego widma z widmem zmierzonym (rys.110).

EPMA



Ettringite (hydrated calcium aluminum sulfate hydroxide) particle X-ray spectra (EDS).

Monte Carlo Simulation



Ettringite spectrum Monte Carlo simulation (WinXray software).

Rys. 110.

2. ANALIZA FAZOWA MATERIAŁÓW

2.1. XRD – rentgenowska analiza strukturalna

2.1.1. Charakterystyka ogólna metody

Co prawda tytuł podrozdziału brzmi "Analiza fazowa materiałów", ale wypada choćby przytoczyć dodatkowe możliwości interpretacji wyników dyfrakcji promieniowania X. Niektóre z tych możliwości zostaną skrótowo omówione w osobnych sekcjach. Tak więc dyfrakcję promieniowania X można wykorzystać do

- jakościowej analizy fazowej
- ilościowej analizy fazowej
- określenia struktury krystalicznej materiałów
- określenia średniego rozmiaru krystalitów
- określenie rozkładu mikronaprężeń/mikroodkształceń
- określenie naprężeń szczątkowych (makro residual macrostress)
- analizy struktury cienkich warstw
- określenia stopnia krystalizacji/dewitryfikacji materiałów amorficznych
- badań układów równowagi fazowej (linie graniczne faz w układzie, roztwory stałe, przemiany fazowe)
- identyfikacji produktów reakcji chemicznych
- określenie anizotropii orientacji krystalitów w materiale polikrystalicznym (tekstura)



Ze względu na ograniczoną objętość tego opracowania tylko niektóre z powyższych zostaną omówione w tekście.

Metoda identyfikacji fazowej przy pomocy dyfrakcji promieniowania X opiera się na fundamentalnym założeniu, iż pierwiastki i związki chemiczne w fazie skondensowanej charakteryzują się strukturą krystaliczną o unikalnych parametrach sieci (stała sieci, odległość międzypłaszczyznowa dla zadanych wskaźników Millera – patrz rys.112).



Rys. 112.

Identyfikacji dokonuje się przez porównanie zmierzonych parametrów z wartościami pozyskanymi z baz danych, które aktualnie obejmują kilkaset tysięcy różnych struktur. Tak sformułowane zadanie można rozwiązać w rozsądnym czasie wyłącznie posługując się specjalistycznym oprogramowaniem ułatwiającym przeszukiwanie baz danych.

- 2.1.2. Generacja i monochromatyzacja promieniowania X Źródła promieniowania X zostały omówione w paragrafie 1.3.2 dotyczącym spektroskopii fluorescencyjnej.
- 2.1.3. Ugięcie (dyfrakcja) promieniowania X na sieci krystalicznej i jego interferencja

Promieniowanie X oddziaływując z kryształem może podlegać rozpraszaniu koherentnemu (dyfrakcji) i niekoherentnemu, absorpcji, transmisji, odbiciu lub załamaniu.

	Incident X-rays	
	SPECIMEN Heat	
Fluorescent X-rays Scattered X	Electrons Compton recoil Photoelec	trons
Coherent From bound charges	Incoherent (Compton modified) From loosely bound charges	
	Transmitted beam	

Rys. 113.

Jeśli zajdzie rozpraszanie koherentne (dyfrakcja, ugięcie) na płaszczyznach atomowych kryształu, to pod określonym kątem odbłysku możemy zaobserwować wzmocnienie interferencyjne natężenia promieniowania wynikające z sumowania amplitud fali dla szeregu płaszczyzn o tych samych indeksach Millera.

2.1.4. Geometryczne aranżacje dyfrakcji promieniowania X

Przy określaniu struktury przestrzennej kryształów stosuje się jedną z trzech metod pomiarowych: metoda proszkowa (dla polikryształów - powder diffraction), metoda Lauego (dla monokryształów) oraz metoda obracanego kryształu. Ze względów praktycznych najpopularniejsza jest metoda proszkowa. Geometria eksperymentu w tej metodzie podlegała wieloletniej ewolucji od wersji Debye'a-Scherrera do współczesnej geometrii Bragga-Brentano. Stożek Debye'a jest zdefiniowany przez ugięcie promieniowania X (λ =const.) przez takie same kryształy o identycznej orientacji, pod kątem 20. Prążki dyfrakcyjne (interferencyjne) dla promieniowania monochromatycznego obserwuje się na pierścieniu Debye'a-Scherrera, odpowiadającemu przecięciu odpowiedniego stożka Debye'a ze sferą Ewalda. W geometrii Debye'a-Scherrera warstwa światłoczuła



Rys. 114.

stanowi pasek – wycinek sfery Ewalda. Natomiast w geometrii Bragga-Brentano pasek światłoczuły został zastąpiony detektorem promieniowania X poruszającym się po wirtualnym okręgu o promieniu R (rys.114). Ponadto w nowoczesnych rentgenowskich oprócz ograniczajacych dyfraktometrach można stosować wiązkę przestrzennie promieniowania szczelin Sollera monochromatory promieniowania umieszczone pomiędzy źródłem promieniowania (lampy Cu, Co, Fe, Mo linie K_{α}) i badanym materiałem, a także pomiędzy badanym materiałem i detektorem. Celem zastosowania monochromatorów w tej konfiguracji jest odfiltrowanie składowej K_{a2} i wzrost dokładności określenia położenia i szerokości refleksu. Aby zredukować aberrację sferyczną promieniowania, monochromator powinien mieć geometrię Johanssona (powierzchnia czołowa wyszlifowana do promienia krzywizny okręgu Rowlanda - patrz paragraf 1.3.3.2).

- 2.1.5. Detekcja promieniowania X Detektory promieniowania X zostały szczegółowo omówione w paragrafie ... dotyczącym spektroskopii fluorescencyjnej.
- 2.1.6. Interpretacja dyfraktogramów w metodzie proszkowej z wykorzystaniem baz danych (oprogramowanie).

Dyfraktogram rentgenowski stanowi wykres zależności natężenia promieniowania ugiętego na wielkiej liczbie płaszczyzn atomowych (krystalograficznych) różnych ziaren proszku (polikryształu) od kąta 20 (patrz rys.115).



W materiale proszkowym mamy na ogół do czynienia z losową orientacją przestrzenną określonych kierunków i płaszczyzn krystalograficznych pojedynczych krystalitów (monokryształów). W litych materiałach polikrystalicznych, nawet bez wcześniejszych zabiegów wprowadzających anizotropię, na ogół występuje pewna losowa, uprzywilejowana orientacja krystalograficzna, chociaż w pierwszym przybliżeniu można je rozpatrywać jako izotropowe. Ponieważ w geometrii Bragga-Brentano wektor ugięcia **S** jest zawsze prostopadły do powierzchni materiału, na dyfraktogramie znajdą się refleksy od płaszczyzn krystalograficznych tych ziarn, dla których są one równocześnie prostopadłe do wektora dyfrakcyjnego. Niestety, dla losowej krystalograficznej orientacji przestrzennej ziarn, ich odpowiednia frakcja jest stosunkowo niewielka i dlatego metoda ma niezbyt dużą czułość. Jedną ze ścieżek polepszenia czułości metody dla materiałów drobnoziarnistych jest obrót próbki podczas eksperymentu wokół osi pokrywającej się z wektorem ugięcia (rys.116).



Rys. 116.

Współczesne rozwiązania aparaturowe obejmują zarówno wersję nieruchomego źródła (lampy rentgenowskiej), obrotu próbki z określoną prędkością kątową φ oraz licznika obracającego się po okręgu goniometru z dwukrotnie większą prędkością kątową 2φ , jak i wersję nieruchomej próbki, źródła obracającego się po okręgu goniometru z prędkością kątową $-\varphi$ oraz licznika obracającego się po okręgu goniometru z prędkością kątową $+\varphi$ (rys.117).

Przy interpretacji dyfraktogramów należy też pamiętać o pewnych prostych zależnościach wynikających ze wzoru Bragga. Między innymi refleksy odpowiadające krotności długości fali (rząd interferencji *n*) można interpretować, jako refleksy od



Rys. 117.

płaszczyzn krystalograficznych o wskaźnikach Millera będących tą samą krotnością wskaźników innej rodziny płaszczyzn, ale dla pierwotnej długości fali (pierwszy rząd interferencji). Można to zapisać przy pomocy pary zależności:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$
$$\lambda = 2d_{nhnknl}\sin\theta$$

Przykładowo, refleks pierwszego rzędu od płaszczyzny (4 4 2) można interpretować jako refleks drugiego rzędu od płaszczyzny (2 2 1).

Niezwykle ważną cechą dyfraktogramów jest względne natężenie refleksów, tzn. natężenie refleksu w maksimum (lub całkowe natężenie refleksu) odniesione do natężenia najsilniejszego refleksu na dyfraktogramie. Aby wykorzystać tę cechę, należy zdefiniować czynniki określające natężenie refleksu. Natężenie refleksu jest wynikiem koherentnego rozpraszania promieniowania X (fala płaska) na atomach sieci krystalicznej i uwzględnia zarówno rodzaj centrów rozpraszających (atomowy czynnik rozpraszania oznaczany zwykle jako *f*), jak i strukturę krystaliczną (strukturalny czynnik rozpraszania oznaczany zwykle jako *f*). W tym opracowaniu pominięty zostanie wpływ polaryzacji fali padającej. Atomowy czynnik rozpraszania definiowany jest jako stosunek amplitudy fali rozproszonej przez dany atom do amplitudy takiej fali rozproszonej przez elektron

$$f = \frac{amplituda \; fali \, rozproszonej \; przez \; atom}{amplituda \; fali \, rozproszonej \; przez \; elektron}$$

Natomiast czynnik strukturalny jest definiowany jako stosunek amplitudy fali rozproszonej przez wszystkie atomy w komórce elementarnej danej sieci krystalicznej do amplitudy takiej fali rozproszonej przez elektron (uwzględnia atomowe czynniki rozpraszania wszystkich atomów w komórce elementarnej).

 $F = czynnikstrukturalny = \frac{Amplituda \ fali \ rozproszonej \ przez \ wszystkie \ atomy \ wk.e.}{amplituda \ fali \ rozproszonej \ przez \ elektron}$

Nie wchodząc zbyt głęboko w ogólną teorię rozpraszania można przyjąć, że atomowy czynnik rozpraszania zależy od liczby atomowej, długości fali pierwotnej i kąta rozpraszania (rys.118).



Wówczas czynnik strukturalny F_n^{hkl} jest sumą iloczynów odpowiednich czynników atomowych f_n i amplitud fal parcjalnych, a sumowanie wykonuje się po wszystkich atomach komórki elementarnej

$$F_n^{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \quad e^{i\varphi_j} = \sum_{j=1}^n f_j \quad e^{i[2\pi(h x'_j + k y'_j + l z'_j)]}$$

Natężenie refleksu dyfrakcyjnego jest proporcjonalne do kwadratu modułu strukturalnego czynnika rozpraszania

$$I \sim |F_n^{hkl}|^2$$

Warto zaznaczyć, że strukturalny czynnik rozpraszania nie zależy od kształtu i rozmiarów komórki elementarnej.

W rzeczywistości względna wartość natężenia refleksu zależy także od subtelniejszych cech materiału oraz bez wątpienia od warunków eksperymentu. Można ją opisać zależnością wykorzystywaną w metodzie Rietvelda

$$I_{calc} = I_{bck} + S \Sigma_{hkl} C_{hkl} (\boldsymbol{q}) | F_n^{hkl} (\boldsymbol{q}) |^2 P_{hkl} (\boldsymbol{q})$$

gdzie I_{bck} –natężenie tła, S – czynnik skali, $C_{hkl}(q)$ – poprawki wynikające z geometrii eksperymentu, F_{hkl} (**q**) – strukturalny czynnik rozpraszania, P_{hkl} (**q**) – funkcja aparaturowa opisująca poszerzenie refleksu wynikające ze skończonego rozmiaru ziarn, tekstury oraz stanu naprężeń. We wzorze tym zawarta jest także informacja o krotności równoważnych krystalograficznie płaszczyzn, absorpcji promieniowania X w materiale oraz czynnik temperaturowy (pomijamy polaryzację fali padającej oraz tzw. czynnik Lorentza). Stworzono szereg baz danych zawierających wzorcowe dyfraktogramy olbrzymiej ilości związków chemicznych (na przykład http://database.iem.ac.ru/mincryst/, http://webmineral.com/, http://barns.ill.fr/), w tym najpopularniejszą z nich znaną jako PDF (Powder Diffraction Files), liczącą kilkaset tysięcy pozycji i aktualizowaną na bieżąco. Przykładową kartę z bazy PDF odpowiadającą złożonemu tlenkowi dysprozu i skandu DyScO₃ przedstawiono na

Dysco ₃	dÀ	Int	hkł	dÅ	Int	bkl
Dysprosium Scandium Oxide Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter Monó. d-sp Cut off Int. Diffractometer Ul _{cor} , 2.60 Ref. Price, McCarthy, Penn State University, University Park, Penn- sylvania, USA., JCPDS Gran-in-Aid Report, (1974)		20 6 25 100 25 8 6	110 111 020 112 200 021 211 211			
Sys. Orthorhombic S.G. Pbnm (62) a 5.440 b 5.713 c 7.887 A C α β Y Z 4 C Ref. Ibid. mp D_ mp	2.314 2.241 2.188 1.971 1.934 1.911	10 12 8 35 8 16	022 202 113 004 023 221			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$		12 25 10 10 16 30 10 4 6	114 131 132 024 204 312 133 041 224 116			

Rys. 119.

rys.119, a kartę z bazy *http://database.iem.ac.ru/mincryst/* odpowiadającą tlenkowi itru pokazano na rys.120.



Rys. 120.

Korzystanie z tych baz dla identyfikacji dyfraktogramów wymaga specjalistycznego oprogramowania. Oprogramowanie takie tworzą między innymi producenci aparatury rentgenowskiej (na przykład komercyjne oprogramowanie *X'pert High Score Plus* autorstwa FEI), ale funkcjonują w światowym obiegu także ogólnodostępne programy, jak *PCPDF WIN* lub *QualX*. Jeżeli badany materiał zawiera fazę amorficzną (szklistą), obserwujemy na dyfraktogramie charakterystyczne szerokie pasmo i nałożone na to pasmo refleksy pochodzące od faz krystalicznych (rys.121).



.,.

2.1.7. Ilościowa analiza fazowa

W pewnych przypadkach możliwe jest ilościowe określenie masowej frakcji wybranej fazy w materiale. Metoda opiera się na założeniu, że frakcja ta jest proporcjonalna do natężenia refleksu pochodzącego od tej fazy. Jeżeli potrafimy spreparować szereg proszków o znanych zawartościach fazy (wzorce), to możliwe jest wykreślenie krzywej kalibracji będącej liniową funkcją natężenia refleksu (rys.122).

$$\frac{I_a}{I_b} = k \frac{X_a}{X_b}$$

gdzie I_a , I_b są natężeniami silnych (najsilniejszych) refleksów fazy a i fazy b, natomiast X_a oraz X_b są frakcjami masowymi odpowiednich faz. Wówczas współczynnik *k* jest nachyleniem krzywej kalibracyjnej (rys.122), a procedurę nazywa się metodą wzorców wewnętrznych (RIR – relative intensity ratio).



Rys. 122.

Alternatywną metodą ilościowej analizy fazowej jest metoda wzorców zewnętrznych (RIR – reference intensity ratio). W metodzie tej wzór łączący natężenia refleksów z frakcją masową fazy *A* jest podobny do metody wzorców wewnętrznych, ale jest nieco zmodyfikowany

$$\frac{I_{(hkl)A}}{I_{(hkl)'B}} = k \frac{X_A}{X_B}$$

Jako wzorzec (B) wybiera się korund (Al₂O₃) i przyjmuje się, że mieszanina faz zawiera korund i wybraną fazę w proporcji 50:50. Wówczas w bazie danych ICDD PDF-2 można odszukać wartość współczynnika $k_A = RIR_A = I_A/I_{cor}$ dla najsilniejszego refleksu (100%) wybranej fazy. Jeśli potrafimy odnaleźć współczynniki RIR dla wszystkich faz zawartych w materiale, to przyjmując sumę frakcji równą 1 możemy obliczyć udział masowy każdej fazy. Należy pogodzić się z faktem, iż praktycznie można tę metodę traktować tylko jako przybliżoną, gdyż szereg czynników może znacznie zdeformować końcowy wynik. Najistotniejszym czynnikiem jest ewentualna tekstura w materiale, a inne czynniki, to występowanie roztworów stałych, nakładanie się refleksów, rozmiary krystalitów, czy odkształcenie sieci krystalicznej. 2.1.8. Określanie średniego rozmiaru krystalitów oraz lokalnego stanu naprężeń

Dla proszków o rozmiarach krystalitów poniżej 120 nm można określić ich średnią średnicę posługując się wzorem Scherrera.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

gdzie D - średnia wielkość krystalitów [nm],

K – stała Scherrera wynosząca 0,9,

λ – długość fali zastosowanego promieniowania rentgenowskiego [nm],

FWHM – szerokość połówkowa wybranego refleksu dyfrakcyjnego [rad],

 θ – kąt ugięcia dla wybranego refleksu (kąt Bragga) [rad].

Przyjmuje się, że szerokość refleksu składa się z poszerzenia aparaturowego oraz czynników strukturalnych materiału (rys.123).



Natomiast zależność szerokości połówkowej refleksu w szerokim zakresie kątów odbłysku umożliwia zastosowanie tzw. procedury Williamsona-Halla i równoczesne określenie zarówno średniej średnicy krystalitów, jak i lokalnego stanu naprężeń. Opiera się ona o założenie addytywności poszerzenia refleksu β_s na skutek lokalnego odkształcenia ε i składowej β_D wynikającej ze skończonego rozmiaru krystalitów. Przy dodatkowym założeniu o izotropowości stanu naprężeń (*USDM – uniform stress deformation model*) całkowite poszerzenie (z uwzględnieniem poszerzenia aparaturowego) refleksu można więc zapisać, jako

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D\cos\theta}\right) + 4\varepsilon\tan\theta$$

Ilustracją zastosowania analizy Williamsona-Halla jest rysunek 124, na którym pokazano analizowany dyfraktogram, przeskalowany pojedynczy refleks oraz wykres



Williamsona-Halla (SSP – "size-strain plot").

Rys. 124.

2.1.9. Uprzywilejowana orientacja krystalitów (tekstura).

W sytuacjach, kiedy orientacja krystalograficzna ziarn w materiale proszkowym lub w polikrysztale nie jest losowa, a można wyróżnić określony uprzywilejowany kierunek (teksturę), drastycznie zmieniają się wzajemne natężenia refleksów (rys.125)



Rys. 125.

Aby określić tą uprzywilejowaną orientację krystalograficzną, wykonuje się pomiar tzw. figur biegunowych (projekcja stereograficzna). Geometrię takiego eksperymentu oraz figury biegunowe odpowiadające losowej orientacji krystalitów (a) i orientacji uprzywilejowanej (b) przedstawiono na rys.126.



Rys. 126.

Przy ustalonych wartościach kątów $\theta/2\theta$ uzmiennia się kąt Φ w granicach 0-360° (rys.126, z lewej) dla kilku wartości kąta Ψ i uzyskuje się odpowiednie figury biegunowe (rys.127).



Pole Figure

Rys. 127.

Niekomercyjne oprogramowanie rentgenowskiej analizy fazowej dostępne w internecie:

GSAS – określanie struktury krystalicznej metodą Rietvelda FullProf - określanie struktury krystalicznej metodą Rietvelda Rietan - określanie struktury krystalicznej metodą Rietvelda PowderCell – wizualizacja struktury krystalicznej I symulacja dyfraktogramów JCryst – symulacja stereogramów

2.2. EBSD – dyfrakcja elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych w skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Półprzewodnikowe matryce CCD (charge coupled device) są w ostatnich latach stosowane do rejestracji dyfrakcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych (tzw. linie pseudo-Kikouchi). Zarejestrowane dyfraktogramy pozwalają na identyfikację fazową elementów struktury o niewielkich rozmiarach (mikrodyfrakcja). W literaturze anglojęzycznej stosuje się dla niej oznaczenia EBSP, EBSD [Dingley D. J., Randle V., 1992]. Ponieważ popularność tej techniki znacząco rośnie w ostatnich latach, wypada jej poświęcić nieco więcej uwagi.

Rodzaj faz oraz orientacja ziaren, a także właściwości i mikrostruktura ich granic mają zasadniczy wpływ na cechy użytkowe nowoczesnych materiałów inżynierskich. Dlatego też istotną sprawą jest zastosowanie takiej techniki badawczej, która dostarcza informacji o wielkości ziaren, ich orientacji krystalograficznej oraz jednocześnie o składzie fazowym analizowanego materiału. Techniką badawczą, powyższe wymagania, jest dyfrakcja elektronów która spełnia wstecznie rozproszonych w skaningowym mikroskopie elektronowym (EBSD w SEM). Stanowi ona istotny wkład do analizy krystalograficznej i strukturalnej, dostarczając danych o bezwzględnej i względnej orientacji ziaren, katach dezorientacji, płaszczyznach granic międzyziarnowych i identyfikacji nieznanych faz [m.in.: Dingley D.J., Randle V., 1992, Wright S.I., Adams B.L., 1992, Wright S.I. i in., 1993, Schwarzer R.A., 1997, Small J.A., Michael J.R., 2001, Humpreys J.F., 1999, 2001, Schwarz A.J. i in. 2000, Faryna M., 2003].

W skaningowym mikroskopie elektronowym zbieżna wiązka elektronów oddziałuje z próbką nachyloną w stosunku do osi optycznej mikroskopu o kąt 70.53⁰. Jednym z efektów oddziaływania wiązki jest rozpraszanie sprężyste oraz związana z nim dyfrakcja elektronów na płaszczyznach krystalograficznych w warstwach przypowierzchniowych badanego materiału. Głębokość, na której następuje ugięcie elektronów na płaszczyznach krystalograficznych, zależy od energii elektronów wiązki oraz od średniej liczby atomowej próbki. Generalnie, nie przekracza ona 100 nm, przy czym dla większości materiałów zjawisko to zachodzi na głębokości około 50 nm.

Elektrony ugięte na płaszczyznach krystalograficznych zgodnie z prawem Bragga tworzą dwa stożki rozpraszania, tzw. *stożki Kossela*. Efektem przecięcia tych stożków z płaszczyzną ekranu pokrytego luminoforem, umieszczonego w niewielkiej odległości od próbki, jest system pasm zwanych *liniami Kikuchiego (lub liniami pseudo-Kikouchi)*. Widoczne są one jako linie proste, gdyż kąty wierzchołkowe stożków Kossela są bliskie 180⁰. Położenie tych linii (pasm) jest unikalne dla poszczególnej orientacji krystalograficznej, a także dla danego systemu symetrii (rysunek 8.8). Aby precyzyjnie zlokalizować miejsce analizy, rejestruje się dodatkowo obraz modulowany sygnałem pochodzącym od elektronów rozproszonych pod kątem różnym od kata ugięcia Bragga (tzw. *forward scattered electrons*). W tym celu do obudowy ekranu pokrytego luminoforem umocowany jest układ dwóch płytek półprzewodnikowych (SSD – Solid State Detector), zwany detektorem Vanguarda.



Rys. 128. Schemat tworzenia linii Kikuchiego w skaningowym mikroskopie elektronowym [Faryna M., 2003]

Pomiar pojedynczych orientacji krystalograficznych może być realizowany w SEM w dwojaki sposób: a) przez przesuw wiązki elektronowej po powierzchni nieruchomej próbki (odwzorowanie małych obszarów – analiza krystalitów o rozmiarach kilku lub kilkunastu mikronów), b) przez przesuw stolika goniometrycznego przy unieruchomionej wiązce elektronowej (odwzorowanie dużych powierzchni – analiza krystalitów o rozmiarach kilkuset mikronów do milimetrowych).

Metoda EBSD jest obecnie w pełni skomputeryzowaną techniką badawczą. Oznacza to, iż obrazy linii (pasm) Kikuchiego są rejestrowane, a następnie przetwarzane w sposób całkowicie automatyczny za pomocą dedykowanych programów komputerowych. Określenie orientacji sprowadza się do zlokalizowania układu osi współrzędnych analizowanej próbki względem układu osi współrzędnych krystalograficznych danego ziarna. Program komputerowy porównuje orientacje sąsiadujących ze sobą punktów i jeżeli różnica kątowa nie przekracza określonej wartości (względne określenie orientacji pomiędzy dwoma sąsiadującymi punktami pomiarowymi - kątowa zdolność rozdzielcza analizy), to te dwa sąsiadujące punkty są zakwalifikowane jako pochodzące od jednego ziarna. Jeżeli natomiast wartość kątowa jest większa od pewnej wartości progowej (~ 0.5°), to program kwalifikuje te punkty jako pochodzące od różnych krystalitów. Przypisując poszczególnej orientacji określony kolor, uzyskać można mapę orientacji krystalograficznych, na której pojedyncze krystality przedstawione są za pomocą zróżnicowanych kolorów (tzw. orientation map). W podobny sposób, na podstawie analizy linii Kikuchiego, konstruować można mapę rozkładu poszczególnych faz występujących w obszarze mapy fazowe), przypisując odpowiednie analizowanej próbki (tzw. kolory poszczególnym fazom krystalograficznym. Zarówno tworzenie map pojedynczych orientacji, jak i poszczególnych faz nosi nazwe mikroskopii orientacji (Orientation Imaging Microscopy).

104

Podstawowym warunkiem zarówno podczas akwizycji map orientacji, jak i map fazowych jest znajomość parametrów krystalograficznych fazy/faz występujących w próbce. Na podstawie znajomości grupy przestrzennej Lauego oraz parametrów sieciowych, a także ułożenia poszczególnych atomów w komórce elementarnej program oblicza czynnik strukturalny dla pojedynczych płaszczyzn krystalograficznych i natężenie wiązek ugiętych zgodnie z prawem Bragga oraz eliminuje płaszczyzny, które nie uginają elektronów.

3. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

3.1. Wstęp

Na pytanie: "co to jest mikroskop?" każdy uczeń odpowie: urządzenie do otrzymywania powiększonych obrazów małych obiektów. Jest to też prawdą w przypadku mikroskopii elektronowej, ale czy tylko? David B. Williams i C. Barry Carter we wstępie do swojej wspaniałej książki na temat transmisyjnej mikroskopii elektronowej twierdzą, że dziś, dzięki gwałtownemu rozwojowi tej techniki w ostatnich kilkudziesięciu latach, żaden inny instrument nie pozwala na uzyskanie tak wielu możliwości charakterystyki materiałów z tak olbrzymią zdolnością rozdzielczą zarówno przestrzenną jak i analityczną. Rzeczywiście, coraz bardziej staje się oczywistym fakt, że transmisyjna mikroskopia elektronowa jest głównym narzędziem pozwalającym na całkowitą charakterystykę materiałów w skali atomowej [1]. Jest to możliwe właśnie dzięki wykorzystaniu wiązki elektronowej, która jako promieniowanie jonizujące padając na próbkę wywołuje szereg różnych efektów, niosących informację o materiale (Rys. 1)



Rys. 1 Przykłady sygnałów generowanych w próbce na którą pada wysokoenergetyczna wiązka elektronów

Najbardziej popularne techniki używane w tak zwanych analitycznych mikroskopach elektronowych to technika XEDS (X-ray energy-dispersive spectrometry)-spektrometria promieniowania X z dyspersją energii oraz technika EELS (electron energy-loss spectrometry) - spektrometria strat energii elektronów. Dają one m.in. możliwość analizy składu chemicznego w nano-obszarach oraz określania typu wiązań chemicznych pomiędzy pierwiastkami znajdującymi się w próbce.

Niniejsze opracowanie ograniczone zostanie do podstawowych funkcji transmisyjnej mikroskopii elektronowej tj. uzyskiwania i interpretacji obrazów mikroskopowych i dyfrakcji elektronów. Intencją autorki jest pokazanie, że transmisyjna mikroskopia elektronowa nawet w takim ograniczeniu nie jest jedynie metodą uzyskiwania "ładnych obrazków", wymaga znajomości krystalografii, zjawiska dyfrakcji, rodzajów kontrastu. Jedynie pełne wykorzystanie tej wiedzy pozwala na opis struktury materii w skali atomowej.

3.2. Podstawowe prawa i pojęcia

3.2.1. Podstawowe właściwości elektronów

Ruska, budując pierwszy mikroskop elektronowy nie słyszał o teorii de Broglie'a, a jednak dziś mikroskopia elektronowa wręcz rutynowo wykorzystuje zarówno falową jak i korpuskularną naturę elektronów. Ten dualizm korpuskularno-falowy zawarty jest w słynnym równaniu wiążącym pęd cząstek, *p* z długością ich fali λ , poprzez stałą Plancka, *h*:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1}$$

W mikroskopii elektronowej pęd elektronów związany jest z napięciem przyśpieszającym elektrony *V*, które nadaje im energię potencjalną *eV*, a ta z kolei musi być równa energii kinetycznej:

$$eV = \frac{mv^2}{2} \tag{2}$$

Z definicji pęd obiektu (tutaj: elektronów), p jest równy iloczynowi jego masy (m_o) i prędkości (v) a więc możemy zapisać:

$$p = m_o v = (2m_o eV)^{1/2}$$
 (3)

a skoro z drugiej strony pęd jest związany z długością fali równaniem de Broglie'a, można powiązać długość fali wiązki elektronów z napięciem przyśpieszającym w mikroskopie elektronowym równaniem:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_o eV)^{1/2}} \tag{4}$$

Tutaj m_o jest masą elektronu pozostającego w spoczynku, tak więc zaniedbaliśmy efekty relatywistyczne. Niestety w przypadku mikroskopii elektronowej nie mogą być one zaniedbane dla napięcia przyśpieszającego 100 kV i powyżej (Tabela 1). Tak więc równanie (4) należy zmodyfikować:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_0 eV(\frac{1+eV}{2m_0c^2})]^{1/2}}$$
(5)

Tabela 1 Długość fali wiązki elektronów w zależności od napięcia przyśpieszającego

Napięcie przyśpieszające	Długość fali	Relatywistyczna długość
[kV]	nierelatywistyczna	fali
	[Å]	[Å]
100	0,0386	0,0370
120	0,0352	0,0335
200	0,0273	0,0251
300	0,0223	0,0197
400	0,0193	0,0164
1000	0,0122	0,0087

3.3. Zdolność rozdzielcza

W dobie powszechnego stosowania komputerów, na pytanie co to jest zdolność rozdzielcza (rozdzielczość) pada odpowiedź: jest to liczba punktów (pikseli) wyświetlanych na jednostce długości. Mamy tu na myśli rozdzielczość obrazu. Z kolei myśląc o mikroskopie, myślimy o przyrządzie, który powiększa obiekty zbyt małe, aby mogły być obserwowane gołym okiem. Zakładamy po cichu, że im większe

powiększenie możemy uzyskać, tym lepszy jest nasz mikroskop. Jednakże, mikroskop aby powiększać małe obiekty musi je rozróżniać, musi "widzieć", że punkt A położony bardzo blisko punku B jest innym punktem. To rozumowanie prowadzi nas do pojęcia zdolności rozdzielczej instrumentu: jest to najmniejsza odległość pomiędzy dwoma punktami, które ten instrument rozróżnia jako oddzielne punkty. Zdolność rozdzielcza jest tu więc wyrażona w jednostkach długości. Zależy ona od jakości soczewki obrazującej oraz długości fali użytego promieniowania.

Już w 1878 roku Ernst Abbé [2] wykazał, że zdolność rozdzielcza mikroskopów świetlnych jest ograniczona przez długość fali światła widzialnego. Podał wzór na teoretyczną zdolność rozdzielczą:

$$d = \frac{0.61\lambda}{nsin\beta} \tag{6}$$

gdzie: $\lambda - d$ ługość fali użytego promieniowania

n – współczynnik załamania soczewki

β – kąt rozwarcia soczewki

Im mniejsza więc długość fali, tym lepsza zdolność rozdzielcza. Mianownik w tym wzorze określa tzw. aperturę numeryczną, opisuje zależność zdolności rozdzielczej od właściwości soczewki.

Oznacza to w praktyce, że nawet stosując ciecz immersyjną i światło nadfioletowe najmniejsze obiekty, które można obserwować metodą mikroskopii świetlnej są rzędu wielu dziesiątek nanometrów. Długo nie wymyślono niczego, co pozwoliłoby przekroczyć tę zdolność rozdzielczą. Przełom nastąpił w latach 30-tych XX wieku dzięki dwóm odkryciom. Były to:

- Odkrycie falowej natury elektronów, teoretycznie postulowanej przez de Broglie'a w 1924 r [3] a potwierdzonej niezależnie przez Davissiona i Germera [4] oraz Thomsona i Reida [5] w 1927 r, oraz
- Odkrycie zdolności skupiania wiązki elektronów przez cewkę magnetyczną w sposób analogiczny do skupiania światła przez soczewki wklęsłe przez Busha [6] w 1926-27.

Zdolność rozdzielcza ludzkiego oka waha się w granicach 0.1 - 0.2 mm, zdolność rozdzielcza mikroskopów świetlnych jest rzędu $0.2 \ \mu$ m (dla światła zielonego). Długość fali wiązki elektronowej jest wiele rzędów wielkości mniejsza od długości fali świetlnej, oznacza to iż nieporównywalnie mniejsze obiekty mogą być obrazowane przez mikroskop elektronowy.

Prototyp pierwszego mikroskopu elektronowego zbudowali Ernst Ruska i Max Knoll w 1931r, pracujący w Instytucie Wysokich Napięć Politechniki Berlińskiej (Technische Hochschule). Ich urządzenie było "skutkiem ubocznym" prac nad oscylografami katodowymi, przyrządami do badania szybkozmiennych pól i prądów elektrycznych. Młody Ernst Ruska był doktorantem w tym laboratorium i jego główne zadanie badawcze dotyczyło możliwości ogniskowania wiązki elektronowej. Przeprowadził bardzo drobiazgowe badania ogniskowania wiązki przez cewkę używaną wówczas w wysoko-napięciowych oscylografach. Stwierdził, że zastosowanie żelaznego cylindra w którym umieścił cewkę ogniskującą, pozwoliło na zwiększenie zdolności rozdzielczej. Przez kolejne lata Ruska i Knoll doskonalili swój wynalazek i w roku 1933 pokazali obrazy o powiększeniu 12 000 razy uzyskane na własnoręcznie zbudowanym instrumencie (Rys. 2).


Rys. 2 Transmisyjny mikroskop elektronowy skonstruowany przez Ruskę

Jednakże w czasach Ruski niewiele było przedmiotów, które można było obrazować ta technika. Dopiero w połowie lat 50-tych dwudziestego wieku nauczono się ścieniać metalowe próbki do grubości, przy której mogły być prześwietlone przez wiązkę elektronów. Od tego momentu nastąpił gwałtowny rozwój techniki mikroskopii elektronowej zarówno na poziomie instrumentów jak i teorii kontrastu dyfrakcyjnego. Niestety, zdolności rozdzielcze transmisyjnych mikroskopów elektronowych były znacznie mniejsze niż teoretyczna zdolność rozdzielcza (wzór 6). Soczewki elektromagnetyczne, podobnie jak soczewki w mikroskopach świetlnych są dalekie od doskonałości i wykazują wady takie jak aberracja sferyczna, aberracja chromatyczna czy astygmatyzm. Sposoby korekcji tych niedoskonałości są zupełnie inne niż w przypadku mikroskopów świetlnych. W konstrukcji transmisyjnych mikroskopów elektronowych wprowadzono na przykład dodatkowe soczewki tzw. stygmatory do korekcji astygmatyzmu objektywu czy kondensora. Aberracja chromatyczna może być zminimalizowania poprzez stosowanie bardzo cienkich preparatów, najważniejszy więc wpływ na zdolność rozdzielczą instrumentu ma aberracja sferyczna soczewki obiektywu, najsilniejszej soczewki, która tworzy pierwszy obraz preparatu. Aberracja sferyczna polega na ogniskowaniu w innym punkcie promieni przechodzących przez soczewkę blisko jej osi optycznej niż promieni przechodzących przez skrajne miejsca soczewki. Można ją ograniczyć przez zastosowanie przysłony, która zmniejsza kat rozwarcia soczewki ß. Jednakże zmniejszając kąt rozwarcia soczewki zwiększamy d (wzór 6) a więc zmniejszamy rozdzielczość soczewki. Tak więc mamy do czynienia z dwoma przeciwnie działającymi czynnikami. Duży kąt rozwarcia soczewki powoduje zwiększenie działania aberracji sferycznej, co wpływa niekorzystnie na zdolność rozdzielcza. Mały kąt rozwarcia soczewki powoduje zmniejszenie rozdzielczości. W konsekwencji istnieje apertura optymalna, dla której te dwa ograniczenia są równe i wpływ aberracji sferycznej jest zgodny z wpływem ograniczenia rozpraszania. Pozwala to na sformułowanie praktycznej zdolności rozdzielczej instrumentu zależnej od jakości soczewki obiektywu:

$$d = BC_s^{1/4}\lambda^{3/4} \tag{7}$$

gdzie: *B* - stała o wartości 0.56 do 0.43

- C_s współczynnik aberracji sferycznej (wymiar długości)
- λ długość fali elektronowej.

Widzimy więc zależność nie tylko od długości fali zastosowanego promieniowania, ale także od współczynnika aberracji sferycznej obiektywu. Dopiero w ostatnich latach skonstruowano korektory współczynnika aberracji sferycznej, skomplikowanej budowy soczewki, które działają jak soczewki wklęsłe i minimalizują wartość współczynnika C_s. Podrażają one i tak już niemały koszt mikroskopu, ale efekt ich działania można zobaczyć na Rys. 3.



Rys. 3 Granica ziarna w SrTiO₃ obrazowana bez korektora C_s (lewe zdjęcie) i z korektorem C_s (zdjęcie po prawej stronie), obrazy wysokorozdzielcze [1]

3.4. Budowa i zasada działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Transmisyjny mikroskop elektronowy, a właściwie główna jego część tj. kolumna jest zbudowana z układu oświetlającego, komory próbki i obiektywu oraz z układu obrazującego. Układ oświetlający zawiera działo elektronowe, gdzie wytwarzana i wstępnie formowana jest wiązka elektronów oraz zespół soczewek zwanych kondensorami, których zadaniem jest formowanie wiązki i ogniskowanie jej na próbce. Stosowane są dwa rodzaje formowania i ogniskowania wiązki: równoległa wiązka, wykorzystywana w konwencjonalnej mikroskopii elektronowej do uzyskiwania obrazów mikroskopowych oraz obrazów dyfrakcji elektronów z wybranego obszaru, oraz wiązka silnie zogniskowana na próbce, stosowana do otrzymywania obrazów dyfrakcyjnych zbieżnej wiązki (a także w tzw. mikroskopach skaningowo-transmisyjnych - STEM).

Najważniejszą częścią mikroskopu jest komora próbki i soczewka obiektywowa. To tutaj elektrony doznają oddziaływania z materiałem próbki i po przejściu przez obiektyw tworzone są różne obrazy: obraz mikroskopowy oraz obraz dyfrakcyjny. Tak więc soczewka obiektywu jest najważniejszą soczewką w mikroskopie, jej jakość determinuje rzeczywistą zdolność rozdzielczą instrumentu. Te pierwsze obrazy wytworzone przez obiektyw są następnie dalej powiększane i ogniskowane na ekranie fluorescencyjnym (bądź przez różnego typu kamery na ekranie komputera) przez soczewki układu obrazującego. Są to tzw. soczewka pośrednia i projektor.

Oprócz wyżej wymienionych części mikroskop zawiera wiele innych, takich jak apertury, soczewki korygujące błędy głównych soczewek, a poza kolumną - układ wysokiego napięcia, układ próżniowy, ale znajomość tych pierwszych jest niezbędna dla zrozumienia tworzenia się obrazów i ich rejestracji. 3.4.1. Układ oświetlający

Układ oświetlający składa się ze źródła elektronów tzw. działa elektronowego oraz zespołu soczewek zwanych kondensorami. Rozróżnia się dwa typy dział elektronowych: działa emisji termicznej oraz działa emisji polowej (sekcja 1.7.2). W tych pierwszych do wytworzenia wiązki elektronów wykorzystuje się podgrzanie działa, którym jest włókno wolframowe bądź kryształ LaB₆ (Rys. 4A,C). W działach emisji polowej wykorzystuje się silne pole elektryczne powstające na ostrzu działa w wyniku przyłożonego napięcia, do wyrwania elektronów w wyniku efektu tunelowania. Najczęściej stosowanym na ostrze działa materiałem jest kryształ wolframu (Rys. 4B,D).



Rys. 4 Schemat działa emisji termalnej (A) oraz emisji polowej (B) oraz kryształ LaB₆ (C) i ostrze wolframowe (D) [1]

W nowoczesnych mikroskopach wykorzystujących działa emisji termicznej nie stosuje się już włókien wolframowych. Jasność wiązki, jej koherencja, średnica wytwarzanej wiązki a także czas życia włókna są nieporównywalnie lepsze w działach elektronowych wykorzystujących kryształ LaB₆. W działach emisji polowej gęstość prądu wiązki jest olbrzymia, a co za tym idzie również jasność. Także koherencja wiązki elektronów jest wyższa w przypadku tych rodzajów działa. Tak więc do otrzymywania obrazów wysokorozdzielczych, badania metodą strat energii elektronów, czy analizy chemicznej w nanoobszarach te działa są najlepsze. Z drugiej strony, ponieważ średnica wiązki wytwarzanej w takich działach jest bardzo

mała, obserwacje próbek przy względnie małych powiększeniach są utrudnione, dla takich obserwacji lepsze są działa emisji termicznej.

Wiązka wytworzona w dziale jest dalej formowana przez układ soczewek zwanych kondensorami, tak aby była równoległą lub prawie równoległą do osi optycznej mikroskopu (Rys. 5).



Rys. 5 Dwa sposoby otrzymywania wiązki elektronów równoległej do osi optycznej mikroskopu [1]

W przypadku tworzenia obrazów dyfrakcji zbieżnej wiązki, moc soczewek kondensorów jest dobierana w taki sposób, aby uzyskać pełne zogniskowanie wiązki na próbce.

3.4.2. Układ obrazujący

Działanie układu obrazującego można prześledzić na schemacie przedstawionym na Rys. 6. Elektrony po rozproszeniu (ugięciu) na próbce zostają skupione przez soczewkę obiektywową.



Rys. 6. Schemat tworzenia się dwóch podstawowych obrazów w mikroskopie transmisyjnym (A) - obraz dyfrakcyjny, (B) obraz mikroskopowy [1]

Te elektrony, które po rozproszeniu na próbce są do siebie równoległe zostają skupione w płaszczyźnie ogniskowania obiektywu tworząc obraz dyfrakcyjny próbki. Elektrony, które wychodzą w różnych kierunkach, ale z jednego punktu próbki, tworzą obraz tego punktu w I płaszczyźnie obrazowania (I obraz pośredni). Tak więc soczewka obiektywu tworzy równocześnie dwa typy obrazów: dyfrakcyjny i powiększony obraz próbki (tzw. obraz mikroskopowy w odróżnieniu od obrazu dyfrakcyjnego). Obrazy te tworzą się w różnych płaszczyznach. Zadaniem kolejnej soczewki tzw. soczewki pośredniej jest wybór danego obrazu do dalszego powiększania i "przekazania" soczewce projektora. Poprzez zmianę prądu w soczewce pośredniej zmienia się jej ogniskowa więc "zbiera" ona obraz z płaszczyzny ogniskowania (Rys. 6A) bądź z płaszczyzny I obrazu (Rys. 6B). Schemat przedstawiony na Rys. 6 jest oczywiście bardzo uproszczony, wiekszość współczesnych mikroskopów zawiera znacznie większą liczbę soczewek w układzie obrazowania, co umożliwia uzyskania różnych zakresów powiększeń zarówno w przypadku obrazów dyfrakcyjnych jak i mikroskopowych. Schemat ten zawiera również położenie dwóch apertur: obiektywowej - w płaszczyźnie ogniskowania obiektywu oraz apertury SAD/SAED (z angielskiego "selected area (electron) diffraction"), umożliwiajacej wybór obszaru z którego uzyskujemy obraz dyfrakcyjny. Znajduje się ona w płaszczyźnie powstawania pierwszego obrazu. Znaczenie tych apertur jest bardzo istotne. Pierwsza, apertura obiektywu umożliwia wybór jednej lub więc wiązek ugiętych na preparacie do tworzenia obrazu mikroskopowego (patrz. p. 4). Druga ogranicza obszar, z którego otrzymujemy informację na obrazie dyfrakcyjnym. Zaleta transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest fakt, że uzyskujemy informacje z bardzo małych obszarów. Wielkość takiego obszaru możemy regulować na dwa sposoby: przez zogniskowanie wiązki do bardzo małej średnicy. Informacja bedzie wówczas pochodzić z obszaru oświetlonego przez wiazke, ale tracimy wówczas równoległość wiązki padającej do osi optycznej mikroskopu, a refleksy dyfrakcyjne widoczne są w postaci dysków o pewnej średnicy (metoda zbieżnej wiązki). Drugim sposobem jest właśnie zastosowanie apertury limitującej obszar zainteresowań. Oczywiście najlepszym wyjściem byłoby wstawić te aperture bezpośrednio pod próbka, jednakże ze względów konstrukcyjnych jest to niemożliwe. Apertura ta wstawiana jest w płaszczyźnie pierwszego obrazu (Rys. 6A) i stwarza wirtualną aperturę w płaszczyźnie próbki, będącą pomniejszonym obrazem naszej apertury SAD. W praktyce przy użyciu tej metody można otrzymać informację z obszaru o średnicy około 0.4 µm.

Podsumowując powyższy punkt niniejszego rozdziału należy podkreślić, że transmisyjny mikroskop elektronowy jest urządzeniem, które pozwala za pomocą jednego przycisku przejść z obrazu mikroskopowego do obrazu dyfrakcyjnego i na powrót. Jest to niezmiernie istotne, gdyż uzyskane informacje krystalograficzne o fazach występujących w materiale są powiązane z ich morfologią, miejscem ich występowania, wielkością i ilością. Należy również pamiętać, że te dwa rodzaje obrazów wzajemnie się uzupełniają, i nie sposób poprawnie interpretować obrazy mikroskopowe bez znajomości odpowiadających im obrazów dyfrakcyjnych.

3.5. Dyfrakcja elektronów

Wiązka elektronów o określonej energii eV oddziałuje z materiałem próbki ulegając rozproszeniu, jeśli traktujemy ją jako zbiór cząstek, lub ugięciu, czyli dyfrakcji - jeśli traktujemy ją jako falę o długości danej wzorem (5). Zjawisko dyfrakcji i interferencji fal elektronowych podlega tym samym prawom, co dyfrakcja i interferencja dowolnego rodzaju fal, w tym np. promieniowania rentgenowskiego. W wyniku interferencji ugiętych fal może nastąpić w określonych kierunkach wzmocnienie fali, podczas gdy we wszystkich pozostałych kierunkach oddziaływujące fale wzajemnie się znoszą i następuje ich wygaszanie. Dzieje się tak wówczas, gdy ugięcie fal następuje na periodycznie zbudowanym układzie przeszkód; w przypadku światła widzialnego może to być siatka dyfrakcyjna, w przypadku promieniowania rentgenowskiego czy elektronowego jest do sieć krystaliczna materiału próbki. Kierunki w których następuje wzmocnienie opisane są znanym prawem Bragga

$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta$ (8)

gdzie: d_{hkl} - odległości międzypłaszczyznowe danej rodziny płaszczyzn o wskaźnikach hkl

 λ - długość fali,

 θ - kąt Bragga (określa kierunek wzmocnionej wiązki ugiętej, kąt pomiędzy wiązką padającą a ugiętą jest równy 2 θ),



Rys. 7 Obraz dyfrakcyjny (elektronogram) stopu NiTi zawierającego fazę R

Stad obraz dyfrakcyjny ciała krystalicznego zawsze zawierać będzie ostre refleksy (Rys. 7) w odróżnieniu od takiego obrazu dla substancji amorficznej. Zawiera również informacie 0 strukturze krystalicznej, orientacji względem zewnętrznego układu współrzędnych, wzajemnej orientacji poszczególnych ziaren, CZV faz występujących w próbce, a także czy mamy do czynienia z materiałem monokrystalicznym, polikrystalicznym, a może nanokrystalicznym lub steksturowanym.



Rys.8 dyfrakcji elektrohow od próbki amorficznej (a), nanokrystalicznej (b) drobnokrystalicznej (c), steksturowanej (d)

Prawo Bragga można również przedstawić graficznie za pomocą tzw. konstrukcji Ewalda. Załóżmy, że fala padająca opisana jest wektorem falowym **k**_I, którego długość jest równa $1/\lambda$ a zwrot określa kierunek rozchodzenia się fali. Każda fala ugięta będzie opisana wektorem falowym **k**_D. Jeśli założymy, że mamy do czynienia z rozproszeniem sprężystym, a więc bez straty energii, to długość tego wektora będzie również równa $1/\lambda$ a jedynie kierunek tego wektora będzie inny. Zbiór wszystkich fal rozproszonych sprężyście w punkcie D opisany jest więc przez sferę o promieniu $1/\lambda$ (Rys. 9) zwaną sferą Ewalda.



Rys. 9 Konstrukcja Ewalda [1]

Trzeba tutaj zwrócić uwagę, że sfera Ewalda wykreślona jest przestrzeni odwrotnej, długość jej promienia jest przecież dana przez $1/\lambda$. W takim razie nasz kryształ rozpraszający (uginający) falę, trzeba również przedstawić w tej przestrzeni. Jeżeli węzeł sieci krystalicznej jest dany przez:

$$\boldsymbol{r}_n = n_1 \boldsymbol{a} + n_2 \boldsymbol{b} + n_3 \boldsymbol{c} \tag{9}$$

gdzie: **a**, **b**, **c** są wektorami definiującymi daną sieć krystaliczną (wektory bazowe) a n_1 , n_2 i n_3 liczbami całkowitymi, to analogicznie węzeł sieci odwrotnej do tej sieci rzeczywistej dany jest wektorem:

$$r^* = m_1 a^* + m_2 b^* + m_3 b^*$$
 (10)

gdzie: a^* , b^* i c^* są wektorami bazowymi sieci odwrotnej a m_1 , m_2 , i m_3 są liczbami całkowitymi. Wektory a^* , b^* i c^* są związane z wektorami a, b, c następującymi relacjami:

 $a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^{*} \cdot a = c^* \cdot b = 0$ (11) oraz:

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{c} = 1$$
 (12)

Wyrażenie (11) definiuje kierunki wektorów bazowych sieci odwrotnej w stosunku do wektorów sieci rzeczywistej a mianowicie wektor a^* jest prostopadły do wektora b i c sieci rzeczywistej (iloczyny skalarne tych wektorów się zerują), czyli jest prostopadły do płaszczyzny krystalograficznej wyznaczonej przez wektory b i c. Podobnie, wektory b^* i c^* sieci odwrotnej są prostopadłe do płaszczyzn wyznaczonych odpowiednio przez wektory a i c, oraz a i b w sieci rzeczywistej. Równanie (12) z kolei definiuje długość wektorów bazowych sieci odwrotnej w odniesieniu do

wektorów sieci rzeczywistej. Widać, że jeżeli wektory sieci rzeczywistej są duże, to wektory sieci odwrotnej są małe i na odwrót. Można wykazać, że każdy wektor sieci odwrotnej dany przez:

$$g = ha^* + kb^* + lc^*$$
 (13)

jest prostopadły do płaszczyzny (hkl) sieci rzeczywistej a jego długość jest odwrotnością odległości międzypłaszczyznowej tej rodziny płaszczyzn:

$$|\boldsymbol{g}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

(14)

(15)

Wróćmy do konstrukcji Ewalda. Punkty na Rys. 8 reprezentują węzły sieci odwrotnej, a więc każdy wektor od jednego węzła do drugiego jest jakimś wektorem sieci odwrotnej **g**. Jeśli wektor fali ugiętej przechodzi przez węzeł sieci odwrotnej to spełnione jest równanie:

$$k_{I} - k_{D} = g$$

które jest wektorowym zapisem prawa Bragga (Rys. 10 oraz wzór (14)).



Rys. 10 Różnica wektorowa wektora fali padającej **k**_I i wektora fali ugiętej **k**_D równa wektorowi sieci odwrotnej **g**

Wektor fali ugiętej pokazany na Rys. 8 nie spełnia równania Bragga, gdyż różnica wektorowa pomiędzy nim a wektorem fali padającej nie jest równa wektorowi sieci odwrotnej. Będzie go spełniał np. wektor fali ugiętej przechodzącej przez najbliższy węzeł na prawo od punktu 0, gdyż wówczas różnica wektorowa k_I i k_D jest równa wektorowi q.

Konstrukcja Ewalda przedstawiona na Rys. 8 jest w swych proporcjach bardziej odpowiednia dla dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, gdzie długość fali jest rzędu 1,5 Å. W przypadku fali elektronowej jej długość jest kilka rzędów wielkości mniejsza i wynosi 0,037Å dla elektronów przyśpieszanych napięciem 100 kV. W konsekwencji dla fali elektronowej promień sfery Ewalda jest olbrzymi w porównaniu z długościami wektorów sieci odwrotnej, tak więc sfera ta jest prawie płaska. Inaczej mówiąc, elektronogram pojedynczego krystalitu przedstawia jedną płaszczyznę sieci odwrotnej tej substancji (np. Rys. 7). Każdy refleks na tym elektronogramie jest węzłem sieci odwrotnej ghki leżącym na tej płaszczyźnie i reprezentuje płaszczyznę (hkl) sieci rzeczywistej. Płaszczyzna ta leży prostopadle do wektora \mathbf{g}_{hkl} sieci zdefiniowanym jako odległość od węzła zerowego (miejsce przecięcia wiązki padającej ze sferą Ewalda) do danego węzła ghki.

Podsumowując, dyfrakcja i interferencja promieniowania na sieci krystalicznej powoduje przejście z sieci rzeczywistej w sieć odwrotną, a węzły sieci odwrotnej to refleksy dyfrakcyjne. W przypadku fal elektronowych na obrazach dyfrakcyjnych (pojedynczego krystalitu) powstaje jedna płaszczyzna sieci odwrotnej. Jest to tak zwana zerowa strefa Lauego (z ang. ZOLZ - Zero Order Laue Zone), gdyż dla

płaszczyzn sieci rzeczywistej obrazowanej na elektronogramie prawdziwe jest równanie:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{16}$$

gdzie h,k,l są wskaźnikami Millera danej płaszczyzny a u,v,w są wskaźnikami osi pasa wyznaczonego przez płaszczyzny, których refleksy występują na elektronogramie. Możliwe jest również uzyskanie na elektronogramie refleksów z wyższych płaszczyzn sieci odwrotnej (Rys. 11), które nazywamy odpowiednio pierwsza, drugą itd. strefą Lauego, lub inaczej strefami Lauego wyższego rzędu (HOLZ).



Rys. 11 Sfera Ewalda przecinająca strefy Lauego wyższych rzędów (z lewej) i elektronogram zawierający refleksy z zerowej i wyższych rzędów sfer Lauego [1]

Powyższe omówienie dotyczyło geometrii dyfrakcji elektronów typu SAD (z wybranego obszaru) na pojedynczym krystalicie. Należy tu podkreślić, że natężenia wiązek dyfrakcyjnych w przypadku dyfrakcji elektronów zależą od wielu czynników i nie mogą być brane pod uwagę przy rozwiązywaniu nieznanych struktur, tak jak to ma miejsce w przypadku promieniowania rentgenowskiego. Jest to spowodowane faktem, że elektrony znacznie silniej oddziałują z materią niż promienie rentgenowskie - te ostanie oddziałuja jedynie z elektronami materii, podczas gdy elektrony są uginane zarówno przez jądra jak i elektrony materii. Dlatego też, wiązka elektronów ugięta przez jeden zbiór płaszczyzn, może doznać ponownego ugięcia i znów kolejnego itd. zanim opuści preparat. Jest to tzw. dyfrakcja dynamiczna, w odróżnieniu od kinematycznej dyfrakcji promieni rentgenowskich, które ulegają pojedynczej dyfrakcji na krysztale. Problem efektów dynamicznych występujących na obrazach dyfrakcji elektronów został niedawno rozwiązany przez zastosowanie precesji wiazki padajacej na kryształ [7]. Odchylona od osi optycznej wiązka ulega precesji po obwiedni stożka, powodując również precesję sfery Ewalda. Dzięki temu na obrazach dyfrakcyjnych otrzymujemy nie tylko większą liczbę refleksów, ale także natężenia refleksów są zbliżone do natężeń z warunków kinematycznych, a więc mogą one posłużyć do rozwiązywania nieznanych struktur, tak jak to ma miejsce w analizie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (Rys. 12) [8].



Rys. 12 Obrazy dyfrakcji elektronów $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_5$ (gdzie x=0,28) w osi pasa [001] otrzymane bez precesji wiązki (a) i z precesją, gdzie kąt precesji wynosił 0,8° (b) [fot. M. Zubko, J. Wspaniała-Rak, Instytut Nauki po Materiałach US]

Kolejną metodą obserwacji obrazów dyfrakcyjnych jest tzw. dyfrakcja zbieżnej wiązki (z ang. Converged Beam Electron Difraction CBED). W tej technice wiązka padając nie jest falą płaską równoległą do osi optycznej mikroskopu, jak to pokazano na Rys. 5. Jest ona tutaj skupiana przez soczewki kondensorów w płaszczyźnie próbki. W wyniku takiej geometrii wiązki padającej refleksy dyfrakcyjne nie są punktowe a tworzą dyski (rys. 13).



Rys. 13 Schemat pokazujący formowanie się obrazów CBED (po lewej) oraz obraz dyfrakcyjny zbieżnej wiązki [1]

W zależności od tego jaka jest długość kamery (odległość od próbki do ekranu fluorescencyjnego), jaki jest kąt zbieżności wiązki, jaka jest jej średnica i gdzie jest zogniskowana (ponad, na lub poniżej próbki) obrazy te będą wyglądać bardzo różnie (Rys. 13, 14), ale jeżeli pochodzą z grubszych miejsc próbek wszystkie zawierać będą efekty dynamicznego rozpraszania. Te z kolei zawierają większość informacji krystalograficznych o naszym materiale [9].

118



Rys. 14 Obrazy CBED monokryształu krzemu w orientacji osi pasa [111] dla średniej długości kamery (a) oraz w orientacji pasa [001] dla zogniskowaniu wiązki ponad próbką (b) [1]

Dyfrakcja zbieżnej wiązki pozwala na wyznaczenie wszystkich 32 grup punktowych, co nie jest takie proste w badaniach rentgenowskich, pozwala również na określenie grupy przestrzennej materiału. Dodatkowo, możemy wyznaczyć parametry sieci, a także ich zmiany wskutek naprężeń, zmiany składu chemicznego, a także możemy wyznaczyć dokładnie grubość folii; ta ostatnia informacja jest niezbędna przy pewnych badaniach ilościowych np. wyznaczaniu gęstości dyslokacji w materiale. Podkreślić należy, że wszystkie te informacje uzyskujemy z bardzo małych obszarów, nawet rzędu nanometrów. Nie jest to możliwe do uzyskania żadną inną techniką.

3.6. Obrazowanie w TEM

Wiązka elektronów po ugięciu na próbce i przejściu przez obiektyw tworzy w płaszczyźnie obrazowania pierwszy, powiększony obraz próbki. Jest on następnie powiększany i przekazany na ekran przez kolejne soczewki (Rys. 7b). Szczegóły na tym obrazie możemy obserwować dzięki powstaniu różnicy w natężeniach wiązek elektronów w sąsiadujących miejscach obrazu tzn. powstaniu kontrastu. Ilościowo, kontrast definiujemy właśnie jako różnicę natężenia pomiędzy dwoma sąsiednimi obszarami na obrazie:

$$C = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$
(17)

W transmisyjnym mikroskopie elektronowym rozróżniamy dwa podstawowe mechanizmy powstawania kontrastu: jest to tzw. kontrast amplitudowy oraz kontrast fazowy.

3.6.1. Kontrast amplitudowy

Kontrast amplitudowy powstaje w wyniku zmiany amplitudy wiązki po rozproszeniu na preparacie. Zmiana ta może być spowodowana przez zmianę grubości próbki bądź zmianę masy, bądź też kombinacje obydwu, jak to pięknie pokazali w swej książce Williams i Carter (Rys. 15). Na rysunku tym pokazano obrazy TEM kulek lateksu (który jest głównie zbudowany z węgla) rozmieszczonych



Rys. 15 Obrazy kulek lateksu na podłożu amorficznego węgla (a) i po cieniowaniu złotem (b i c) [1]

na cienkiej warstewce amorficznego węgla (Rys. 15a). Kontrast powstał wskutek różnicy grubości samej warstwy, a warstwy z kulką. Na kolejnych zdjęciach (Rys. 15 b i c) pokazano tę samą próbkę lateksu na węglowej warstwie, ale po napyleniu pod kątem warstwy złota. Widać wyraźny kontrast pochodzący zarówno od różnicy grubości, ale także od różnicy liczby Z (tam gdzie złoto nie zostało osadzone obserwujemy jasny "cień" na obrazie w jasnym polu (Rys 15b) i ciemny na obrazie w odwróconym kontraście (Rys. 15c).

Jest to najczęściej wykorzystywany rodzaj kontrastu w przypadku badania próbek amorficznych. Jeżeli jednak, jak to ma miejsce w większości próbek badanych w TEM. próbka iest krystaliczna, to dominuiacym rodzajem kontrastu amplitudowego jest tzw. kontrast dyfrakcyjny. Na próbce krystalicznej wiązka elektronów ulega dyfrakcji i interferencji i powstaje szereg wiązek ugietych pod specyficznym katami tzn. katami Bragga. W obu przypadkach kontrastu amplitudowego tzn. kontrastu grubości i masy oraz kontrastu dyfrakcyjnego używamy przysłony obiektywu do wyboru wiązki elektronów formującej obraz (Rys 16). Tworzymy tu tzw. obrazy w jasnym polu (jeśli do obrazowania wybieramy wiązkę przechodzącą) lub obrazy w ciemnym polu (jeśli do obrazowania wybieramy wiązkę ugiętą). Różnica pomiędzy otrzymywaniem kontrastu dyfrakcyjnego, a kontrastu grubości i masy polega na tym, że w tym pierwszym przypadku musimy wybrać jedna z wiązek ugiętych pod kątem Bragga, a w drugim - dowolnie rozproszona wiazke.



Rys. 16 Schemat powstawania kontrastu w jasnym polu (po lewej) oraz dwie możliwości powstawania kontrastu w ciemnym polu (obraz środkowy i po prawej stronie), pierwsza poprzez przesunięcie apertury obiektywu, druga przez pochylenie wiązki padającej tak, że wybrana wiązka ugięta przechodzi przez aperturę obiektywu pozostawioną w osi optycznej [1].

Tak więc te obszary próbki, które silniej rozpraszają elektrony są obrazowane w jasnym polu jako ciemne miejsca, gdyż większość elektronów rozproszonych przez ten obszar zostaje odciętych przez aperturę obiektywu. Obszary, które słabo rozpraszają wiązkę elektronów dają największy wkład do wiązki przechodzącej, a więc są jasne na obrazie mikroskopowym. Przykładowo, w próbce polikrystalicznej ziarna zorientowane względem wiązki pierwotnej tak, aby pewne ich płaszczyzny krystalograficzne znalazły się w położeniu Bragga, będą dawały duży wkład do wiązek ugiętych, a więc będą ciemne na obrazie w jasnym polu, podczas gdy ziarno, które jest w orientacji dalekiej od orientacji Bragga, obrazowane jest jako jasne. Oczywiście w ciemnym polu jest odwrotnie: te ziarna, które dają wkład do danego refleksu, są jasne przy obrazowaniu w tym refleksie (Rys. 16).

Podobny jest mechanizm powstawania kontrastu dyfrakcyjnego na różnego typu defektach strukturalnych. Jeżeli pamiętamy, że każdy taki defekt wprowadza naprężenia i odkształcenia





Rys. 16 Nanokrystaliczne ziarna stopu NiTi (a) obraz w jasnym polu, (b) obraz w ciemnym polu

sieci krystalicznej, to jeśli lokalnie zmienia się orientacja płaszczyzn krystalograficznych względem wiązki pierwotnej, zmienia się też natężenie wiązki przechodzącej. Można to pokazać na przykładzie dyslokacji krawędziowej, której obecność powoduje ugięcie sąsiadujących płaszczyzn. Jakaś ich część w takim razie spełnia warunek Bragga i silnie ugina elektrony (Rys.17). To, jak widzimy dany defekt w transmisyjnym mikroskopie elektronowym zależy od właściwości tego defektu i od tego jak jego obecność wpływa na otaczającą go sieć krystaliczną (Rys. 18).



Rys. 17 Powstawanie kontrastu dyfrakcyjnego na krawedziowej[1]

а

200 nm

dyfrakcyjny Dobry kontrast otrzymujemy wówczas, gdy stosujemy tzw. przybliżenie dwu-wiązkowe. W tym przybliżeniu pochylamy próbkę w taki sposób, że na obrazie dyfrakcyjnym widoczny tvlko jest jeden silny refleks ugiety. Drugim refleksem jest wiązka przechodząca. W tym przybliżeniu możemy również opisać ilościowo nateżenie wiazki ugietei. Można określić rodzaj dyslokacji, jej wektor Burgersa, badać rodzaj położenie pętli i dyslokacyjnych, czy błędów ułożenia, rozdziału charakter granic itp. Możemy przeprowadzić wiec dokładną, ilościową charakterystykę defektów strukturalnych.



Rys. 18 Dyslokacje tworzące granice niskiego kąta w NiO (a) oraz pętle dyslokacyjne w napromieniowanym Ni (b) [1]

dyslokacji

3.6.2. Kontrast fazowy

Kontrast, na obrazach TEM może powstać w wyniku różnicy faz pomiędzy ugiętymi na próbce wiązkami elektronów. Jeżeli do tworzenia obrazu wybierzemy więcej niż jedną wiązkę, zawsze będziemy mieli do czynienia z kontrastem fazowym. Najczęściej o kontraście fazowym mówimy w kontekście wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, choć występuje on również przy stosunkowo małych powiększeniach np. figury Moire. Kontrast fazowy wymaga więc zastosowania apertury, która przepuszcza więcej niż jedną wiązkę do tworzenia obrazu. Im więcej wiązek zastosujemy, tym wyższa zdolność rozdzielcza obrazu. Ograniczenia tej zdolności rozdzielczej spowodowane są niedoskonałością układu optycznego mikroskopu, a dla każdego instrumentu istnieje apertura optymalna pozwalająca na uzyskanie obrazów najwyższej rozdzielczości.

Jeśli dopuścimy do interferencji dwóch wiązek elektronowych np. wiązki przechodzącej i wiązki ugiętej wówczas natężenie fali wypadkowej można przedstawić:

$$I = A^2 + B^2 - 2ABsin(2\pi gx)$$
 (18)

gdzie A i B -stałe, g - wartość wektora sieci odwrotnej \mathbf{g} wiązki ugiętej, x – składowa wektora propagacji fali, równoległa do wektora \mathbf{g} .

Równanie to jest prawdziwe przy założeniu, że płaszczyzny uginające są dokładnie w położeniu Bragga, tzn. odchylenie od położenia Bragga **s** jest równe zero (**s** =0).

Na obrazie będziemy więc obserwować prążki o periodyczności 1/g czyli d_{hkl} (Rys.19). Jeżeli jednakże próbka nie jest idealnie płaska, wówczas w pewnych miejscach $\mathbf{s} \neq 0$, i wówczas prążki na obrazie przesuwają się o pewną odległość związaną z grubością folii i wartością odchylenia od warunku Bragga, ale ich periodyczność nie ulega zasadniczej zmianie.



Rys. 19 Schemat powstawania prążków od płaszczyzn krystalograficznych reprezentowanych przez refleks G [1]

Jeżeli przez aperturę obiektywu przepuścimy wiele wiązek ugiętych, to na obrazie powstanie wiele zbiorów prążków, odpowiadających refleksom na elektronogramie. Są one zawsze prostopadłe do danego wektora sieci odwrotnej \mathbf{g}_{hkl} a odległości pomiędzy nimi wynoszą d_{hkl} (Rys.20).



Rys. 20 Schemat powstawania prążków sieciowych odpowiadających refleksom G na obrazie dyfrakcyjnym [1]

Należy jednak pamiętać, że nie są to bezpośrednio obrazy płaszczyzn krystalograficznych, a jedynie prążki sieciowe dające informację na temat odległości międzypłaszczyznowych i orientacji kryształu względem wiązki pierwotnej.

W mikroskopii wysokorozdzielczej obrazujemy materiał wielkości rzędu dziesiątej części nanometra, czyli na poziomie wielkości atomów. Nie sposób więc przecenić rolę układu optycznego, którego zadaniem jest przeniesienie informacji od próbki na końcowy obraz. Układu optycznego zbudowanego z

szeregu soczewek i apertur a więc nie pozbawionego wad ograniczających przekaz tej informacji. Tę zdolność przenoszenia informacji danego urządzenia opisuje tzw.

funkcja transferu kontrastu, której kształt zależy od trzech czynników: wielkości apertury zastosowanej w obrazowaniu, właściwości obcinania zewnętrznych promieni przez samą soczewkę oraz przez funkcję daną wzorem:

gdzie:

$$B(\boldsymbol{u}) = \exp(i\chi(\boldsymbol{u})) \qquad (19)$$

$$\chi(\boldsymbol{u}) = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4 \qquad (20)$$

Tutaj \boldsymbol{u} jest wektorem sieci odwrotnej, Δf - wartość defokusacji wiązki, a C_s - współczynnik aberracji sferycznej obiektywu. Widzimy z tego, że kontrast na obrazach wysokorozdzielczych zależy od wielu czynników, w tym również od wartości defokusacji wiązki. Idealny kształt funkcji transferu kontrastu pokazano na rys. 21(a), rzeczywisty jej kształt jest zazwyczaj daleki od idealnego (Rys.21b).



Rys. 21 Idealny kształt funkcji transferu kontrastu (a) oraz rzeczywisty kształt w zależności od współczynnika aberracji sferycznej (b)[1]

Ten bardzo uproszczony opis pokazuje trudności w interpretacji obrazów wysokorozdzielczych. Sugeruje się, że dla poprawnej interpretacji powinno się symulować obrazy wysokorozdzielcze przy tych samych parametrach (grubość folii, wartość defokusacji, wartość C_s) co zastosowane przy otrzymywaniu obrazu rzeczywistego, oraz porównywać te obrazy. Jest to szczególnie ważne przy rozwiązywaniu nieznanych struktur metodą HREM. Jednak jest wiele zastosowań w których obrazy wysokorozdzielcze mogą z powodzeniem być interpretowane intuicyjnie. Parę przykładów podano na Rys. 22.



Rys.22 Obrazy wysokorozdzielcze granic międzyfazowych (a) i granic ziaren (b)[1] oraz nanorurek węglowych (c)

3.7. Podsumowanie

Powyższe opracowanie jest jedynie bardzo uproszczonym omówieniem zasady działania transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Przedstawiono pobieżnie, pomijając wszelkie rozważania teoretyczne, rodzaje otrzymywanych w mikroskopie obrazów oraz podstawowe informacje jakie możemy z nich uzyskać. Pominieto wiele innych sposobów obrazowania, pominięto teorię dyfrakcji elektronów. Nie wspomniano również o preparatyce w transmisyjnej mikroskopii elektronowej, która jest jednym z poważnych ograniczeń tej metody. Należy także pamiętać, że obrazowanie bardzo małych obiektów oznacza, że badamy bardzo małe fragmenty naszego materiału. Dla zainteresowanych tymi i wielu innymi zagadnieniami TEM odsyłam do podręczników zajmujących się tylko tą techniką badawczą.

Literatura

- 1. D. B. Williams, C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science, Springer Science+Business Media, LLC 1996, 2009
- 2. E. Abbé, Die optischen Hilsmittel der Mikroskopie, Vieweg, Brunswick, Germany 1878, p.411
- L. de Broglie, Praca Doktorska, University of Paris (1924); Ann. Phys. (Paris) 3, 22 (1925)
 C.J. Davisson, L.H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927)
- 5. G.P.Thomson, A. Reid, Nature, **119**, 890 (1927)
- 6. H. Busch, Arch. Elektrotech., 28, 583 (1927)
- 7. R. Vincent, P.A. Midgley Ultramicroscopy, 53, 3 271 (1994)
- 8. J. Wspaniała-Rak, M. Zubko, D. Stróż, J. Rak, J. Dec, Acta Physica Polonica A, in press
- 9. J. P. Morniroli, Atlas of Electron Diffraction Zone-Axis Patterns, http://www.electron-diffraction.fr/

4. Spektroskopia optyczna materiałów dla potrzeb optoelektroniki i fotoniki.

Współczesne materiały dla potrzeb optoelektroniki i fotoniki obejmują struktury półprzewodnikowe stosowane szczególności do wytwarzania W diod luminescencyjnych (LED) i laserów półprzewodnikowych zdolnych do emisji światła w obszarze od podczerwieni do fioletu, oraz ośrodki dielektryczne domieszkowane jonami metali przejściowych i ziem rzadkich. Jakkolwiek ich cechą wspólną jest zdolność do emisji światła, to różni je specyfika zjawisk i procesów prowadzących do wzbudzenia i relaksacji stanów odpowiedzialnych za zdolności emisyjne. Niniejsze opracowanie dotyczy zagadnień spektroskopii optycznej ośrodków w postaci materiałów krystalicznych i szklistych domieszkowanych jonami metali przejściowych i ziem rzadkich.

Ogólny schemat poziomów energetycznych ośrodka dielektrycznego przedstawia Rys. 1. Ośrodek niedomieszkowany, nazywany matrycą, jest charakteryzowany przez pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa. Wielkość przerwy wzbronionej miedzy tymi pasmami określa jego zakres przezroczystości. W wyniku domieszkowania matrycy jonami metali przejściowych lub ziem rzadkich w obszarze przerwy wzbronionej pojawiają się zlokalizowane poziomy energetyczne, których struktury zależą od rodzaju jonu domieszki, właściwości strukturalnych matrycy i oddziaływania jon-matryca. Przejścia elektronowe między poziomami domieszek odpowiadają za zjawiska absorpcji i emisji światła, charakteryzując właściwości optyczne materiału.



Rys. 1. Schemat struktury energetycznej ośrodka dielektrycznego

4.1. Absorpcja

Informacje o szerokości przerwy wzbronionej i energiach zlokalizowanych poziomów domieszek uzyskuje się na podstawie analizy właściwości absorpcyjnych kryształu. Przedmiotem analizy jest zmiana intensywności wiązki światła spowodowana przejściem przez warstwę materiału, zapisywana w funkcji długości fali i nazywana widmem absorpcyjnym. Do rejestracji widma absorpcyjnego wykorzystuje się przyrządy automatyczne nazywane spektrofotometrami absorpcyjnymi (Rys. 1a), których cenną zaletą jest zdolność do zapisu danych o charakterze ilościowym.

Zasada działania spektrofotometru absorpcyjnego polega na podzieleniu monochromatyzowanej wiązki światła na wiązkę sygnałową przechodzącą przez badany kryształ i wiązkę odniesienia i porównaniu intensywności obu wiązek.



Rys. 1a. Schemat budowy spektrofotometru.

Spektrofotometr zawiera źródła światła w postaci lampy halogenowej emitujacej światło białe w zakresie długości fal od 340 nm do 2900 nm i lampy deuterowej emitujacej światło w zakresie ultrafioletu od 190 nm do 340 nm, przełączane automatycznie w trakcie rejestracji. Wiązka światła uformowana układem soczewek przechodzi do monochromatora siatkowego składającego się ze szczeliny wejściowej, siatki dyfrakcyjnej, zwierciadeł kierujących i szczeliny wyjściowej. Z szerokiego spektralnie światła emitowanego przez źródło monochromator wybiera promieniowanie o określonej długości fali i szerokości spektralnej regulowanej szczelinami a sterowana silnikiem krokowym zmiana ustawienia kąta siatki dyfrakcyjnej umożliwia przestrajanie wybranej długości fali w całym zakresie pomiarowym. Wychodząca z monochromatora guasi monochromatyczna wiązka światła jest dzielona na wiązkę przechodząca przez komorę próbki i wiązkę odniesienia, a następnie obie wiązki są kierowane do detektora poprzez układ modulatora, który umożliwia naprzemienny pomiar intensywności obu wiązek. W razie potrzeby światło w obu wiązkach może być polaryzowane liniowo przez wprowadzenie polaryzatorów, a komora próbki jest dostatecznie obszerna aby można w niej umieścić kriostat do pomiarów widma absorpcji w funkcji temperatury. Spektrofotometr zapisuje widmo absorpcji kalibrowane w jednostkach absorbancji A(λ), która jest logarytmem dziesiętnym stosunku intensywności J(λ) wiązki po przejściu warstwy materiału o grubości d do intensywności początkowej $J_0(\lambda)$:

$$A(\lambda) = \lg_{10} \frac{J(\lambda)}{J_0(\lambda)}$$
(1).

Intensywności wiązek są związane zależnością Lamberta-Beera:

$$J(\lambda) = J_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)d)$$
(2)

$$\frac{J(\lambda)}{J_0(\lambda)} = \exp(-\alpha(\lambda)d) = 10^{-0.43\alpha(\lambda)d} = 10^{-A(\lambda)}$$
(3)

Stąd,

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{0.43d} \tag{4}.$$

Wzór (4) umożliwia przeliczenie intensywności widma absorpcji z jednostek absorbancji na jednostki współczynnika absorpcji α . Znając gęstość n absorbujących jonów w materiale można skalować absorpcję w jednostkach przekroju czynnego $\sigma(\lambda)$, definiowanego zależnością $\sigma(\lambda)=\alpha(\lambda)/n$. Zarejestrowane pasma absorpcji pozwalają wyrazić intensywność związanego z nim przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego wielkością siły oscylatora f^{exp} wyznaczaną doświadczalnie według wzoru:

$$f^{\exp} = \frac{2303hc}{N_A \pi e^2} \int \varepsilon(\overline{\nu}) d\overline{\nu} = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\overline{\nu}) d\overline{\nu}$$
(5).

W powyższym wyrażeniu h jest stałą Plancka, c prędkością światła, e ładunkiem elektronu, N_A stałą Avogadro, $\varepsilon(\overline{v})$ jest ekstynkcją molową, a $\overline{v} = 1/\lambda$ jest liczbą falową. Wartości ekstynkcji molowej oblicza się z zależności:

$$\varepsilon(\overline{\nu}) = \frac{A(\overline{\nu})}{Cd} \tag{6}$$

gdzie $A(\overline{v})$ jest absorbancją, C jest stężeniem molowym jonów absorbujących w jednostkach mol/litr natomiast d jest grubością warstwy kryształu wyrażoną w cm. Wartość całki $\int \varepsilon(\overline{v}) d\overline{v}$ wyznacza się przez numeryczne całkowanie powierzchni pasma absorpcyjnego po przeliczeniu jednostek osi rzędnych na jednostki ekstynkcji molowej a osi odciętych na jednostki liczby falowej. Spektralna pozycja pasma absorpcji pozwala określić energię poziomu wzbudzonego związanego z przejściem, zaś siła oscylatora jest miarą prędkości tego przejścia.



Rejestracja widm absorpcji przy użyciu automatycznego spektrofotometru nie nastręcza trudności. Eksperymentator musi jedynie dobrać szczeliny aparatu tak aby

jego szerokość spektralna była znacznie mniejsza od szerokości spektralnych mierzonych linii absorpcji.

4.2. Emisja

Znacznie trudniejszym zagadnieniem jest pomiar i interpretacja widm emisji bowiem w złożonej strukturze poziomów energetycznych obserwowana emisja może być wynikiem przejść z kilku poziomów wzbudzonych i w konsekwencji zapisane widmo będzie zależeć od długości fali wzbudzenia. Ponadto, w odróżnieniu od widm absorpcji, intensywność widma emisji zależy od intensywności promieniowania wzbudzającego. Z powyższych względów intensywność rejestrowanych widm emisji jest kalibrowana w jednostkach wzglednych, a konfiguracja układu pomiarowego jest zwykle dobierana odpowiednio do właściwości optvcznvch krvształu. przewidywanych na podstawie analizy jego widma absorpcji. Niemniej jednak, każda konfiguracja zawiera źródło światła wzbudzającego, komorę próbki, monochromator oraz podzespoły detekcji i elektronicznej obróbki danych.



Rys. 1c. Schemat stanowiska do pomiaru widm emisji

Jony metali przejściowych i jony ziem rzadkich mają liczne poziomy wzbudzone. Wymuszone przejścia absorpcyjne, niezależnie od mechanizmu wymuszającego, prowadzą do obsadzania tych poziomów i w konsekwencji magazynowania pochłoniętej energii. Osiągnięte w ten sposób wzbudzenie jest niestacjonarne i układ relaksuje do stanu równowagi termodynamicznej z prędkością zależną od mechanizmów promujących przejścia i związanych z nimi regułami wyboru. W odróżnieniu od bogatej struktury widm absorpcyjnych, pasma odpowiadające emisji spontanicznej związanej z przejściami ze stanów wzbudzonych jonów metali przejściowych i jonów lantanowców w kryształach są nieliczne wskazując, że przejścia promieniste są tylko jednym z możliwych mechanizmów dyssypacji energii wzbudzenia.

4.3. Przejścia promieniste i niepromieniste (bezpromieniste)

W ogólności, stany wzbudzone, obsadzane w procesie absorpcji, ulegają relaksacji w wyniku konkurujących przejść promienistych, obejmujących spontaniczną i wymuszoną emisję fotonów i przejść niepromienistych, które przenoszą energię wzbudzenia do stanów oscylacyjnych (fononów) kryształu. W warunkach słabego wzbudzenia, gdy można zaniedbać zjawisko wymuszonej emisji fotonów, prędkość relaksacji W stanu wzbudzonego jest sumą prędkości przejść promienistych W_{pr} i prędkości przejść niepromienistych związanych z emisją fononów $W_{f.}$:

$$W = W_{pr} + W_f \tag{7}$$

Hamiltonian oddziaływania między układem atomowym a polem elektromagnetycznym, opisujący przejścia promieniste, ma postać:

$$H_{oddz} = \frac{e}{mc} A \bullet p \tag{8}$$

gdzie p jest pędem elektronu a A jest potencjałem pola.

Oddziaływanie to jest traktowane jako zaburzenie w wyniku którego układ atomowy może przejść ze stanu początkowego $|i\rangle$ do stanu końcowego $|f\rangle$. Z fundamentalnych rozważań kwantowej mechaniki wynika że prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu W_{if} jest równe

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \left\langle i \left| H_{oddz} \right| f \right\rangle \right|^2 \rho(\omega)$$
(9)

gdzie $\rho(\omega)$ jest gęstością stanów końcowych. Wzór (9) nosi nazwę złotej reguły Fermiego.

Przybliżenie

$$e^{ikr}p \approx p \pm i(k \bullet r)p \tag{10}$$

pozwala rozwinąć Hamiltonian oddziaływania i wyróżnić przejścia dipolowoelektryczne odpowiadające operatorowi $D_1 = \sum (er_i)$ oraz przejścia dipolowomagnetyczne odpowiadające operatorowi $M_1 = -\frac{e}{2mc}(L+2S)$. Prawdopodobieństwa przejść są proporcjonalne do kwadratów elementów macierzowych $\langle i|D_1|f\rangle$ oraz $\langle i|M_1|f\rangle$, odpowiednio. Dla swobodnego jonu stosunek prawdopodobieństwa przejścia dipolowo-magnetycznego do prawdopodobieństwa przejścia dipolowoelektrycznego jest równy $(\mu)^2/(er)^2 \approx 10^{-6}$ (μ jest przenikalnością magnetyczną). Z postaci operatorów przejścia wynikają tak zwane reguły wyboru. Operator dipolowoelektryczny jest nieparzysty, zatem całka $\langle i|D_1|f \rangle$ będzie różna od zera tylko wtedy, gdy parzystości funkcji początkowej i funkcji końcowej będą różne. Warunek ten jest nazywany reguła Laporte'a. Operator dipolowo-magnetyczny jest parzysty, zatem całka $\langle i|M_1|f \rangle$ będzie różna od zera tylko wtedy gdy funkcja początkowa i funkcja końcowa będą miały tą samą parzystość. Ponadto, przejścia dipolowo-magnetyczne muszą spełniać warunek $\Delta J = 0, \pm 1$. W każdym przypadku zabronione są przejścia dla których $J_i = J_f = 0$.

104. The set of allowed electronic transition among the following is $A, {}^{*}\Sigma \longrightarrow {}^{2}\Pi$ B, ${}^{*}\Sigma \longrightarrow {}^{3}\Pi$ C, ${}^{*}\Delta \longrightarrow {}^{4}\Delta$	A Brief History of Parity
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	We have a state of the states with even parity of a becomes of the states with even parity of a becomes of the states of the

Rys. 1d. Ilustracja zasady zachowania parzystości stanów - reguła Laporte'a.

Reguła Laporte'a, wspomniana powyżej, wyklucza przejścia dipolowo-elektryczne wewnątrz-konfiguracyjne w swobodnym jonie, a zgodnie z warunkiem $\Delta J = 0, \pm 1$ tylko nieliczne przejścia dipolowo-magnetyczne są dozwolone. Jednakże w eksperymencie obserwuje się niezwykle bogate widma absorpcyjne i emisyjne odpowiadające przejściom wewnątrz konfiguracji 3dⁿ jonów metali przejściowych i konfiguracji 4fⁿ jonów lantanowców umieszczonych w strukturach krystalicznych. Natura oddziaływań wymuszających przejścia w tych dwóch grupach atomów jest różna.

Elektrony konfiguracji 3dⁿ znajduja się w zewnętrznej powłoce atomów metali przejściowych i pole krystaliczne wywiera na nie wpływ znacznie większy niż na elektrony w powłoce 4fⁿ lantanowców, ekranowanej przez zapełnione powłoki 5s i 5p. W konsekwencji, struktura poziomów energetycznych konfiguracji 3dⁿ zależy istotnie od symetrii i natury chemicznej ligandów, podczas gdy struktury energetyczne konfiguracji 4fⁿ lantanowców w różnych kryształach są podobne. Rozważając wpływ pola krystalicznego trzeba pamietać, że atomy tworzace sieć krystaliczna nie swa sztywno umocowane w węzłach sieci ale oscylują względem położenia równowagi. Przyjmuje się, że powstające sprzężenie między stanami elektronowymi atomu a stanami oscylacyjnymi ligandów jest odpowiedzialne za odstępstwo od reguły Laporte'a i wymuszenie przejść w przypadku konfiguracji 3dⁿ metali przejściowych. Interpretacia sprzeżenia opiera sie na przybliżeniu Borna Oppenheimera, w którym układ jon - sieć krystaliczna jest opisany funkcjami stanu będącymi iloczynem funkcji stanu elektronowego i funkcji stanu oscylacyjnego. Zasadniczy problem wiąże się z faktem, że w opisie formalnym trzeba uwzględnić wiele typów (modów) oscylacyjnych. Aby pokonać ta trudność przyjmuje się, że w oddziaływaniu jon - sieć główny udział mają oscylacje ligandów będących najbliższymi sasiadami rozważanego jonu i tworzących pierwszą sferę koordynacyjną o zdefiniowanej symetrii. Wychodząc ze zbioru współrzędnych poszczególnych ligandów konstruuje się współrzędne normalne, które opisują równoczesne oscylacje układu ligandów, odpowiadające modom normalnym. W ten sposób każdy mod normalny jest opisywany tylko jedną współrzędną normalną. Następnie, ze zbioru możliwych modów normalnych wybiera się jeden mod reprezentujący oscylacje układu ligandów i funkcje stanu jon-ligand opisuje się funkcją postaci:

$$\psi(r_i, Q_0)\chi(Q) \tag{11}$$

gdzie $\psi(r_i, Q_0)$ jest funkcją stanu elektronowego zależną od współrzędnej r_i elektronu i współrzędnej normalnej Q_0 w położeniu równowagi a $\chi(Q)$ jest normalnym modem oscylacyjnym. W tym modelu współrzędnych koordynacyjnych współrzędna Q oscyluje względem położenia równowagi Q_0 i energia potencjalna elektronu ma postać:

$$E(Q) = E_0 + V(Q) \tag{12}$$

gdzie E_0 jest energią w położeniu równowagi. W przybliżeniu harmonicznym potencjał V(Q) jest paraboliczną funkcją współrzędnej Q. Rys. 2 przedstawia schematycznie krzywe energii potencjalnej prostego układu dwupoziomowego.



Rys. 2. Schemat współrzędnych konfiguracyjnych

Jeżeli różnica energii E_0^b i E_0^a jest mała to parabole energii potencjalnych stanów podstawowego i wzbudzonego mogą przeciąć się w punkcie odpowiadającym pewnemu poziomowi oscylacyjnemu stanu wzbudzonego. Jeżeli punkt przecięcia odpowiada energii mniejszej niż E_r to układ ulega relaksacji wzbudzając wyższe poziomy oscylacyjne stanu podstawowego i w procesie tym nie obserwuje się emisji fotonu. Jakkolwiek mechanizm relaksacji niepromienistej jonów metali przejściowych jest dobrze rozumiany, to sformułowanie uogólnień pozwalających przewidywać udział przejść promienistych i niepromienistych w relaksacji stanów wzbudzonych jest trudny. Niezależnie od fundamentalnego wymogu $E_{ab} >> E_r$ punkt przecięcia parabol zależy od różnicy sprzężenia elektronowo-oscylacyjnego stanu wzbudzonego i stanu podstawowego, która jest wyznaczana z danych eksperymentalnych.

4.4. Przerwa energetyczna i relaksacja wielofononowa

Chociaż w przypadku jonów lantanowców sprzężenie elektronowo-oscylacyjne jest słabe, to mechanizm niepromienistej konwersji energii ich stanów elektronowych na drgania sieci krystalicznej jest niezwykle efektywny. Ze względu na praktyczną istotę zagadnienia, podejmowano w przeszłości liczne próby sformułowania teoretycznego modelu pozwalającego obliczać prędkości przejść niepromienistych. Jednakże, wobec braku zadowalającej zgodności wyników obliczeń teoretycznych z wynikami doświadczalnymi interpretacja procesu relaksacji niepromienistych jonów lantanowców opiera się na modelu fenomenologicznym. Przesłankami do sformułowania tego modelu były następujące obserwacje doświadczalne:

- a) intensywność emisji spontanicznej związanej z przejściem z danego poziomu wzbudzonego jonu lantanowca umieszczonego w szeregu różnych kryształów była tym mniejsza im większe były wartości maksymalnej energii drgań sieci (fononów) charakteryzującej strukturę kryształu;
- b) dla każdego kryształu intensywność emisji spontanicznej związanej z przejściem z poszczególnego poziomu wzbudzonego była tym mniejsza im mniejsza była różnica energii między tym poziomem a najbliższym poziomem o niższej energii.

W oparciu o powyższe obserwacje, Moos, Riseberg i Weber sformułowali niezależnie na początku lat siedemdziesiątych minionego wieku przybliżenia fenomenologiczne określane "prawem przerwy energetycznej". Prawo przerwy energetycznej określa prawdopodobieństwo (prędkości) przejść niepromienistych (związanych z emisją fononów) w postaci:

$$W_f = A \exp(-\alpha \Delta E) \tag{13}$$

gdzie A jest wielkością stałą, α jest parametrem charakteryzującym ośrodek, w którym umieszczony jest jon lantanowca a ΔE jest przerwą energetyczną czyli odległością energetyczną między luminescencyjnym poziomem początkowym a najbliższym poziomem o niższej energii. Z postaci równania (13) wynika, że wykres zależności InW_f od ΔE dla różnych poziomów wzbudzonych jonów lantanowców w danym krysztale jest linią prostą, której nachylenie jest określone parametrem α . Istotnym aspektem prawa przerwy energetycznej jest fakt, że parametr α ma tą samą wartość dla wszystkich jonów lantanowców. Zatem, wyznaczenie wartości W_f przynajmniej dla dwóch różnych wartości ΔE pozwala przewidywać prędkości przejść niepromienistych związanych z emisja fononów dla dowolnego poziomu wzbudzonego jonów lantanowców w danym krysztale. W praktyce wygodniejsza jest modyfikacja równania (13) w postaci

$$W_f = A \exp(-\beta p) \tag{14}$$

gdzie β jest także parametrem charakteryzującym ośrodek a p jest rzędem procesu równym liczbie fononów o identycznej energii niezbędnych dla zbilansowania przerwy energetycznej ΔE. Zgromadzone wyniki eksperymentalne pozwoliły ustalić, że najbardziej prawdopodobny jest proces najniższego rzedu, w którym emitowane są fonony o największej możliwej energii w danym ośrodku. Aby sprecyzować rzędu procesu wygodnie jest wyrazić energie znaczenie р poziomów energetycznych, fotonów i fononów w jednostkach liczby falowej v' definiowanej relacją E = hv=hc/ λ =hcv'. Odległości energetyczne Δ E między kolejnymi stanami wzbudzonymi trójwartościowych jonów lantanowców zawierają się w zakresie od setek cm⁻¹ do dziesiątek tysięcy cm⁻¹. Maksymalne wartości energii fononów w kryształach nieorganicznych zależą od mas atomów tworzących strukturę krystaliczną i zawierają się w zakresie od setek cm⁻¹ (na przykład 175 cm⁻¹ dla kryształu LaBr₃) do ponad 1000 cm⁻¹ (na przykład 1400 cm⁻¹ dla kryształu Li₆Y(BO₃)₃). Jeżeli ΔE jest porównywalna z maksymalną energią fononów, czyli p ~ 1 to prędkość relaksacji niepromienistej W_f jest dużo większa od prędkości przejścia promienistego W_{pr} i całkowita energia wzbudzenia jest rozpraszana w postaci ciepła. Jeżeli ΔE jest większa od maksymalnej energii fononów, to do zbilansowania przerwy energetycznej niezbędna jest równoczesna emisja kilku fononów. Proces wielofononowy jest mniej prawdopodobny i w relaksacji stanu wzbudzonego uczestniczą konkurencyjne przejścia niepromieniste i promieniste. Z bardzo grubym przybliżeniem można przyjąć, że prędkości przejść promienistych i niepromienistych stają się porównywalne gdy rząd procesu wielofononowego wynosi 3 pr</sub>/(W_{pr} +W_f).

4.5. Rachunek Judda - Ofelta

W przypadku kryształów i szkieł domieszkowanych jonami ziem rzadkich wydajności kwantowe poziomów wzbudzonych wyznacza się wykorzystując fenomenologiczny model Judda-Ofelta, wyjaśniający mechanizm przejść między stanami wewnątrz konfiguracji 4fⁿ jonów ziem rzadkich i pozwalający określić ilościowo ich intensywności. Teoria ta zakłada, że nieparzyste składniki Hamiltonianu pola krystalicznego powodują domieszanie do stanów konfiguracji 4fⁿ stanów o przeciwnej parzystości. Sukces teorii Judda-Ofelta zasadza się w tym, że wyraża siłę linii przejścia dipolowo-elektrycznego S_{ed} prostą zależnością przydatną dla interpretacji wyników doświadczalnych

$$S_{ed} = e^{2} \sum_{t=2,4,6} \Omega_{t} \left| \left\langle l^{N} \psi J \right\| U^{(t)} \left\| l^{N} \psi' J' \right\rangle \right|^{2}$$
(15)

Gdzie Ω_t (t = 2,4,6) oznaczają parametry fenomenologiczne a < $\Box U^{(t)} \Box$ > są elementami macierzowymi zredukowanego operatora dipolowo-elektrycznego. Bardziej wygodna dla eksperymentatorów jest alternatywna postać wyrażenia określającego intensywność przejść absorpcyjnych:

$$f_{ed} = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed}$$
(16)

gdzie fed jest siłą oscylatora, (2J+1) określa liczbę poziomów pola krystalicznego stanu podstawowego, a λ jest długością fali przejścia. Współczynnik $(n^2 + 2)^2 / 9n$ gdzie n jest współczynnikiem załamania światła w ośrodku, uwzględnia fakt, że na jon lantanowca działa nie tylko pole elektromagnetyczne wymuszające przejście, ale także pole krystaliczne ośrodka. Siły oscylatora fexp, obliczone według równania (5) dla każdego pasma w widmie absorpcyjnym domieszkowanego kryształu, tworzą zbiór danych doświadczalnych wykorzystywany do obliczenia parametrów intensywności Ω_t . W tym celu dla każdej wartości f^{exp} konstruuje się wyrażenie na teoretyczną siłę oscylatora fed uzyskując układ równań liniowych. Trzy niewiadome parametry $\Omega_{2,4,6}$ wyznacza się standardową metodą najmniejszych kwadratów, minimalizującą różnice między wartościami eksperymentalnymi a teoretycznymi. Wyznaczone parametry Ω_{t} umożliwiają obliczenie prawdopodobieństw spontanicznych przejść promienistych W_{pr} według zależności:

$$W_{if} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle l^N \psi J \right\| U^{(t)} \| l^N \psi' J' \right\rangle \right|^2$$
(17)

Przejścia dipolowo-magnetyczne są dozwolone regułą Laporte'a. Intensywność tych przejść jest znacznie mniejsza od intensywności przejść dipolowo-elektrycznych a reguła wyboru $\Delta J=0$, 1 sprawia, że są one nieliczne. Niemniej jednak, udziału mechanizmu dipolowo-magnetycznego nie można zaniedbać. Siła linii przejść dipolowo-magnetycznych S_{md} jest równa

$$S_{md} = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left| \left\langle l^N \psi J \right\| L + 2S \left\| l^N \psi' J' \right\rangle \right|^2$$
(18)

Siła linii przejścia dipolowo-magnetycznego nie zależy od ośrodka, w którym umieszczony jest jon lantanowca. Elementy macierzowe operatora dipolowomagnetycznego < L+2S > zostały obliczone i stabelaryzowane we wczesnych pracach dotyczących właściwości optycznych jonów lantanowców. Analogicznie jak w przypadku przejść dipolowo-elektrycznych siła oscylatora przejścia dipolowomagnetycznego jest dana wzorem:

$$f_{md} = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2\lambda(2J+1)} nS_{md}$$
(19)

a prawdopodobieństwo przejścia spontanicznego W_{if} jest równe:

$$W_{if} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)} n^3 S_{md}$$
(20)

Współczynnik korekcyjny uwzględniający pole lokalne jest równy n dla siły oscylatora i n³ dla prawdopodobieństwa przejścia spontanicznego.

Suma prędkości przejść promienistych W_{if} z danego poziomu wzbudzonego do wszystkich poziomów o niższej energii wyznacza całkowitą wartość prędkości przejść W_{pr} i promienisty czas życia stanu wzbudzonego definiowany jako $1/W_{pr}$. W obecności relaksacji wielofononowej obsadzenie N_0 stanu wzbudzonego zanika z czasem eksponencjalnie zgodnie z zależnością:

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{tot}}\right)$$
(21)

gdzie $\tau_{tot} = 1/(W_{pr} + W_f)$ jest czasem życia stanu wzbudzonego, który można wyznaczyć metodą eksperymentalną zapisując krzywą zaniku emisji wzbudzonej krótkim impulsem pompującym. Powyższe zależności pozwalają określić wartości W_{pr} i W_f .

4.6. Niepromienisty transfer energii

Wyniki doświadczalne wskazują, że energia wzbudzenia może także być przekazywana niepromieniście w procesie wzajemnego oddziaływania między jonami metali przejściowych lub jonami lantanowców w strukturach krystalicznych. W wyniku oddziaływania jon pierwotnie wzbudzony, nazywany donorem i oznaczany symbolem D, ulega przejściu do poziomu podstawowego, zaś jon sąsiedni nazywany akceptorem i oznaczany symbolem A ulega równoczesnemu przejściu z poziomu podstawowego do poziomu wzbudzonego. Procesowi temu nie towarzyszy emisja i absorpcja fotonu, w odróżnieniu od trywialnego zjawiska reabsorpcji, w którym foton wyemitowany przez jon donora wędruje w krysztale i zostaje wychwycony przez jon

akceptora. Trójwartościowe jony lantanowców cechują się bogatymi strukturami poziomów wzbudzonych dzięki czemu identyczne jony mogą być równocześnie donorami i akceptorami energii wzbudzenia. Tytułem przykładu, Rys.3 przedstawia procesy schematycznie transferu energii wzbudzenia miedzy ionami trójwartościowego neodymu. Dzięki względnie dużej przerwie energetycznej między multipletem ⁴F_{3/2} a kolejnym multipletem o niższej energii ⁴I_{15/2} udział emisji wielofononowej w procesie relaksacji jest niewielki i poziom ⁴F_{3/2} jest poziomem metastabilnym o długim czasie życia. Wzbudzenie poziomu ⁴F_{3/2} w izolowanym jonie neodymu ulega relaksacji na drodze przejść promienistych do niżej leżących poziomów. Jeżeli w pobliżu znajduje się sąsiedni jon neodymu w stanie podstawowym, to możliwy jest niepromienisty transfer energii wzbudzenia przejawiający się w dwóch procesach: migracji energii i transferu typu donorakceptor.



Rys. 3. Niepromienisty transfer energii wzbudzenia między jonami trójwartościowego neodymu

W pierwszym z tych procesów wzbudzony jon neodymu ulega przejściu ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ a jon sąsiedni zostaje wzbudzony w wyniku równoczesnego przejścia ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ i może przekazać uzyskaną energię kolejnemu jonowi w swoim sąsiedztwie. W tym procesie liczba wzbudzonych jonów pozostaje niezmienna. W drugim procesie wzbudzony jon neodymu ulega przejściu ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ a sąsiedni jon ulega przejściu ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ i w ten sposób w obu jonach obsadzone zostają poziomy ${}^{4}I_{15/2}$.



Rys. 3a. Schemat możliwych przejść we współdomieszkowanym Nd/Er/Yb krysztale. Linie ciągłe – emisja fotonów; linie kreska-kropka – wzbudzenie; linie przerywane – transfer energii (konwersja krótkofalowa/konwersja długofalowa); linie faliste kropkowane – relaksacja wielofononowa.

Niewielkie przerwy energetyczne między poziomami poniżej stanu ⁴l_{15/2} faworyzują relaksacje wielofononowa, jony wracaja do stanu podstawowego na drodze przejść niepromienistych i w konsekwencji pierwotne wzbudzenie poziomu metastabilnego jest w części rozpraszane w postaci ciepła. W obu tych procesach musza być spełnione warunki rezonansu, to znaczy zmiany energii oddziałujących jonów musza być równe (z uwzględnieniem asysty fononów). Jakkolwiek warunek ten jest spełniany w procesie migracji, to w tym przypadku proces typu donor-akceptor, nazywanym relaksacją krzyżową, stał się możliwy dzięki koincydencji różnic energii ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{15/2}$ i ${}^{4}I_{9/2} - {}^{4}I_{15/2}$. Prędkość tego procesu rośnie szybko wraz ze zmniejszaniem odległości R między jonami, zatem wraz ze wzrostem stężenia jonów wprowadzanych do kryształu w charakterze domieszki. Zjawisko wzrostu udziału przejść niepromienistych kosztem przejść promienistych przy zwiększaniu stężenia jonów domieszki jest nazywane samowygaszaniem, lub stężeniowym wygaszaniem emisji (luminescencji). Zjawisko niepromienistego transferu energii ma charakter rezonansowy, to znaczy energia przejścia donora musi być bliska energii przejścia akceptora. Miara dopasowania energetycznego jest tak zwana całka nakrywania funkcji g_D(E) kształtu linii emisji donora i funkcji g_A(E) kształtu linii absorpcji akceptora. Hamiltonian oddziaływania odpowiedzialnego za niepromienisty transfer energii jest funkcją odległości między elektronami oddziałujących jonów i ma postać

$$H_{\rm int} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$
(22)

gdzie indeks i oznacza elektrony jednego jonu a indeks j oznacza elektrony drugiego jonu. Prawdopodobieństwo niepromienistego transferu energii jest równe:

$$W_{tr} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \psi_f H_{int} \psi_i dt \right|^2 \int g_A(E) g_D(E) dE$$
(23)

gdzie

$$\int g_A(E)g_D(E)dE = S \tag{24}$$

jest całką nakrywania.

Rozwinięcie Hamiltonianu w szereg Taylora względem odległości R daje:

- pierwszy wyraz, odpowiadający oddziaływaniu dipol elektryczny dipol elektryczny, proporcjonalny do R⁻³;
- 2. drugi wyraz, odpowiadający oddziaływaniu dipol elektryczny kwadrupol elektryczny, proporcjonalny do R⁻⁴;
- 3. trzeci wyraz, odpowiadający oddziaływaniu kwadrupol elektryczny kwadrupol elektryczny, proporcjonalny do R⁻⁵,

oraz wyraz odpowiadający oddziaływaniom wymiennym.

Identyfikacja mechanizmu odpowiedzialnego za niepromienisty transfer energii nie jest sprawą trywialną. Oddziaływania wymienne w kryształach domieszkowanych jonami lantanowców są zwykle zaniedbywane bowiem mogą one być efektywne tylko w przypadku bardzo małych odległości między jonami gdy funkcje falowe elektronów donora i akceptora nakrywają się. Żadnego z pozostałych trzech mechanizmów wspomnianych powyżej nie można jednak wykluczyć. Uogólnienia teoretyczne i próby obliczenia prawdopodobieństwa niepromienistego transferu energii między jonami metali przejściowych w oparciu o wyrażenie (23) zakończyły się niepowodzeniem. Przybliżenia teoretyczne formalnego opisu niepromienistego transferu energii między jonami lantanowców zaowocowały szeregiem modeli fenomenologicznych, zaproponowanych przez Kushidę, Burshteina, Inokuti-Hirayama, i Yokota-Tanimoto.

Zasadnicza trudność w interpretacji wyników doświadczalnych wiąże się z koniecznością uwzględnienia udziału wielu jonów o różnych wzajemnych odległościach. W praktyce zatem trzeba rozważać zbiór jonów donorów oddziałujących ze zbiorem jonów akceptorów w ujęciu statystycznym. Jednym z aspektów niepromienistego transferu energii jest migracja energii wzbudzenia w zbiorze donorów. W najprostszym ujęciu donory są traktowane jako identyczne jony posiadające jeden poziom wzbudzony. Oddziaływanie między donorami w wyniku którego jeden jon przechodzi ze stanu wzbudzonego na stan podstawowy a jon sąsiedni przechodzi ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego nie zmienia liczby wzbudzonych jonów w zbiorze donorów a prowadzi tylko do zmian przestrzennego rozkładu wzbudzonych donorów. Konsekwencją migracji energii jest wzrost prawdopodobieństwa znalezienia wzbudzonego donora w pobliżu akceptora a tvm samvm wzrost predkości transferu donor-akceptor. W odróżnieniu od zjawiska migracji energii, w każdym akcie transferu donor-akceptor zmniejsza się liczba wzbudzonych donorów a energia wzbudzenia zbioru donorów jest przekazywana do zbioru akceptorów. Zatem, dowodem obecności zjawisk niepromienistego transferu energii wzbudzenia zbioru donorów do zbioru akceptorów jest wzrost prędkości relaksacji donorów spowodowany obecnością akceptorów. Najprostszą metodą eksperymentalna jest zapis krzywych zaniku emisji donorów po wzbudzeniu krótkim impulsem pompującym. Jeżeli jony akceptorów są zdolne do oddania całości lub części uzyskanej energii w postaci promieniowania to dodatkowych informacji dostarcza obserwacja emisji akceptorów w wyniku wzbudzenia donorów. Zjawisko wzbudzenia emisji akceptorów na drodze niepromienistego transferu energii od donorów, określane nazwą uczulania lub sensybilizacji, ma istotne znaczenie praktyczne gdy intensywności przejść absorpcyjnych akceptorów są niedostateczne dla obsadzania ich stanów metastabilnych. Opis zjawisk transferu energii wzbudzenia opiera się na modelach fenomenologicznych interpretujących dynamikę relaksacji stanów wzbudzonych. Wyniki eksperymentalne pokazują, że obecność akceptorów nie tylko przyspiesza relaksację donorów ale także wpływa na charakter funkcji opisującej dynamikę zaniku emisji donorów wzbudzanych krótkim impulsem pompującym. W nieobecności akceptorów emisja donorów zanika eksponencjalnie z czasem życia określonym przez sumaryczną prędkość przejść promienistych i wielofononowych. W obecności akceptorów zanik emisji donorów zależy od relacji predkości migracii i predkości transferu donor-akceptor. Zgodnie z modelem sformułowanym przez Inokuti-Hirayamę zanik emisji donorów jest opisany funkcją

$$\Phi(t) = A \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \alpha \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{3}{k}}\right]$$
(25)

gdzie A jest stałą, τ_0 jest czasem życia donorów w nieobecności akceptorów, k określa mechanizm oddziaływania i jest równy 6, 8, 10 dla oddziaływań dipol-dipol, dipol-kwadrupol i kwadrupol-kwadrupol, odpowiednio. Parametr α jest zdefiniowany równaniem:

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi\Gamma(1 - 3/k)N_{A}R_{0}^{3}$$
(26)

gdzie Γ jest funkcją Eulera, N_A jest stężeniem jonów akceptorów a R₀ jest krytyczną odległością przy której prędkość transferu donor-akceptor jest równa prędkości

własnej relaksacji donorów τ_0^{-1} . Parametr oddziaływania $C_{DA} = R_0^k / \tau_0$, a prędkość transferu $W_{AD} = C_{DA}R_0^{-k}$. Obserwowany zanik emisji donorów w czasie jest początkowo nie eksponencjalny a następnie zbliża się do funkcji eksponencjalnej w końcowym stadium zaniku.

Wszystkie powyższe relacje odnoszą się do warunków słabego wzbudzenia, gdy intensywności pompujących wiązek światła są niewielkie. W obecności dużych gęstości energii pompowania i związanych z nią dużych gęstości obsadzeń stanów wzbudzonych pojawiają się procesy będące nieliniowymi funkcjami energii wzbudzenia. Wśród nich, największe znaczenie mają: absorpcja ze stanów wzbudzonych określana symbolem ESA (akronim: Excited State Absorption) i wielostopniowa konwersja z udziałem niepromienistego transferu energii ETU (akronim: Energy Transfer Up-conversion). Absorpcja ze stanów wzbudzonych (ESA) jest procesem wewnątrz jonowym, który może nastąpić jeżeli energia fotonów światła wymuszającego odpowiada energii przejścia ze stanu metastabilnego do jednego ze stanów wzbudzonych o wyższej energii, podobnie jak w przypadku absorpcji ze stanu podstawowego. Proces ETU jest ilustrowany schematycznie na Rys. 4



Rys. 4. Dwustopniowa konwersja w procesie niepromienistego transferu energii

Światło pompujące obsadza poziom 2 jonów donora D w wyniku przejścia absorpcyjnego. Wzbudzone jony donora wracają do stanu podstawowego oddając część swojej energii w przejściu promienistym i wielofononowym, a część w procesie niepromienistego transferu do jonów akceptora A, w których obsadzony zostaje poziom 2. W drugim stopniu konwersji po kolejnym wzbudzeniu donora i transferze D - A donor wraca do stanu podstawowego a akceptor ulega równoczesnemu przejściu z poziomu 2 do poziomu 3. Oba stopnie procesu musza spełniać warunki rezonansu, to znaczy różnica energii poziomów 1 i 2 donora musi być równa różnicy energii poziomów 1 i 2, oraz 2 i 3 akceptora. Ponadto, poziom pośredni 2 akceptora musi cechować się długim czasem życia, tak aby jego obsadzenie buło niezerowe w trakcie drugiego stopnia konwersji. Jakkolwiek mechanizmy ESA i ETU są różne, to końcowe poziomy w obu procesach są obsadzane w wyniku dodania dwóch fotonów. Obsadzenie poziomu 3 w zjawisku ETU jest zatem proporcjonalne do kwadratu mocy promieniowania pompującego. Podobnie w zjawisku ESA, jeżeli przejścia ze stanu podstawowego i stanu wzbudzonego mogą być wymuszane tą sama długością fali światła pompującego. Jony wzbudzone w procesach ESA i ETU wracają do stanów podstawowych w ogólności na drodze konkurencyjnych przejść promienistych, wielofononowych i oddziaływań donor-akceptor. Jeżeli udział przejść niepromienistych jest niewielki, to wzbudzany ośrodek wykazuje emisję światła o długości fali mniejszej niż długość fali światła pompującego.



Rys. 4a. Układ do pomiaru absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA – excited state absorption) oraz konwersji krótkofalowej (ETU – energy transfer up-conversion) we włóknach optycznych.

Starannie wykonane pomiary spektroskopowe i wyznaczone na ich podstawie fundamentalne parametry materiałowe pozwalają ocenić potencjalne właściwości materiałów luminescencyjnych, w szczególności właściwości generacyjne kryształów i szkieł laserowych i określić optymalne aspekty konstrukcyjne lasera na ciele stałym. Dotyczy to nie tylko badań, których celem jest poszukiwanie nowych czynnych ośrodków laserowych, ale także modyfikacji warunków generacji materiału znanego, między innymi zmiany źródła pompowania optycznego, konfiguracji lasera, długości fali generacji. Poniższe zestawienie przedstawia typową sekwencję procedur badawczych i precyzuje wyniki uzyskane w ich realizacji.

- Pomiary rentgenograficzne w celu określenia struktury przestrzennej kryształu. Wyniki pomiarów pozwalają sprecyzować układ krystalograficzny i grupę przestrzenną kryształu, jego anizotropię optyczną, możliwe lokalizacje domieszek i lokalne symetrie ich otoczenia, liczbę nierównocennych położeń kationów w strukturze krystalicznej;
- 2. Pomiary widm rozpraszania ramanowskiego i widm absorpcji w podczerwieni w celu określenia struktury fononowej matrycy. Wyniki pomiarów pozwalają wyznaczyć struktury energetyczne fononów, w szczególności wartości maksymalne energii fononów, które zgodnie z prawem przerwy energetycznej decydują o prędkościach relaksacji wielofononowej jonów domieszek;
- 3. Pomiary widm absorpcji w zakresie ultrafioletu, widzialnym i bliskiej podczerwieni w funkcji temperatury. Wyniki pomiarów pozwalają określić szerokość przerwy wzbronionej matrycy, energie stanów wzbudzonych domieszek i ich rozszczepienie w polu krystalicznym matrycy, kształt i intensywność pasm absorpcyjnych. Analiza wyników pomiarów pozwala dobrać źródła pompowania optycznego i optymalne długości fali promieniowania pompującego, konfigurację układu źródło pompowania materiał laserowy. Analiza intensywności przejść w materiałach domieszkowanych jonami ziem rzadkich umożliwia oszacowanie prędkości

przejść promienistych i dystrybucję energii emisji odpowiadającej przejściom do kilku różnych multipletów;

- 4. Pomiary widm emisji spontanicznej w zakresie ultrafioletu, widzialnym i bliskiej podczerwieni w funkcji temperatury. Wyniki pomiarów pozwalają zlokalizować energie przejść, intensywności, kształty i szerokości spektralne pasm emisji. Analiza wyników pomiarów umożliwia oszacowanie przekrojów czynnych na emisje i współczynników wzmocnienia światła;
- Pomiary krzywych zaniku emisji spontanicznej w funkcji temperatury w celu określenia dynamiki relaksacji stanów wzbudzonych. Wyniki pomiarów umożliwiają określenie udziału relaksacji wielofononowej i niepromienistego transferu energii w dezaktywacji stanów metastabilnych i wyznaczenie ich wydajności kwantowych;