Michał ŻELECHOWER

Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2007

Strona redakcyjna

SPIS TREŚCI

WAŻNIEJSZE SYMBOLE UŻYWANE W TEKŚCIE ***7***

1. WPROWADZENIE 9

2. ODDZIAŁYWANIE WYSOKOENERGETYCZNYCH ELEKTRONÓW Z CIAŁAMI STAŁYMI 11
2.1. Wstęp 11
2.2. Elementy teorii pasmowej – struktura energetyczna elektronów w kryształach 13
2.2.1. Wstęp 13
2.2.2. Elektron w periodycznym polu potencjału 14
2.2.3. Funkcja gęstości stanów elektronowych 16
2.3. Charakterystyczne promieniowanie X – struktura i podstawowe cechy 19
2.3.1. Generacja charakterystycznego promieniowania X 19
2.3.2. Oddziaływania wielocząstkowe. Zjawisko Augera. Linie satelitarne .. 23

3. ELEMENTY KWANTOWEJ TEORII ROZPRASZANIA 25
3.1. Model ogólny rozpraszania. Przekrój czynny na rozpraszanie 25
3.2. Hamowanie elektronów w kryształach 29
3.3. Charakterystyki rozpraszania elektronów pierwotnych w funkcji odległości od powierzchni rozdziału 30
3.3.1. Rozważania ogólne 30
3.3.2. Obliczenia z zastosowaniem wyrażenia Thomsona-Whiddingtona 32
3.3.3. Przypadek zastosowania wyrażenia Bethego-Ashkina-Landaua 33
3.3.4. Metody symulacji trajektorii elektronowych oparte na generatorach liczb pseudolosowych (Monte Carlo) 35
3.4. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych na elektronach z pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. Emisja elektronów wtórnych 38
3.4.1. Przekrój czynny generacji elektronów wtórnych 38
3.4.2. Obszar detekcji elektronów wtórnych 40
3.5. Rozpraszanie sprężyste elektronów pierwotnych na jądrach. Elektrony sprężyście wstecznie rozproszone 41
3.5.1. Przekrój czynny na sprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych .. 41
3.5.2. Droga swobodna elektronu w krysztale 44
3.6. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych w kulombowskim polu jądra. Ciągłe promieniowanie X 47
3.6.1. Przekrój czynny generacji ciągłego promieniowania X 47
3.6.2. Generacja ciągłego promieniowania X w funkcji głębokości 50
3.7. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych przez elektrony ze stanów stacjonarnych. Charakterystyczne promieniowanie X 51
3.7.1. Przekrój czynny na generację charakterystycznego promieniowania X 51
3.7.2. Wydajność generacji charakterystycznego promieniowania X w funkcji głębokości 54
3.7.3. Eksperymentalne oszacowania parametrów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X 56
3.7.4. Metody oparte na symulacji ruchu elektronu w krysztale (Monte Carlo) 58

4. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA X Z MATERIAŁAMI 61
4.1. Absorpcja promieniowania X 61
4.2. Zjawisko fluorescencji 64

5. DETEKCJA ELEKTRONÓW 67
5.1. Elektrony wtórne 67
5.2. Elektrony sprężyście wstecznie rozproszone 68

6. DETEKCJA PROMIENIOWANIA X 71
6.1. Spektroskopia promieniowania X z dyspersją długości fali 71
6.2. Spektroskopia promieniowania X z dyspersją energii 74
6.3. Zestawienie podstawowych cech obydwu metod detekcji 79
6.3.1. Zdolność rozdzielcza 79
6.3.2. Czułość 83
6.3.3. Czasochłonność pomiarów (analiza jakościowa i ilościowa) 84
6.3.4. Precyzja wyników w analizie ilościowej 84

7. METODYKA BADAWCZA MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ 85
7.1. Dobór warunków eksperymentu z uwzględnieniem własności badanego materiału 85
7.2. Preparatyka 85
7.3. Akwizycja widma promieniowania X 87
7.3.1. Widma z dyspersją długości fali 87
7.3.2. Widma z dyspersją energii 87
7.4. Pomiar natężenia linii widmowych 88
7.4.1. Widma z dyspersją długości fali 88
7.4.2. Widma z dyspersją energii 90
7.4.3. Wzorce linii widmowych 90
7.5. Powierzchniowy rozkład natężenia charakterystycznych linii widmowych ... 91
7.5.1. Widma z dyspersją długości fali 91
7.5.2. Widma z dyspersją energii 92
7.6. Liniowy rozkład natężenia charakterystycznych linii widmowych 92
7.6.1. Widma z dyspersją długości fali 92
7.6.2. Widma z dyspersją energii 93
7.7. Precyzyjny pomiar położenia charakterystycznych linii widmowych 94

8. ANALIZA WYNIKÓW EKSPERYMENTU – ICH PRZETWARZANIE I INTERPRETACJA 101
8.1. Chemiczna analiza jakościowa w mikroobszarach na podstawie widm charakterystycznego promieniowania X 101
8.1.1. Widma z dyspersją długości fali 101
8.1.2. Widma z dyspersją energii 101
8.2. Chemiczna analiza ilościowa w mikroobszarach 105
8.2.1. Niektóre aspekty technik pomiarowych w analizie ilościowej 108
8.2.2. Procedury korekcyjne w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej 109
8.2.3. Metody analityczne oparte na symulacji rozpraszania elektronów z wykorzystaniem generatorów liczb losowych (Monte Carlo)..... 112
8.3. Trendy rozwojowe w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej 117

DODATKI 129

LITERATURA 149

STRESZCZENIE 157

SKOROWIDZ 159

CONTENTS

SPECIAL SYMBOLS USED IN THE TEXT ***7***

1. FOREWORD 9

2. INTERACTION OF HIGH-ENERGY ELECTRONS WITH SOLIDS 11
2.1. Introduction 11
2.2. Elements of band theory – electron energy structure in crystals 13
2.2.1. Preface 13
2.2.2. Electron in the field of periodic potential 13
2.2.3. Electron energy density function 16
2.3. Characteristic X-rays – the structure and basic features 19
2.3.1. Formation of characteristic X-rays 19
2.3.2. Multi-particle interactions. Auger effect. Satellite lines 23

3. ELEMENTS OF QUANTUM THEORY OF SCATTERING 25
3.1. General model of scattering. Scattering cross-section 25
3.2. Electron stopping power (deceleration) in crystals 29
3.3. Primary electrons depth scattering parameters 30
3.3.1. General considerations 30
3.3.2. Application of Thomson-Whiddington expression 32
3.3.3. Application of Bethe-Ashkin-Landau expression 33
3.3.4. Methods of an electron trajectory simulation with the use of pseudo-random number generation (Monte Carlo) 35
3.4. Inelastic primary electron scattering by conduction and valence electrons 38
3.4.1. Cross-section of secondary electrons formation 38
3.4.2. Detection area of secondary electrons 40
3.5. Elastic electron scattering by nuclei. Backscattered electrons 41
3.5.1. Primary electrons elastic scattering cross-section 41
3.5.2. Mean free path of electron in crystal 44
3.6. Inelastic primary electron scattering by electrostatic field of nuclei. Continuous X-rays (*Bremsstrahlung*) 47
3.6.1. Cross-section of formation of a continuous X-rays (*Bremsstrahlung*) 47
3.6.2. Depth characteristics of a continuous X-rays (*Bremsstrahlung*) 50
3.7. Primary electrons inelastic scattering by inner atomic (core) electrons. Characteristic X-rays 51
3.7.1. Cross-section of characteristic X-rays generation 51
3.7.2. Depth yield of characteristic X-rays generation 54
3.7.3. Experimental estimation of parameters of characteristic X-rays detection area 56
3.7.4. Methods utilizing simulation of an electron motion in crystal (Monte Carlo) 58

4. INTERACTION OF X-RAYS WITH SOLIDS 61
4.1. X-rays absorption 61
4.2. Fluorescence 64

5. DETECTION OF ELECTRONS 67
5.1. Secondary electrons 67
5.2. Backscattered electrons 68

6. X-RAYS DETECTION 71
6.1. Wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) 71
6.2. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 74
6.3. Comparison of basic features of WDS and EDS methods 79
6.3.1. Wavelength and energy resolution 79
6.3.2. Sensitivity 83
6.3.3. Time consumption (qualitative and quantitative analysis) 84
6.3.4. Accuracy of quantification 84

7. EXPERIMENTAL METHODS OF ELECTRON PROBE X-RAY ANALYSIS 85
7.1. Material oriented experimental conditions 85
7.2. Sample preparation 85
7.3. X-ray spectra acquisition 87
7.3.1. Wavelength dispersive X-ray spectra 87
7.3.2. Energy dispersive X-ray spectra 87
7.4. Measurements of X-ray line intensities..... 88
7.4.1. Wavelength dispersive X-ray spectra 88
7.4.2. Energy dispersive X-ray spectra 90
7.4.3. Reference standards of X-ray lines 90
7.5. X-ray mapping 91
7.5.1. Wavelength dispersive X-ray spectra 91
7.5.2. Energy dispersive X-ray spectra 92
7.6. X-ray line scans 92
7.6.1. Wavelength dispersive X-ray spectra 92
7.6.2. Energy dispersive X-ray spectra 93
7.7. Accurate measurements of X-ray line position 94

8. ANALYSIS OF EXPERIMENTAL RESULTS – DATA HANDLING AND INTERPRETATION 101
8.1. Qualitative analysis in micro-volume 101
8.1.1. Wavelength dispersive X-ray spectra 101
8.1.2. Energy dispersive X-ray spectra 105
8.2. Quantitative analysis in micro-volume 108
8.2.1. Specific measurement techniques in quantitative analysis 109
8.2.2. Correction techniques in quantitative analysis 108
8.2.3. Simulation assisted (Monte Carlo) analytical methods 112
8.3. Trends and development in scanning electron microscopy and electron probe X-ray analysis 117

APPENDIXES 129

REFERENCES 149

SUMMARY 157

INDEX 159

WAŻNIEJSZE SYMBOLE UŻYWANE W TEKŚCIE

$1s,\ 3p^{3/2}$	oznaczenia poziomów stacjonarnych elektronu w atomie
α	kąt odbioru promieniowania X
α_j	parametry opisujące cząstkę rozproszoną
$\{\alpha_i\},\ \{a_1,\ a_2\}$	zbiór parametrów opisujących funkcję aparaturową
Γ	naturalna szerokość linii widmowej
∇	operator gradientu
$\delta(r - r_1)$	delta Diraca
Δ	nabla (symbol operatora)
ε	przekaz energii w procesie rozpraszania
ε_{max}	energia maksymalna elektronów wtórnych
Φ	praca wyjścia
ϕ	potencjał elektrostatyczny
φ_a	fala płaska opisująca cząstkę po rozproszeniu
$\varphi(\rho z)$	funkcja rozkładu jonizacji
λ	długość fali promieniowania X, droga swobodna elektronu
μ	masa zredukowana, współczynnik absorpcji promieniowania
μ/ρ	masowy współczynnik absorpcji promieniowania
$\psi_{\mathbf{k}}$	funkcja falowa
ρ	gęstość
$\rho(\mathbf{r})$	gęstość ładunku
ρz	głębokość masowa, grubość masowa
σ	przekrój czynny na rozpraszanie, odchylenie standardowe
θ	kąt rozproszenia cząstki elementarnej
Ω	kąt bryłowy
ω_{max}	częstość maksymalna ciągłego promieniowania X
$\{y_k\}$	zbiór wyników pomiarów profilów linii widmowych
$A(x)$	funkcja aparaturowa
A_{ba}	amplituda rozpraszania
A_i	masa atomowa
c	prędkość światła w próżni
C_{DL}	granica wykrywalności pierwiastka
C	stężenie pierwiastka
$E,\ E_0$	energia
$E_C,,\ E_{CI}\ ,\ E_{CK}$	krytyczna energia wzbudzenia
E_{eh}	energia tworzenia pary elektron-dziura w półprzewodniku samoistnym
E_F	energia Fermiego
E_k	energia kinetyczna
E_k	energia elektronu o wektorze falowym **k**
e	ładunek elektronu
$f(E)$	rozkład Fermiego-Diraca
$f(x)$	funkcja gęstości prawdopodobieństwa
$FWHM$	szerokość połówkowa linii widmowej
$F(x)$	eksperymentalny profil linii widmowej, dystrybuanta
$F(\mathbf{q})$	atomowy czynnik struktury

FFT	szybka transformata Fouriera
$g(E)$	funkcja gęstości stanów elektronowych
$G(x)$	funkcja opisująca rzeczywisty profil linii widmowej
$G(r, r_1)$	funkcja Greene'a
$\hbar$	stała Plancka
$\hat{H}$	operator energii całkowitej (hamiltonian)
J_i	potencjał jonizacji
j, l, m, n, s	liczby kwantowe
$\mathbf{K}$	wektor translacji sieci odwrotnej
$\mathbf{k}$, k_a	wektor falowy
$K_{\alpha 1}, K_{\beta 1}, K_{\beta'}$,	symbole linii spektralnych serii K
$L_{\alpha 1}$, $L_{\gamma 1}$	symbole linii spektralnych serii L
L_3, L_{III}	symbol poziomu elektronowego
m^*	masa efektywna elektronu
m_0	masa spoczynkowa elektronu
M_{IV}	symbol poziomu elektronowego
N_0	natężenie strumienia cząstek przed rozproszeniem
N_A	liczba Avogadro
p, $\mathbf{p}$	pęd elektronu
P / B	stosunek natężenia linii do szumu (tła)
Q_{ij}	element macierzowy przejścia elektronowego
$\mathbf{R}$	wektor translacji sieci prostej
R	promień okręgu Rowlanda
R_1, R_2	współrzędne elektronu
R_{max}	maksymalny zasięg elektronu w krysztale
$S^2(a_1, a_2)$	wariancja z próby
$S(\lambda)$	całkowe natężenie linii
$T\{F\}$	transformata Fouriera
$T^{-1}\{F\}$	odwrotna transformata Fouriera
u_k	funkcja Blocha
u	krotność krytycznej energii wzbudzenia
V	potencjał
v	prędkość
$W_{1/2}$	szerokość połówkowa linii spektralnej
x_{max} , x_{max}^{e}	maksymalny zasięg elektronów w krysztale
z_d	głębokość dyfuzji elektronów
Z_i	liczba atomowa

1. WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat elektronowa mikroskopia skaningowa wraz z towarzyszącą jej spektroskopią promieniowania X stała się jedną z najefektywniejszych metod badawczych materiałów w stanie stałym (faza skondensowana). Dotyczy to zarówno monokryształów, materiałów polikrystalicznych, jak i ciał bezpostaciowych (amorficznych) oraz w pewnym stopniu tkanek biologicznych. Metoda ta dostarcza informacji nie tylko o strukturze powierzchni materiałów oraz ich składzie chemicznym, lecz również o ich niektórych ważnych właściwościach fizykochemicznych. Należy tu wspomnieć o pokrewnej metodzie badawczej - spektroskopii elektronowej i to zarówno spektroskopii elektronów wtórnych, jak i spektroskopii elektronów Augera. Metody te często łączy się z elektronową mikroskopią skaningową w ramach tych samych aparaturowych zestawów badawczych. Ogólnie rzecz biorąc, metody te sprowadzają 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. Autor zakłada, że Czytelnik posiada podstawowe wiadomości z zakresu fizyki kwantowej, tzn. nie będą tłumaczone takie pojęcia, jak *model Bohra, dualizm falowo-korpuskularny, funkcje falowe, liczby kwantowe, zakaz Pauliego, zasada nieoznaczoności Heisenberga, reguły wyboru.*

Za potencjalnych Czytelników tej książki uważam wszystkich posługujących się metodą mikroanalizy rentgenowskiej, nie wyłączając studentów technicznych studiów stacjonarnych i doktoranckich takich kierunków, jak „inżynieria materiałowa", „metalurgia", ale także uniwersyteckich kierunków „fizyka" oraz „chemia". Mam podstawy przypuszczać, iż w kręgu Czytelników znajdą się tacy, którzy zadają często pytania „dlaczego" lub „z czego to wynika". Z tego powodu w początkowych rozdziałach spróbowałem przedstawić całościowo filozofię metody w pewnej logicznej kolejności. Prezentując tę filozofię, nie można uniknąć opisu matematycznego, którym posługuje się zarówno kwantowa teoria rozpraszania, jak

i teoria prawdopodobieństwa. Jednak nie wszystkich zainteresują teoretyczne podstawy metody i dla nich przeznaczone są przede wszystkim rozdziały poświęcone praktycznym aspektom i zastosowaniom mikroanalizy rentgenowskiej.

Michał Żelechower

Katowice, w październiku 2007

2. ODDZIAŁYWANIE WYSOKOENERGETYCZNYCH ELEKTRONÓW Z CIAŁAMI STAŁYMI

2.1. Wstęp

Przedmiotem rozważań niniejszej monografii będzie oddziaływanie wiązki zogniskowanych elektronów o energiach od kilku do kilkudziesięciu keV z materiałem w stanie stałym. Elektrony wiązki pierwotnej będą rozpraszane przez elektrony i jądra atomów tworzących dany materiał. W tym miejscu niezbędna jest przynajmniej ogólna prezentacja modelu ciała stałego. Można przyjąć, że materiały w postaci stałej są zbudowane z uporządkowanego przestrzennie układu jąder atomowych (uporządkowanie dalekiego zasięgu) oraz wielkiej liczby elektronów. To stwierdzenie nie dotyczy przynajmniej dwóch grup materiałów, a mianowicie materiałów amorficznych (szkieł), gdzie obserwujemy uporządkowanie atomów jedynie o bliskim zasięgu, a także polimerów o specyficznej łańcuchowej budowie. W dalszej części dyskutowane będą jedynie materiały o budowie krystalicznej, a tam gdzie dyskusja będzie dotyczyć szkieł, polimerów lub materiału biologicznego, zostaną poczynione odpowiednie zastrzeżenia. Elektrony mogą być podzielone w przybliżeniu na dwie klasy: elektrony zlokalizowane w pozycjach jąder (tzw. elektrony rdzenia atomowego) oraz elektrony quasi-swobodne, mogące się poruszać w całej objętości materiału. Jądra wraz z elektronami zlokalizowanymi wykonują drgania wokół położeń równowagowych. Oczywiście nie ma ostrej granicy pomiędzy wspomnianymi wyżej klasami elektronów - podział taki należy traktować jako model wygodny w dalszych rozważaniach. Można założyć, że elektrony rdzenia (*core electrons*) są silnie związane z jądrem, a układ ich dozwolonych poziomów energetycznych jest podobny do układu poziomów w atomie swobodnym (patrz *model Bohra*). Natomiast energie elektronów prawie swobodnych zajmują dosyć szerokie pasma energetyczne oddzielone od siebie strefami energii wzbronionych, a oddziaływanie tych elektronów z jądrami jest znacznie słabsze. Z praktycznego punktu widzenia interesujące są zwłaszcza dwa ostatnie pasma nazywane odpowiednio *pasmem walencyjnym* i *pasmem przewodnictwa*. Struktura pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa oraz stopień ich obsadzenia przez elektrony jest podstawą klasyfikacji materiałów i zaliczenia ich do *metali, półprzewodników* lub *dielektryków*. 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 *wtórnym*i. 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 rzędów) niż energia elektronów wtórnych, wobec czego rozróżnienie elektronów wtórnych i elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych jest stosunkowo łatwe. Elektrony wiązki pierwotnej mogą 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 granicę 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 quasi-atomowych 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 energią Fermiego i energią 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 emitującego pierwiastka, zjawisko jest określane jako *charakterystyczne promieniowanie X* (lub charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie). Nie można w tym miejscu nie wspomnieć o zjawisku konkurencyjnym w stosunku do emisji promieniowania X, a mianowicie o *zjawisku Augera*. Fotony X mogą być w pewnych sytuacjach absorbowane

przez elektrony słabo związane z jądrem, a rezultatem jest emisja tych elektronów (elektrony Augera). Ponieważ ich energia kinetyczna jest liniową kombinacją energii charakterystycznych dla danego pierwiastka, ma ona również wartość charakterystyczną, a emisja elektronów Augera może być wykorzystana do jakościowej analizy chemicznej. W dalszych rozważaniach nie zostanie uwzględnione zjawisko tzw. *katodoluminescencji*, czyli emisji promieniowania z zakresu widzialnego (oraz podczerwieni i nadfioletu) wywołanego wiązką elektronów.

2.2. Elementy teorii pasmowej – struktura energetyczna elektronów w kryształach

2.2.1. Wstęp

Wiadomo, że materiały krystaliczne są zbudowane z uporządkowanych przestrzennie atomów (lub jonów) tworzących sieć krystaliczną oraz wielkiej liczby quasi-swobodnych elektronów. Elektrony te tworzą tzw. *gaz kwantowy*, a ich ruch nie może być opisany za pomocą praw fizyki klasycznej. Przy opisie zachowania się gazu elektronowego należy uwzględnić zasadę nieoznaczoności Heisenberga oraz wynikającą z niej statystykę kwantową Fermiego-Diraca zamiast statystyki Maxwella-Boltzmanna, stosowanej do gazów klasycznych. Często do opisu zachowania się gazu elektronowego stosuje się tzw. reprezentację energetyczną zamiast reprezentacji położeniowej, tzn. raczej zadaje się pytanie o liczbę elektronów w danym przedziale energii, niż pytanie o ich współrzędne w danej chwili czasu. Przybliżony opis zachowania się gazu elektronowego daje tzw. model *pola samouzgodnionego* zaproponowany przez Slatera [Slater J. C., 1951] oraz Hartree i Focka [Cramer C. J., 2002]. W teorii pasmowej celem osiągnięcia rezultatów możliwych do eksperymentalnej weryfikacji stosuje się modele przybliżone, takie jak: model uśrednionego pola krystalicznego, czy *model jednoelektronowy*. W obliczeniach wykorzystuje się również pewne aproksymacje, jak np. *rachunek zaburzeń*. Takie podejście powoduje, że otrzymuje się często wyniki tylko jakościowo poprawne. Poniżej zostaną przedstawione wybrane elementy teorii pasmowej, niezbędne do zrozumienia zjawisk rozpraszania elektronów przez kryształy.

2.2.2. Elektron w periodycznym polu potencjału

Jak już wspomniano, elektrony w krysztale tworzą gaz kwantowy silnie oddziałujących ze sobą cząstek. Można w przybliżeniu przyjąć (*model jednoelektronowy*), że wybrany z takiego gazu pojedynczy elektron będzie się poruszał w uśrednionym polu krystalicznym, którego źródłem są periodycznie ułożone w przestrzeni jony oraz pozostałe elektrony. Przyjmuje się, że taki pojedynczy elektron jest reprezentatywny dla całego gazu elektronowego. Równanie ruchu takiego elektronu *(równanie Schroedingera*) można zapisać następująco

$$\hat{H}\psi_k(x) = E_k\psi_k(x) \tag{2.1}$$

gdzie wyrażenie

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \tag{2.2}$$

jest Hamiltonianem układu, natomiast potencjał V jest periodyczny względem *wektora translacji sieci prostej* $\mathbf{R_n}$ (wielkości z daszkiem oznaczają operatory)

$$\hat{V}(\mathbf{x}) = \hat{V}(\mathbf{x} + \mathbf{R}_n) \tag{2.3}$$

$\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ jest *wektorem falowym* elektronu (pseudopędem). Zgodnie z rozważaniami Blocha, funkcja falowa elektronu może być przedstawiona w następującej formie

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\, e^{i\,\mathbf{k}\,\mathbf{x}} \tag{2.4}$$

Jeżeli funkcja $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ jest okresowa względem wektora translacji sieci prostej $\mathbf{R_n}$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{R}_{\mathbf{n}}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \tag{2.5}$$

można łatwo pokazać, że stan elektronowy o wektorze falowym **k,** który jest opisany funkcją falową $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, jest równoważny fizycznie stanowi elektronowemu o wektorze falowym

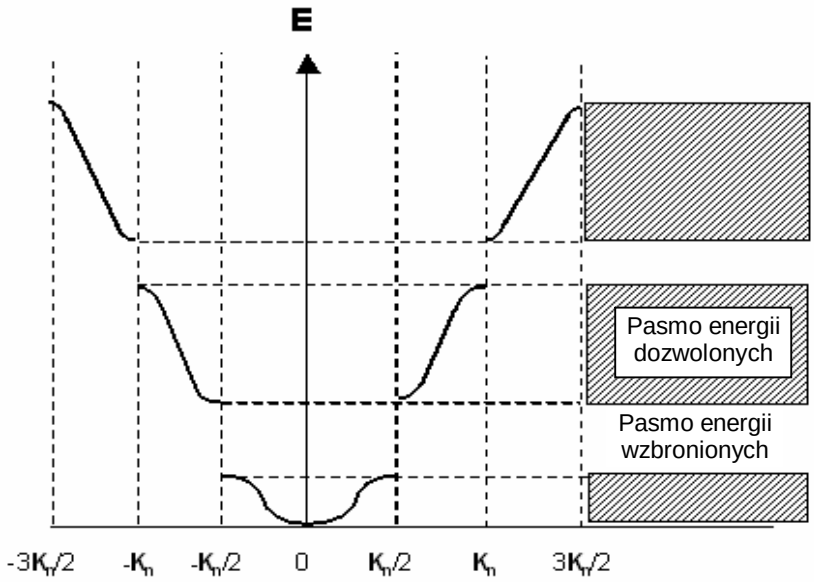
$$\mathbf{k'} = \mathbf{k} + \mathbf{K_m} \tag{2.5a}$$

opisywanemu funkcją falową $\psi_{\mathbf{k+Km}}(\mathbf{x})$. Fizyczna równoważność oznacza, że stany te są

równoprawdopodobne (**$\mathbf{K_m}$** jest *wektorem translacji sieci odwrotnej*)

$$|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}(\mathbf{x}+\mathbf{R_n})|^2 = |\psi_k(\mathbf{x})|^2 \tag{2.6}$$

Bez wchodzenia w szczegóły można stwierdzić, że wektor $\mathbf{K_1}$ definiuje tzw. *pierwszą strefę Brilluoine'a* (pewien obszar w przestrzeni wektora falowego). Określone powyżej funkcje falowe spełniają *warunki graniczne Borna-Karmana*, co oznacza, iż stany elektronowe na wszystkich powierzchniach kryształu (o takiej samej orientacji krystalograficznej) są równoważne. Przy tak sformułowanych założeniach Kronig i Penney [Kronig R. de L., Penney W. G., 1931] znaleźli jakościowo poprawne rozwiązanie równania *(2.1)* w przypadku jednowymiarowego kryształu (łańcuch jonów). Rozwiązanie to jest przedstawione graficznie na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Pasmowa struktura energii elektronów w kryształach. Ilustracja rozwiązania Kroniga-Penneya
Fig. 2.1. Electron energy band structure in crystals. Illustration of the Kronig-Penney solution

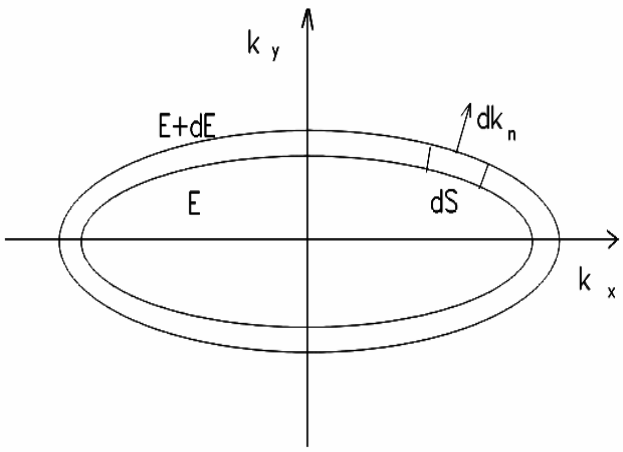
Jest widoczne, że energie elektronów układają się w pasma wartości dozwolonych oddzielone od siebie strefami energii wzbronionych. Struktura pasm energetycznych oraz stopień obsadzenia dozwolonych stanów energetycznych przez elektrony stały się podstawą podziału kryształów na metale, półprzewodniki i dielektryki.

2.2.3. Funkcja gęstości stanów elektronowych

Jak już wspomniano, elektrony w krysztale mogą być podzielone na dwie klasy. Elektrony zlokalizowane na węzłach sieci krystalicznej (elektrony rdzeni atomowych) znajdują się w stacjonarnych, skwantowanych stanach energetycznych podobnych do stanów w atomie swobodnym. W przeciwieństwie do dyskretnych wartości energii elektronów zlokalizowanych, energie elektronów walencyjnych atomów tworzą dość szerokie pasma, a same elektrony możemy traktować jak quasi-swobodne. Ostatnie dwa pasma (najbliższe poziomu Fermiego) nazywane są odpowiednio *pasmem walencyjnym* i *pasmem przewodnictwa*. Dla elektronów scharakteryzowanych małą wartością wektora falowego (elektrony z pasm walencyjnego i przewodnictwa) relacja między energią E i wektorem falowym $\mathbf{k}$ może być przedstawiona następująco

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \tag{2.7}$$

Wyrażenie to przypomina wzór na energię kinetyczną elektronu swobodnego, jednak należy zauważyć, że masa spoczynkowa elektronu została zastąpiona tzw. *masą efektywną* m^*, która w ogólnym przypadku różni się od masy spoczynkowej. Z równania *(2.7)* wynika, że w przestrzeni wektora falowego powierzchnie stałej energii powinny być kuliste lub mieć kształt elipsoidy. Można rozważyć przypadek dwóch blisko leżących powierzchni stałej energii o energiach E i $E+dE$ (rysunek 2.2)



Rys. 2.2. Powierzchnie stałej energii w przestrzeni wektora falowego. Przypadek dwuwymiarowy
Fig. 2.2. Surfaces of constant energy in the wave vector space. Two-dimensional case

Liczba dozwolonych stanów elektronowych pomiędzy tymi dwoma powierzchniami stałej energii wynosi

$$dN = g(E)dE = \int_S dk_n\, dS \tag{2.8}$$

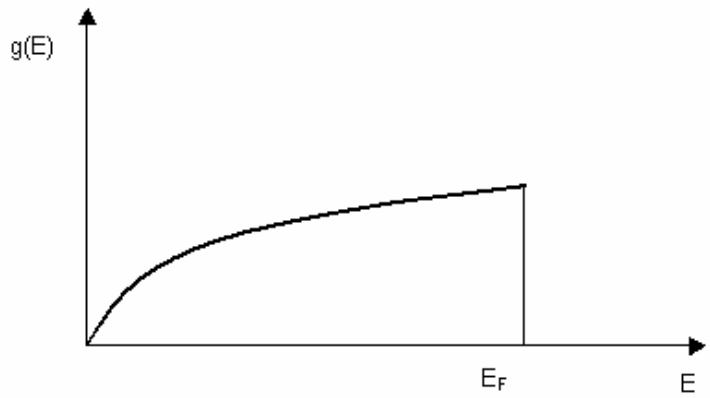
gdzie *g(E)* oznacza tzw. *funkcję gęstości* stanów elektronowych (dozwolonych). Ponieważ energia jest stała na powierzchni *S*, można różniczkę *dE* włączyć pod całkę, co prowadzi do wyrażenia

$$g(E) = \int_S \frac{dS}{\nabla_k E(k)} \tag{2.9}$$

Całkowanie równania *(2.9)* daje w wyniku paraboliczną zależność funkcji gęstości stanów elektronowych od energii

$$g(E) \sim E^{1/2} \tag{2.10}$$

Nie należy zapominać, że funkcja *g(E)* opisuje *stany dozwolone* (rysunek 2.3). Aby otrzymać funkcję opisującą *stany obsadzone*, należy na funkcję *g(E)* nałożyć funkcję prawdopo-



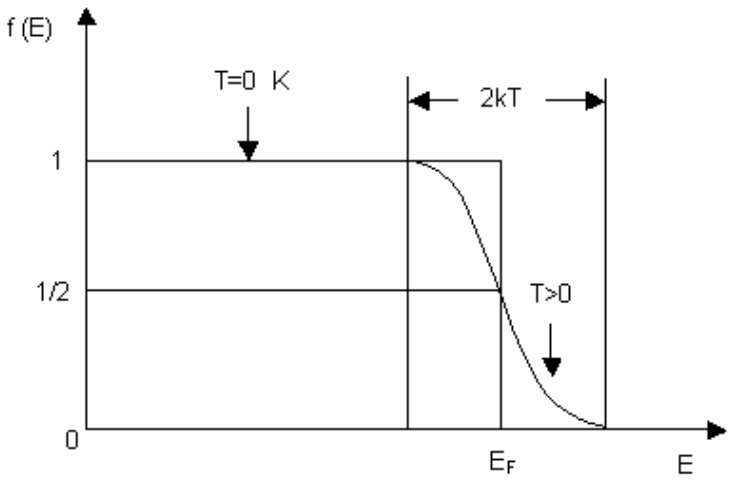
Rys. 2.3. Funkcja gęstości stanów g(E) w ostatnim obsadzonym paśmie energetycznym
Fig. 2.3. The state density function in the highest occupied electron band

dobieństwa obsadzenia określonych stanów energetycznych. W przypadku elektronów będzie to *funkcja rozkładu Fermiego-Diraca*

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \tag{2.11}$$

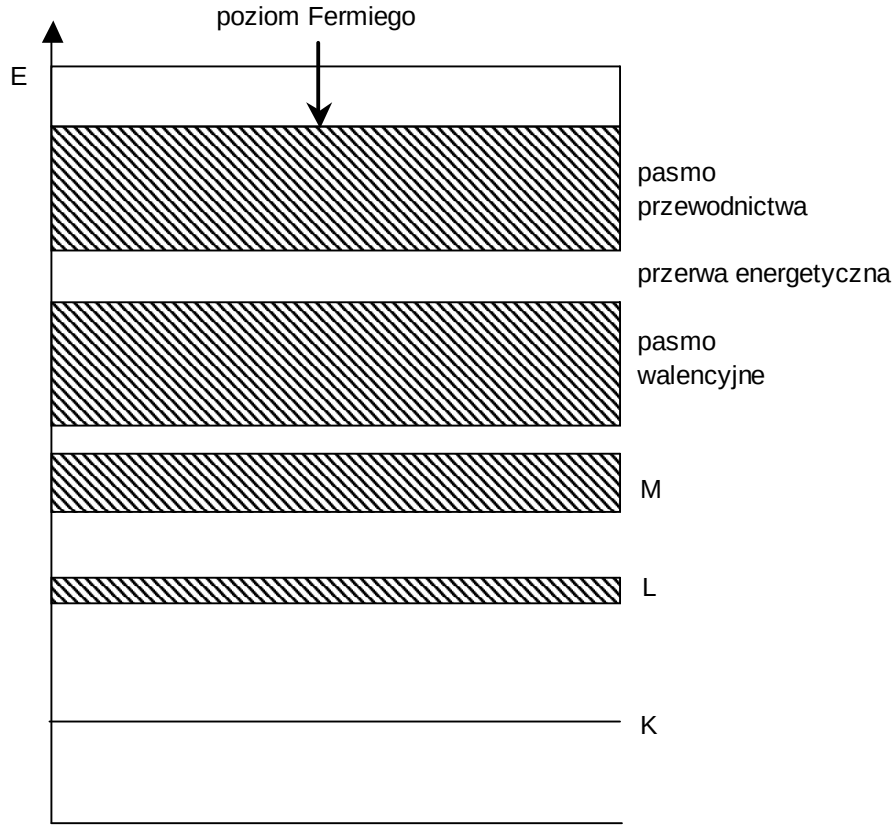
gdzie E_F oznacza energię poziomu Fermiego, a *k* stałą Boltzmanna. W temperaturze T=0 *K*

funkcja ta ma kształt schodkowy i jest równa 1 od E=0 do E=E_F oraz równa 0 dla energii większych od energii Fermiego. Innymi słowy, funkcja rozkładu Fermiego-Diraca "odcina" w widmie dozwolonych energii elektronów wszystkie stany powyżej energii Fermiego. W temperaturach powyżej zera bezwzględnego funkcja Fermiego-Diraca "rozmywa się", co przedstawiono na rysunku 2.4, który jest bardzo dobrą ilustracją definicji poziomu Fermiego. Definicja ta mówi, że poziom Fermiego, to taki stan energetyczny elektronu w krysztale, dla którego prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi 1/2. Powyższe rozważania dotyczą jedynie dwóch górnych pasm - pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Pozostałe pasma stopniowo zwężają się, przechodząc w sposób ciągły w ostre poziomy charakterystyczne dla atomu swobodnego. Ilustracją może być rysunek 2.5.



Rys. 2.4. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca dla 0 K (prostokąt) oraz w temperaturze T wyższej od 0 K. Widoczne rozmycie o szerokości 2kT

Fig. 2.4. Fermi-Dirac distribution function for 0 K and higher temperatures. The broadening (2kT) is visible



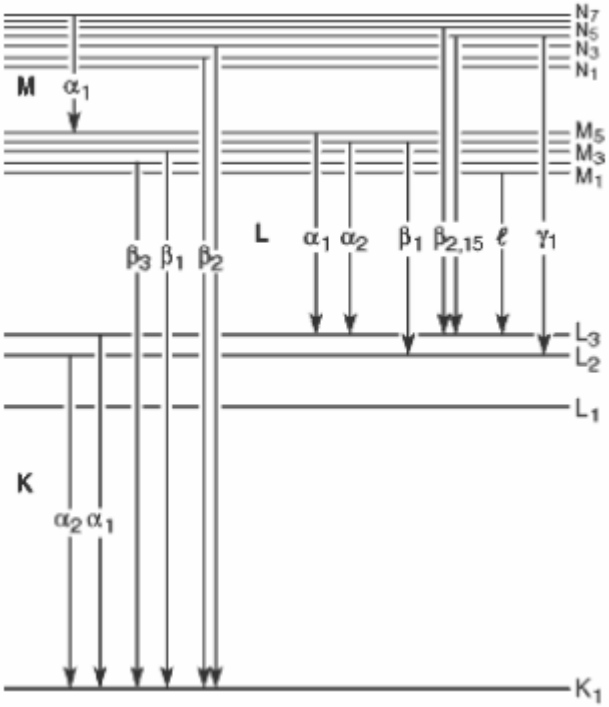
Rys. 2.5. Schemat ilustrujący strukturę dozwolonych wartości energii elektronów w kryształach. Szerokość stref dozwolonych zmienia się drastycznie od elektronów rdzenia atomowego do elektronów quasi-swobodnych

Fig. 2.5. Schematic representation of an allowed electron energy values in crystals. The allowed bands width reduces drastically from quasi-free electrons to core electrons

2.3. Charakterystyczne promieniowanie X – struktura i podstawowe cechy

2.3.1. Generacja charakterystycznego promieniowania X

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 2.6).



Rys. 2.6. Schemat dozwolonych przejść elektronowych w atomie swobodnym oraz odpowiadające tym przejściom symbole linii widmowych
Fig. 2.6. Allowed electron transitions in a free atom and corresponding X-ray line symbols

Jak wiadomo z rozdziału 2.2, 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 2.6 powinien być traktowany jako pewna wygodna konwencja. Symbole linii widmowych związane są z tradycyjną terminologią i warto zaprezentować niektóre zasady ich oznaczania. Pierwsza litera oznacza zawsze poziom elektronowy, na który następuje przejście *(serie widmowe K, L, M, N, ...)*. Indeksy związane są z uszeregowaniem linii według malejącego 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: $\Delta n=1, 2, ...$ (z wyjątkiem tzw. przejść Costera - Kroniga, dla których $\Delta n=0$); $\Delta l=\pm 1, \pm 2, ...$; $\Delta j=0,\pm 1,\pm 2$; (ale zabronione są np. przejścia ze stanu $j=0$ do stanu $j'=0$). Liczby kwantowe *n, l, j* opisują odpowiednio energię elektronu, jego orbitalny moment pędu i całkowity moment pędu. Spektroskopia promieniowania X pozwala nam nie tylko zidentyfikować dany pierwiastek na podstawie długości fali (energii) jego linii charakterystycznych, ale również umożliwia określenie funkcji gęstości stanów elektronowych (a raczej funkcji gęstości obsadzeń) na podstawie kształtu takiej linii. Wydaje się pożyteczne przedstawienie w tym miejscu kilku uwag na temat prawdopodobieństw przejść elektronowych, czasów życia stanów elektronowych, szerokości poziomów (pasm) energetycznych elektronów, a także relacji między tymi wielkościami. Zgodnie z *zasadą nieoznaczoności Heisenberga* szerokość stanu energetycznego elektronu ΔE i czas życia elektronu w tym stanie τ łączy relacja nieoznaczoności

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \tag{2.12}$$

Jeśli stałą Plancka $\hbar$ wyrazić w [eV · s], powyższa równość może być zapisana w nieco wygodniejszej formie

$$\Delta E\ [eV] \approx \frac{6.5 \cdot 10^{-16}}{\tau\ [s]} \tag{2.13}$$

Zarówno w warunkach równowagi termodynamicznej, jak i w stanie wzbudzonym szerokości stanów energetycznych i czasy życia elektronów poziomów rdzenia atomowego różnią się znacznie od szerokości pasm walencyjnego oraz przewodnictwa i czasów życia elektronów w tych pasmach. Przykładowo, czas życia τ elektronu na poziomie *K* sodu (Na) wynosi w przybliżeniu godzinę (10^4 *s*), a szerokość poziomu jest rzędu $2 \cdot 10^{-19}$ *eV*. Z drugiej strony, szerokość pasma przewodnictwa sodu wynosi około 10 *eV*, a czas życia elektronu w stanie zlokalizowanym na węźle sieci wynosi około 10^{-15} *s*. Parametry pośrednich poziomów (pasm) zmieniają się stopniowo między tymi wartościami granicznymi. W stanach wzbudzonych (jonizacja poziomów rdzenia atomowego) struktura pasmowa ulega niewielkiej

modyfikacji, ale liczby przytoczone powyżej praktycznie nie zmieniają się. Czas życia stanu wzbudzonego τ jest ściśle związany z prawdopodobieństwem przejścia elektronowego do stanu podstawowego

$$P = 1/\tau \tag{2.14}$$

Ponieważ takie przejścia mogą być albo przejściami promienistymi (emisja promieniowania X), albo bezpromienistymi (zjawisko Augera lub przejścia Costera-Kroniga), wyróżnia się dwie oddzielne składowe czasu życia i odpowiednio dwie wartości prawdopodobieństwa przejścia. W dalszych rozważaniach bezpromieniste przejścia Costera-Kroniga zostaną zaniedbane, a zjawisko Augera zostanie omówione skrótowo. W zasadzie, rozpatrywane będą tylko przejścia związane z emisją kwantu promieniowania X o częstotliwości $\omega = (E_n - E_m) / \hbar$. Prawdopodobieństwo promienistego przejścia elektronowego jest proporcjonalne do kwadratu odpowiedniego elementu macierzowego

$$P_{mn}(\omega) \sim |Q_{mn}|^2 = |\int \psi_m^* \, \omega \, r e^{ikr} \, \psi_n \, d\, r|^2 \tag{2.15}$$

gdzie ψ_m *i* ψ_n są funkcjami falowymi elektronu w stanach *m* i *n*. Eksponenta we wzorze *(2.15)* może być rozwinięta w szereg MacLaurina (względem wielkości *kr*) i jeśli rozważyć tylko pierwszy człon rozwinięcia, to mamy do czynienia z tzw. przejściami dipolowymi. Uwzględnienie w rozwinięciu dwóch pierwszych wyrazów prowadzi do przejść kwadrupolowych itd. Natężenie linii widmowej promieniowania X może zostać zapisane w następującej formie

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{4\pi^2} \int_S \frac{|Q_{mn}|^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} \tag{2.16}$$

W ogólnym przypadku element macierzowy Q_{mn} ma różne wartości w różnych punktach powierzchni stałej energii *S*, ale można wyłączyć go przed całkę, modyfikując jego znaczenie. Można go mianowicie potraktować, jako wielkość opisującą odchylenie zmierzonego doświadczalnie natężenia linii $I(\omega)$ od funkcji gęstości stanów $g(E)$ [Nemoshkalenko W. W., 1972], czy mówiąc ściśle, funkcji gęstości obsadzeń $N(E)$. Funkcja gęstości obsadzeń $N(E)$ jest związana z funkcją gęstości stanów $g(E)$ prostą relacją

$$N(E) = 2 \cdot g(E) \cdot f(E) \tag{2.17}$$

gdzie *f(E)* oznacza funkcję rozkładu Fermiego-Diraca, a mnożnik 2 wynika z dwóch możliwych wartości spinu elektronu. Wówczas równanie *(2.16)* można zapisać w zmodyfikowanej postaci

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{4\pi^2} P(\omega) N(E) \tag{2.18}$$

Należy zauważyć, że ze względu na skończoną wartość czasu życia w stanie wzbudzonym pojawia się nieoznaczoność częstości emitowanego kwantu promieniowania X. Jest ona rzędu $\Gamma/\hbar$. Shiff [Schiff L.I., 1968] i niezależnie Messiah [Messiah A., 1962] zaproponowali wyrażenie na prawdopodobieństwo przejścia $P(\omega)$

$$P(\omega) = \frac{\Gamma/2}{(E_n - E_m - \hbar\omega)^2 + (\Gamma/2)^2} \tag{2.19}$$

Można zauważyć podobieństwo tego wyrażenia do wzoru Lorentza na kształt linii widmowej. Tak zwana *naturalna szerokość linii widmowej* Γ powinna być związana z sumą szerokości początkowego i końcowego stanu elektronowego E_n i E_m , ale ponieważ szerokość wyższego poziomu E_n jest dużo większa, szerokość linii widmowej zależy faktycznie tylko od tego ostatniego.

2.3.2. Oddziaływania wielocząstkowe. Zjawisko Augera. Linie satelitarne

Dotąd rozpatrywane były tylko przejścia elektronowe związane z pojedynczą jonizacją atomu w materiale, czego następstwem była emisja kwantów promieniowania X. Należy jednak rozważyć także inne zjawiska, w których udział bierze równocześnie kilka cząstek. Jednym z tych zjawisk jest emisja elektronów Augera. Jest ona zjawiskiem konkurencyjnym do emisji promieniowania X. Zostanie to zilustrowane przykładem. Niech w atomie (jonie) pierwiastka chemicznego *Y* (materiał w fazie skondensowanej, liczba atomowa $Z > 10$) nastąpi wymuszone czynnikiem zewnętrznym (elektron, kwant promieniowania) przejście elektronu z poziomu *K* na poziom Fermiego. Niech następnie zajdzie przejście elektronu z poziomu *L* na *K*. Kwant promieniowania X o energii $\hbar\omega = E_L - E_K$ może zostać zaabsorbowany przez elektron z poziomu *L (M, N, ...)* i w rezultacie elektron ten opuści obszar kryształu. Jego energia kinetyczna będzie równa

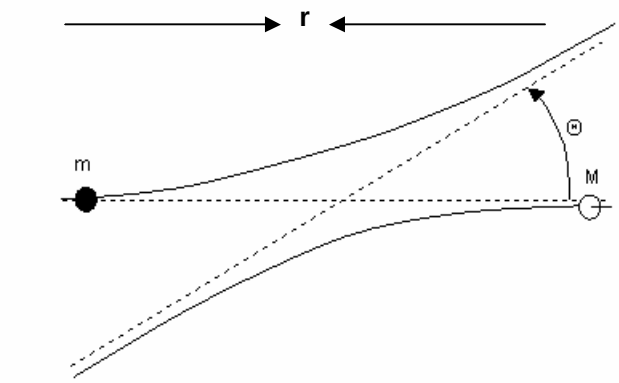
$$E_{KIN} = (E_L - E_K) - (E_F - E_L) - \Phi \tag{2.20}$$

gdzie E_F oznacza energię Fermiego, a Φ jest pracą wyjścia elektronu z materiału *Y*. Ponieważ wszystkie wielkości w równaniu *(2.20)* są charakterystyczne dla pierwiastka *Y*, także energia kinetyczna elektronu, jako liniowa kombinacja tych wielkości, będzie miała wartość charakterystyczną dla tego pierwiastka. Dokładniej rzecz biorąc, możliwy jest opis zjawiska bez udziału kwantu promieniowania X. Można je mianowicie potraktować, jako równoczesną jonizację dwóch poziomów elektronowych - stanu *K* i stanu *L (M, N, ...).* Jest jeszcze jedno zjawisko podobne w swoim charakterze do zjawiska Augera - są to tzw. przejścia Costera-Kroniga, ale nie będą one omawiane w niniejszym opracowaniu. W widmach charakterystycznego promieniowania X uzyskanych eksperymentalnie obserwuje się 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 są 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 jądra), natomiast satelity niskoenergetyczne są wynikiem 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.

3. ELEMENTY KWANTOWEJ TEORII ROZPRASZANIA

3.1. Model ogólny rozpraszania. Przekrój czynny na rozpraszanie

Rozpraszanie cząstki o masie *m* na innej cząstce o masie *M* można rozpatrywać w tzw. laboratoryjnym układzie współrzędnych lub w układzie związanym ze środkiem masy tych cząstek. Przyjmuje się, że w *przybliżeniu nierelatywistycznym* w układzie środka masy można potraktować taki proces rozpraszania jako rozproszenie wirtualnej cząstki o *masie zredukowanej* $\mu = m \cdot M/(m+M)$ w polu potencjału *V(r).* Oddziaływanie cząstek zależy od ich wzajemnej odległości *r*. Sytuacja eksperymentalna jest przedstawiona na rysunku 3.1 (układ laboratoryjny).



Rys. 3.1. Model rozpraszania cząstki o masie *m* na cząstce o masie M w układzie laboratoryjnym. Zaznaczony kąt rozproszenia θ

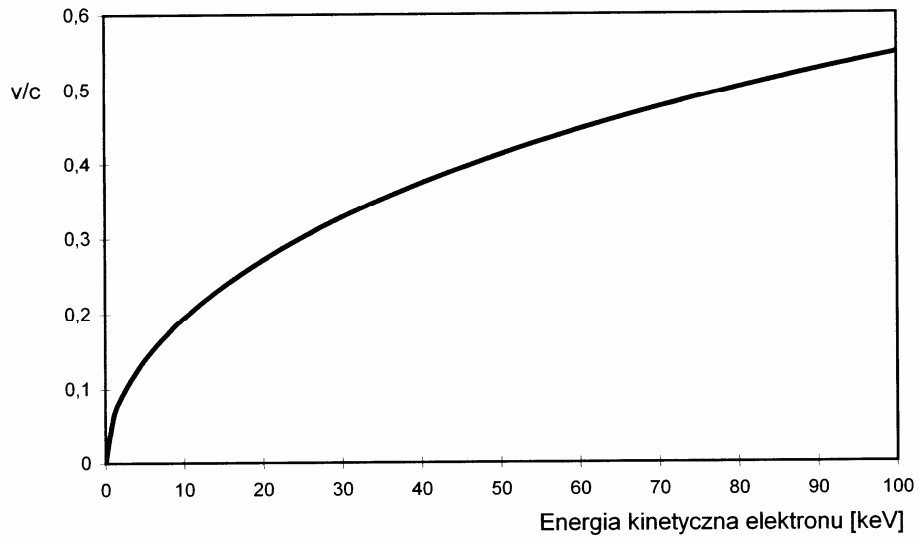
Fig. 3.1. Single scattering model in the laboratory coordinates system. The scattering angle θ is visible

Należy się także odnieść do zagadnienia zakresu stosowalności przybliżenia nierelatywistycznego. Ponieważ w mechanice relatywistycznej energię kinetyczną elektronu można zapisać jako różnicę jego energii całkowitej i spoczynkowej, to zależność prędkości względnej elektronu od jego energii kinetycznej przyjmie postać

$$\frac{v}{c} = \sqrt{1 - \left[\frac{m_0 c^2}{E_k + m_0 c^2}\right]^2} \tag{3.1}$$

gdzie E_k - energia kinetyczna elektronu, $m_0 c^2$ - jego energia spoczynkowa (511 *keV*).

Zależność *(3.1)* przedstawiono graficznie na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Względna prędkość elektronu v/c w funkcji jego energii kinetycznej
Fig. 3.2. Relative electron velocity v/c versus its kinetic energy

Jeśli przyjąć, że umowną granicą stosowalności przybliżenia nierelatywistycznego jest prędkość elektronu równa 1/3 prędkości światła, to z wykresu wynika, że aby pominąć poprawki relatywistyczne, powinno się w eksperymentach ograniczyć energię kinetyczną elektronów wiązki pierwotnej do około 30 *keV* (a więc stosowane napięcia przyspieszające elektronów co najwyżej do 30 *kV*). Zwykle zamiast rozpatrywać równania ruchu zależne od czasu, traktuje się zagadnienie jako stacjonarne, tzn. dyskutuje się rozpraszanie strumienia cząstek o stałym w czasie natężeniu przez centrum rozpraszające (scharakteryzowane przez potencjał *V(r)*) oraz pojawiający się strumień cząstek rozproszonych. Takie zagadnienie stacjonarne można opisać równaniem Schroedingera

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = \frac{2\mu \hat{V}(r)}{\hbar^2}\psi(r) \tag{3.2}$$

gdzie kwadrat wektora falowego $k^2 = 2 \cdot \mu \cdot E / \hbar^2$. Można też dla wygody założyć, że potencjał *V(r)* jest niezerowy tylko wewnątrz pewnego ograniczonego obszaru $|\mathbf{r}| \leq d$. Wówczas poza tym obszarem cząstki mogą być uważane za swobodne, a funkcja opisująca ich ruch może być wyrażona w postaci tzw. *fali płaskiej*

$$\varphi_a(r) = exp(i k_a r) \tag{3.3}$$

Funkcja ta spełnia równanie *(3.2),* jeżeli jego prawa strona wynosi zero. Aby znaleźć rozwiązanie równania *(3.2)* w formie superpozycji fal płaskich (opisujących cząstki rozproszone), należy najpierw wprowadzić tzw. *funkcję Greena G(r, r_1).* W przypadku cząstki swobodnej spełnia ona poniższe równanie

$$(\nabla^2 + k^2)G(r, r_1) = \delta(r - r_1) \tag{3.4}$$

gdzie $\delta(r - r_1)$ jest *funkcją delta Diraca*. Rozwiązanie równania *(3.4)* ma następującą postać

$$G(r, r_1) = -\frac{exp(ik|r - r_1|)}{4\delta|r - r_1|} \tag{3.5}$$

Po uwzględnieniu tego rozwiązania, równaniu Schroedingera *(3.2)* można nadać formę równania całkowego

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{exp(ik|r - r_1|)}{|r - r_1|} V(r_1)\psi_a(r_1) d^3r_1 \tag{3.6}$$

Aby poradzić sobie z tym problemem, niezbędne są pewne uproszczenia. Po pierwsze, należy zauważyć, że dla dużych odległości od centrum rozpraszania *(r » d)* funkcja falowa $\psi_a(r)$ przyjmuje postać asymptotyczną

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) + A_{ba}\frac{e^{ikr}}{r} \tag{3.7}$$

Funkcję A_{ba}, która odegra w dalszej dyskusji znaczącą rolę, nazywa się *amplitudą rozpraszania*, a jej jawna postać jest następująca

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int exp(-ik_b r_1) V(r_1) \psi_a(r_1)\, d^3r_1 \tag{3.8}$$

W równaniu *(3.8)* fala płaska $\varphi_b(r) = exp(i\, k_b\, r)$ odpowiada cząstce rozproszonej. Następnym uproszczeniem obliczeń jest zastosowanie tzw. *rachunku zaburzeń*. Jeżeli bowiem potencjał *V(r)* tylko słabo zmienia energię cząstki rozpraszanej (czyli może być potraktowany jako małe zaburzenie), prawą stronę równania *(3.6)* można rozwinąć w szereg Taylora względem różnicy $|\psi_a - \varphi_a|$ (zakłada się, że funkcje te różnią się nieznacznie)

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{exp(ik|r - r_1|)}{|r - r_1|} V(r_1)\varphi_a(r_1) d^3 r_1 + \ldots \tag{3.9}$$

Jeżeli następnie podstawić to rozwinięcie do wyrażenia na amplitudę rozpraszania *(3.8)*, to przyjmie ona formę szeregu

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} < \varphi_b | \hat{V} | \varphi_a > + \left[\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right]^2 \int \varphi_b^*(r) \frac{e^{ik|r-r_1|}}{|r - r_1|} V(r) V(r_1) \varphi_a(r_1) d^3 r d^3 r_1 + \ldots \tag{3.10}$$

W przypadku gdy szereg *(3.10)* jest zbieżny i uwzględniono w nim tylko *n* pierwszych wyrazów rozwinięcia, można mówić o tzw. *n*-tym przybliżeniu Borna. W szczególności, w *pierwszym przybliżeniu Borna*, które będzie dość często wspominane w następnych rozdziałach, amplituda rozpraszania ma następującą formę

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} < \varphi_b | \hat{V} | \varphi_a > \tag{3.11}$$

Innym, związanym z amplitudą rozpraszania parametrem charakteryzującym proces rozpraszania jest tzw. *różniczkowy przekrój czynny*. Jest on równy kwadratowi modułu amplitudy rozpraszania (amplituda pomnożona przez funkcję do niej sprzężoną w sensie zespolonym). Jego definicja brzmi następująco: jest to stosunek natężenia strumienia cząstek rozproszonych w jednostce czasu, w jednostkowy kąt bryłowy $d\Omega$ do natężenia strumienia cząstek przed rozproszeniem

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right]^2 |< \varphi_b | V | \varphi_a >|^2 \tag{3.12}$$

Określenie warunków fizycznych, kiedy wolno stosować pierwsze przybliżenie Borna, jest zadaniem dość łatwym. Rozważania prowadzą do wniosku, że jest to usprawiedliwione, jeśli energia kinetyczna cząstek przed rozproszeniem jest dużo większa niż średnia energia potencjalna rozpraszającego pola siłowego

$$\frac{\hbar^2}{2\mu\, d^2} \ll \overline{V} \tag{3.13}$$

gdzie d oznacza efektywny zakres oddziaływania tego pola.

3.2. Hamowanie elektronów w kryształach

W rozdziale tym zostanie przedyskutowany problem rozpraszania elektronów pierwotnych na różnych obiektach w materiale (elektrony, jądra). Ponieważ parametry procesu rozpraszania zmieniają się z odległością od powierzchni kryształu (głębokością), należy przede wszystkim określić straty energii elektronu związane z rozpraszaniem niesprężystym i stopniową utratą energii przez elektrony pierwotne ze wzrostem głębokości. Landau i Lifszyc [Landau L., Lifszyc E., 1960] przeprowadzili odpowiednie rozważania w ujęciu makroskopowym dla przypadku nierelatywistycznego Rozpatrywali oni naładowaną cząstkę (np. elektron) poruszającą się w obszarze kryształu. Cząstka taka wytwarza w materiale skalarne pole elektrostatyczne scharakteryzowane potencjałem ϕ. Potencjał ten jest rozwiązaniem równania Poissona

$$\Delta \phi = -4 \pi e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t) \tag{3.14}$$

Rozwiązanie powyższego równania otrzymane za pomocą analizy Fouriera pozwala na obliczenie wektora natężenia pola elektrycznego **E** wg znanej relacji

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \tag{3.15}$$

Jest oczywiste, że straty energii elektronu na jednostkę odległości będą równe sile hamowania w wytworzonym polu elektrycznym **E**

$$-\frac{dE}{dx} = e\mathbf{E} \tag{3.16}$$

Ostatecznie otrzymuje się wyrażenie na średnią stratę energii elektronu na jednostkę odległości od powierzchni materiału, przy założeniu że pojawia się ona w wyniku rozpraszania niesprężystego, a przekaz energii w pojedynczym akcie rozproszenia jest nie większy od ε.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\pi e^4}{E} ln \frac{4 E \varepsilon}{\hbar^2 \bar{\omega}^2} \tag{3.17}$$

We wzorach *(3.17-3.17a)* wielkość $J = \hbar\,\bar{\omega}$ oznacza średni potencjał jonizacji danego pierwiastka. Najczęściej wykorzystywane wyrażenie na potencjał jonizacji jest autorstwa Bergera i Seltzera [Berger M.J., Seltzer S.M., 1964]

$$J = \left[9.76 \cdot Z + \frac{58.5}{Z^{0.19}}\right] \cdot 10^{-3}\,[\text{keV}] \tag{3.17a}$$

Wyrażenie *(3.17)* wykazuje duże podobieństwo do znanego wzoru Bethego [Bethe, H.A., 1932], otrzymanego inną metodą. Jeszcze inne, znacznie prostsze wyrażenie półempiryczne zaproponowali Thomson i Whiddington [Whiddington R., 1912].

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{const}{E} \tag{3.18}$$

Oba powyższe wyrażenia odegrają swoją rolę w dalszych rozważaniach.

3.3. Charakterystyki rozpraszania elektronów pierwotnych w funkcji odległości od powierzchni rozdziału

3.3.1. Rozważania ogólne

Jednym z fundamentalnych problemów w metodach skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej jest określenie obszaru przestrzennego, charakteryzującego wybrane zjawisko oddziaływania elektronów wiązki pierwotnej w zależności od ich energii oraz właściwości samego materiału. Nie należy także zapominać, iż, ze względu na pewne ograniczenia fizykalne i aparaturowe, mierzalne sygnały związane z poszczególnymi zjawiskami oddziaływania pochodzą z obszarów o skończonej objętości. Jest intuicyjnie oczywiste, że obszar związany z danym zjawiskiem nie musi być i faktycznie nie jest równoważny obszarowi, z którego to zjawisko rejestrujemy. Na przykład, elektrony wtórne generowane są praktycznie do głębokości (liczonej od powierzchni materiału) określonej przez zasięg elektronów wiązki pierwotnej (rzędu mikrometrów), ale mierzalny sygnał związany z emisją wtórną pochodzi tylko z cienkiej warstewki przy powierzchni (o grubości rzędu nanometrów). Oznacza to różnicę objętości rzędu 10^6. Dlatego też wydaje się

uzasadnione rozróżnianie *obszaru generacji* oraz *obszaru detekcji* w odniesieniu do zjawisk związanych ze stosowaniem elektronowej mikroskopii skaningowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej i metod towarzyszących (np. spektroskopia elektronów Augera). Takie nazewnictwo będzie konsekwentnie stosowane w dalszych rozdziałach, chociaż w literaturze stosuje się czasem inne nazwy (np. Reimer [Reimer L., 1985] dla *obszaru detekcji* używa określenia *"information area"*, co trudno wiernie i równocześnie zwięźle przetłumaczyć na język polski). Z punktu widzenia skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej jednym z kluczowych problemów jest określenie prawdopodobieństwa różnych typów rozpraszania elektronów w funkcji odległości od powierzchni materiału (głębokości). Rozwiązanie tego zagadnienia pozwoliłoby na określenie *przestrzennej zdolności rozdzielczej* tych metod badawczych. Problematyka ta była przedmiotem rozważań wielu autorów [Bethe H. A., Ashkin J., 1953, Castaing R., Descamps J. J. 1955, Reed S. J. B., 1993, Brown J. D., Packwood R. H., 1986, Kanaya K., Okayama S., 1972], a niektóre rezultaty zostały pomyślnie wykorzystane w praktyce. Problem można sformułować następująco: elektrony pierwotne mogą być rozpraszane przez jądra atomowe (rozpraszanie sprężyste lub niesprężyste), elektrony rdzeni atomowych i elektrony quasi-swobodne (rozpraszanie niesprężyste). Każdy z tych procesów jest scharakteryzowany przez różniczkowy przekrój czynny $\sigma(E, \Omega; \alpha_j)$. Przekrój czynny jest funkcją energii elektronów pierwotnych E, bryłowego kąta rozproszenia Ω oraz zależy od parametrów centrów rozpraszających α_j (charakterystyk materiału). Zgodnie z przytoczoną wcześniej definicją można go zapisać w następującej postaci

$$dN/N_0 = \sigma(E, \Omega; \alpha_j)\, dE\, d\Omega \tag{3.19}$$

W pewnych warunkach możliwe jest całkowanie tego wyrażenia po kącie bryłowym

$$d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \tag{3.20}$$

gdzie θ, φ - kąty Eulera. Należy jednak zachować ostrożność ze względu na pojawiające się dla małych i dużych kątów rozpraszania punkty osobliwe. Szczegółowe rachunki zostaną w tym miejscu pominięte. Całkowanie po kącie bryłowym równania *(3.19)* prowadzi do pojawienia się w równaniu współczynnika C_0

$$N/N_0 = C_0 \, \sigma(E) \, dE \tag{3.21}$$

Aby przekształcić to wyrażenie w zależne od głębokości, należy dokonać zamiany zmiennych

$$N/N_0 = C_0 \, \sigma[E(x)] \, (dE/dx) \, dx \tag{3.22}$$

W celu otrzymania ścisłego wyrażenia niezbędna jest znajomość jawnej zależności energii elektronów pierwotnych od głębokości *E (x)* oraz postać przekroju czynnego dla określonego typu rozpraszania. Wzór na energię w funkcji odległości od powierzchni (liczonej wzdłuż trajektorii elektronu) można wyprowadzić w postaci analitycznej, jeśli zastosuje się wyrażenie *(3.18)* na straty energii elektronów. W przypadku zastosowania równania Bethego lub Landaua problem mocno się komplikuje.

3.3.2. Obliczenia z zastosowaniem wyrażenia Thomsona - Whiddingtona

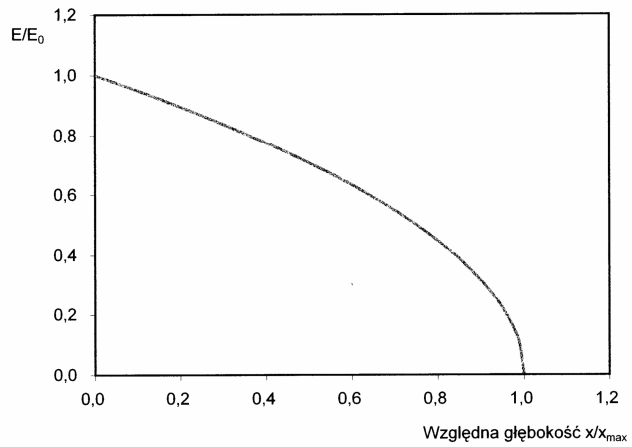
Możliwe jest bezpośrednie całkowanie równania *(3.18)* przy następujących warunkach brzegowych: energia elektronów pierwotnych jest równa E_0 na powierzchni materiału i spada do zera na maksymalnej głębokości wnikania elektronów

$$E = E_0 \;\; dla \; x = 0 \; ; \; E = 0 \;\; dla \; x = x_{max} \tag{3.23}$$

Przy takich warunkach brzegowych rozwiązania równania *(3.18)* można przedstawić następująco

$$E = E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{max}} \right]^{1/2} \tag{3.24}$$

Rozwiązanie to przedstawiono graficznie na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Rozwiązanie równania Thomsona-Whiddingtona z warunkami brzegowymi
Fig. 3.3. The solution of Thomson-Whiddington equation with boundary conditions

3.3.3. Przypadek zastosowania wyrażenia Bethego - Ashkina - Landaua

Bethe i Ashkin [Bethe H. A., Ashkin J., 1953] zaproponowali wyrażenie na straty energii elektronu o energii E w krysztale pierwiastka o liczbie atomowej Z_i, masie atomowej A_i i potencjale jonizacji J_i

$$-\frac{dE}{dx} = \alpha \frac{Z_i}{E A_i} ln\left[\beta \frac{E}{J_i}\right] \tag{3.25}$$

gdzie α, β - stałe numeryczne. Warto zauważyć podobieństwo tego równania do wzoru Landaua *(3.17)*. Całkowanie analityczne tego wyrażenia jest ekstremalnie trudne, gdyż pojawiają się tzw. całki logarytmiczne. Można je obliczyć w zasadzie tylko metodami numerycznymi i przy obecnym stanie techniki cyfrowej jest to wykonalne. Rozwiązania tego problemu poszukiwano przy zastosowaniu różnego rodzaju aproksymacji. Dodatkowym utrudnieniem jest kwestia wprowadzenia w takie przybliżone rozwiązania warunków brzegowych. Gdyby posłużyć się metodami przybliżonymi, to prawą stronę równania *(3.25)* można aproksymować funkcją łatwiejszą do analitycznego całkowania, np. funkcją wykładniczą lub potęgową

$$-\frac{dE}{dx} = 0.37 \cdot exp\left[-0.042 \cdot E\right] \tag{i}$$

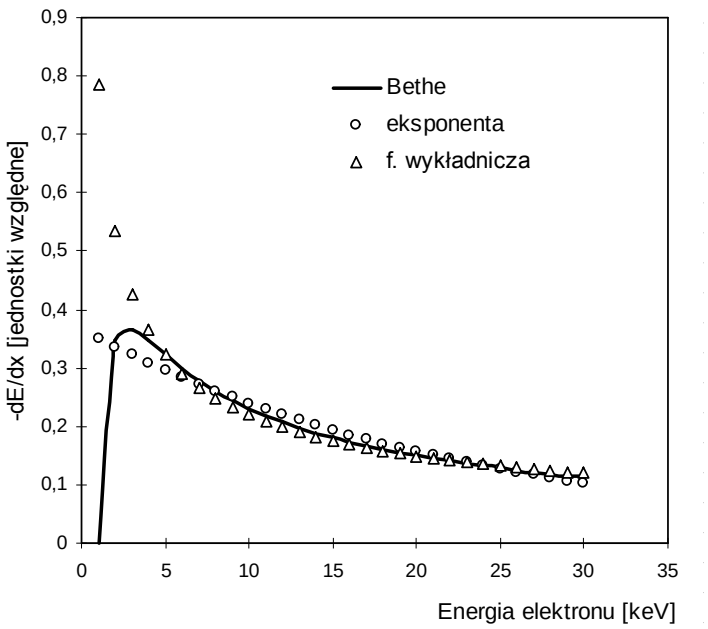
$$-\frac{dE}{dx} = 0.78 \cdot E^{-0.55} \tag{ii}$$

Na rysunku 3.4 przedstawiono wykresy funkcji po prawej stronie równania *(3.25)* oraz jej dwóch aproksymacji (funkcji wykładniczej i potęgowej). Jest widoczne, że dla energii elektronu większych od około 3 *keV* przybliżenia takie są poprawne. Jeśli więc zastąpić prawą stronę wzoru *(3.25)* funkcją wykładniczą lub potęgową, to na równanie to można nałożyć warunki brzegowe: $E = E_0$ dla $x = 0$; $E = 3$ keV dla $x = 0.9\ x_{max}$. Przy tak zadanych warunkach brzegowych analityczne rozwiązania przybliżeń równania *(3.25)* przedstawiono w następującej postaci

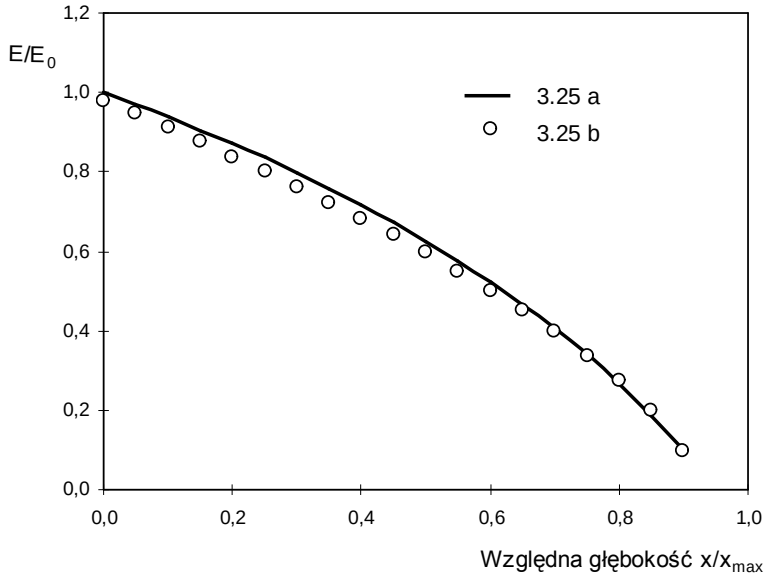
$$\frac{E}{E_0} = 0.786 \cdot ln\left[3.568 - 2.703 \cdot \frac{x}{x_{max}}\right] \tag{3.25a}$$

$$\frac{E}{E_0} = \left[0.969 - 1.047 \cdot \frac{x}{x_{max}}\right]^{0.64} \tag{3.25b}$$

Wykresy równań *(3.25a)* i *(3.25b)* przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.4. Straty energii na hamowanie elektronu w funkcji jego energii początkowej
Fig. 3.4. Inelastic scattering electron energy losses versus its initial energy



Rys. 3.5. Względna zmiana energii elektronu z głębokością dla przybliżonych rozwiązań równania Bethego-Ashkina

Fig. 3.5. Relative electron energy reduction with depth for simplified solution of Bethe-Ashkin equation

Co prawda, pomiędzy wykresami funkcji *(3.24)* i funkcji *(3.25ab)* daje się zauważyć duże podobieństwo, jednak ze względów rachunkowych można się ograniczyć do stosowania jakościowo poprawnego wyrażenia Thomsona - Whiddingtona. W powyższych rozważaniach występuje wielkość oznaczona x_{max}, która jest maksymalnym zasięgiem elektronów (liczonym wzdłuż trajektorii elektronu) w materiale. Można tę wielkość wyliczyć ze wzoru *(3.26)*

$$x_{max} = \int_{E_0}^{0} \frac{d\,x}{d\,E}\, dE \tag{3.26}$$

przy czym jako wyrażenie podcałkowe podstawia się albo wyrażenie Thomsona--Whiddingtona, albo wyrażenie Bethego (odpowiednio: najbardziej prawdopodobna, lub średnia strata energii na wycinek trajektorii). Jednak maksymalny zasięg elektronu w materiale liczony wzdłuż normalnej do powierzchni materiału będzie oczywiście mniejszy od x_{max}, gdyż należy zrzutować poszczególne wycinki trajektorii na kierunek normalny do powierzchni i zsumować długości tych rzutów. Zagadnienie jest trudne do analitycznego rozwiązania i w praktyce dla określenia zasięgu elektronów (wzdłuż normalnej do powierzchni) R_{max} stosuje się wyrażenia przybliżone, np. [Kanaya K., Okayama S., 1972]

$$R_{max}\,[cm] = 2.76 \cdot 10^{-11} \frac{A_i\, E_0^{5/3}\,(1+0.978 \cdot 10^{-6} E_0)^{5/3}}{\rho_i\, Z_i^{8/9}\,(1+1.957 \cdot 10^{-6} E_0)^{4/3}} \tag{3.27}$$

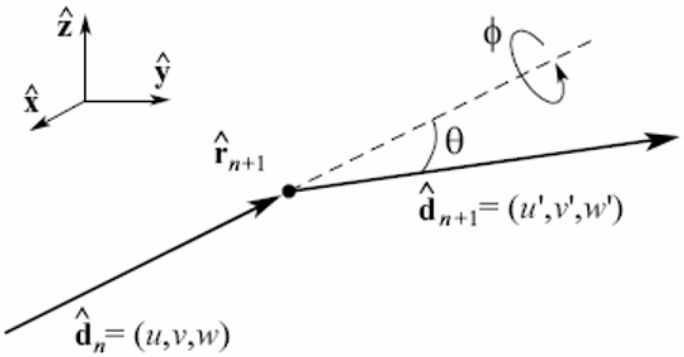
gdzie E_0 wyrażone jest w eV, a ρ (gęstość) w g/cm^3, lub inne wzory empiryczne, np. [Katz L., Penfold A. S., 1952].

$$R_{max}[\mu m] = \frac{4120}{\rho} E_0^{1.265-0.0425 \cdot \ln E_0} \tag{3.28}$$

gdzie E_0 jest wyrażone w MeV, a ρ także w g/cm^3.

3.3.4. Metody symulacji trajektorii elektronowych oparte na generatorach liczb pseudolosowych (Monte Carlo)

Ponieważ analityczny opis ruchu szybkich elektronów w kryształach napotyka na istotne trudności rachunkowe, zaproponowano [Green M., 1963, Bishop H. E., 1965, 1966, Shinoda G. i in., 1968, Paduch J., Barszcz E., 1986] wykorzystanie metod symulacyjnych opartych na teorii prawdopodobieństwa. Metody te wymagają bardzo szybkich komputerów i właściwie dopiero przełom lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych przyniósł zadowalające wyniki obliczeń [Pouchou J. L. i in., 1989, Joy D. C., 1995ab, Salvat F., 1998, Lifshin E., Gauvin R., 1998]. Zagadnienie można sformułować następująco: elektron o dużej energii kinetycznej podlega rozproszeniu na pewnym obiekcie (jądro, elektron rdzenia atomowego, elektron quasi-swobodny) i zmienia tylko kierunek ruchu (rozproszenia sprężyste) lub i kierunek ruchu i energię (rozproszenia niesprężyste). Model rozpraszania przedstawiono na rysunku 3.6.

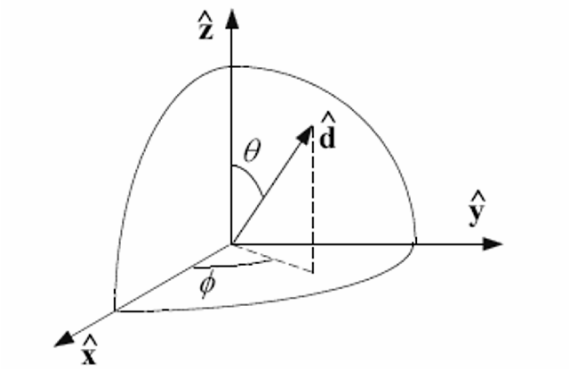


Rys. 3.6. Model rozpraszania elektronu na elementach sieci krystalicznej stosowany w symulacjach Monte Carlo [Salvat F., 1998]

Fig. 3.6. The model of electron scattering by crystal lattice applicable in Monte Carlo simulation [Salvat F., 1998]

Nawiązując do teorii prawdopodobieństwa, można przyjąć, że akt rozproszenia jest zdarzeniem losowym (w zależności od typu centrum rozpraszającego i typu rozproszenia), a wagą statystyczną takiego zdarzenia może być na przykład względna wartość przekroju czynnego

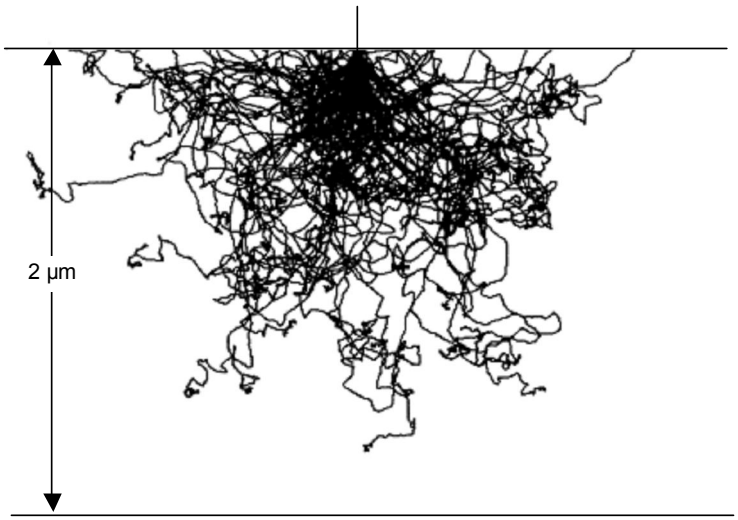
na rozproszenie określonego typu. Natomiast zmiennymi losowymi są koordynaty ruchu elektronu po rozproszeniu (kierunek ruchu określony przez trzy kosinusy kierunkowe wektora prędkości oraz długość tego wektora – rysunek 3.7). Zmienną losową jest również długość drogi swobodnej elektronu (odcinek między kolejnymi rozproszeniami).



Rys. 3.7. Kąty określające kierunek rozproszenia oraz wektor prędkości elektronu w symulacjach Monte Carlo [Salvat F., 1998]
Fig. 3.7. Electron scattering angles and velocity vector used in Monte Carlo simulation [Salvat F., 1998]

Każda z tych zmiennych losowych ma pewien rozkład prawdopodobieństwa określony przez odpowiednią funkcję gęstości - na przykład długość drogi swobodnej elektronu ma rozkład Poissona (patrz rozdział 3.5). Aby określić wartości wszystkich zmiennych losowych po rozproszeniu, wykorzystuje się tzw. generatory liczb pseudolosowych, tzn. algorytmy wybierające losowo daną wartość z zadanego przedziału liczbowego lub wybierające określone zdarzenie losowe ze skończonego (przeliczalnego) zbioru możliwych zdarzeń. Zasadniczym wymogiem względem takich algorytmów jest brak okresowości w generowanym ciągu liczbowym. Istnieje szereg algorytmów spełniających lepiej lub gorzej to kryterium [Kalos M.H., Whitlock P.A., 1986, Press W.H., Teukolsky S.A., 1992]. Powszechnie akceptowalnym generatorem jest procedura (biblioteka języka FORTRAN) zaproponowana przez L'Ecuyera [L'Ecuyer P., 1988]. Generuje ona ciąg 32-bitowych liczb zmiennoprzecinkowych o rozkładzie jednostajnym (równomiernym) na odcinku [0 ; 1], a okres takiego ciągu wynosi około 10^{18} liczb, co w zupełności wystarcza do modelowania procesów rzeczywistych. W literaturze polskojęzycznej omówienie metod generowania liczb pseudolosowych można znaleźć w pracach Zielińskiego [Zieliński R., 1979, Zieliński R., Wieczorkowski R., 1997]. Często stosowanym generatorem jest też ciąg otrzymany metodą odwracania dystrybuanty rozkładu normalnego [Salvat F. i in., 2003]. Zakłada się przy tym milcząco, że zmienne opisujące ruch elektronu zachowują się podobnie. Jeśli wygeneruje się

tą metodą dostatecznie dużą liczbę możliwych trajektorii elektronu, 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). Na rysunku 3.8 przedstawiono około 100 możliwych trajektorii elektronu o energii 25 *keV* w niobie otrzymanych za pomocą oprogramowania dostępnego w literaturze [Joy D. C., 1995a].



Rys. 3.8. Symulacja Monte Carlo 100 możliwych trajektorii elektronu w niobie otrzymana przy zastosowaniu programu [Joy D., 1995a]
Fig. 3.8. Monte Carlo simulation of 100 possible electron trajectories in niobium obtained by D. Joy code [Joy D., 1995a]

3.4. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych na elektronach z pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. Emisja elektronów wtórnych

3.4.1. Przekrój czynny generacji elektronów wtórnych

W jednym z poprzednich rozdziałów wspomniano o niesprężystym rozpraszaniu elektronów pierwotnych przez elektrony z pasm walencyjnego i przewodnictwa oraz o pojawiającej się w wyniku takiego rozpraszania emisji elektronów wtórnych. Należy jednak mieć na uwadze, że nie jest to jedyny możliwy wynik rozpraszania. Elektrony z tych dwóch pasm (elektrony quasi-swobodne) tworzą gaz kwantowy silnie oddziałujących, naładowanych cząstek (plazma). Elektrony pierwotne mogą wzbudzać kolektywne oscylacje takiego gazu (plazmony), które mają skwantowane wartości energii, zwykle w przedziale od 5 *eV* do 50 *eV*. Takie oscylacje mogą być wzbudzane również przez kwanty promieniowania

X, o czym wspomniano w jednym z poprzednich rozdziałów. Nie będą one dyskutowane w tym miejscu. Obecnie można powrócić do problemu określenia różniczkowego przekroju czynnego. Moeller [Moeller C., 1932] rozpatrywał zagadnienie rozpraszania elektronu o energii E przez inny elektron bez emisji lub absorpcji kwantu promieniowania, ale z możliwością przekazu energii ε. Posłużył się on równaniem Diraca (przypadek relatywistyczny) zamiast równania Schroedingera. Jeśli jednak wprowadzić jawnie do jego rozwiązań warunki: $(v/c) << 1;\ \varepsilon << E;\ E << m_0 c^2$ (przypadek nierelatywistyczny w pierwszym przybliżeniu Borna), to otrzymuje się wyrażenie na przekrój czynny podobne do znanego wyrażenia Rutherforda (rozpraszanie sprężyste)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\left[\frac{mr_0}{2E_0}\right]^2\left[\frac{1}{\sin^4\theta} + \frac{1}{\cos^4\theta} - \frac{1}{\cos^2\theta\sin^2\theta}\right]\cos\theta \qquad (3.29)$$

Jeżeli przez Λ oznaczyć stosunek przekazu energii ε do energii elektronu pierwotnego E_0 $(\Lambda = \varepsilon / E_0)$, to z zasad zachowania energii i pędu wynika związek

$$\Lambda = (1/2)\cdot(1 - \cos 2\theta) \qquad (3.30)$$

Posługując się ostatnim związkiem, można otrzymać wzór na przekrój czynny rozpraszania w funkcji energii elektronów pierwotnych oraz wartości przekazu energii ε

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{E_0\varepsilon^2} \qquad (3.31)$$

Z równania *(3.31)* wynika, że dla ustalonej energii elektronów pierwotnych E_0 prawdopodobieństwo generacji elektronów wtórnych maleje ze wzrostem ich energii ε (energia elektronów wtórnych jest praktycznie równa wartości przekazu energii ε). Aby otrzymać wyrażenie na wydajność elektronów wtórnych, należałoby najpierw scałkować równanie *(3.31)* po zmiennej ε w granicach od pewnej wielkości ε_{min} do $+\infty$. Następnie uwzględniając jawną zależność energii elektronów pierwotnych od głębokości (wersja Thomsona-Whiddingtona), ponownie scałkować wynik po zmiennej x w granicach od zera do wartości maksymalnego zasięgu elektronów w materiale. Można to zapisać następująco

$$\frac{N}{N_0} = \int_{\varepsilon_{min}}^{+\infty} d\varepsilon \int_0^{x_{max}} dx \frac{4\pi}{\varepsilon^2 E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{max}}\right]^{1/2}} \tag{3.32}$$

Ujmując rzecz dokładnie, górna granica całkowania po zmiennej *x* musi być nieco mniejsza od x_{max} aby uniknąć nieoznaczoności wyrażenia podcałkowego. Nie jest to z pewnością wyrażenie ścisłe, jako że pojedyncze rozproszenia elektronów wiązki pierwotnej nie są jedyną przyczyną generacji elektronów wtórnych. Elektrony wtórne mogą pojawiać się również w wyniku oddziaływania elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych, elektronów wtórnych o wyższych wartościach energii, czy promieniowania X. Mogą one być wreszcie wielokrotnie niesprężyście rozproszonymi elektronami pierwotnymi. Nie można stwierdzić jednoznacznie, które z wymienionych zjawisk jest odpowiedzialne za pojawienie się określonej frakcji elektronów wtórnych. Wobec tego jako elektrony wtórne traktuje się wszystkie elektrony z pewnego przedziału energii (zwykle do 50 *eV*), łącznie z elektronami Augera i takie podejście przyjmuje się w mikroskopii elektronowej.

3.4.2. Obszar detekcji elektronów wtórnych

Jak wiadomo, na granicy materiał - próżnia wytwarza się tzw. warstwa podwójna. Jest to bariera potencjału uniemożliwiająca samorzutne wyjście elektronu z kryształu, a jej przekroczenie wymaga pewnej energii nazywanej pracą wyjścia *Φ.* Jej wartość waha się zwykle w granicach kilku elektronowoltów. Wrażliwość na istnienie i potencjał takiej bariery wykazują tylko niskoenergetyczne elektrony wtórne. Jednak pomimo to, iż są one generowane w dużej objętości kryształu (praktycznie do głębokości równej zasięgowi elektronów pierwotnych), rejestrowane są tylko elektrony pochodzące z cienkiej warstwy przypowierzchniowej kryształu. Pozostałe elektrony wtórne, niezależnie od źródła ich generacji, są pochłaniane przez kryształ ze względu na swoją niską energię kinetyczną. Można oszacować rozmiary warstwy materiału, z której sygnał elektronów wtórnych jest możliwy do zarejestrowania, posługując się wzorem *(3.32)* oraz wynikami symulacji trajektorii elektronów [Joy D. C., 1995a]. Niech rozważanym materiałem będzie kryształ glinu (Al), a energia elektronów wiązki pierwotnej wynosi E_0 = 25 *keV*. Wówczas zasięg elektronów pierwotnych wynosi zgodnie z wynikami symulacji x_{max} = 6.3 μm. Na głębokości równej 0.1 zasięgu maksymalnego energia elektronów praktycznie nie ulega zmianie (5%),

czyli rozpatrywana jest generacja elektronów wtórnych do głębokości 630 *nm*. Całkowanie równania *(3.32)* daje zależność przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów pierwotnych od maksymalnej energii generowanych elektronów wtórnych ε_{max} (czyli od górnej granicy całkowania)

$$\sigma(\varepsilon_{max}) = \frac{const}{E_0} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{max}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2} = \frac{const}{E_0} \left[\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} \right] \tag{3.33}$$

Jeśli przyjąć dolną granicę całkowania ε_0 równą pracy wyjścia glinu (5 *eV*), to okaże się, że energia kinetyczna 99% elektronów wtórnych jest mniejsza od 400 *eV*. Zasięg elektronów o takiej energii w krysztale glinu [Thomas P. M., 1963]) jest nie większy niż 6 *nm*. Powyższy przykład ilustruje dobrze różnicę pomiędzy *obszarem generacji* (głębokość 6.3 μm) i *obszarem detekcji* elektronów wtórnych (głębokość 6 *nm*). Można więc przyjąć, że źródłem mierzalnego sygnału elektronów wtórnych jest warstwa materiału o grubości kilku do kilkunastu odległości międzyatomowych (zaniedbując niskoenergetyczne elektrony wielokrotnie wstecznie rozproszone).

3.5. Rozpraszanie sprężyste elektronów pierwotnych na jądrach. Elektrony sprężyście wstecznie rozproszone

3.5.1. Przekrój czynny na sprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych

Elektrony wiązki pierwotnej mogą być sprężyście rozproszone (rozpraszanie pojedyncze lub wielokrotne) w elektrostatycznym polu jądra, co może powodować znaczne zmiany ich kierunku ruchu. Dlatego też część rozproszonych elektronów może opuścić obszar materiału praktycznie bez zmiany energii (odwrócenie pędu). Elektrony te mogą zostać zarejestrowane przez odpowiedni detektor. Obliczenia przekroju czynnego takiego procesu w funkcji energii elektronów pierwotnych, ładunku jąder (a więc liczby atomowej pierwiastka) i ich wzajemnej odległości (a więc gęstości materiału) nie wydają się zbyt skomplikowane. Ponieważ funkcje falowe elektronu przed i po rozproszeniu φ_a i φ_b są falami płaskimi o wektorach falowych $\mathbf{k}_a$ i $\mathbf{k}_b$, element macierzowy dla tego typu rozpraszania ma następującą postać [Akhiezer A. I., Berestecki W. B., 1969]

$$\langle \varphi_b | \hat{V} | \varphi_a \rangle = \int V(r) \exp[i(\mathrm{k}_a - \mathrm{k}_b)\,\mathrm{r}]\, d^3r \equiv V(\mathrm{k}_b - \mathrm{k}_a) \tag{3.34}$$

Należy zauważyć, że jest to transformata Fouriera potencjału centrum rozpraszającego zależna od różnicy pędów elektronu przed i po rozproszeniu. W przypadku gdy kąt rozproszenia jest równy θ, relacja między pędem elektronu przed i po rozproszeniu ma postać dwóch równości:

$$|\mathbf{k}_a| = |\mathbf{k}_b|; \quad |\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a| = 2k \sin(\theta/2) = |\mathbf{q}|$$

Jednak potencjał rozpraszający nie jest czystym potencjałem kulombowskim jądra, ponieważ ładunek jądra jest częściowo ekranowany przez elektrony rdzenia atomowego (szczególnie dla pierwiastków cięższych). Jeśli potraktować atom jako obiekt o pewnym wewnętrznym rozkładzie przestrzennym ładunku, to potencjału tego należy poszukiwać, jako rozwiązania równania Poissona

$$\Delta V(\mathrm{r}) = -4\pi e\rho(\mathrm{r}) \tag{3.35}$$

gdzie $\rho(\mathbf{r}) = Z\,e\,\delta(\mathbf{r}) - e\,n(\mathbf{r})$ jest średnią gęstością ładunku, a $n(\mathbf{r})$ jest gęstością elektronów w atomie. Uwzględniając powyższe, można przekształcić element macierzowy *(3.34)*

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}[Z - F(\mathbf{q})] \tag{3.36}$$

gdzie wielkość $F(\mathbf{q})$ nazywana jest *atomowym czynnikiem struktury* [Davydov A. S., 1969]. Jest on z definicji równy

$$F(\mathbf{q}) \equiv \int n(\mathbf{r}) exp[i\mathbf{qr}]\, d^3r \tag{3.37}$$

Ostatecznie wzór na różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie sprężyste elektronu o energii E przez atom pierwiastka o liczbie atomowej Z przybiera postać

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4[Z - F(\mathbf{q})]^2}{16E^3 \sin^4\frac{q}{2}} \tag{3.38}$$

Jeżeli przyjąć $F(\mathbf{q}) = 0$ (przypadek nieekranowanego potencjału kulombowskiego), wzór *(3.38)* przechodzi w znane wyrażenie Rutherforda. Aby otrzymać wyrażenie zależne jedynie od energii elektronu, należałoby scałkować równanie *(3.38)* po kącie bryłowym $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, pamiętając przy tym o możliwości pojawienia się punktów osobliwych

dla pewnych wartości kąta rozpraszania. Istnieje jednak taka wersja obliczeń, w której można uniknąć pojawienia się takich osobliwości. Jeśli przyjąć, że atom to jądro o ładunku $+Ze$ ekranowanym przez ładunek ujemny $-e$ oddalony od jądra o r_0, wówczas potencjał kulombowski uwzględniający ekranowanie ma postać

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \tag{3.39}$$

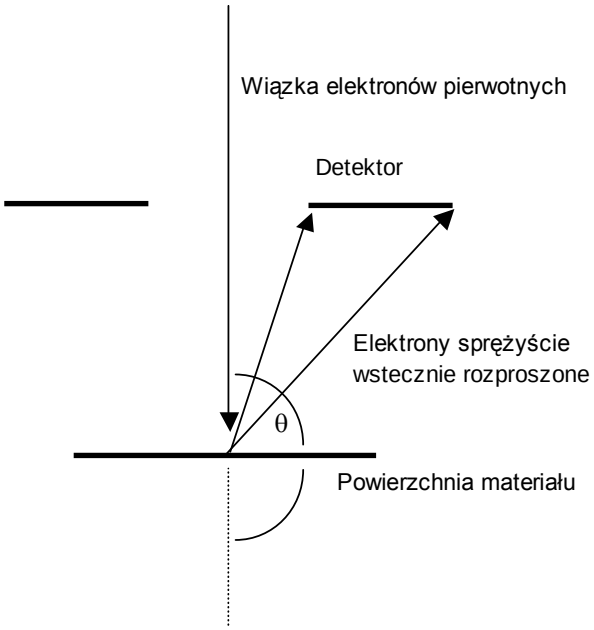
gdzie r_0 jest tzw. promieniem ekranowania. Wyrażenie *(3.36)* ma wtedy nieco inną postać

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2 Z}{q^2 + \frac{1}{r_0^2}} \tag{3.40}$$

W konsekwencji, różniczkowy przekrój czynny na sprężyste rozpraszanie elektronu przez ekranowane pole kulombowskie jądra będzie miał następującą formę:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{e^2 Z}{4E\sin^2(\theta/2) + \frac{\hbar^2}{2\mu\, r_0^2}}\right]^2 \tag{3.41}$$

gdzie μ jest masą zredukowaną elektronu. W przypadku gdy $r_0 \to \infty$ (brak ekranowania), wyrażenie to przechodzi w klasyczny wzór Rutherforda. Jak widać, nie występują tutaj osobliwości przekroju czynnego dla kątów rozpraszania bliskich zeru. Jednak z punktu widzenia skaningowej mikroskopii elektronowej istotny jest dosyć wąski zakres kątów rozpraszania ze względu na rozmieszczenie detektorów oraz rozmiar ich powierzchni aktywnej (rysunek 3.9).



Rys. 3.9. Geometria detekcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych
Fig. 3.9. Backscattered electrons detection geometry

Można przyjąć przykładowy zakres kątów θ od 120^o do 150^o i wówczas wykonalne jest całkowanie wyrażenia *(3.41)* po kącie bryłowym $d\Omega$. Całka po $d\varphi$ wnosi mnożnik $2\,\pi$, a całka po $d\theta$ pewien mnożnik β.

$$\sigma(E)=\frac{\pi\,\beta e^4 Z^2}{4E^2} \tag{3.42}$$

3.5.2. Droga swobodna elektronu w krysztale

Należy teraz powrócić do zagadnienia rozmiarów obszaru, z którego uzyskuje się mierzalny sygnał pochodzący od elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych. Na wyniki rozważań decydujący wpływ ma przyjęcie modelu rozpraszania (rozpraszanie pojedyncze [Bethe, H.A., 1930] lub wielokrotne [Goudsmit S., Saunderson J.L., 1940ab]). Jeśli ograniczyć się do rozpraszania pojedynczego, to trzeba postawić pytanie o *drogę swobodną* elektronu w krysztale. Jest to odcinek, na którym elektron nie podlega rozpraszaniu, a długość odcinka zależy od energii elektronu oraz od gęstości centrów rozpraszających. Przyjmuje się, że prawdopodobieństwo, iż elektron przebędzie w ośrodku o *n* centrach rozpraszających na jednostkę objętości bez rozproszenia odcinek o długości *x*, a potem zostanie rozproszony na nieskończenie małym odcinku *dx*, wynosi zgodnie z rozkładem Poissona

$$dp(x) = n\sigma e^{-n\sigma x}\, dx \tag{3.43}$$

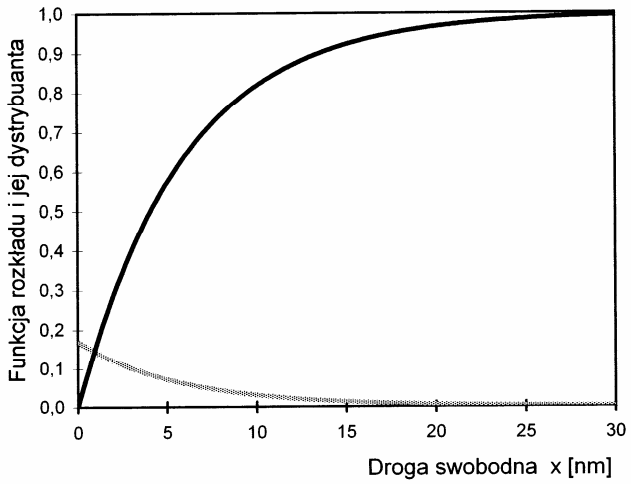
Wartość oczekiwana (średnia) zmiennej *x* o takim rozkładzie prawdopodobieństwa jest równa

$$\bar{x} = \int_0^\infty x\, n\sigma e^{-n\sigma x}\, dx = \frac{1}{n\sigma} \tag{3.44}$$

Jest to właśnie średnia droga swobodna elektronu i zwykle oznacza się ją przez λ. Aby oszacować jej wartość, trzeba znać przekrój czynny na rozpraszanie i gęstość materiału. Przykładowo, dla rozpraszania elektronów o energii 20 *keV* w żelazie ($n \cong 8.5\cdot10^{22}$ cm^{-3}; $\sigma \sim 2\cdot10^{-17}$ cm^2) przybliżone wyliczenia dają wartość $\lambda \sim 6$ *nm*, co jest oszacowaniem rozsądnym. Funkcję *(3.43)* można potraktować, jako gęstość prawdopodobieństwa, a jej dystrybuanta będzie miała następującą postać

$$F(x) = \int_0^x n\sigma e^{-n\sigma t}\, dt \tag{3.45}$$

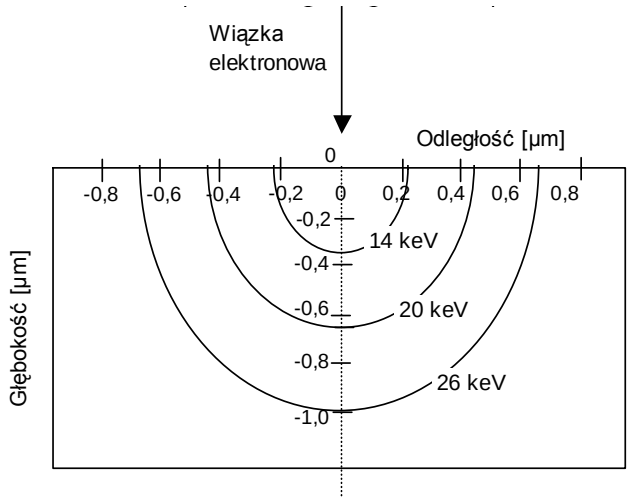
Dystrybuanta *F(x)* oznacza prawdopodobieństwo przebycia przez elektron bez rozproszenia odcinka o długości nie większej niż *x*. Funkcje *(3.43)* i *(3.45)* przedstawiono na rysunku 3.10.



Rys. 3.10. Rozkład prawdopodobieństwa długości drogi swobodnej elektronu dla sprężystego rozpraszania jednokrotnego oraz dystrybuanta rozkładu
Fig. 3.10. Electron elastic single scattering mean free path distribution function and cumulated distribution function

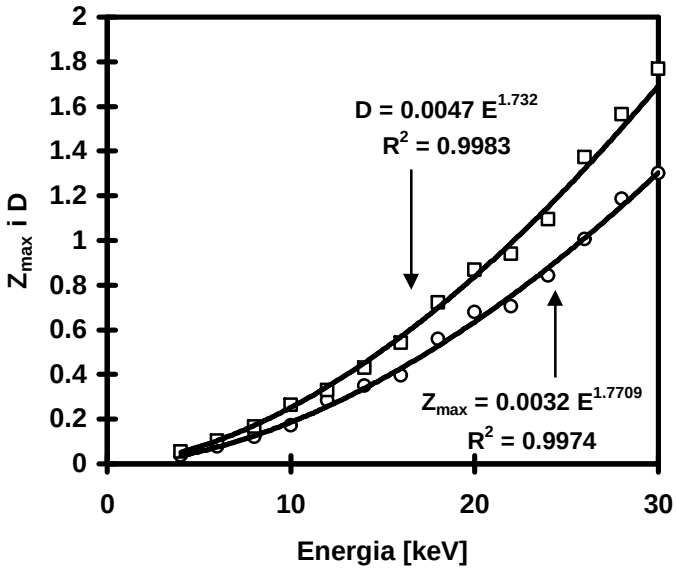
Jest widoczne, że w modelu rozpraszania jednokrotnego droga swobodna elektronu nie przekroczy wartości około 30 *nm*. Ponadto, horyzontalne rozmiary obszaru detekcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych będą w tym modelu porównywalne ze średnicą wiązki elektronów pierwotnych (~ 10 *nm*). Jednak na podstawie wielu ekspery-

mentów [np. Shinoda G., 1969] wiadomo, że przy określonych wyżej warunkach (Fe, 20 *keV*) głębokość obszaru detekcji dla elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych wynosi około 500 *nm*, a jego rozmiar horyzontalny 800 *nm*. Dlatego do obliczeń parametrów obszaru detekcji tych elektronów należy przyjąć model wielokrotnych sprężystych rozproszeń. Okazuje się, że po kilku rozproszeniach sprężystych (na tzw. głębokości dyfuzji z_d) ruch elektronów wykazuje wiele podobieństw do ruchu dyfuzyjnego i narzuca się skorzystanie z równania opisującego ten proces [Shinoda G., 1969] (równanie transportu Boltzmanna). Wyprowadzono szereg wyrażeń półempirycznych na średnią głębokość oraz parametr horyzontalny obszaru detekcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych na podstawie przybliżonych rozwiązań równania Boltzmanna (np. [Shinoda G., 1969]). Przy określaniu rozmiarów obszaru detekcji stosowano także metody symulacji trajektorii elektronów w krysztale przy użyciu generatorów liczb pseudolosowych, czyli tzw. metody Monte Carlo (patrz rozdział 3.3.4). Wyniki uzyskane na podstawie dostępnego oprogramowania [Joy D. C., 1995a] przedstawiono na rysunkach 3.11 i 3.12. Widoczne są na nich: maksymalna głębokość osiągana przez elektrony wstecznie rozproszone w żelazie dla różnych energii wiązki pierwotnej (rysunek 3.11) oraz wykres zależności rozmiarów obszaru detekcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych w funkcji energii elektronów pierwotnych (rysunek 3.12).



Rys. 3.11. Symulacja Monte Carlo maksymalnego zasięgu elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych dla różnych energii wiązki pierwotnej

Fig. 3.11. Simulated (Monte Carlo) backscattered electron maximum range for various energies of primary beam



Rys. 3.12. Rozmiary obszaru detekcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych w funkcji energii wiązki pierwotnej obliczone metodą symulacji Monte Carlo
Fig. 3.12. Backscattered electrons detection area diameter versus primary beam energy. Monte Carlo simulation

3.6. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych w kulombowskim polu jądra. Ciągłe promieniowanie X

3.6.1. Przekrój czynny generacji ciągłego promieniowania X

Jak wiadomo, elektrony wiązki pierwotnej mogą być 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. Można zauważyć, że występuje tu pewne podobieństwo do *zjawiska Comptona,* chociaż rolę fotonu ze zjawiska Comptona pełni teraz "pseudofoton" - matematycznie opisany przez transformatę Fouriera kulombowskiego potencjału jądra. Analityczne rozwiązanie zagadnienia tego typu rozpraszania możliwe jest tylko przy pewnych dodatkowych założeniach. Będzie więc rozpatrywany przypadek nierelatywistyczny w pierwszym przybliżeniu Borna. W takiej sytuacji przekrój czynny będzie miał następującą postać [Berestetskii, V. B. i in., 1971]

$$d\sigma = \frac{Z^2\alpha^3}{\pi^2}\frac{d\omega}{\omega^3}\frac{p_2}{p_1}\frac{[\mathbf{k}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)]^2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} d\Omega_1 d\Omega_2 \tag{3.46}$$

gdzie $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ - pęd elektronu przed i po rozproszeniu, $\mathbf{k}$ - wektor falowy wyemitowanego kwantu promieniowania X, ω - częstotliwość promieniowania, Ω_1, Ω_2 - kąty bryłowe opisujące ruch elektronu i fotonu po rozproszeniu oraz $\alpha \cong 1/137$ - uniwersalna stała atomowa. W równaniu *(3.46)* można wydzielić wyrażenie opisujące rozpraszanie sprężyste (Rutherford)

$$d\sigma_s = \frac{(2m Z \alpha)^2}{(p_1 - p_2)^4} d\Omega_1 \tag{3.47}$$

W takiej sytuacji przekrój czynny dla zjawiska niesprężystego rozpraszania elektronu połączonego z emisją kwantu promieniowania X może być zapisany jako iloczyn przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste oraz prawdopodobieństwa emisji kwantu promieniowania

$$d\sigma = dw_X \, d\sigma_s \tag{3.48}$$

gdzie prawdopodobieństwo emisji kwantu dw_x wynosi

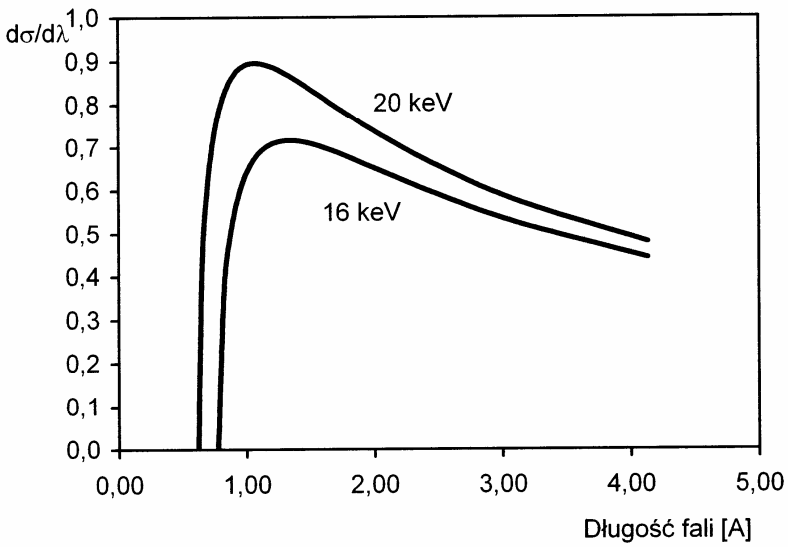
$$dw_X = \frac{\alpha}{(2\pi)^2}\left[\frac{\mathbf{k}}{\omega}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)\right]^2 \frac{d\omega}{\omega} d\Omega_2 \tag{3.49}$$

Można zauważyć, że wzór *(3.49)* opisuje średnią liczbę fotonów emitowanych w jednostce czasu w przypadku klasycznym. Wykonując całkowanie wzoru *(3.46)* po kątach bryłowych $d\Omega_1$, $d\Omega_2$, otrzymuje się wyrażenie na przekrój czynny dla niesprężystego rozpraszania elektronu na jądrze atomowym, połączonego z emisją kwantu promieniowania X (w dowolnym kierunku) [Akhiezer A. I., Berestecki W. B., 1969, Berestetskii, V. B. i in., 1971]

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{8m r_0^2 Z^2 \alpha}{3\hbar\omega E} ln\frac{(\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega})^2}{\hbar\omega} \tag{3.50}$$

We wzorze tym E oznacza energię elektronu pierwotnego, a ω jest częstotliwością wyemitowanego kwantu promieniowania. Zależność *(3.50)* jest przedstawiona graficznie

(w funkcji długości fali - $\lambda = (2\ \pi\ c)/\omega$) na rysunku 3.13 dla dwóch wartości energii elektronów pierwotnych: 16 *keV* i 20 *keV*. Wzór ten jest wygodniejszy do stosowania od wyrażenia zaproponowanego przez Kramersa [Kramers H. A., 1923], które można stosować tylko dla wyższych wartości liczby atomowej Z i dla niższych wartości energii elektronów pierwotnych. Niezbędna jest dyskusja równania *(3.50)*. Łatwo wyliczyć, że dla energii kwantu równej energii początkowej elektronu $\hbar\omega = E$ przekrój czynny $d\sigma/d\omega$ wynosi zero (gdyż argument logarytmu jest równy 1), tzn. nie mogą się pojawić fotony o energiach wyższych od energii elektronu pierwotnego. Jeśli przywołać zasadę zachowania energii, to wynik taki jest intuicyjnie oczywisty, ale w tym miejscu potwierdza się jakościowa poprawność wyrażenia *(3.50)*. W widmach ciągłego promieniowania X uzyskanych doświadczalnie pojawi się więc ostra granica od strony fal krótkich (tzw. *krótkofalowa granica widma ciągłego*). Jeśli widma będą zarejestrowane w funkcji energii kwantów, to maksymalna energia emitowanych fotonów nazywana jest *graniczną energią Duane – Hunta* [Duane W. D., Hunt F. L., 1915]. Z drugiej strony, dla częstotliwości dążącej do zera $\omega \to 0$ przekrój czynny *(3.50)* jest logarytmicznie rozbieżny, chociaż w rzeczywistości powinien dążyć do zera.



Rys. 3.13. Różniczkowy przekrój czynny niesprężystego rozpraszania elektronów w polu jądra z emisją promieniowania ciągłego

Fig. 3.13. Differential cross-section of inelastic electron scattering by nucleus associated with radiation emission *(bremsstrahlung)*

Ten typ rozbieżności przypomina podobne zachowanie się przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste w czysto kulombowskim polu jądra (Rutherford) dla małych kątów rozproszenia. W tamtym przypadku rozbieżność została usunięta poprzez modyfikację potencjału rozpraszającego (wzory *3.40* i *3.41*). Podobnie postępuje się w przypadku rozpraszania niesprężystego i modyfikuje się postać potencjału poprzez uwzględnienie ekranowania ładunku jądra przez elektrony rdzenia atomowego. Przede wszystkim wprowadza się odległość R_0 charakterystyczną dla tego typu rozpraszania

$$R_0 = p_1 / m\omega \tag{3.50a}$$

gdzie p_1 oznacza wartość pędu elektronu pierwotnego. Ze wzoru *(3.50a)* wynika, że dla $\omega \to 0$ wielkość R_0 przewyższy rozmiary atomu. W rezultacie otrzymuje się całkowite ekranowanie ładunku jądra przez elektrony i drastyczny spadek wartości przekroju czynnego. Tak więc można wyciągnąć wniosek, że proces rozpraszania nie może być opisany jednym prostym wzorem dla szerokiego zakresu energii i dowolnego kąta rozproszenia. Ponadto, trzeba stwierdzić, że również rachunek zaburzeń ma ograniczone zastosowanie. Wyniki powyższe skłaniają do powrotu do zagadnienia strat energii elektronów pierwotnych na hamowanie. Elektrony tracą swoją energię albo przekazując jej część innym elektronom, albo zużywają ją na generację promieniowania hamowania. Jak obliczyli Breit i Teller [Breit G., Teller E., 1940], stosunek strat energii na generację promieniowania ciągłego do strat energii przy rozpraszaniu przez elektrony (również elektrony rdzeni atomowych) jest równy w przybliżeniu

$$\frac{-\left[\frac{dE}{dx}\right]_R}{-\left[\frac{dE}{dx}\right]_i} = \frac{1}{1600}\frac{EZ}{m_0c^2} \tag{3.51}$$

gdzie m_0 - masa spoczynkowa elektronu, c - prędkość światła w próżni ($m_0 c^2$ - energia spoczynkowa elektronu równa 0.511 *MeV*). Straty na generację promieniowania ciągłego i na rozpraszanie na elektronach są równe, jeśli

$$E=1600\, m_0\, c^2 /Z \tag{3.51a}$$

Energia ta ma wartość 10 *MeV* dla ołowiu i 30 *MeV* dla miedzi. Oto powód, dla którego straty energii elektronów pierwotnych na generację ciągłego promieniowania X (rozpraszanie niesprężyste w kulombowskim polu jądra) są zaniedbywalne w porównaniu ze stratami na rozpraszanie na elektronach w zakresie energii stosowanych w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej. Wyrażenie Breita i Tellera [Breit G., Teller E., 1940] nie jest jedynym opisującym rozproszenia niesprężyste, ale zastosowanie innych wzorów prowadzi do podobnych jakościowo wyników.

3.6.2. Generacja ciągłego promieniowania X w funkcji głębokości

Aby rozważyć zależność natężenia ciągłego promieniowania X od głębokości, należy wrócić do wzoru *(3.50)*. Jest intuicyjnie oczywiste, że generacja promieniowania hamowania będzie zachodziła praktycznie do głębokości porównywalnej z zasięgiem elektronu pierwotnego w materiale. Jednak na głębokościach tego rzędu będą się pojawiały już tylko fotony o bardzo małych energiach, które będą pochłaniane przed dotarciem do układu detekcji. Chcąc uzyskać natężenie emitowanych fotonów, należałoby scałkować wyrażenie *(3.50)* po $d\omega$. Jednak należy pamiętać, że energia rozpraszanych elektronów maleje z głębokością, np. zgodnie ze wzorem Thomsona - Whiddingtona. Jeśli wziąć pod uwagę jawną zależność energii elektronu od względnej głębokości, to górna granica całkowania wzoru *(3.50)* powinna być równa

$$\omega_{max} = \frac{E_0}{\hbar}\left[1 - \frac{x}{x_{max}}\right]^{1/2} \tag{3.52}$$

Natężenie promieniowania hamowania będzie więc funkcją górnej granicy całkowania ω_{max}. Ponieważ wyrażenie *(3.50)* dla $\omega \to 0$ jest rozbieżne, również dolna granica całkowania musi mieć pewną skończoną wartość, co nie powinno powodować wielkiego błędu (także ze względu na pochłanianie promieniowania). Ze względu na postać równania *(3.50)* w grę wchodzi tylko całkowanie numeryczne. Można sobie wyobrazić, że całkowane będą krzywe z rysunku 3.13, przy czym malejącym energiom granicznym będzie można przypisać zasięg elektronów zgodnie z zależnością Thomsona - Whiddingtona.

3.7. Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych przez elektrony ze stanów stacjonarnych. Charakterystyczne promieniowanie X

3.7.1. Przekrój czynny na generację charakterystycznego promieniowania X

Niesprężyste rozpraszanie elektronów pierwotnych na elektronach rdzeni atomowych (stany stacjonarne) jest najbardziej interesującym procesem z punktu widzenia mikroanalizy rentgenowskiej. Wynikiem takiego rozpraszania jest generacja charakterystycznego promieniowania X lub pojawienie się elektronów Augera (zjawiska konkurencyjne). Ponieważ w stanie równowagi termodynamicznej wszystkie dozwolone stany energetyczne elektronów w krysztale poniżej poziomu Fermiego są zajęte, dozwolone są tylko te rozproszenia, dla których przekaz energii U_I spełnia warunek

$$U_I \geq E_I - E_F \tag{3.53}$$

gdzie E_F jest energią poziomu Fermiego, a E_I oznacza energię elektronu rdzenia atomowego (o głównej liczbie kwantowej *I*). Jeśli rozpatrywać graniczny przypadek równości w wyrażeniu *(3.53),* to U_I przechodzi w tzw. *krytyczną energię wzbudzenia* stanu *I*, którą zwykle oznacza się E_{CI}. Należy podkreślić, że warunek powyższy dotyczy tylko stanu równowagi termodynamicznej. Ponieważ działanie elektronów pierwotnych jest ciągłe w czasie, mogą one "zastać" niektóre atomy kryształu ze zjonizowanym stanem *L, M,* ... i wówczas energia wzbudzenia stanu *K* będzie niższa od wartości krytycznej (będzie równa $E_K - E_{L(M,N,...)}$). Prawdopodobieństwo takich przejść jest jednak znacznie mniejsze od prawdopodobieństwa przejścia na poziom Fermiego i w dalszych rozważaniach zostaną one pominięte. Aby wyprowadzić wyrażenie na przekrój czynny takiego rozpraszania, trzeba przyjąć pewne założenia co do układu fizycznego, w którym zjawisko to zachodzi. Zakłada się, że stanem początkowym układu jest atom w stanie równowagi termodynamicznej i elektron swobodny o stosunkowo dużej energii kinetycznej (przypadek nierelatywistyczny w pierwszym przybliżeniu Borna). Stanem końcowym układu jest atom ze zjonizowanym *I*-tym poziomem elektronowym i rozproszony elektron w dużej odległości (w nieskończoności). Jeżeli spełnione są pewne dodatkowe warunki, to założenia te odpowiadają tzw. otwartym kanałom rozpraszania wprowadzonym do ogólnej teorii rozpraszania przez Lippmana i Schwingera [Lippmann B. A., Schwinger J., 1950]. Potencjał odpowiadający oddziaływaniu elektronu

pierwotnego z elektronem w i-tym stanie stacjonarnym można przedstawić w formie [Reimer L., 1985]

$$V(R_2) = -\frac{e^2 Z}{4 R_2} + \sum_{i=1}^{Z} \frac{e^2}{|R_2 - R_{1i}|} \tag{3.54}$$

We wzorze *(3.54)* R_2 oznacza współrzędną elektronu pierwotnego, R_1 jest współrzędną elektronu rozpraszającego, a Z liczbą atomową rozważanego pierwiastka. Podstawienie tego wyrażenia do wzoru na różniczkowy przekrój czynny *(3.12)* i dość złożone obliczenia (funkcje falowe elektronów rdzeniowych w postaci wielomianów Legendre'a) prowadzą do formuły, która dla poziomu K ma postać [Reimer L., Krefting E. R., 1975, Powell C. J., 1976]

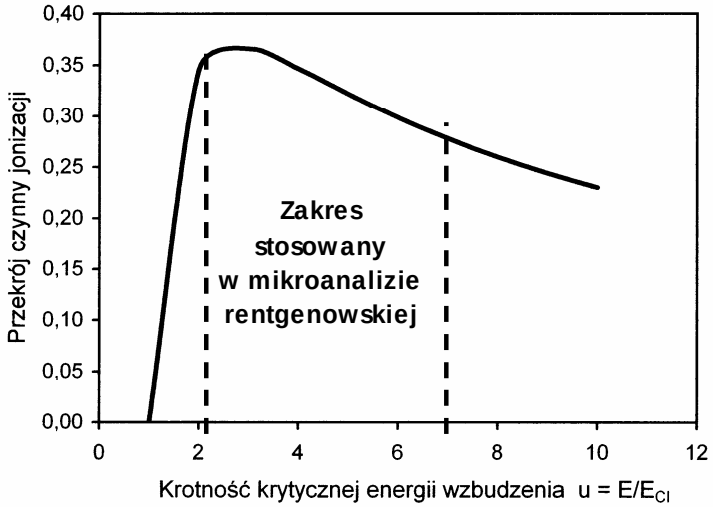
$$\sigma_K(E) = \frac{2\pi e^4 b_K}{E E_{CK}} \ln \frac{4E}{B_K} \tag{3.55}$$

gdzie E jest energią elektronu pierwotnego, a b_K i B_K są współczynnikami liczbowymi. Jeśli wprowadzić nową zmienną $u = E / E_{CI}$ (tzw. *krotność krytycznej energii wzbudzenia* stanu I), to wzór *(3.55)* zostanie zmodyfikowany i można go przedstawić w nieco wygodniejszej do dalszych rozważań postaci

$$\sigma_K(u) = \frac{2\pi e^4 b_K}{E_{CK}^2} \frac{1}{u} \ln \frac{4E_{CK}}{B_K} u \tag{3.56}$$

Zależność *(3.56)* przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X w funkcji krotności krytycznej energii wzbudzenia u można przedstawić graficznie, co pokazano na rysunku 3.14. Z wykresu widać, że prawdopodobieństwo wzbudzenia elektronu z poziomu I jest równe zero, jeśli energia elektronu pierwotnego jest mniejsza od krytycznej energii wzbudzenia E_{CI}. Staje się również oczywiste, dlaczego w mikroanalizie rentgenowskiej zaleca się stosowanie takich energii elektronów pierwotnych, aby dla danego pierwiastka i wybranej linii widmowej spełnić warunek

$$u = E / E_{CI} \in [2 ; 7] \tag{3.57}$$

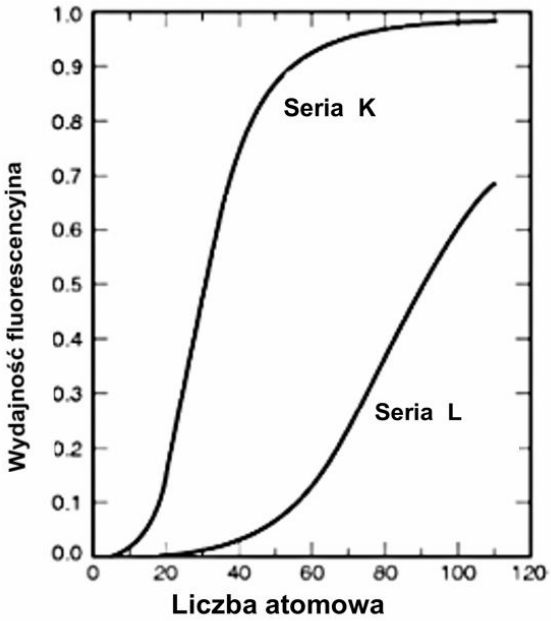


Rys. 3.14. Przekrój czynny jonizacji elektronów rdzeni atomowych w funkcji krotności krytycznej energii wzbudzenia określonej linii widmowej
Fig. 3.14. Core electron ionization cross-section versus overvoltage ratio

Wspomniano już, że jonizacji poziomów rdzeniowych elektronu mogą towarzyszyć przejścia promieniste (emisja promieniowania X) lub bezpromieniste (zjawisko Augera, przejścia Costera-Kroniga). Dlatego przyjmuje się, że na funkcję prawdopodobieństwa rozproszenia niesprężystego (przekrój czynny) należy nałożyć prawdopodobieństwo przejścia promienistego, nazywanego w literaturze *wydajnością fluorescencyjną*. Półempiryczne wyrażenie na wydajność fluorescencji ma następującą postać

$$\omega = \frac{Z^4}{a + Z^4} \tag{3.58}$$

przy czym stała a przyjmuje dla serii K wartość około 10^6 [Wentzel G., 1927, Burhop E. H. S., 1955]. Wykresy wydajności fluorescencyjnej dla serii K i L w funkcji liczby atomowej przedstawione są na rysunku 3.14a [Krause M. O., 1979].



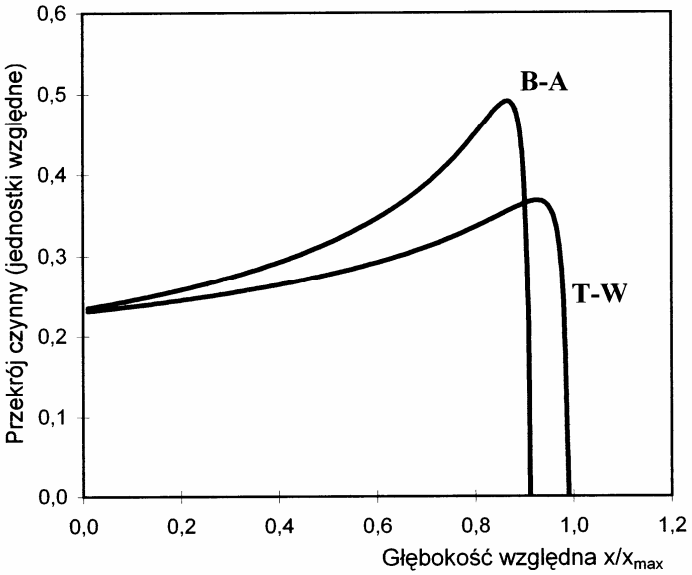
Rys. 3.14a. Wydajność fluorescencyjna dla serii K i L w funkcji liczby atomowej Z [Krause M. O., 1979]
Fig. 3.14a. Fluorescence yield for K and L series versus atomic number Z [Krause M. O., 1979]

3.7.2. Wydajność generacji charakterystycznego promieniowania X w funkcji głębokości

Aby uzyskać zależność przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X, jako funkcję głębokości z (odległości od powierzchni materiału wzdłuż trajektorii elektronu), można ponownie wykorzystać związek Thomsona-Whiddingtona *(3.18)* na straty energii elektronów pierwotnych (lub zastosować aproksymacje *(3.25ab)* wyrażenia Bethego--Ashkina). Podstawiając wzór *(3.18)* do równania *(3.56),* otrzymuje się zależność przekroju czynnego na rozpraszanie od względnej głębokości, przy czym zmienna x_{max} ma tutaj nieco inne znaczenie niż w pierwotnym wzorze Thomsona-Whiddingtona, a mianowicie jest to głębokość, na której energia elektronu osiąga wartość E_{CK}

$$\sigma_K(E)=\frac{2\pi e^4 b_K}{E_{CK}}\cdot\frac{1}{E_0\left[1-\frac{x}{x_{max}}\right]^{1/2}}\cdot ln\frac{4E_0\left[1-\frac{x}{x_{max}}\right]^{1/2}}{B_K} \tag{3.59}$$

Zależność przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X od względnej głębokości *(3.59)* przy zastosowaniu zależności Thomsona-Whiddingtona oraz podobną zależność dla aproksymacji (*3.25b*) wzoru Bethego-Ashkina przedstawiono graficznie na rysunku 3.15.



Rys. 3.15. Przekrój czynny na generację charakterystycznego promieniowania X w funkcji zredukowanej głębokości dla modeli Thomsona-Whiddingtona (TW) oraz Bethego-Ashkina (BA)

Fig. 3.15. Characteristic X-ray emission cross-section versus reduced depth for Thomson-Whiddington (TW) and Bethe-Ashkin (BA) models

Z rysunku 3.15 widać, że przekrój czynny rośnie początkowo w miarę wzrostu głębokości, osiąga dla pewnej głębokości maksimum, a potem gwałtownie spada i osiąga wartość zerową w takiej odległości od powierzchni x_{max}, przy której energia elektronów pierwotnych zrównuje się z krytyczną energią wzbudzenia danej linii widmowej E_{CI}

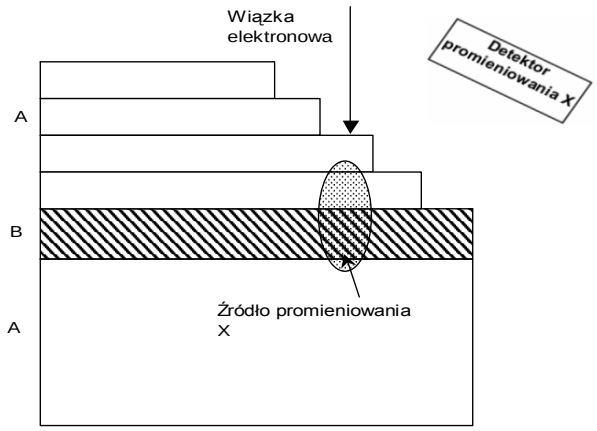
$$E\,(x/x_{max}) = E_{CI} \tag{3.60}$$

Wartość x_{max} można wyliczyć dla określonego pierwiastka i wybranej linii widmowej, np. ze wzorów empirycznych lub na podstawie symulacji metodą Monte Carlo. Profile uzyskane doświadczalnie znacznie różnią się kształtem od wykresu na rysunku 3.15, co może być spowodowane stosowaniem w obliczeniach całego szeregu uproszczeń (rozpraszanie pojedyncze, przypadek nierelatywistyczny, pierwsze przybliżenie Borna, straty energii elektronu wg Thomsona-Whiddingtona). Nie zmienia to faktu, że obliczenia doprowadziły w zasadzie do poprawnego jakościowo wyniku. W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej poprawne określenie kształtu funkcji $\varphi\,(\rho z)$ ma kluczowe znaczenie dla precyzji uzyskanych za pomocą procedur korekcyjnych składów chemicznych. W związku z tym pojawiło się wiele prac, w których dopasowywano parametry różnych typów funkcji aproksymujących krzywe $\varphi\,(\rho z)$ do wyników eksperymentalnych oraz innych znanych wielkości fizycznych. Jedną z naj-

wcześniejszych takich prób były modele Philiberta i Tixiera [Philibert J., Tixier R., 1968] oraz Packwooda i Browna [Packwood R. H., Brown J. D., 1971], a obecnie stosuje się w procedurach korekcyjnych równorzędnie trzy modele wykorzystujące: aproksymację liniową (linia łamana) [Love G., Scott V. D., 1987], paraboliczną [Pouchou J. L., Pichoir F., 1984] oraz eksponencjalną [Bastin G. F., Heijligers H. J. M., 1990].

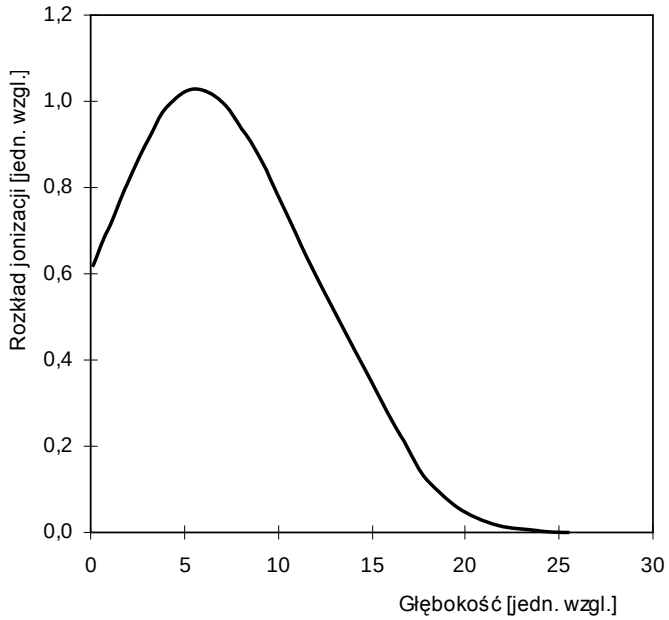
3.7.3. Eksperymentalne oszacowania parametrów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X

Przeprowadzono liczne eksperymenty celem otrzymania kształtu rzeczywistej funkcji rozkładu ilości jonizacji od głębokości, przy czym na ogół posługiwano się metodą schodkowego nakładania na podłoże (pierwiastek *A*) kolejnych warstw o określonej grubości, z tym że pierwszą warstwą na podłożu była warstwa pierwiastka *B*, która stanowiła znacznik, a następne warstwy to ponownie pierwiastek *A* (tzw. *sandwich method*). Metoda ta jest zilustrowana na rysunku 3.16.



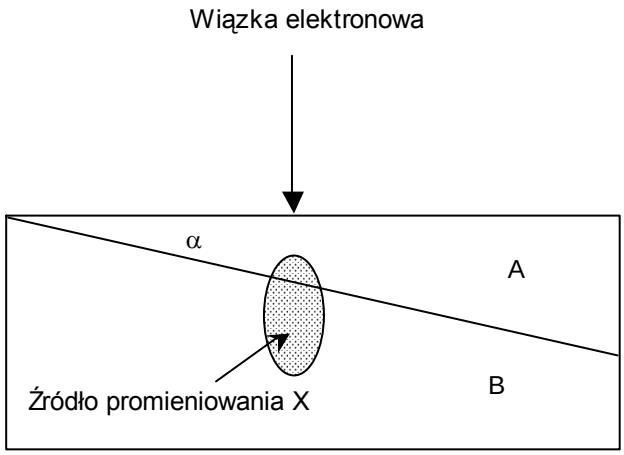
Rys. 3.16. Ilustracja metody doświadczalnego określania rozkładu funkcji jonizacji od odległości od powierzchni (*sandwich method*)
Fig. 3.16. Illustration of *sanwich method* – experimental determination of depth ionization distribution

Uzyskane tą metodą doświadczalne funkcje rozkładu emisji charakterystycznego promieniowania X mają kształt przedstawiony na rysunku 3.17 [Vignes A., Dez G., 1968].



Rys. 3.17. Kształt funkcji rozkładu jonizacji otrzymanej na podstawie *sandwich method*
Fig. 3.17. Depth ionization distribution obtained by *sandwich method*

Inna metoda opisana w literaturze [Schmitz U. i in., 1969] to tzw. metoda klina. Na podłoże pierwiastka *B* nakładano warstwę pierwiastka *A* w kształcie klina o małym kącie rozwarcia α. Wówczas otrzymano na linii wzdłuż powierzchni zmienną grubość warstwy pierwiastka *A*. Metodę pomiaru ilustruje rysunek 3.18.



Rys. 3.18. Ilustracja metody klina dla określenia funkcji rozkładu jonizacji
Fig. 3.18. Illustration of *the wedge method* - experimental determination of depth ionization distribution

Jeżeli chodzi o wyrażenia empiryczne określające maksymalną głębokość obszaru generacji, to spośród różnych propozycji wyróżnia się dobrym dopasowaniem do wyników doświadczeń wzór *(3.61)* [Kanaya K., Ono S., 1978]

$$x_{max}^{X} = x_{max}^{e}\left[1-\left(\frac{E_C}{E_0}\right)^{\frac{1+n}{n}}\right] \tag{3.61}$$

gdzie x^e_{max} oznacza maksymalny zasięg elektronów w materiale [Kanaya K., Okayama S., 1972, Katz L., Penfold A.S., 1952] (patrz wzory *(3.27-3.28)*). Współczynnik *n* jest funkcją liczby atomowej i krytycznej energii wzbudzania. Horyzontalny rozmiar obszaru detekcji jest jednym z parametrów określających przestrzenną zdolność rozdzielczą mikroanalizy rentgenowskiej i jego oszacowanie było przedmiotem wielu prac [np. Brown J.D., Packwood R.H., 1982, 1986]. Bazując na symulacji metodą Monte Carlo (patrz rozdział 3.3.4), zostało zaproponowane wyrażenie empiryczne opisujące średnicę (w poziomie) obszaru generacji charakterystycznego X [Reed S. J. B., 1983]

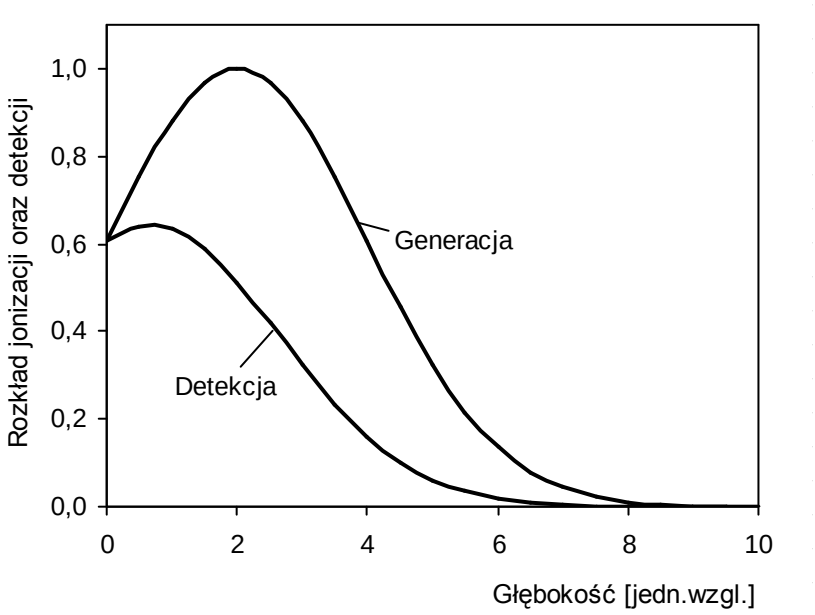
$$d = \frac{0.077}{\rho}(E_0^{1.5} - E_C^{1.5}) \tag{3.62}$$

gdzie ρ oznacza gęstość materiału, a E_C krytyczną energię wzbudzania wybranej linii widmowej. Jednak wiadomo [Sikorski K., 1994, Żelechower M., 1992, 1995], że faktyczna średnica obszaru generacji jest około trzykrotnie większa.

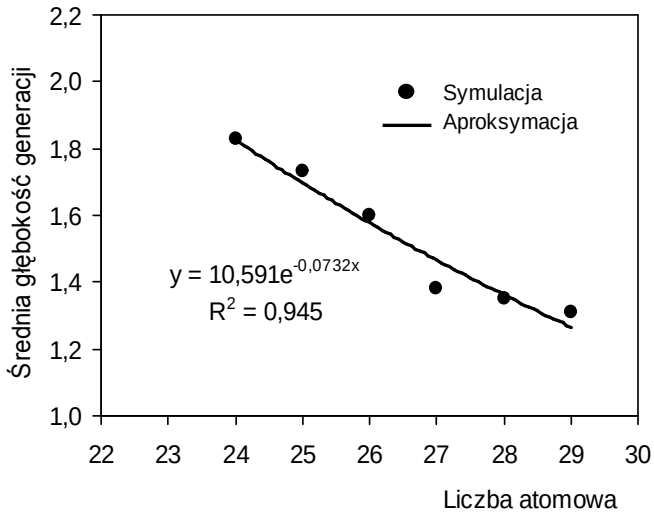
3.7.4. Metody oparte na symulacji ruchu elektronu w krysztale (Monte Carlo)

Do zastosowań praktycznych może także służyć inna metoda określania parametrów obszaru detekcji. Polega ona na symulacji trajektorii elektronu w krysztale i jego kolejnych niesprężystych rozproszeń na elektronach rdzeni atomowych, powodujących jonizację tych atomów i w rezultacie emisję charakterystycznego promieniowania X. Jeżeli wybrać dostatecznie dużą liczbę symulowanych trajektorii, to możliwe jest policzenie średniej liczby jonizacji w funkcji głębokości. Na otrzymany w ten sposób rozkład $\varphi(z)$ (lub $\varphi(\rho z)$) można nałożyć funkcję opisującą absorpcję promieniowania X przez kryształ (funkcja postaci $e^{-\mu z}$, gdzie μ jest współczynnikiem absorpcji) i w rezultacie otrzymać funkcję opisującą parametry obszaru detekcji. Schematycznie przedstawiono wyniki takiej procedury na rysunku 3.19. Wyniki takiej symulacji dla kilku pierwiastków (E = 25 keV, linia $K_{\alpha 1}$) przedstawiono na rysunku 3.20, przy czym korzystano z procedury symulacyjnej opisanej w literaturze [Joy D. C., 1995]. Przestrzenny rozkład jonizacji poziomu *K i L* krzemu dla około 1000 możliwych

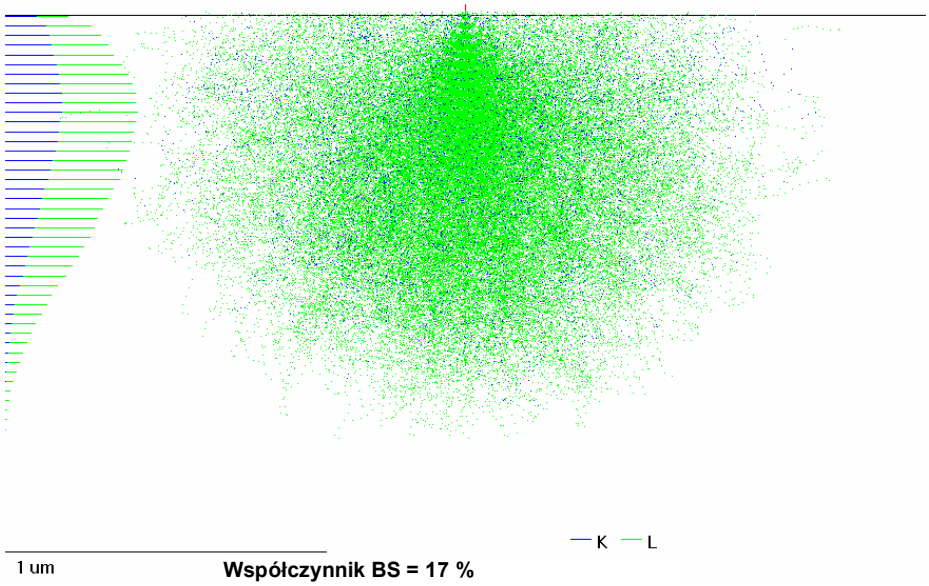
trajektorii elektronu (E_0 = 10 *keV*) oraz kształt obliczonej na tej podstawie funkcji przestrzennego rozkładu $\varphi(\rho z)$ przedstawiono na rysunku 3.21 (obliczenia na podstawie dostępnego oprogramowania).



Rys. 3.19. Funkcja rozkładu jonizacji obliczona metodą symulacji Monte Carlo oraz funkcja rozkładu po nałożeniu czynnika absorpcyjnego (obszar detekcji)
Fig. 3.19. Depth ionization distribution determined by Monte Carlo simulation and the emission yield (absorption involved)



Rys. 3.20. Zasięg jonizacji dla grupy pierwiastków obliczony metodą symulacji Monte Carlo
Fig. 3.20. Ionization depth for the group of elements determined by Monte Carlo simulation



Rys. 3.21. Przestrzenny rozkład jonizacji dla krzemu (10 keV, Kα, Lα) dla 1000 trajektorii
Fig. 3.21. Ionization distribution for silicon for 1000 electron trajectories (10 keV, Kα, Lα)

4. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA X Z MATERIAŁAMI

4.1. Absorpcja promieniowania X

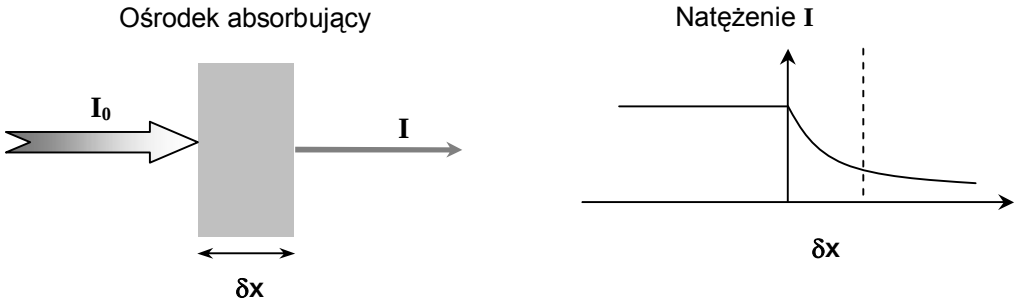
Opis oddziaływań promieniowania elektromagnetycznego z materią związany jest nierozerwalnie z nazwiskami Rayleigha, Comptona czy Ramana. Pośród różnych typów oddziaływań należy wymienić rozpraszanie promieniowania (sprężyste i niesprężyste), jego absorpcję (na przykład zjawiska fotoelektryczne zewnętrzne i wewnętrzne), a także emisję spontaniczną i wymuszoną (stymulowaną). Należałoby uwzględnić także procesy kreacji i anihilacji, jednak w mikroanalizie rentgenowskiej nie odgrywają one żadnej roli. W tym rozdziale omówione zostaną wybrane zjawiska, dotyczące wycinka widma promieniowania elektromagnetycznego z zakresu długości fal od 0.5 Å do około 100 Å (0.05 nm do 10 nm), czyli promieniowania X. Absorpcja promieniowania X w ciele stałym zachodzi na różnych poziomach jego struktury. Może ono być częściowo lub całkowicie pochłaniane przez elektrony quasi-swobodne, elektrony z atomowych stanów stacjonarnych, jądra atomów, a także przez sieć krystaliczną, tzn. sprzężony układ atomów (jonów). Rezultatem pochłaniania kwantów promieniowania X może więc być zewnętrzny efekt fotoelektryczny, wewnętrzny efekt fotoelektryczny, przejścia między stacjonarnymi stanami elektronów, wzrost energii drgań sieci krystalicznej, a wreszcie przejścia między dyskretnymi stanami energetycznymi jąder atomowych. Obliczenia współczynnika pochłaniania promieniowania X (a właściwie przekroju czynnego na absorpcję promieniowania X) przy uwzględnieniu fizyki wszystkich tych zjawisk były niezwykle skomplikowane. Rachunki wykonane w ramach tzw. modelu jednokrotnego rozpraszania [Henke B. L. i in.,1993, Kefi M. i in., 1992] dawały poprawne wyniki, chociaż nie w pobliżu tzw. krawędzi absorpcji [Levine Z. H., Grantham S., 2002, Levine Z. H., Ravel B., 1999, Andukinov A. L. i in., 1998, Chantler C.T., 1999, Andukinov A. L., Rehr J. J., 2000, Levelut C. i in., 2001, Owens A. i in., 2002, Żelechower M. i in., 2000ab, 2004]. Istnieje jednak empiryczny opis zjawiska absorpcji promieniowania przez materię. Można przyjąć, że wiązka promieniowania o natężeniu I_0 pada na jednorodną warstwę absorbenta o grubości δx. Po przejściu przez tę warstwę natężenie wiązki pierwotnej zmniejszy się o δI

$$-\frac{\delta I}{I} = \sigma\, n \cdot \delta x \tag{4.1}$$

gdzie n - liczba atomów na jednostkę objętości, σ - przekrój czynny ośrodka na absorpcję promieniowania. Po scałkowaniu otrzymuje się zależność opisującą wartość natężenia wiązki I po przejściu przez warstwę materiału o grubości x

$$I = I_0 \, e^{-\sigma n x} = I_0 \, e^{-\mu x} \tag{4.2}$$

gdzie $\mu = \sigma \cdot n$ - liniowy współczynnik absorpcji (osłabienia promieniowania). Jest to tzw. prawo Bouguera - Lamberta - Beera, zilustrowane na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Ilustracja zjawiska pochłaniania promieniowania X w warstwie materiału o grubości δx
Fig. 4.1. Illustration of X-ray absorption phenomenon in the material layer of thickness δx

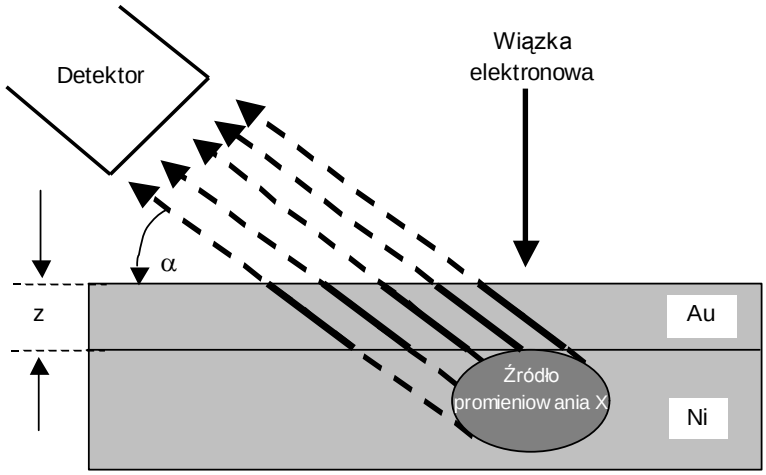
Współczynnik ten jest charakterystyczny dla danego materiału. Zwykle prawo Bouguera - Lamberta - Beera jest przedstawiane w nieco innej formie

$$I = I_0 \, e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \tag{4.3}$$

gdzie ρ jest gęstością materiału, a (μ/ρ) są tzw. masowymi współczynnikami absorpcji, które stabelaryzowano dla niemal wszystkich pierwiastków w zależności od długości fali pochłanianego promieniowania [Hubbell J. H., Seltzer S. M., 1968, Leroux J., Think T. P., 1977, Henke B. L. i in., 1993, Heinrich K. F. J. i in., 1981, Kefi M. i in., 1992]. Masowy współczynnik absorpcji można także związać z przekrojem czynnym na absorpcję promieniowania X

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \frac{\sigma \; N_A}{A} \tag{4.4}$$

(N_A - liczba Avogadro, A - masa atomowa, σ - różniczkowy przekrój czynny na absorpcję promieniowania X). W mikroanalizie rentgenowskiej zjawisko to odgrywa niezwykle ważną rolę, ponieważ źródło promieniowania znajduje się na pewnej głębokości pod powierzchnią materiału (rozdział 3.7.3), a detektor umieszczony jest w takiej pozycji w stosunku do powierzchni materiału, że istotny wpływ zaczyna odgrywać wartość tzw. kąta odbioru α. Schemat geometrii zjawiska przedstawiono na rysunku 4.2 [Żelechower M. i in., 2004].



Rys. 4.2. Ilustracja absorpcji promieniowania X na drodze pomiędzy obszarem jonizacji i detektorem
Fig. 4.2. Illustration of X-ray absorption between ionization area and detector

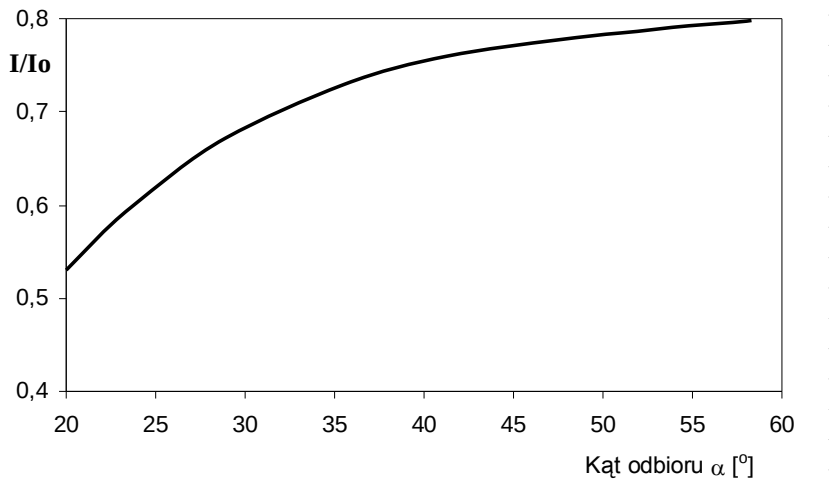
Jak widać z rysunku 4.2. droga promieniowania w materiale przed dotarciem do detektora jest równa

$$d = z / \sin \alpha \tag{4.5}$$

w związku z czym ostateczna postać prawa Lamberta - Beera jest następująca

$$I = I_0 \, e^{-(\mu/\rho)\rho z \, \mathrm{cosec}\, \alpha} \tag{4.6}$$

Natężenie promieniowania docierającego do detektora w funkcji kąta odbioru α przedstawiono graficznie na rysunku 4.3.



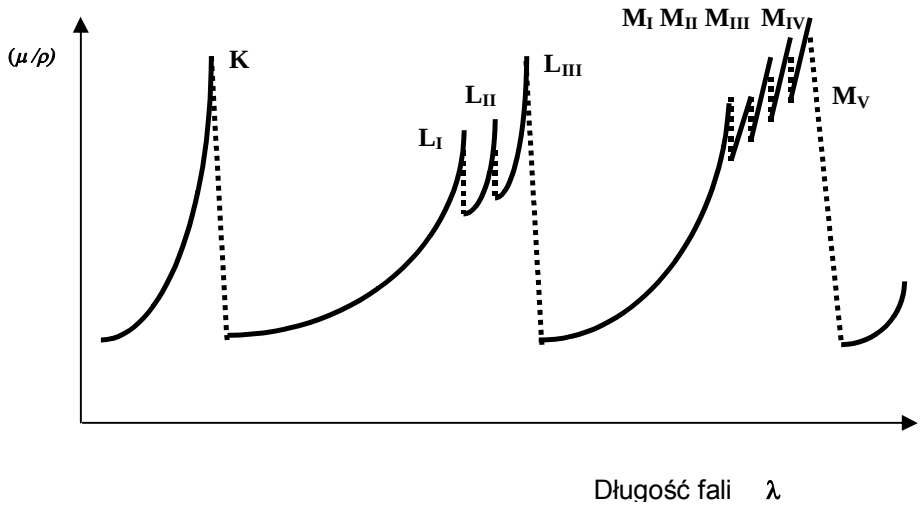
Rys. 4.3. Natężenie promieniowania X rejestrowane przez detektor w funkcji kąta odbioru
Fig. 4.3. X-ray intensity versus take-off angle

Istnieją takie rozwiązania techniczne we współcześnie produkowanej aparaturze, gdzie kąt odbioru wynosi nawet 60^o, ale najbardziej rozpowszechniona jest aparatura z kątami odbioru od 25^o do 40^o.

4.2. Zjawisko fluorescencji

Z absorpcją promieniowania X przez materię wiąże się ściśle zjawisko fluorescencji, czyli emisji wtórnej promieniowania. Kwanty promieniowania X o odpowiednio dużej energii mogą być absorbowane przez elektrony z atomowych stanów stacjonarnych, które zostają przeniesione na poziom Fermiego (patrz *krytyczna energia wzbudzenia*). Dlatego w widmie promieniowania ciągłego pojawiają się tzw. *krawędzie (progi) absorpcji* dla wartości energii (lub długości fali) charakterystycznej dla atomów materiału absorbującego. Półempiryczne wzory opisujące absorpcję promieniowania X podali m.in. Compton i Allison [Compton A. H., Allison S. K., 1935] oraz Heinrich [Heinrich K.F.J., Newbury D.E., 1991]. Mają one zbliżoną postać, chociaż wyrażenie Heinricha lepiej opisuje wyniki eksperymentalne

$$\mu = C \cdot (Z^4/A) \cdot \lambda^n \cdot \{1-exp[-(E+a)/b]\} \qquad (4.7)$$



Rys. 4.4. Masowy współczynnik absorpcji promieniowania X w krysztale czystego pierwiastka w funkcji długości fali z uwzględnieniem krawędzi (progów) absorpcji
Fig. 4.4. X-ray mass absorption coefficient versus wavelength in a pure element. Absorption edges specified

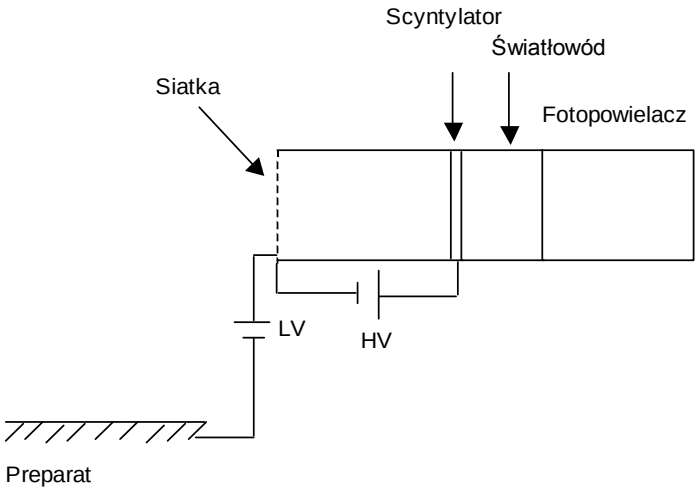
gdzie Z oznacza liczbę atomową, A - masę atomową, λ - długość fali emitera, a C, a, b są stałymi wyznaczonymi z dopasowania wzoru do wyników doświadczalnych. Modelowy wykres zależności masowego współczynnika absorpcji ciągłego promieniowania X w krysztale pierwiastka B, jako funkcji długości fali promieniowania przedstawiono na rysunku 4.4. Kolejne nieciągłości krzywej (progi absorpcji) odpowiadają przejściom elektronowym z poziomów K, L_I , L_{II} , L_{III} , M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V na poziom Fermiego (wewnętrzne zjawisko fotoelektryczne). Na rysunku 4.4 nie zachowano skali i stanowi on tylko poglądową ilustrację zjawiska. Jeżeli materiał zawiera kilka rodzajów atomów, to mogą pojawiać się sytuacje, kiedy emisja kwantów promieniowania X pierwiastka A będzie wywołana nie tylko przez elektrony pierwotne, ale także przez promieniowanie charakterystyczne innego pierwiastka zawartego w materiale oraz przez promieniowanie ciągłe. Oczywisty jest warunek, aby energia fotonów wzbudzających była większa od krytycznej energii wzbudzania określonej linii widmowej pierwiastka A. Do detektora może więc dotrzeć więcej fotonów wyemitowanych przez atomy pierwiastka A, niż zostało wzbudzonych przez wiązkę elektronów pierwotnych. Do zjawiska rozpraszania kwantów promieniowania elektromagnetycznego w materiale można też zastosować podejście probabilistyczne, to znaczy potraktować je jako proces losowy (stochastyczny), a nawet jego szczególny przypadek, czyli tak zwany proces Markowa, zwykle definiowany w uproszczonej formie jako proces losowy bez historii. Wówczas do obliczeń wartości średnich (oczekiwanych) można wykorzystać wspomnianą już wcześniej symulację Monte Carlo zamiast fenomeno-

logicznego podejścia związanego z prawem Lamberta – Beera. Takie rozwiązania modelowe można znaleźć w literaturze [Salvat F. i in., 2003, Pouchou J.-L., 2005, Gauvin, R. i in., 2006] i funkcjonują one nawet w postaci procedur numerycznych (programy PENELOPE, HURRICANE, Casino, WinXray).

5. DETEKCJA ELEKTRONÓW

5.1. Elektrony wtórne

Elektrony niskoenergetyczne wychodzące na zewnątrz materiału (energia kinetyczna do 50 *eV*) niezależnie od ich zjawiska źródłowego nazywane są elektronami wtórnymi (rysunek 5.2). Głównie są to elektrony z pasma walencyjnego oraz z pasma przewodnictwa materiału, ale niewielka ich część to albo elektrony Augera lub fotoelektrony, albo rozproszone niesprężyście elektrony wiązki pierwotnej. Można je zarejestrować bez dyspersji energii i po odpowiedniej obróbce elektronicznej przetworzyć w obraz TV o regulowanej częstości lub rejestrować obraz w sposób ciągły w postaci cyfrowej. Możliwa jest także analiza ich widma energii i wówczas otrzymuje się informację o składzie chemicznym materiału (elektrony Augera) lub o jego strukturze energetycznej (elektrony pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego). Scałkowany w pewnej sekwencji czasowej sygnał elektronów wtórnych używany jest do tworzenia obrazu będącego powierzchniowym rozkładem natężenia ich emisji. W standardowych rozwiązaniach technicznych jako detektor stosuje się siatkę o dodatnim potencjale do kilkuset woltów względem preparatu. Elektrony wtórne, które docierają do siatki, są następnie przyspieszane w polu elektrycznym o wysokim potencjale (zwykle ok. 10 *kV*) i uderzają w pokrytą luminoforem płytkę (lub półkulę) scyntylacyjną (detektor Everhata-Thornleya). Rozbłyski powstałe na scyntylatorze są zamieniane na sygnał elektryczny w fotopowielaczu (patrz rysunek 5.1).



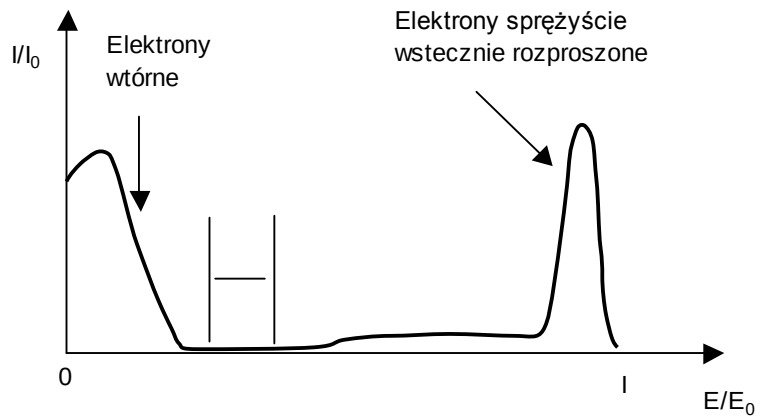
Rys. 5.1. Metoda detekcji elektronów wtórnych przy pomocy siatki (tzw. puszka Faradaya) o potencjale do kilkuset woltów (detektor Everharta-Thornleya)

Fig. 5.1. Secondary electron trapping by biased (several hundreds volt) mesh (Faraday cage) - Everhart-Thornley detector

Wzmocniony w ten sposób sygnał elektryczny może być podawany na lampę obrazową jako modulacja jasności plamki. We współczesnej aparaturze sygnał jest zamieniany z analogowego na cyfrowy w przetworniku analogowo-cyfrowym (ADC) i rejestrowany w postaci cyfrowej w pamięci komputera. Informacje o materiale uzyskiwane za pomocą tego sygnału są dwojakiego rodzaju. Ponieważ niskoenergetyczne elektrony wtórne są wrażliwe na barierę potencjału na granicy materiał - próżnia, a kształt tej bariery odzwierciedla morfologię powierzchni tego materiału, uzyskany obraz oddaje stopień rozwinięcia powierzchni. Daje on wrażenie (subiektywne) obrazu trójwymiarowego. W przypadku powierzchni gładkich natężenie sygnału elektronów wtórnych dostarcza informacji o różnicach pracy wyjścia w poszczególnych fazach materiału (dla materiału wielofazowego). Z kolei, praca wyjścia zależy nie tylko od składu chemicznego materiału, ale nawet od orientacji krystalograficznej powierzchni, co oznacza różnice w natężeniu sygnału elektronów wtórnych dla ziaren o różnej orientacji krystalograficznej w jednofazowym materiale polikrystalicznym.

5.2. Elektrony sprężyście wstecznie rozproszone

Elektrony rejestrowane po wyjściu z materiału można w przybliżeniu podzielić na dwie klasy w zależności od ich energii. Widmo energetyczne elektronów przedstawiono na rys. 5.2.

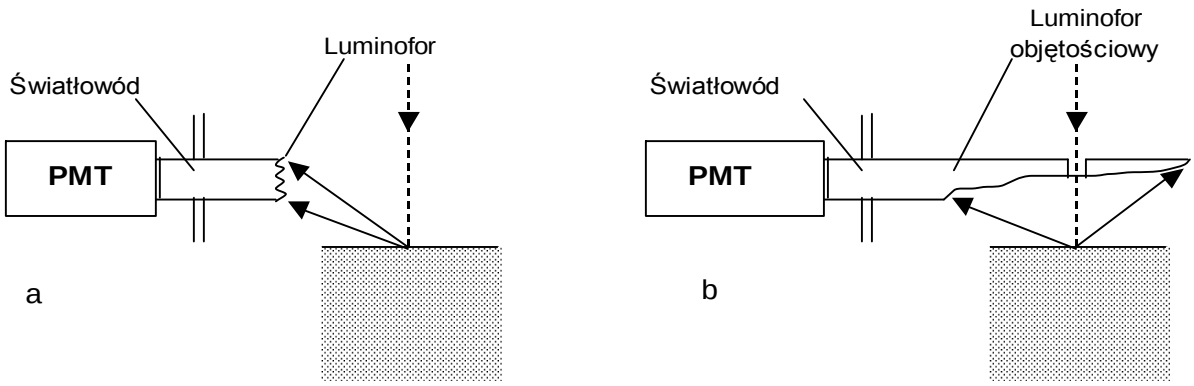


Rys. 5.2. Widmo zredukowanej energii elektronów opuszczających materiał pod wpływem bombardowania wiązką elektronów pierwotnych. Zaznaczono obszary odpowiadające elektronom wtórnym i sprężyście wstecznie rozproszonym

Fig. 5.2. Reduced energy spectrum of electrons rejected from material by primary beam impact. Energy ranges corresponding to secondary and backscattered electrons marked by arrows

Należy zauważyć, że na rysunku 5.2 nie zachowano skali na całej długości osi energii. Staje się to zrozumiałe, jeśli uwzględni się różnice energii elektronów wtórnych (kilkadziesiąt *eV*)

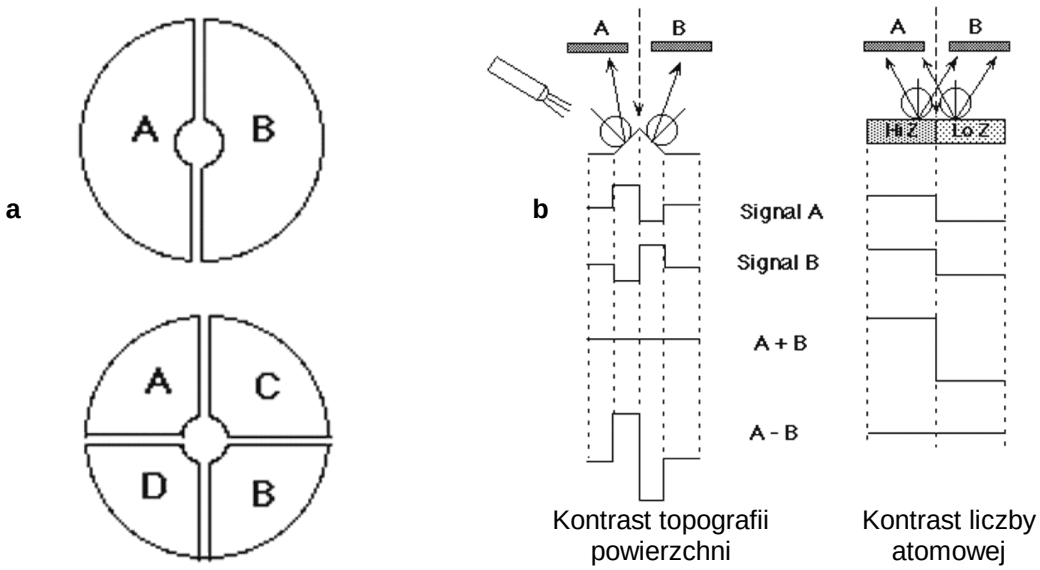
i elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych (kilka do kilkadziesiąt *keV*). Widmo energii elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych jest dosyć szerokie, ale ich zasadnicza część ma energię rzędu energii wiązki pierwotnej, więc oddzielenie ich od elektronów wtórnych jest dla wyższych energii wiązki pierwotnej stosunkowo łatwe. W aparaturze komercyjnej stosuje się kilka rodzajów detektorów elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych. Pierwszy z nich przypomina detektor elektronów wtórnych, jednak nie ma w nim siatki o dodatnim potencjale i nie stosuje się napięcia przyspieszającego, ponieważ elektrony o stosunkowo wysokiej energii samoistnie powodują błyski scyntylatora. Natomiast luminofor jest niewrażliwy na niskoenergetyczne elektrony wtórne. Stosowane są zarówno płaskie luminofory (płytki), jak i detektory z przestrzennym rozmieszczeniem cząstek luminoforu w matrycy ze szkła lub polimeru (detektory Robinsona). Takie detektory przedstawiono na rysunku 5.3. Innym rodzajem detektorów są płytki półprzewodnikowe (para lub kilka par) rozmieszczone nad powierzchnią badanego materiału, symetrycznie względem osi optycznej mikroskopu, umocowane zazwyczaj na nabiegunniku cewki obiektywu (rysunki 3.9 i 5.4). Taka konfiguracja umożliwia stosowanie różnych kombinacji prądów z par detektorów. Ponieważ tory elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych między powierzchnią materiału a detektorem są liniami prostymi, w przypadku rozwiniętych powierzchni materiału może pojawiać się efekt cienia. Różnica prądów z symetrycznie rozmieszczonych płytek dostarcza informacji o stopniu rozwinięcia powierzchni, podczas gdy ich suma zawiera taką samą informację jak prąd z pojedynczego detektora, czyli zależy ona od średniej liczby atomowej materiału (rysunek 5.4).



Rys. 5.3. Detektory scyntylacyjne elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych z płaskim luminoforem (a) oraz luminoforem objętościowym (detektor Robinsona) (b) PMT oznacza fotopowielacz (*photomultiplier tube*)

Fig. 5.3. Plate scintillator backscattered electron detector (a) and volume scintillator (b) detector (Robinson). PMT refers to photomultiplier tube

Przewaga systemu detekcji z zastosowaniem fotopowielaczy nad systemem detektorów półprzewodnikowych polega na tym, że utworzone obrazy mogą być odtwarzane z częstością telewizyjną, podczas gdy detektory półprzewodnikowe przynajmniej na razie są nieco wolniejsze i pozwalają na odtwarzanie obrazów o zadowalającej jakości z częstością nie większą niż kilkanaście razy na minutę.



Rys. 5.4. Rozmieszczenie detektorów półprzewodnikowych na nabiegunniku obiektywu (a) oraz możliwości kombinacji sygnałów z różnych detektorów (b)

Fig. 5.4. Semiconductor detectors mounted at an objective lens polepiece (a) and possible various detector signal combination (b)

6. DETEKCJA PROMIENIOWANIA X

Promieniowanie X może się pojawiać w eksperymentach jako fala elektromagnetyczna albo jako strumień fotonów (tzw. *dualizm falowo - korpuskularny*). W pierwszym przypadku można zaobserwować zjawiska typowe dla fal, jak dyfrakcję i interferencję; w drugim obserwowane zjawiska dają się wyjaśnić tylko na gruncie modelu korpuskularnego (np. zjawisko fotoelektryczne). Promieniowanie X może być rejestrowane równocześnie przez spektrometry z dyspersją długości fali (fale) oraz spektrometry z dyspersją energii (fotony).

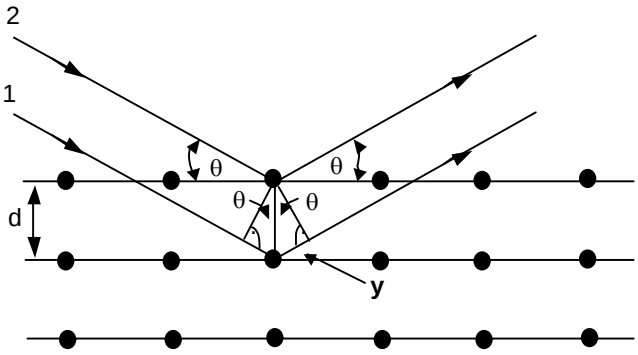
6.1. Spektroskopia promieniowania X z dyspersją długości fali

Promieniowanie X emitowane ze źródła punktowego rozchodzi się w przestrzeni izotropowo, przy czym nas interesuje jedynie górna połówka obszaru o kształcie sfery. Wiązka promieniowania X emitowana przez wzbudzony mikroobszar materiału zawiera oprócz składowej ciągłej (promieniowanie hamowania) składowe monochromatyczne promieniowania charakterystycznego o długościach fal λ_1, λ_2, λ_3, ... Aby uzyskać informacje o składzie chemicznym badanego mikroobszaru, należy odfiltrować z emitowanej wiązki te składowe. Mogą one zostać wydzielone z wiązki polichromatycznej za pomocą siatki dyfrakcyjnej o stałej d. Wykorzystuje się do tego celu zjawiska dyfrakcji na szczelinach siatki oraz interferencję fal po ugięciu. Aby zaszła interferencja, różnica dróg optycznych składowych ugiętych na sąsiednich szczelinach siatki musi być równa wielokrotności połowy długości fali, zgodnie z zasadą Huygensa-Fresnela

$$x = 2\,y = n\,(\lambda / 2) \tag{6.1}$$

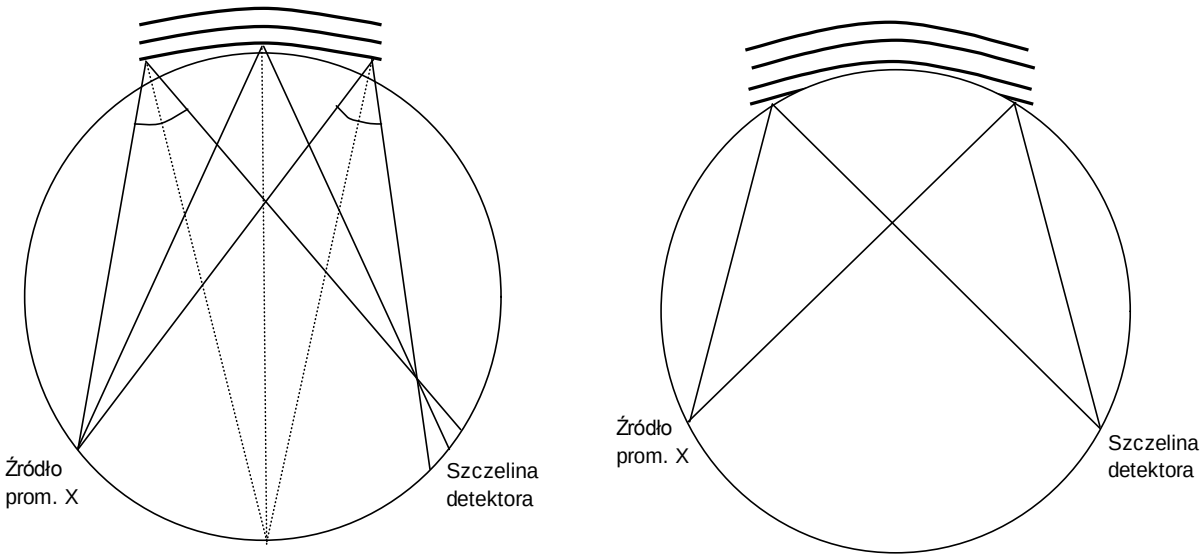
Jeśli n jest parzyste, następuje wzmocnienie natężenia dla danego kąta ugięcia, a jeśli n jest nieparzyste, amplitudy fal odejmują się i następuje wygaszenie fali na danym kierunku. Ilustracją zjawiska jest rysunek 6.1. Obliczenia prowadzą do znanego wzoru Bragga, który określa, dla jakiego kąta ugięcia θ nastąpi wzmocnienie interferencyjne fali o długości λ

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\,\theta \tag{6.2}$$

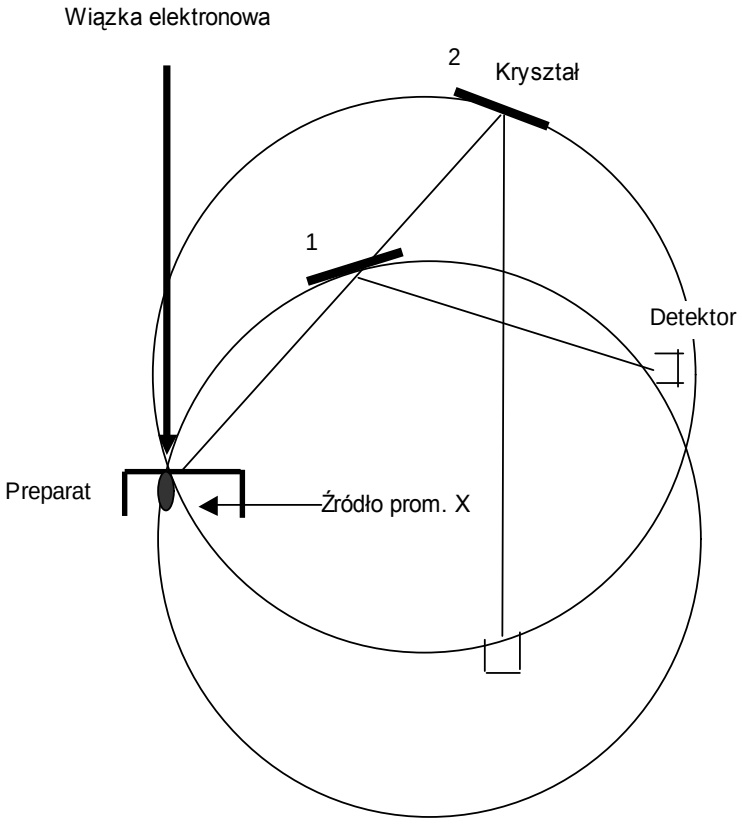


Rys. 6.1. Geometria ugięcia promieniowania X na krysztale o odległości międzypłaszczyznowej d prowadząca do wzoru Bragga
Fig. 6.1. X-ray diffraction by a single crystal of the spacing d resulting in Bragg law

Ponieważ przedmiotem rozważań jest promieniowanie X o długości fali od 0.05 *nm* do 10 *nm*, również stała siatki (odległość pomiędzy płaszczyznami uginającymi) *d* powinna być tego samego rzędu. Jest oczywiste, że warunek ten spełniają tylko naturalne lub syntetyczne monokryształy (a także tzw. pseudokryształy). Ostatnio wytwarza się też tzw. amorficzne struktury warstwowe (*multilayers*), które służą jako monochromatory miękkiego promieniowania X (pierwiastki lekkie). Zostaną one omówione w rozdziale 8. Spotyka się kilka wariantów konfiguracji spektrometrów. W wersji związanej z nazwiskami Dumonda, Kirkpatricka i Johanssona płaszczyzna uginająca promieniowanie X (tj. określona płaszczyzna krystalograficzna) ma promień krzywizny *2R* (*R* - promień tzw. *okręgu Rowlanda*), podczas gdy płaszczyzna czołowa kryształu - monochromatora jest wyszlifowana do promienia krzywizny *R*. Taka konfiguracja zapewnia pełne ogniskowanie promieniowania ugiętego przez całą powierzchnię kryształu na wąskiej szczelinie detektora. W rozwiązaniu Johanna płaszczyzna czołowa kryształu ma taki sam promień krzywizny, jak uginająca płaszczyzna krystalograficzna (*2R*). Ponieważ krańce kryształu nie leżą dokładnie na okręgu Rowlanda, promieniowanie ugięte w tych obszarach nie będzie ogniskowane w tym samym punkcie co promieniowanie ugięte w centralnej części monochromatora. Pojawi się więc efekt aberracji sferycznej, co ilustruje rysunek 6.2. Jednak niedoskonałości struktury kryształów – monochromatorów, a ściślej rzecz biorąc ich blokowa budowa (bloki monokrystaliczne o pewnym kącie dezorientacji wzajemnej), powodują również zjawisko aberracji sferycznej w skali przewyższającej skalę efektu wynikającą z konfiguracji Johanna. Na ogół wybiera się więc łatwiejszą do zrealizowania (z technicznego punktu widzenia) wersję Johanna.



Rys. 6.2. Spektrometry promieniowania X z dyspersją długości fali w systemach Johanna i Johanssona
Fig. 6.2. Wavelength dispersive X-ray spectrometers of Johann and Johansson systems



Rys. 6.3. Konstrukcja spektrometru umożliwiająca utrzymanie stałego kąta odbioru promieniowania dla różnych kątów ugięcia
Fig. 6.3. Johann construction with the constant X-ray take-off angle for various diffraction angles

W wersji Johanna spełniony jest bardzo ważny z punktu widzenia mikroanalizy rentgenowskiej warunek. Dla różnych kątów ugięcia (położenia **1** i **2** kryształu na rysunku 6.3) zachowany jest tzw. *kąt odbioru* promieniowania $\boldsymbol{\alpha}$. Tak więc monochromator niezależnie od konfiguracji spektrometru powoduje selektywne wzmocnienie interferencyjne składowej o wybranej długości fali i zogniskowanie jej na szczelinie detektora. Jako detektorów promieniowania używa się gazowych liczników jonizacyjnych (licznik Geigera-Muellera, licznik proporcjonalny) lub liczników scyntylacyjnych. Najbardziej rozpowszechnionym rozwiązaniem jest gazowy, przepływowy licznik proporcjonalny z zastosowaniem mieszanin argon - metan lub argon - dwutlenek węgla. Kwant promieniowania X powoduje powstanie w liczniku proporcjonalnym impulsu prądowego o amplitudzie proporcjonalnej do energii kwantu. Impulsy te po wzmocnieniu i uformowaniu są przetwarzane w tzw. analizatorze wysokości impulsu (dyskryminacja) na impulsy napięciowe o określonej wysokości (proporcjonalnej do energii kwantu promieniowania X), a następnie są sumowane w wybranym przedziale czasu lub też całkowane (wybieralna stała całkowania) w celu otrzymania chwilowej wartości natężenia promieniowania (zamiana sygnału impulsowego na ciągły). Aby uzyskać widmo promieniowania X, należy wykonać wykres zależności scałkowanego, chwilowego natężenia promieniowania w funkcji kąta ugięcia, w możliwie szerokim zakresie kątów. Ponadto, w spektrometrach z konfiguracją Johanna można zamiast kąta ugięcia mierzyć odległość $\boldsymbol{x}$ od źródła promieniowania do punktu centralnego monochromatora. Z zależności geometrycznych wynika, że wzór Bragga można zmodyfikować i przedstawić go w postaci

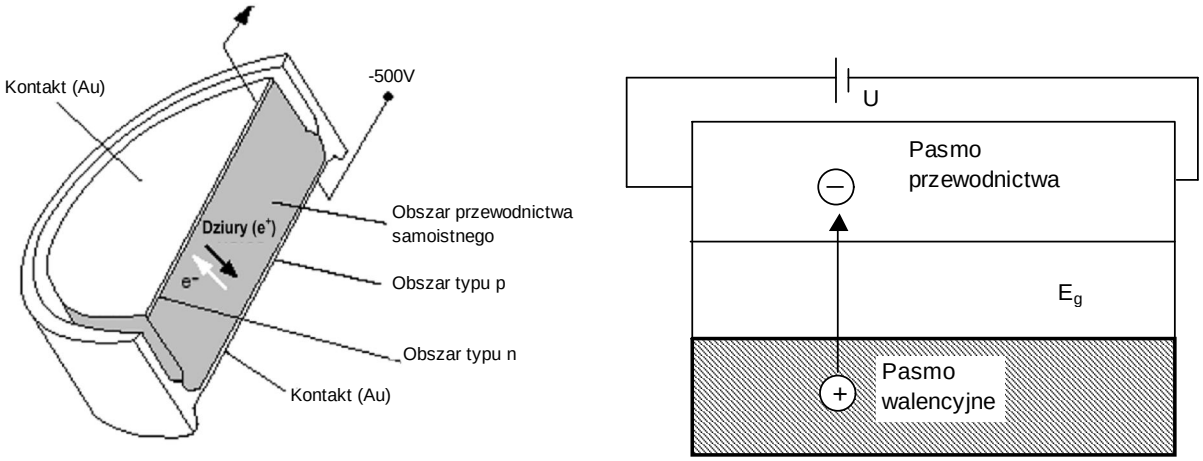
$$n\,\lambda = (d / R)\,x \tag{6.3}$$

gdzie d jest odległością międzypłaszczyznową kryształu, a R promieniem okręgu Rowlanda.

6.2. Spektroskopia promieniowania X z dyspersją energii

Jak już wspomniano, promieniowanie X może być rejestrowane również przez detektory wykorzystujące jego charakter korpuskularny, tzn. takie detektory, które rejestrują wiązkę promieniowania jako strumień kwantów energii (fotonów). Pomiary oparte są na wewnętrznym zjawisku fotoelektrycznym w półprzewodniku samoistnym o przerwie energetycznej E_g (rysunek 6.4). Ponieważ uzyskanie krzemu lub germanu o wysokim stopniu

czystości (czyli półprzewodnika samoistnego) jest niezwykle trudne, a przy tym kosztowne, stosuje się zamiast czystego pierwiastka o własnościach półprzewodnika samoistnego złącze *p-i-n*, tzn. domieszkuje się np. litem krzem typu *p*, uzyskując w dużej objętości obszar przewodnictwa samoistnego *(intrinsic)*. W niskich temperaturach (ok. 80 K) materiał taki ma puste pasmo przewodnictwa (brak swobodnych nośników) oraz całkowicie zapełnione pasmo walencyjne.

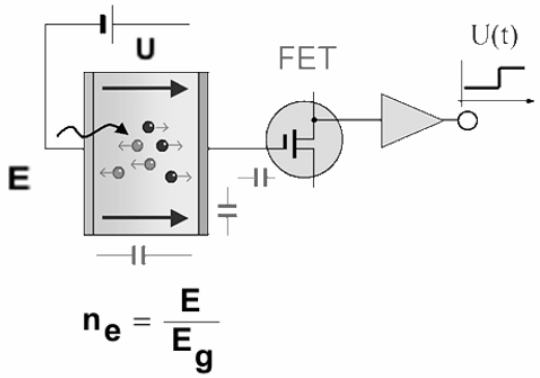


Rys. 6.4. Konstrukcja detektora półprzewodnikowego oraz mechanizm tworzenia pary elektron-dziura w półprzewodniku samoistnym o przerwie energetycznej E_g
Fig. 6.4. Inner structure of semiconductor detector and an electron-hole pair formation in the intrinsic semiconductor with the band gap E_g

Kwant promieniowania X o energii *E* pochłonięty przez taki materiał powoduje powstanie w przybliżeniu

$$n_e = E / E_g \tag{6.4}$$

par elektron - dziura, czyli w paśmie przewodnictwa pojawi się n_e elektronów swobodnych (ładunek n_e *e*). Ujmując rzecz dokładnie, energia tworzenia pary elektron - dziura E_{eh} jest większa od szerokości przerwy energetycznej E_g, ale jej wartość jest znana dla stosowanych w detektorach półprzewodników (np. dla krzemu E_g = 1.1 *eV*, E_{eh} = 3.6 *eV*). Jeśli do detektora jest przyłożone napięcie, to powstanie impuls prądowy o amplitudzie



Rys. 6.5. Schemat działania detektora półprzewodnikowego promieniowania X
Fig. 6.5. Electronic circuitry of X-ray semiconductor detector

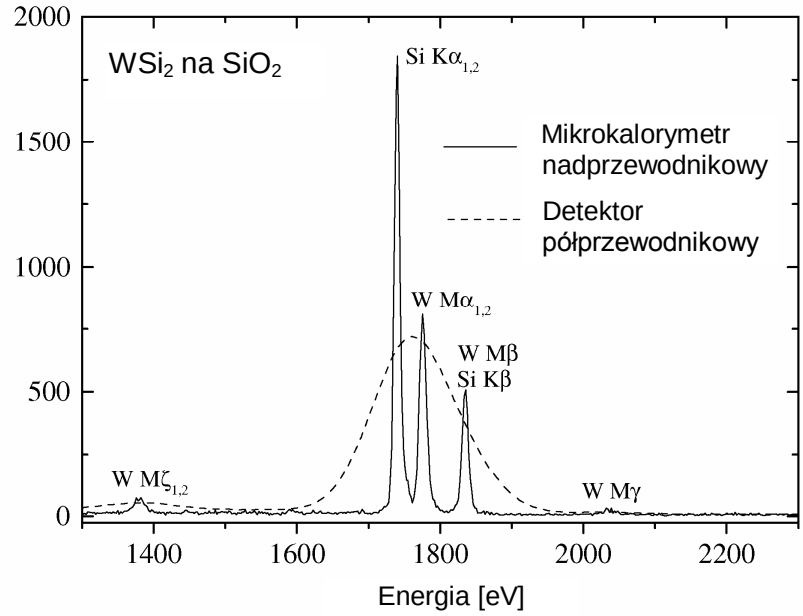
proporcjonalnej do energii fotonu *E*. Impulsy są wzmacniane i formowane, a następnie zamieniane w przetworniku analogowo-cyfrowym na numery kanałów (rejestrów) proporcjonalne do amplitudy. Impulsy o jednakowej amplitudzie są sumowane w jednym rejestrze. Poprzez odpowiednie skalowanie przypisuje się więc numerom porządkowym rejestrów określone wartości energii. Otrzymany w ten sposób rozkład ilości impulsów w rejestrach o różnych numerach tworzy widmo energii kwantów promieniowania X. W tym miejscu podano jedynie opis fizycznego mechanizmu zjawiska, na którym oparty jest pomiar widma promieniowania X, natomiast rozwiązania techniczne (rysunek 6.5) realizujące te pomiary są bardzo złożone i nie będą szczegółowo omawiane. Jednak w widmach może pojawić się kilka rodzajów linii, którym nie odpowiadają żadne występujące w materiale pierwiastki. Pierwszy z nich pojawi się, gdy kwant promieniowania X (o energii powyżej krytycznej energii wzbudzenia materiału detektora) zostanie częściowo pochłonięty przez elektron *K* atomu materiału detektora (krzem lub german), ale tylko w tzw. obszarze nieaktywnym detektora *(dead layer)*. Wówczas w układzie detekcji pojawi się sygnał odpowiadający charakterystycznemu promieniowaniu X materiału detektora (Si lub Ge). Jest to tzw. linia *fluorescencji wewnętrznej*. Natomiast jeżeli kwant promieniowania materiału detektora (Si lub Ge) wydostanie się poza jego obszar, w widmie pojawi się słaba linia o energii równej różnicy energii kwantu promieniowania pierwiastka zawartego w badanym materiale i energii linii K_α materiału detektora E_K. Dla krzemu wartość ta wynosi 1.74 *keV*. W literaturze anglojęzycznej używa się dla takich linii określenia *escape peak*, jednak w niniejszym opracowaniu stosowana będzie nazwa *linia jonizacji detektora*.

Tablica 6.1

Linie jonizacji detektora Si(Li) *(escape peaks)*

Pierwiastek (Z)	Energia linii Kα [keV]	Energia linii jonizacji [keV]	Względne natężenie linii jonizacji [%]
P (15)	2.013	0.274	1.40
S (16)	2.307	0.568	1.30
Cl (17)	2.622	0.882	1.20
K (19)	3.313	1.573	0.91
Ca (20)	3.690	1.951	0.78
Sc (21)	4.089	2.349	0.67
Ti (22)	4.509	2.769	0.57
V (23)	4.950	3.210	0.48
Cr (24)	5.412	3.672	0.40
Mn (25)	5.895	4.155	0.33
Fe (26)	6.400	4.659	0.28
Co (27)	6.925	5.185	0.23
Ni (28)	7.472	5.732	0.19
Cu (29)	8.041	6.301	0.16
Zn (30)	8.631	6.891	0.13

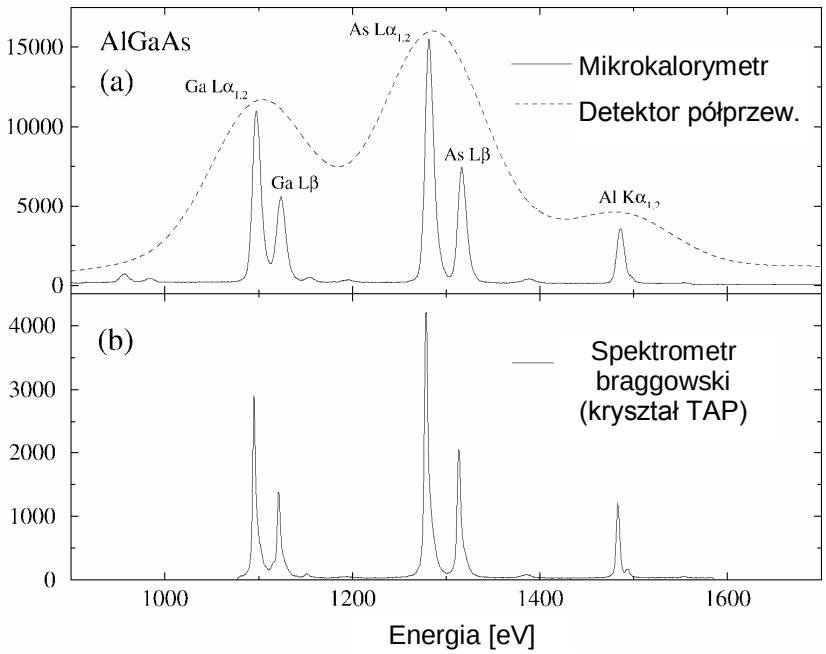
W tablicy 6.1 przedstawiono energie linii jonizacji detektora dla szeregu pierwiastków wraz z ich względnymi natężeniami. Inny rodzaj linii pojawi się w widmach w przypadku koincydencji dwóch (lub więcej) kwantów promieniowania X o energii E_A, a sytuacja taka zostanie zarejestrowana przez detektor jako jeden kwant o energii $2E_A$ (lub większej). Efekt taki nosi w literaturze anglojęzycznej nazwę *pile-up*, a w niniejszym opracowaniu dla odpowiadającej mu linii używana będzie nazwa *linia podwojenia (zwielokrotnienia) energii*. Chociaż we współczesnej aparaturze linie te są eliminowane przez zastosowanie odpowiednich procedur w oprogramowaniu, jednak nie można zapominać o efektach, które są ich źródłem. Nie można nie wspomnieć o próbach podjętych na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX w., wykorzystania zupełnie innego zjawiska do pomiaru energii kwantów promieniowania X. Eksperyment polegał na zmierzeniu wzrostu temperatury pod wpływem pojedynczego fotonu X w mikrokalorymetrze z półprzewodnikowym termistorowym lub nadprzewodnikowym [Wollman D. A. i in., 1997] czujnikiem temperatury. Takie rozwiązania pozwalają na osiągnięcie zdolności rozdzielczej wyższej o rząd wielkości w porównaniu z detektorami półprzewodnikowymi (około 8 *eV*), ale są na razie dość kłopotliwe technicznie, gdyż zastosowanie klasycznego nadprzewodnika wymaga chłodzenia detektora do bardzo niskich temperatur (rzędu 100 *mK*).



Rys. 6.6. Widmo charakterystycznego promieniowania X krzemku wolframu uzyskane przy pomocy mikrokalorymetru nadprzewodnikowego oraz porównawcze widmo otrzymane przy użyciu detektora półprzewodnikowego. Za zgodą i dzięki uprzejmości dr D. Newburyego

Fig. 6.6. X-ray spectra of tungsten silicide obtained by superconductive microcalorimeter and the reference spectra obtained by semiconductor detector. Due to the courtesy of dr. D. Newbury

Różnice zdolności rozdzielczej dla detektora półprzewodnikowego (Si-Li), detektora z nadprzewodnikowym czujnikiem temperatury oraz spektrometru braggowskiego przedstawione są na dwóch przykładach - rysunki 6.6-6.7 [Wollman D. A. i in., 1997]). Na rysunku 6.6 widoczne jest widmo uzyskane z cienkiej warstwy (100 *nm*) krzemku wolframu (WSi_2) na podłożu SiO_2 przy użyciu mikrokalorymetru nadprzewodnikowego oraz porównawcze widmo otrzymane za pomocą detektora półprzewodnikowego. Natomiast na rysunku 6.7 widoczne jest widmo uzyskane z potrójnego związku AlGaAs przy użyciu mikrokalorymetru nadprzewodnikowego oraz widma porównawcze otrzymane przy zastosowaniu detektora półprzewodnikowego i spektrometru braggowskiego (monochromator TAP).



Rys. 6.7. Widmo charakterystycznego promieniowania X dla związku AlGaAs uzyskane za pomocą mikrokalorymetru nadprzewodnikowego i detektora półprzewodnikowego (a) oraz widmo porównawcze otrzymane przy użyciu spektrometru krystalicznego (b). Za zgodą i dzięki uprzejmości dr. D. Newburyego

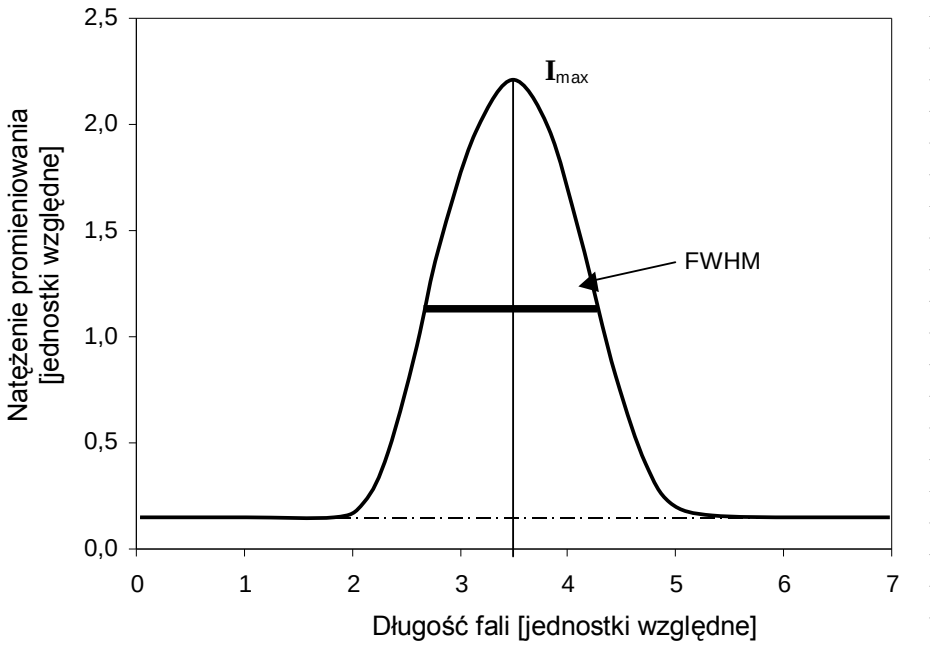
Fig. 6.7. X-ray spectra of AlGaAs obtained by superconductive microcalorimeter and semiconductor detector (a) and the reference spectra obtained by wavelength dispersive spectrometer (b). Due to the courtesy of dr. D. Newbury

6.3. Zestawienie podstawowych cech obydwu metod detekcji

Każda z opisanych powyżej metod posiada zarówno zalety, jak i wady. Aby dokonać ich porównania, należy dokonać wyboru parametrów, które określają przydatność metody w praktyce. Nie sposób omówić szczegółowo wszystkich zmiennych i dlatego dyskutowane będą takie wielkości, jak: zdolność rozdzielcza, czułość, precyzja oraz czasochłonność pomiaru.

6.3.1. Zdolność rozdzielcza

Zdolność rozdzielczą danej metody można określić np. poprzez zmierzoną w standardowych warunkach eksperymentalnych szerokość wybranej linii widmowej w połowie jej wysokości (skrót angielski *FWHM – full width at half maximum*). Ilustruje tę metodę rysunek 6.8.



Rys. 6.8. Ilustracja pomiaru szerokości połówkowej linii widmowej (FWHM)
Fig. 6.8. Measurement of the spectral line half-width (FWHM)

Szerokość linii mierzy się więc dla wartości natężenia równej

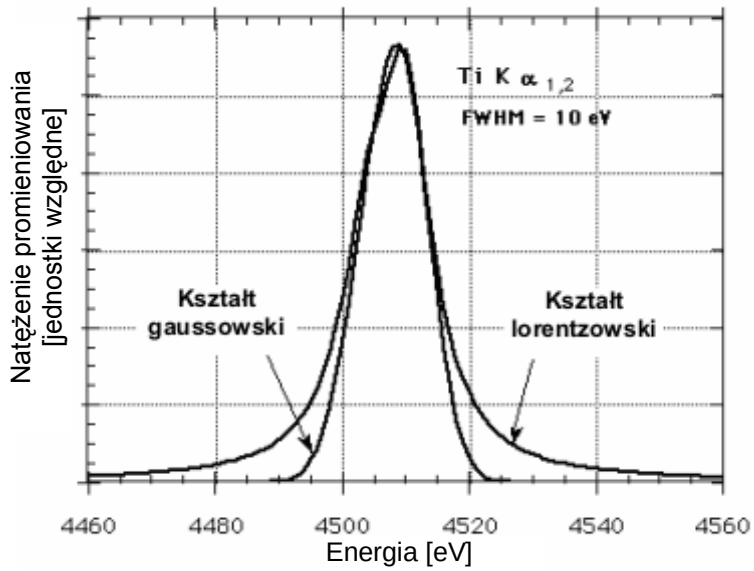
$$I_{FWHM} = I_t + 0.5 \cdot (I_{max} - I_t) \tag{6.5}$$

gdzie I_t jest tzw. natężeniem tła promieniowania ciągłego. Można używać równocześnie kilku podobnych miar szerokości linii, np. na wysokości 1/3 maksimum lub 1/10 maksimum. Przyjmuje się, że dwie blisko położone linie można rozdzielić, jeżeli odległość między ich maksimami jest nie mniejsza niż szerokość połówkowa (wartość *FWHM*). Procedura jest niezależna od wyboru kształtu linii spektralnej, to znaczy czy przyjmujemy, że linia ma kształt gaussowski lub lorentzowski (rysunek 6.9). Na podstawie pewnych rozważań statystycznych Reimer [Reimer L., 1985] zaproponował wyrażenie na minimalną szerokość połówkową linii widmowej dla detektora półprzewodnikowego

$$\Delta E = (\Sigma^2 + 2.35^2 \times E_{eh} \times F \times E)^{1/2} \tag{6.6}$$

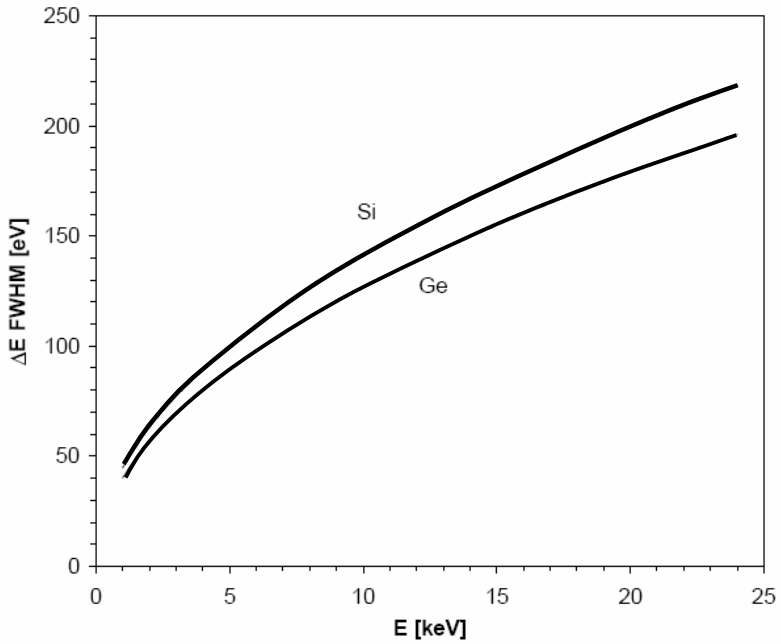
gdzie Σ oznacza tzw. szum elektroniczny, E jest energią linii, F to tzw. czynnik Fano, a E_{eh} jest energią tworzenia pary elektron-dziura w danym detektorze. Dla krzemu jest to wartość 3.6 eV, a dla germanu 2.9 eV. Wartość czynnika Fano wynosi w tym przypadku 0.08 - 0.1.

Czasami stosuje się wzór uproszczony bez uwzględnienia szumów elektronicznych [Spieler H., 1998].



Rys. 6.9. Ilustracja niezależności szerokości połówkowej linii widmowej od założonego kształtu linii (gaussowski lub lorentzowski) [Krause M. O., Oliver J. H., 1979]
Fig. 6.9. Illustration of the spectral line independence on its assummed shape (Gaussian or Lorentzian) [Krause M. O., Oliver J. H., 1979]

Dla detektorów półprzewodnikowych (Si, Ge) wartość *FWHM* zmienia się w granicach 130 *eV* do 150 *eV* dla linii K_α manganu, a dla pierwiastków lekkich (np. fluor) wynosi około 90 *eV* (rysunek 6.10). Jednak pewne ograniczenia fizyczne nie pozwalają oczekiwać, aby była ona niższa od 100 *eV* dla linii K_α manganu. W spektrometrach z dyspersją długości fali zagadnienie jest nieco bardziej złożone, gdyż ich zdolność rozdzielcza zależy zarówno od zastosowanego monochromatora (odległość międzypłaszczyznowa *d*), jak i od wartości kąta ugięcia θ dla danego monochromatora oraz od promienia okręgu Rowlanda. Także geometria spektrometru i geometria powierzchni odbijającej kryształu wpływa w istotny sposób na zdolność rozdzielczą (konfiguracja Johanna lub Dumonda, Kirkpatricka, Johannssona; powierzchnia o podwójnej krzywiźnie). Niektóre kryształy-monochromatory (np. LiF) charakteryzują się blokową budową o niewielkim kącie dezorientacji wzajemnej bloków. Taka budowa skutkuje aberracją sferyczną ogniska promieni X po ugięciu na krysztale.



Rys. 6.10. Szerokość połówkowa linii widmowych w funkcji energii linii dla detektorów krzemowych i germanowych [Spieler H., 2005]

Fig. 6.10. Spectral line half-width versus its energy for silicon and germanium detectors [Spieler H., 2005]

Rozmiary ogniska określają minimalną szerokość szczeliny detektora. Znaczenia nabiera więc również zastosowana w pomiarach szerokość szczeliny detektora i kolimacja promieniowania przed ugięciem na krysztale. Przy wszystkich tych zastrzeżeniach można stwierdzić, że zdolność rozdzielcza spektrometrów z dyspersją długości fali, opisywana wielkością $\Delta\lambda/\lambda$ (lub $\Delta E/E$), waha się w zależności od zastosowanego kryształu oraz od wartości kąta Bragga w granicach 10^{-2} - 10^{-3} i jest przynajmniej o rząd wielkości lepsza ($FWHM \leq 10\ eV$) niż zdolność rozdzielcza spektrometrów z dyspersją energii, przy czym przeliczenie długości fali na energię odbywa się wg znanego wzoru

$$E = h\,c\,/\,\lambda \tag{6.7}$$

Ponownie trzeba też przywołać wspomniane wyżej detektory z nadprzewodnikowym czujnikiem zmian temperatury. Ich teoretyczna zdolność rozdzielcza powinna osiągać wartość około $1eV$, natomiast w eksperymentach osiąga się wartości w granicach 10 eV [Wollman D. A. i in. 1997].

6.3.2. Czułość

Jedną z miar czułości metod detekcji promieniowania X jest tzw. *granica wykrywalności*. Określa się ją jako minimalne wagowe stężenie pierwiastka, które możemy zmierzyć doświadczalnie. Ilość 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 $3\ \sigma_B$ (σ_B - odchylenie standardowe szumu). Szczegółowe rozważania przy nieco różnych założeniach były prezentowane przez wielu autorów, a np. Ziebold [Ziebold T. O., Ogilvie R. E., 1964] zaproponował następujące wyrażenie

$$C_{DL}[\,wt.\%\,] = C_{St}[\,wt.\%\,] \cdot \frac{3.29}{\sqrt{t \cdot P \cdot (P/B)}} \tag{6.8}$$

gdzie $C_{D\,L}$ - 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

$$C_{DL}[\,wt.\%\,] = C_{St}[\,wt.\%\,] \cdot \frac{3}{P-B}\sqrt{\frac{B}{t}} \tag{6.8a}$$

$$C_{DL}[\,wt.\%\,] = C_{St}[\,wt.\%\,] \cdot \frac{2}{P-B}\sqrt{\frac{2 \cdot B}{t}} \tag{6.8b}$$

Dla spektrometrów krystalicznych (braggowskich) doświadczalnie zmierzone wartości granicy wykrywalności wahają się w granicach 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 i pewne ograniczenia wydajności konwersji promieniowania w sygnał

elektryczny, 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*).

6.3.3. Czasochłonność pomiarów (analiza jakościowa i ilościowa)

Porównanie czasów niezbędnych do wykonania pomiarów wypada zdecydowanie na korzyść spektrometrów z dyspersją energii. W analizie jakościowej widma energii promieniowania X detektor półprzewodnikowy mierzy równocześnie ilość impulsów w całym zakresie widma energii, podczas gdy w spektrometrach krystalicznych pomiar i analiza widma promieniowania wymagają mechanicznej zmiany kąta ugięcia w dosyć szerokim zakresie. Prędkość zmiany kąta ugięcia jest ograniczona czasem relaksacji układu pomiarowego i wymogami uzyskania odpowiednich statystyk pomiaru. Także w analizie ilościowej czas potrzebny do wykonania pomiarów natężenia promieniowania w maksimum linii oraz natężenia tła (szumu) jest dłuższy dla spektrometrów krystalicznych, ponieważ ponownie wymagana jest mechaniczna zmiana kąta ugięcia.

6.3.4. Precyzja wyników w analizie ilościowej

Poniższe uwagi odnoszą się do analiz z wykorzystaniem wzorców o znanym składzie chemicznym i nie dotyczą tzw. analiz bezwzorcowych (*standardless*) dostępnych w oprogramowaniu wszystkich spektrometrów komercyjnych. W tym aspekcie analizy charakterystycznego promieniowania X zdecydowana przewaga leży po stronie spektrometrów z dyspersją długości fali. Pierwszym czynnikiem działającym na korzyść tej metody jest zdolność rozdzielcza, ponieważ umożliwia ona oddzielenie określonej linii widmowej od innych linii oraz określenie kształtu tła szumowego w wąskim zakresie wokół maksimum tej linii. Ponadto, w spektrometrach krystalicznych otrzymuje się znacznie wyższe wartości stosunku natężenia linii do natężenia szumu (iloraz P / B) niż wartości uzyskiwane w spektrometrach z dyspersją energii. Dotyczy to szczególnie linii pierwiastków lekkich. Reasumując, można stwierdzić, że spektrometry z dyspersją energii oferują dużą szybkość pomiaru przy niskiej zdolności rozdzielczej i akceptowalnej na ogół precyzji, podczas gdy spektrometry z dyspersją długości fali zapewniają jednoznaczną identyfikację linii widmowych (zdolność rozdzielcza) oraz precyzyjną analizę ich natężenia przy dłuższych czasach pomiaru.

7. METODYKA BADAWCZA MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ

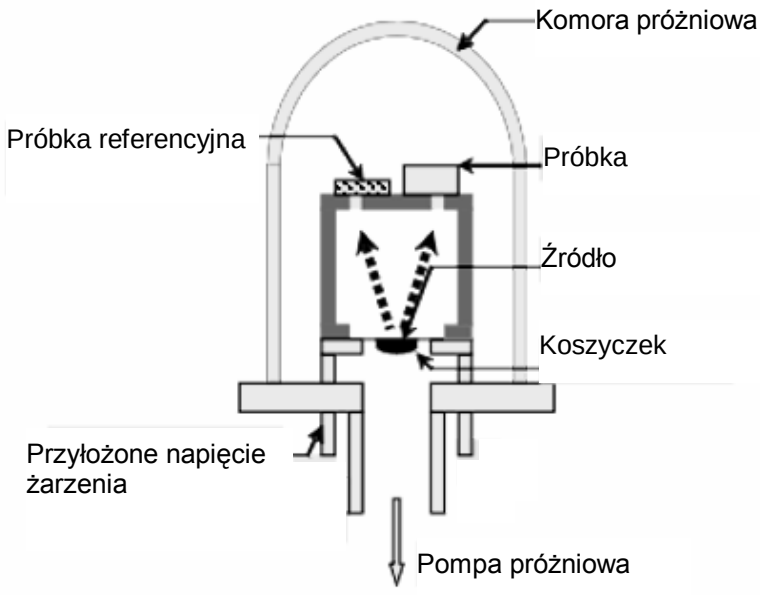
7.1. Dobór warunków eksperymentu z uwzględnieniem własności badanego materiału

Ponieważ aparatura stosowana w mikroanalizie rentgenowskiej jest kombinacją skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektrometrów promieniowania X, przy doborze warunków eksperymentu należy uwzględnić czynniki, umożliwiające wydajną obserwację preparatu (SEM) przy równoczesnym zachowaniu możliwości efektywnego pomiaru natężenia promieniowania X. Uwaga ta wydaje się niezbędna, gdyż można sobie wyobrazić wiele sytuacji, w których wymogi wydajnej obserwacji oraz wymogi efektywnego pomiaru natężenia promieniowania X będą wzajemnie sprzeczne i należy poszukiwać rozsądnego kompromisu. Przy doborze warunków eksperymentu należy uwzględnić nie tylko zasadnicze cechy materiału, jak jego gęstość czy przewodnictwo elektryczne, ale także jego cechy jednostkowe, jak stopień rozwinięcia powierzchni, jednorodność składu chemicznego, czy charakterystyki ilościowe mikrostruktury. Ponadto, pierwiastki różnią się wydajnością wzbudzania linii charakterystycznych, co można prześledzić na przykładzie. Jeżeli w materiale zawierającym np. żelazo i krzem chcielibyśmy wzbudzić z podobną wydajnością linie K_α obydwu pierwiastków, to dla efektywnego wzbudzenia promieniowania żelaza należałoby użyć wiązki elektronów o energii w zakresie od 14 keV do 49 keV (krytyczna energia wzbudzenia 7.11 keV), natomiast dla krzemu energia elektronów byłaby w przybliżeniu zawarta w zakresie od 4 keV do około 13 keV (krytyczna energia wzbudzenia 1.84 keV). Ponieważ odpowiednie zakresy energii elektronów pierwotnych nie pokrywają się, w praktyce doświadczalnej stosuje się rozsądny kompromis pomiędzy wartościami granicznymi.

7.2. Preparatyka

Preparatyka w mikroanalizie rentgenowskiej jest specyficzna dla badanego materiału. Pierwszym i najważniejszym wymogiem jest możliwość odprowadzenia ładunku i ciepła gromadzącego się w materiale podczas naświetlania jego powierzchni wiązką elektronów. Jeżeli materiał jest przewodnikiem, nie wymaga w tym względzie żadnych specjalnych zabiegów. Jeśli jednak jest dielektrykiem, wówczas należy nanieść na jego powierzchnię

cienką warstewkę pierwiastka przewodzącego (np. węgiel, glin, krzem, tytan, chrom, miedź, złoto). Jest kilka metod nanoszenia na powierzchnię badanego materiału warstw przewodzących, między innymi rozpylanie katodowe lub parowanie próżniowe. Jeżeli grubość warstwy ma być kontrolowana, należy mierzyć ten parametr albo za pomocą czujnika częstościowego (na ogół generator kwarcowy), albo stosując materiał referencyjny o gładkiej powierzchni (szkło) z maską i następnie dokonać pomiaru grubości warstwy na szkle za pomocą mikroskopu interferencyjnego. Na rysunku 7.1 pokazano jedną z możliwych geometrii parowania próżniowego. Przy wyborze pierwiastka naparowywanego na powierzchnię próbki należy uwzględnić możliwość nakładania się linii spektralnych tego pierwiastka na linie spektralne pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału. Jeżeli badany materiał występuje w postaci proszku, należy posłużyć się np. techniką replik ekstrakcyjnych lub zmieszać proszek z żelem organicznym, umieścić na podłożu przewodzącym, a następnie próbkę wysuszyć i dopiero poddać ją parowaniu warstwy przewodzącej. Należy też zwrócić uwagę na odległość pomiędzy źródłem parowania i powierzchnią próbki w przypadku dużej wrażliwości materiału na wzrost temperatury (promieniowanie rozgrzanego źródła).



Rys. 7.1. Geometria nanoszenia warstwy przewodzącej na materiał metodą parowania próżniowego
Fig. 7.1. Geometry of conductive layer deposition by thermal evaporation

Specyficzne metody stosowane są w preparatyce materiału biologicznego. Aby zapobiec uszkodzeniu tkanki w próżni (gwałtowne odparowanie wody zawartej w komórce), należy ją wstępnie odwodnić, na przykład poprzez suszenie w punkcie potrójnym (warunki równowagi

termodynamicznej wody, lodu i pary wodnej). Czasami stosuje się też umieszczanie tkanek w szeregu alkoholi o zmiennym stężeniu. Po odwodnieniu preparat można umieścić w ciekłym azocie (77 K) lub tzw. suchym lodzie (stały CO_2 – 195 K), a następnie poddać go parowaniu próżniowemu warstwą pierwiastka przewodzącego.

7.3. Akwizycja widma promieniowania X

7.3.1. Widma z dyspersją długości fali

Techniki akwizycji widm w spektroskopii promieniowania X różnią się od siebie w zależności od celu, to znaczy od tego, czy chodzi tylko o analizę jakościową, czy o analizę ilościową, czy też o wykrycie obecności pierwiastka występującego w małym stężeniu. W przypadku analiz jakościowych należy użyć wszystkich dostępnych kryształów-monochromatorów, obejmujących pełny zakres długości fal i zastosować energię wiązki pierwotnej, wystarczającą do wzbudzenia wszystkich linii widmowych z tego zakresu (co najmniej dwukrotnie większą od krytycznej energii wzbudzenia linii o najwyższej energii). W przypadku akwizycji dla celów analizy ilościowej pomiarów dokonuje się już tylko dla wybranych linii, co determinuje niezbędne dla nich kryształy-monochromatory. W tych pomiarach należy bezwzględnie przestrzegać identyczności warunków pomiarowych dla próbki i wzorca, co wymaga zmierzenia prądu wiązki elektronowej (z wykorzystaniem puszki Faradaya ustawionej w osi optycznej kolumny mikroskopu) lub przynajmniej zmierzenia prądu absorpcji wiązki elektronowej (czuły elektrometr pomiędzy stolikiem i masą). W sytuacji pomiaru profili linii o bardzo małym natężeniu (na granicy wykrywalności pierwiastka) należy dobrać parametry eksperymentu kierując się wyrażeniem Ziebolda *(6.8)*, a więc uwzględnić także czas pomiaru.

7.3.2. Widma z dyspersją energii

W spektroskopii promieniowania X z dyspersją energii zdolność rozdzielcza jest przynajmniej o rząd wielkości niższa niż w spektroskopii z dyspersją długości fali i dlatego mogą się pojawiać problemy z jednoznaczną identyfikacją linii widmowych, a więc i pierwiastków. Aby uniknąć tych problemów, 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 ($Z < 11$). Jeżeli celem analizy jest wykrycie w materiale pierwiastka o bardzo niskim stężeniu, należy dobrać warunki pomiaru zgodnie ze wskazówkami wynikającymi ze wzoru Ziebolda *(6.8)*.

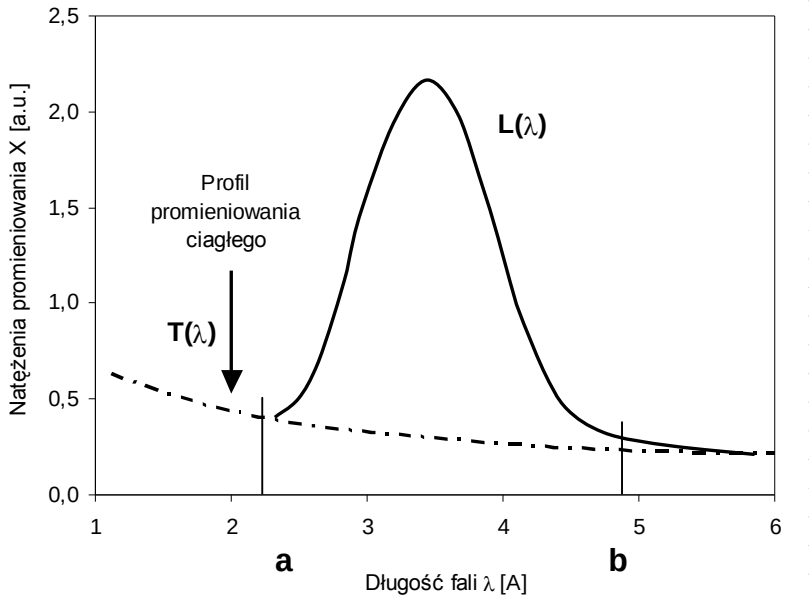
7.4. Pomiar natężenia linii widmowych

7.4.1. Widma z dyspersją długości fali

Pomiar natężenia linii widmowej musi być poprzedzony jej wyodrębnieniem z tła promieniowania ciągłego. Można tego dokonać w sposób ścisły, to znaczy określić kształt rozkładu promieniowania ciągłego w pewnym zakresie wokół maksimum linii, wykorzystując wyrażenie teoretyczne (na przykład wzór *(3.50)*) lub symulację Monte Carlo (z uwzględnieniem krawędzi absorpcji w rozpatrywanym zakresie). Można też posłużyć się metodami przybliżonymi, przyjmując, że kształt rozkładu promieniowania ciągłego w wąskim zakresie długości fal (energii) jest wielomianem stopnia pierwszego lub drugiego (względem długości fali λ) i określając współczynniki tego wielomianu poprzez dopasowanie wartości wielomianu do wyników doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Wreszcie w wielu przypadkach wystarczy za wartość natężenia promieniowania ciągłego w zakresie profilu linii uznać średnią arytmetyczną pomiędzy jego wartościami na lewo i na prawo (w punktach a i b na rysunku 7.2) od położenia maksimum linii (w określonej odległości od położenia maksimum linii), co odpowiada modelowi kształtu liniowego tła. Natężeniu linii widmowej odpowiada pole powierzchni obszaru ograniczonego od góry profilem linii, a od dołu linią tła. Matematycznie jest to różnica całek oznaczonych z funkcji profilu linii oraz z profilu promieniowania ciągłego (wzór *(7.1)*). Dolną i górną granicę całkowania stanowią punkty przecięcia profilu linii i profilu promieniowania ciągłego (rysunek 7.2).

$$S(\lambda)=\int_a^b [\, L(\lambda)-T(\lambda)\,]\, d\lambda \qquad (7.1.)$$

Osobnym problemem jest zagadnienie tzw. wygładzania widma przed określeniem jego parametrów ilościowych. Ponieważ zarówno emisja promieniowania X, jak i jego pomiar są



Rys. 7.2. Ilustracja pomiaru całkowego natężenia linii widmowej z uwzględnieniem odcięcia tła promieniowania ciągłego
Fig. 7.2. Illustration of the measurement of a spectral line integral intensity with background subtraction

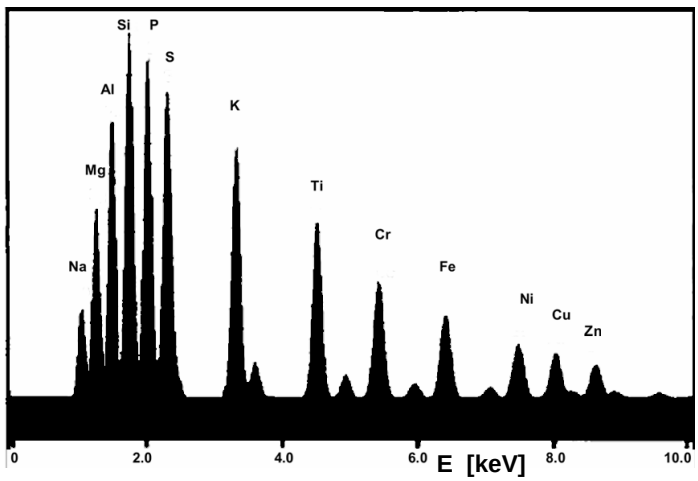
procesami losowymi, kształt rozkładu natężenia promieniowania w funkcji długości fali (lub energii) nie jest gładki. Czasami odróżnienie linii widmowej od statystycznej zmiany kształtu widma promieniowania ciągłego jest trudne. Dlatego w oprogramowaniu, we współczesnej aparaturze napotyka się czasami procedury wygładzania profilu z wykorzystaniem różnych modeli, od najprostszych (jak wygładzanie z wykorzystaniem średniej kroczącej) aż do wygładzania wielopunktowego (dopasowanie 5, 7 lub 9 punktów eksperymentalnych do wielomianu odpowiedniego stopnia). Jednak procedury wygładzania niosą w sobie niebezpieczeństwo deformacji kształtu widma i należy je stosować ostrożnie.

7.4.2. Widma z dyspersją energii

Pomiar natężenia linii widmowej w spektrometrach z dyspersją energii odbywa się według tych samych zasad, chociaż pojawiają się problemy związane z niezadowalającą zdolnością rozdzielczą detektorów półprzewodnikowych. W przypadku nakładania się linii procedury obliczenia natężenia linii muszą być poprzedzone rozdzieleniem tych linii. Najtrudniejsze do poprawnej interpretacji są widma, w których nakładają się linia L_α molibdenu (Mo) i linia K_α siarki (S); linia M_α wolframu (W), linia M_α ołowiu (Pb) i linia K_α krzemu (Si); a także linia L_α tytanu (Ti) i linia K_α azotu (N). Aby rozseparować nakładające się linie, można wykorzystać znajomość stosunku wzajemnych natężeń różnych linii tej samej serii wynikającą z reguł wyboru lub też dla linii tego samego pierwiastka z różnych serii wykorzystać wykonaną uprzednio kalibrację detektora.

7.4.3. Wzorce linii widmowych

Można utworzyć własną bazę danych obejmującą zbiór najczęściej używanych linii widmowych i wykorzystywać go jako wzorzec kształtu i/lub natężenia wybranej linii. Pomiar takich linii musi się odbywać w warunkach standardowych, to znaczy dla wzorców czystych pierwiastków lub ich związków, czy stopów przy zastosowaniu kilku typowych energii wiązki pierwotnej. Taki wzorcowy zbiór linii (rys. 7.2a) może być wykorzystywany zarówno w analizie ilościowej, jak i w jakościowych analizach porównawczych widm oraz w symulacji Monte Carlo. Należy uaktualniać taki zbiór co pewien czas (np. 1 rok).



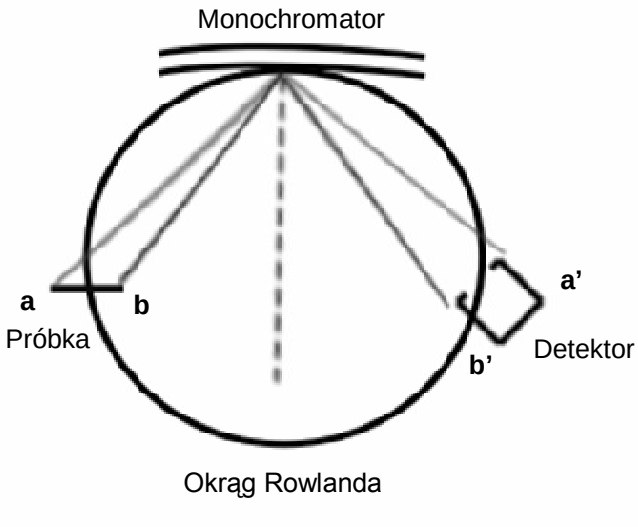
Rys. 7.2a. Przykładowy zestaw wzorcowych linii widmowych dla grupy pierwiastków (detektor Si-Li)

Fig. 7.2a. Synthetic X-ray spectra of element series measured by Si(Li) detector as standards for quantitative analysis

7.5. Powierzchniowy rozkład natężenia charakterystycznych linii widmowych

7.5.1. Widma z dyspersją długości fali

Względny powierzchniowy rozkład stężenia pierwiastka można w mikroanalizie rentgenowskiej uzyskać dwoma metodami. W pierwszej z nich badana próbka pozostaje nieruchoma, natomiast wiązka elektronów pierwotnych wzbudzająca charakterystyczne promieniowanie X jest odchylana systemem „linia po linii" w obszarze, którego rozmiary określone są przez wartości napięcia odchylającego. Rozdzielczość w tym systemie generacji określona jest w zasadzie przez parametry obszaru emisji przy wzbudzaniu punktowym. Druga metoda polega na przesuwaniu mechanicznym badanej próbki systemem „linia po linii", podczas gdy wiązka elektronów pierwotnych pozostaje zogniskowana w osi optycznej kolumny mikroskopu. Zdolność rozdzielcza w tym systemie generacji ograniczona jest parametrami mechanicznego przesuwu stolika i jest niższa niż w metodzie odchylania wiązki elektronowej. Przy stosowaniu metody przesuwanego ogniska elektronowej wiązki wzbudzającej pojawia się niebezpieczeństwo popełnienia poważnego błędu interpretacyjnego, o ile ognisko wiązki zostanie odsunięte zbyt daleko od okręgu Rowlanda. Wówczas promieniowanie emitowane może zostać zogniskowane przez monochromator (system Johanna) poza szczeliną detektora. Na rysunku 7.3 pokazano sytuację, gdy brzegi wzbudzanego obszaru (punkty a i b) są położone zbyt daleko od okręgu Rowlanda. Wówczas ich odwzorowanie (punkty a' i b') znajduje się poza szczeliną detektora i promieniowanie emitowane z tych punktów nie zostanie zarejestrowane. Zastosowanie szerszej szczeliny detektora celem uzyskania możliwości analizy większej powierzchni próbki powoduje natomiast istotny spadek spektralnej zdolności rozdzielczej. Podobne niebezpieczeństwo pojawi się w przypadku rozogniskowania wiązki elektronowej i średnica ogniska wzrośnie do kilkudziesięciu mikrometrów. Bardzo istotnym parametrem pomiaru jest czas, gdyż układ detekcji oraz rejestracji charakteryzują się skończonym czasem przetwarzania impulsu (czas martwy). Przy zadanej ilości pikseli obrazu powierzchniowego rozkładu natężenia promieniowania X można określić minimalny czas pomiaru, uwzględniając znaną wartość czasu martwego układu detekcji i rejestracji.



Rys. 7.3. Odwzorowanie punktów pomiarowych z poza okręgu Rowlanda poza szczeliną detektora
Fig. 7.3. The image of a specimen edge points (out of Rowland circle) focused out of detector slit

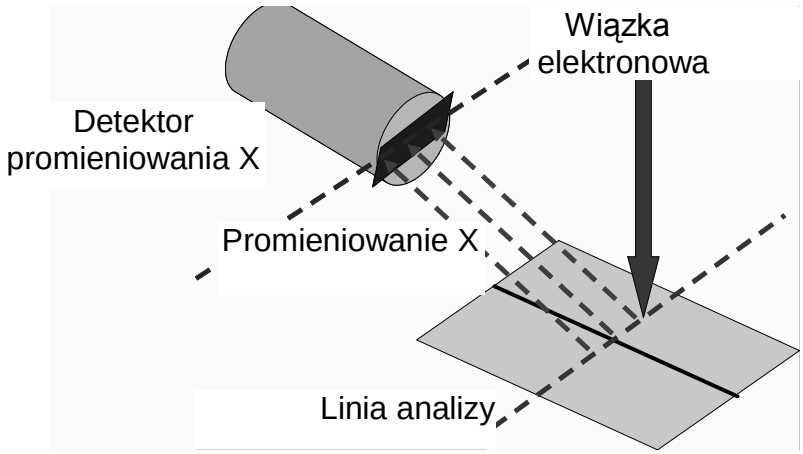
7.5.2. Widma z dyspersją energii

Dla widm z dyspersją energii wielkość obszaru, dla którego wykonujemy powierzchniowy rozkład natężenia promieniowania charakterystycznego, jest ograniczona właściwie tylko od góry przez bryłowy kąt widzenia detektora (przy nieruchomej próbce), jednak nie należy analizować zbyt dużych obszarów, gdyż na ich brzegu wiązka elektronowa może zostać rozogniskowana. Także ze względu na znacznie niższą czułość detekcji promieniowania, niż w metodzie z dyspersją długości fali, ograniczeniem są niskie stężenia pierwiastków. Stosują się w tym przypadku także ograniczenia wynikające ze skończonego czasu relaksacji detektora i układów elektronicznych przetwarzania impulsu.

7.6. Liniowy rozkład natężenia charakterystycznych linii widmowych

7.6.1. Widma z dyspersją długości fali

Te same zastrzeżenia, które obowiązują w pomiarze powierzchniowego stężenia pierwiastków, dotyczą także badania liniowego rozkładu stężenia. Jednak w tym przypadku istnieje możliwość przesuwu wiązki w stosunkowo szerokim zakresie, jeśli obrócimy próbkę wokół osi optycznej mikroskopu w ten sposób, aby obraz linii na próbce był równoległy do szczeliny detektora (patrz rysunek 7.4).



Rys. 7.4. Ustawienie kierunku odchylania wiązki elektronowej równolegle do osi szczeliny detektora
Fig. 7.4. Line scan geometry. The line of analysis is parallel to the slit horizontal axis

Innym ograniczeniem w pomiarze liniowego rozkładu stężenia pierwiastka jest kwestia doboru czasu pomiaru. Wynika to z konieczności dodatkowej operacji matematycznej (całkowanie numeryczne) w porównaniu z rozkładem powierzchniowym. Bowiem w rozkładzie powierzchniowym impuls z detektora bezpośrednio moduluje jasność plamki na monitorze (piksela na obrazie cyfrowym), natomiast w rozkładzie liniowym modulacją wychylenia *y* plamki na monitorze jest średnia wartość natężenia promieniowania w czasie (patrz twierdzenie Lagrange'a o wartości średniej), a wartość stałej całkowania musi być uzmienniana w zależności od natężenia promieniowania. Jest intuicyjnie oczywiste, że w związku z tym przy niskich natężeniach promieniowania czas akwizycji wzrasta.

7.6.2. Widma z dyspersją energii

Dla widm z dyspersją energii wielkość obszaru, dla którego wykonujemy liniowy rozkład natężenia promieniowania charakterystycznego, jest ograniczona także tylko od góry przez bryłowy kąt widzenia detektora (przy nieruchomej próbce). Jednak ze względu na znacznie niższą czułość detekcji promieniowania niż w metodzie z dyspersją długości fali, ograniczeniem są niskie stężenia pierwiastków. Stosują się w tym przypadku także ograniczenia, wynikające ze skończonego czasu relaksacji detektora i układów elektronicznych przetwarzania impulsu. Czynnikiem dodatkowym jest konieczność operacji całkowania numerycznego i w związku z tym doboru stałej całkowania w zależności od natężenia promieniowania.

7.7. Precyzyjny pomiar położenia charakterystycznych linii widmowych

Okazuje się, że mikroanaliza rentgenowska przy zastosowaniu spektroskopii z dyspersją długości fali może w szczególnych przypadkach być pomocna w identyfikacji faz występujących w materiałach, a niepoddających się identyfikacji za pomocą tradycyjnych metod dyfrakcji promieniowania X lub dyfrakcji elektronowej (zbyt mała frakcja danej fazy lub małe wymiary jej cząstek). Niezbędne są pewne wyjaśnienia bazujące na teorii widm atomowych. Jak już wspomniano w rozdziale 2, energie elektronów w atomie swobodnym tworzą skończony zbiór skwantowanych wartości, przy czym szerokość poziomów energetycznych elektronów jest rzędu 10^{-19} *eV* (np. poziom *K* sodu). W kryształach czystych pierwiastków (określony układ krystalograficzny) poziomy energetyczne elektronów ulegają poszerzeniu i przesunięciu w stosunku do ich położeń w atomie swobodnym. Dzieje się tak ze względu na oddziaływanie elektronów z sąsiednimi atomami (czego nie obserwuje się w atomie swobodnym). Rozumując w ten sposób, można wnioskować, że poziomy energetyczne elektronów atomu pierwiastka *A* umieszczonego w otoczeniu atomów pierwiastka *B* będą wykazywały przesunięcia charakterystyczne dla tego otoczenia (w stosunku do położeń w krysztale pierwiastka *A*). Co więcej, będzie można rozróżnić ich położenia w różnych strukturach krystalograficznych (odmianach polimorficznych) pierwiastka *B*, gdyż w oddziaływaniach takich rolę odgrywa także wzajemna odległość atomów (stała sieciowa). Obliczenia teoretyczne zmiany energii elektronów mogłyby zostać wykonane przy wykorzystaniu znanego z mechaniki kwantowej *rachunku zaburzeń*. Jest intuicyjnie oczywiste, że w atomach pierwiastków cięższych taka zmiana energii oddziaływania wywiera bardzo słaby wpływ na elektrony z poziomu *K* , a znacznie silniejszy na elektrony z wyższych poziomów (*L, M, N*). Dlatego można przyjąć bez ryzyka popełnienia dużego błędu, że mierząc przesunięcia linii spektralnych, odpowiadających przejściom elektronowym $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ czy $N \rightarrow K$, otrzymujemy przesunięcia odpowiednio poziomów *L, M* i *N* (mówiąc precyzyjnie - ich podpoziomów, np. L_{III}, M_{IV}). Zjawisko to znane jest w literaturze jako *przesunięcia chemiczne* linii widmowych. Jeżeli mierzy się przesunięcia linii odpowiadających przejściom elektronów z pasma przewodnictwa lub z pasma walencyjnego (lub ich niskoenergetycznych linii satelitarnych), to możliwe jest nie tylko uzyskanie kształtu funkcji gęstości obsadzeń stanów elektronowych w tych pasmach, ale także zmian położenia poziomu Fermiego (patrz rozdział 2). Trzeba stwierdzić, że

pomiary przesunięć chemicznych wymagają specjalnych technik, gdyż ich wartości liczbowe leżą poniżej umownej granicy zdolności rozdzielczej spektroskopii promieniowania X z dyspersją długości fali (zwykle nie przekraczają kilku *eV*). Jednak zastosowanie odpowiednich technik eksperymentalnych (linie kalibracyjne, wybór zakresu kątów ugięcia promieniowania, wybór wyższej harmonicznej) oraz metod opracowania danych pomiarowych (rozplatanie, użycie środka ciężkości linii) pozwala na otrzymywanie akceptowalnych wyników. Przynajmniej niektóre z wymienionych technik wymagają być może krótkiego omówienia. W precyzyjnych pomiarach położenia linii widmowych istotny jest wybór początku układu współrzędnych. Nie można tutaj zdać się na pozycję kryształu w spektrometrze, nawet odczytaną cyfrowo, gdyż jak we wszystkich układach mechanicznych, mamy tutaj do czynienia z histerezą. Dlatego jako miary położenia badanej linii należy używać odległości pomiędzy tą linią a tzw. linią kalibracyjną. Może nią być dowolna linia pierwiastka zawartego w badanym materiale, której położenie jest niewrażliwe na zmianę otoczenia chemicznego (wzorzec wewnętrzny) lub linia dowolnego pierwiastka naniesionego na powierzchnię badanego materiału (wzorzec zewnętrzny). Jeżeli chodzi o zastosowanie wyższej harmonicznej wybranej linii widmowej do pomiaru przesunięć chemicznych, to istota tego pomysłu polega na zastosowaniu wzoru Bragga dla wartości $n = 2$ lub $n = 3$ (patrz wzory *6.2, 6.3, 8.3*). Profil linii zostaje wówczas dwu- lub trzykrotnie poszerzony, co pozwala na jego dokładniejszą analizę. Ograniczeniem stosowalności takiego rozwiązania jest natężenie wyższych harmonicznych, które, jak wiadomo, maleje wykładniczo ze wzrostem długości fali (wzór *8.3*). W praktyce oznacza to, że pomysł ten może być wykorzystany tylko dla linii o wysokim natężeniu pierwszej harmonicznej, czyli dla wysokich stężeń pierwiastka. Jako miary położenia linii widmowej można używać pozycji maksimum tej linii lub pozycji jej środka ciężkości, która to pozycja jest znacznie mniej wrażliwa na fluktuacje statystyczne natężenia promieniowania niż pozycja maksimum. Korzystamy wówczas ze wzoru

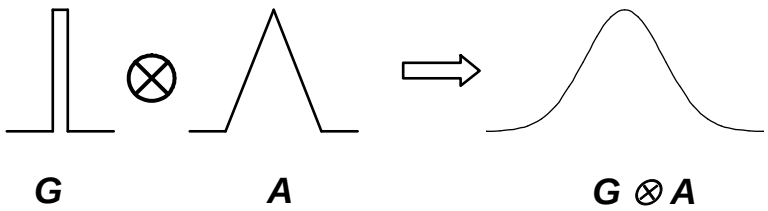
$$x_{SC} = \frac{\sum_{j=1}^{M} x_j I_j}{\sum_{j=1}^{M} I_j} \tag{7.2.}$$

gdzie x_{sc} oznacza położenie środka ciężkości linii, x_j oznacza kolejny punkt pomiarowy, a I_j odpowiadające mu natężenie promieniowania.

Prezentacja metody rozplatania widm wymaga pewnej dyskusji. Profil linii widmowej zarejestrowany za pomocą konkretnego spektrometru promieniowania rentgenowskiego *F(x)* jest z punktu widzenia matematyki splotem profilu rzeczywistego *G(x)* (tzw. naturalny kształt linii widmowej) oraz funkcji aparaturowej *A(x)*, której kształt wynika z charakteru przekształcania natężenia promieniowania w podzespołach spektrometru (kolimatory, monochromatory, detektory, układy elektroniczne). Matematycznie i symbolicznie splot jest określony wzorem *(7.3)*

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x-t)\, G(t)\, dt = A \otimes G \tag{7.3.}$$

Ilustracją równania splotowego *(7.3)* jest rysunek 7.5.



Rys. 7.5. Przedstawienie graficzne splotu dwóch funkcji
Fig. 7.5. Graphic representation of the convolution of two functions

Aby określić kształt profilu rzeczywistego *G(x)*, należy rozwiązać równanie splotowe *(7.3)*. Można tego dokonać co najmniej dwoma metodami: metodą transformacji Fouriera oraz metodą dopasowania parametryzowanego splotu do profilu eksperymentalnego z wykorzystaniem procedury najmniejszych kwadratów. Jeżeli chodzi o wykorzystanie metody transformacji Fouriera, to oparta jest ona na tzw. twierdzeniu o splocie [Bracewell, 1965], które mówi, *że transformata Fouriera splotu dwóch funkcji jest równa iloczynowi ich transformat.*

$$T\{F\} = T\{G\} \cdot T\{A\} \tag{7.4}$$

Wówczas otrzymamy rzeczywisty profil linii widmowej, jako transformatę odwrotną ilorazu funkcji opisującej profil eksperymentalny oraz funkcji aparaturowej

$$G(x) = T^{-1}\left[\frac{T\{F\}}{T\{A\}}\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega)}{A(\omega)}\, e^{i\omega x} d\omega \tag{7.5.}$$

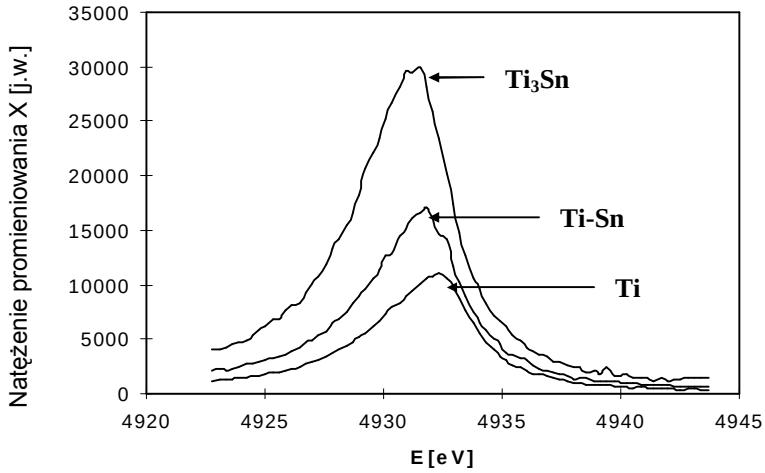
gdzie symbol T^{-1} oznacza odwrotną transformatę Fouriera, a $F(\omega)$ i $A(\omega)$ są transformatami Fouriera funkcji $F(x)$ i $A(x)$. Procedury obliczania transformaty Fouriera opierające się na znanym od 1965 roku algorytmie FFT (fast Fourier transform) Cooleya-Tukeya są dostępne obecnie nawet w arkuszach kalkulacyjnych Excel lub Origin. W metodzie dopasowania parametryzowanego splotu do wyników eksperymentu uzmiennia się dwa parametry α_1^i, α_2^i funkcji opisującej rzeczywisty profil linii (rozkład Gaussa lub Lorentza), a następnie poruszając się po kracie dwuwymiarowej rozpiętej przez te dwa parametry można wyliczyć poprzez numeryczne całkowanie równania *(7.3)* (np. metodą Simpsona) szereg wartości splotu $F(\alpha_1^i,\alpha_2^i;x)$. Następnie ze zbioru par parametrów $\{\alpha_1^i, \alpha_2^i\}$ wybiera się taką parę $\{a_1, a_2\}$, która minimalizuje tzw. wariancję z próby $S^2(a_1, a_2)$

$$S^2(a_1, a_2) = \min_{a_1^i, a_2^i} \sum_{k=1}^{M} [F(\alpha_1^i, \alpha_2^i; x_k) - y_k]^2 \qquad (7.6.)$$

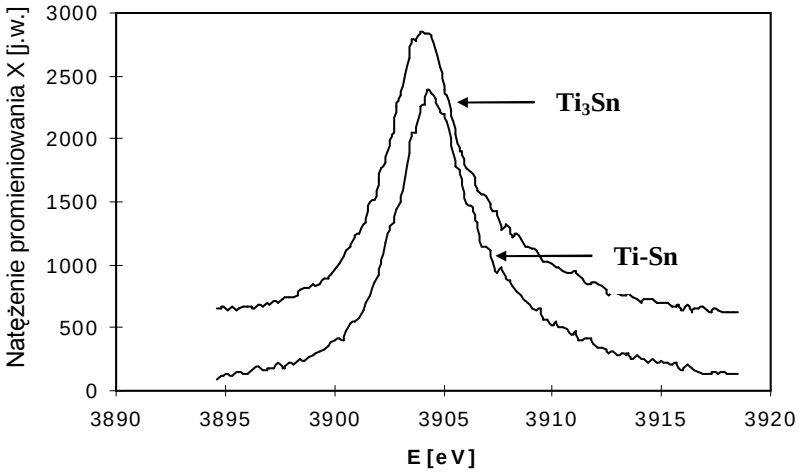
gdzie $\{y_k\}$ jest zbiorem wyników pomiarów wartości funkcji $F(x)$.W literaturze [Bastin G.F., Heijligers H.J.M., 1991, Żelechower M. i in., 1982, Baun W. L., 1969a, 1969b, Takahashi H. i in., 1992] można znaleźć wyniki dotyczące przesunięć chemicznych w takich materiałach, jak mieszaniny Si, SiO_2 i Si_3N_4; układy Ti - Sn, Ti_3Sn; C, TiC, TiO_2. Metoda określania położenia środka ciężkości linii widmowych z wykorzystaniem linii kalibracyjnych była zastosowana do badania niektórych parametrów struktury elektronowej wybranych faz układu Ti - Sn zidentyfikowanych metodą rentgenowskiej analizy fazowej [Żelechower i in., 1982]. Materiał ten jest interesujący ze względu na własności nadprzewodzące fazy Ti_3Sn [Hague C., Bonelle C., 1973]. Badano zarówno położenie wybranych linii, jak również ich kształt i szerokość połówkową *(FWHM)*. Za pomocą linii $L_{\beta 2}$ i $L_{\gamma 1}$ cyny było możliwe odtworzenie kształtu pasma przewodnictwa w różnych fazach układu Ti – Sn, a za pomocą linii $K_{\beta'}$ tytanu można było określić względne położenie poziomu Fermiego. Jako linii kalibracyjnej użyto linii $K_{\alpha 1}$ tytanu, pochodzącej od naniesionej próżniowo na powierzchnię materiału cienkiej warstewki metalicznego tytanu. Ilustracją tych pomiarów i obliczeń są rysunki 7.6-7.8. Linia $K_{\beta 1}$ (przejście $3p^{3/2} \rightarrow 1s$) dla grupy metali przejściowych (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ma po stronie niskoenergetycznej linię satelitarną $K_{\beta'}$. Można ją odseparować od linii $K_{\beta 1}$, odejmując od profilu eksperymentalnego dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów linię o kształcie lorentzowskim (po zamianie zmiennych na zależność od energii),

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2W_{1/2}^2}} \tag{7.7.}$$

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



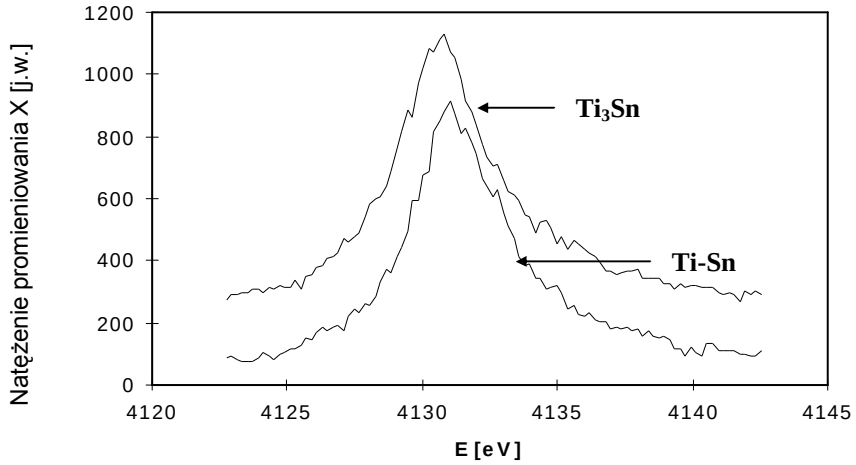
Rys. 7.6. Położenie linii Ti $K_{\beta 1}$ dla różnych faz układu Ti-Sn oraz dla czystego tytanu
Fig. 7.6. The Ti $K_{\beta 1}$ X-ray line position for various phases of the Ti-Sn system and for pure titanium



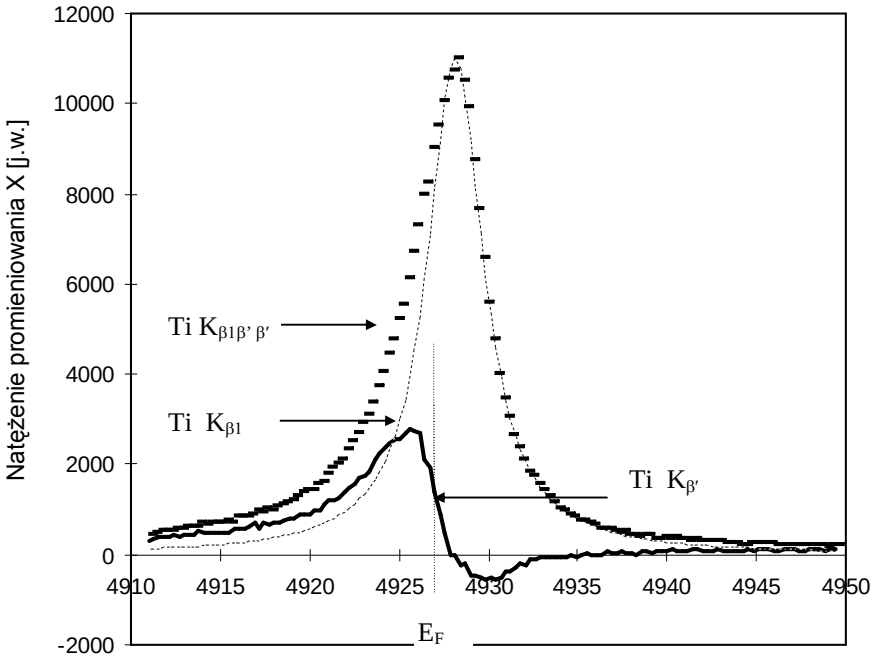
Rys. 7.7. Położenie linii Sn $L_{\beta 2}$ dla różnych faz układu Ti-Sn
Fig. 7.7. The Sn $L_{\beta 2}$ X-ray line position for various phases of the Ti-Sn system

Ponieważ 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 7.9 [Żelechower M., 2000c].



Rys. 7.8. Położenie linii Sn $L_{\gamma 1}$ dla różnych faz układu Ti-Sn
Fig. 7.8. The Sn $L_{\gamma 1}$ X-ray line position for various phases of the Ti-Sn system



Rys. 7.9. Ilustracja procedury separacji linii satelitarnej tytanu $K_{\beta'}$ oraz określania położenia poziomu Fermiego
Fig. 7.9. Separation of the titanium $K_{\beta'}$ X-ray line and determination of Fermi level

8. ANALIZA WYNIKÓW EKSPERYMENTU – ICH PRZETWARZANIE I INTERPRETACJA

8.1. Chemiczna analiza jakościowa w mikroobszarach na podstawie widm charakterystycznego promieniowania X

Analiza jakościowa polega na identyfikacji linii spektralnych w widmach charakterystycznego promieniowania X, tzn. na przypisaniu każdej linii odpowiedzialnego za jej pojawienie się w widmie pierwiastka oraz określenie związanego z nią przejścia elektronowego (symbolu linii widmowej). Przez widmo charakterystycznego promieniowania X należy tu rozumieć albo zależność natężenia promieniowania X w funkcji energii kwantów promieniowania (widma z dyspersją energii), albo zależność natężenia w funkcji długości fali promieniowania (widma z dyspersją długości fali). Obie metody są równoważne fizycznie, ale techniki analizy widm w nich stosowane różnią się na tyle, że wymagają osobnego omówienia.

8.1.1. Widma z dyspersją długości fali

Uwzględniając zmienną geometrię spektrometrów (promień okręgu Rowlanda, zakres kątów braggowskich, 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 *A* do 135 *A (Be* K_α *do U* L_α*).* W tablicy 8.1 zostały zaprezentowane dane dotyczące kilku najczęściej stosowanych kryształów-monochromatorów, przy czym dane dla kryształów stosowanych do analizy pierwiastków lekkich ze względu na ich specyfikę zostały oddzielone od pozostałych. Zakres długości fal w tablicach 8.1 i 8.2 zależy oczywiście od konstrukcji spektrometru, a dokładniej od zakresu kątów ugięcia dla danej konstrukcji. Jeżeli chodzi o promieniowanie o długości fali powyżej 25 *A* (*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. Podejmowane były próby zastosowania monochromatorów siatkowych, lecz zaniechano ich na rzecz tzw. pseudokryształów otrzymywanych różnymi metodami. W tablicy 8.2 podano kilka przykładów takich pseudokryształów.

Tablica 8.1

Kryształy-monochromatory wykorzystywane najczęściej w mikroanalizie rentgenowskiej

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
Kwarc - SiO_2	6.69	1.44 - 5.8
PET - $C_5H_{12}O_4$	8.74	1.89 - 7.6
ADP(001) – $NH_4H_2PO_4$	10.648	-
RAP - $C_8H_5O_4Rb$	26.1	5.64 - 22.6
TAP -$TlC_8H_5O_4$	25.75	5.2 - 22
KAP - $C_8H_5O_4$ K	26.6	6.1 - 23

W ciągu ostatnich dziesięciu lat pojawiły się nowe materiały, które prawdopodobnie wkrótce wyprą stosowane do tej pory pseudokryształy. Są to tzw. *amorficzne struktury warstwowe,* znane w literaturze anglojęzycznej jako *layered synthetic microstructures (LSM)* skrótowo nazywane także *multilayers* [Love G., Scott V. D., 1987, Huang T. C. i in., 1989]. Uzyskuje się je przez nakładanie różnymi technikami (np. parowanie próżniowe lub nanoszenie za pomocą wiązek korpuskularnych) kolejnych warstw wg sekwencji: jedna lub kilka warstw monoatomowych (monomolekularnych) pierwiastka ciężkiego (lub jego związku), gruba (kilkadziesiąt do stu kilkudziesięciu *A*) warstwa pierwiastka lekkiego (lub jego związku).

Tablica 8.2

Syntetyczne pseudokryształy oraz amorficzne struktury warstwowe wykorzystywane w mikroanalizie rentgenowskiej

Symbol kryształu i wzór chemiczny	Odległość międzypłaszczyznowa 2 d [A]	Zakres analizowanych pierwiastków
Pseudokryształy		
STE - (Ba, Pb) $(C_{18}H_{35}O_2)_2$	98	B - O
MYR - (Ba, Pb) $(C_{14}H_{27}O_2)_2$	79	B - F
Amorficzne struktury warstwowe		
W/Si	60	N, O, F
Ni/C	95	B, C, N, O
Mo/B_4C	160	Be, B

Otrzymywane tą metodą monochromatory mają regulowaną odległość między uginającymi promieniowanie płaszczyznami (pierwiastki ciężkie) i charakteryzują się wysokimi współczynnikami odbicia miękkiego promieniowania X. Jak dotąd, ich mankamentem jest niska

zdolność rozdzielcza. W tablicy 8.2 podano kilka typów takich monochromatorów oraz ich podstawowe charakterystyki.

Stosunek wzajemny natężeń linii widmowych

Jak wiadomo, mikroobjętość zawierająca atomy danego pierwiastka po wzbudzeniu zogniskowaną wiązką elektronów będzie źródłem emisji charakterystycznego promieniowania X zawierającego składowe o różnych długościach fali. Stosunki natężeń wzajemnych pojawiających się w takim widmie linii mają ściśle określone wartości. Na przykład, w ramach dubletu (ogólnie multipletu) $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ (przejścia $2p^{3/2} \rightarrow 1s$ oraz $2p^{1/2} \rightarrow 1s$) stosunki natężeń można obliczyć ze wzoru

$$\frac{I_{K\alpha 1}}{I_{K\alpha 2}} = \frac{2J+1}{2J'+1} = \frac{2 \cdot 3/2+1}{2 \cdot 1/2+1} = \frac{2}{1} \qquad (8.1)$$

gdzie J, J' są liczbami kwantowymi opisującymi całkowity moment pędu elektronu w danym stanie, a liczba $2J+1$ jest tzw. *wagą statystyczną* poziomu elektronowego. Istotną rolę w identyfikacji pierwiastków odgrywa także linia $K_{\beta 1}$ odpowiadająca przejściu $3p_{3/2} \rightarrow 1s$. Jej natężenie stanowi około 15-23% natężenia linii $K_{\alpha 1}$ dla grupy pierwiastków od tytanu (^{22}Ti) do bromu (^{35}Br). Sprawa komplikuje się w przypadku serii L, ale drogą szczegółowych analiz ustalono [Reed S. J. B., 1983], że stosunki natężeń wzajemnych dla podstawowych linii serii L spełniają dość dobrze warunek

$$I_{L\alpha 1} : I_{L\alpha 2} : I_{L\beta 1} = 9 : 1 : 5 \qquad (8.2)$$

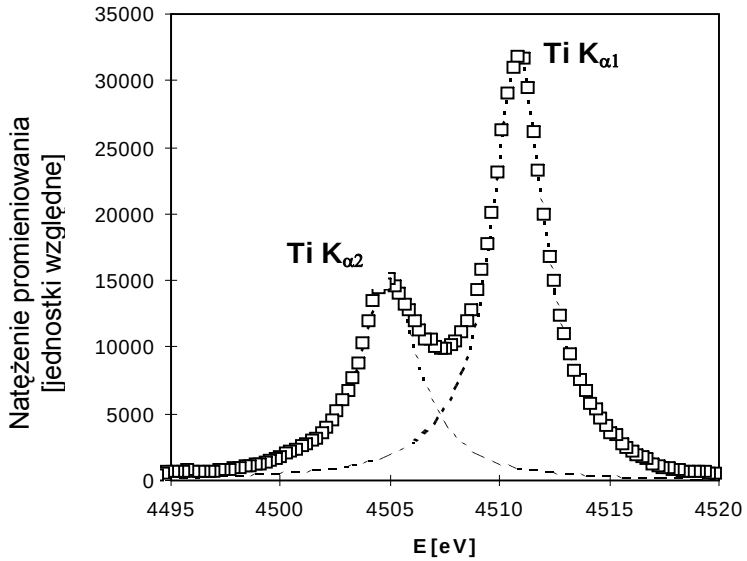
Stosunki natężeń między liniami z różnych serii widmowych można ustalać wyłącznie eksperymentalnie, gdyż zależą one nie tylko od fizyki emisji promieniowania, ale także od parametrów monochromatora (współczynnik odbicia zależny od długości fali) oraz od materiału okienka detektora, który posiada określoną charakterystykę transmisji (tzn. pochłania w różnym stopniu promieniowanie o różnych długościach fali). Ponieważ w widmach zostaną zarejestrowane również wyższe harmoniczne linii podstawowej (dla wartości $n = 2, 3, 4, \ldots$ we wzorze Bragga), należy je także zidentyfikować. Ich wzajemne odległości kątowe wynikają wprost ze wzoru Bragga, a natężenia kolejnych harmonicznych można opisać znanym z optyki wzorem

$$I = I_0 e^{-\beta y} \cos^2 \frac{\Pi d y}{\lambda x} \tag{8.3}$$

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, natomiast β jest stałą liczbową.

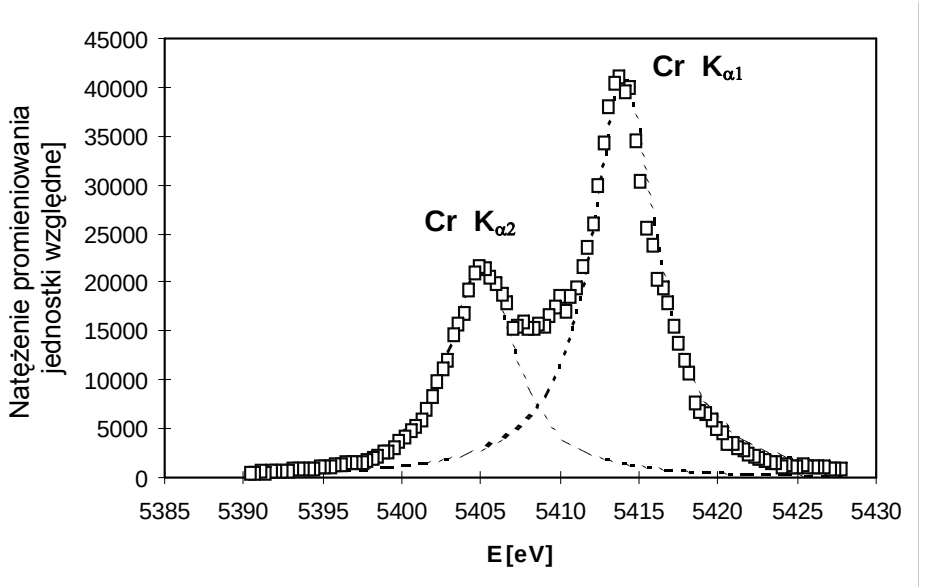
Zdolność rozdzielcza spektrometrów z dyspersją długości fali

Należy się także odnieść do zagadnienia zdolności rozdzielczej widm promieniowania X z dyspersją długości fali, opisywanej wielkością $\Delta\lambda/\lambda$ (lub $\Delta E/E$). Waha się ona w zależności od zastosowanego kryształu oraz od wartości kąta Bragga w granicach 10^{-2} - 10^{-3}. Przykładowo, dla linii $K_{\alpha 1}$ tytanu o energii E = 4511 *eV* (wykorzystując monochromator LIF – fluorek litu) z łatwością oddzielić ją można od linii $K_{\alpha 2}$ o energii E = 4505 *eV* (rysunek 8.1) odległej tylko o 6 *eV* (promień okręgu Rowlanda R = 140 mm). Podobnie przedstawia się sprawa dla linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ chromu odległych od siebie o 9 *eV* (patrz rysunek 8.2). Dla promieniowania o niższej energii i kryształów o większej odległości międzypłaszczyznowej (np. *TAP*) osiąga się standardowo wartości ΔE rzędu 1 *eV*, a stosując specjalne metody, mierzy się przesunięcia linii o wartość około 0.2 *eV*.



Rys. 8.1. Ilustracja zdolności rozdzielczej spektrometrów z dyspersją długości fali na przykładzie dubletu $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ tytanu

Fig. 8.1. Spectral resolution of the wavelength dispersive spectrometer for the titanium $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ doublet



Rys. 8.2. Ilustracja zdolności rozdzielczej spektrometrów z dyspersją długości fali na przykładzie dubletu $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ chromu

Fig. 8.2. Spectral resolution of the wavelength dispersive spectrometer for the chromium $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ doublet

8.1.2. Widma z dyspersją energii

Dla analizy widm otrzymywanych za pomocą spektrometrów z dyspersją energii stosuje się zwykle zakres energii do 20 *keV*. Mieszczą się w tym zakresie w zasadzie wszystkie linie pozwalające na identyfikację pierwiastków (seria *K* do rutenu, seria *L* od tytanu do końca układu okresowego, seria *M* od lantanu do końca układu okresowego). Wiąże się to ściśle z wartością zastosowanej energii elektronów wiązki pierwotnej (napięcie przyśpieszające). Jeżeli nie posiadamy żadnych informacji o składzie chemicznym badanego materiału, należy zastosować energię pozwalającą na wzbudzenie większości linii (20 – 30 keV), a dopiero po identyfikacji pierwiastków dostosować energię wzbudzania do warunków optymalnych dla danego zestawu pierwiastków (i ewentualnej analizy ilościowej). W starszych typach spektrometrów mogą się w widmach pojawić *linie jonizacji detektora (escape peaks)* oraz *linie podwojenia energii (pile-up)*. Były one omówione w rozdziale 6.2. Jednak najtrudniejszy problem w identyfikacji linii widmowych pojawia się w związku z niezadowalającą zdolnością rozdzielczą widm (90 - 130 *eV*). Oznacza to, że nie można rozdzielić dubletów $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, czy $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, w związku z czym jako położenie linii przyjmuje się środek ciężkości dubletu (co nie jest ścisłe). Ponadto, wiele linii różnych pierwiastków leży blisko siebie i możliwe są sytuacje, kiedy jednoznaczna identyfikacja danej linii jest ekstre-malnie trudna,

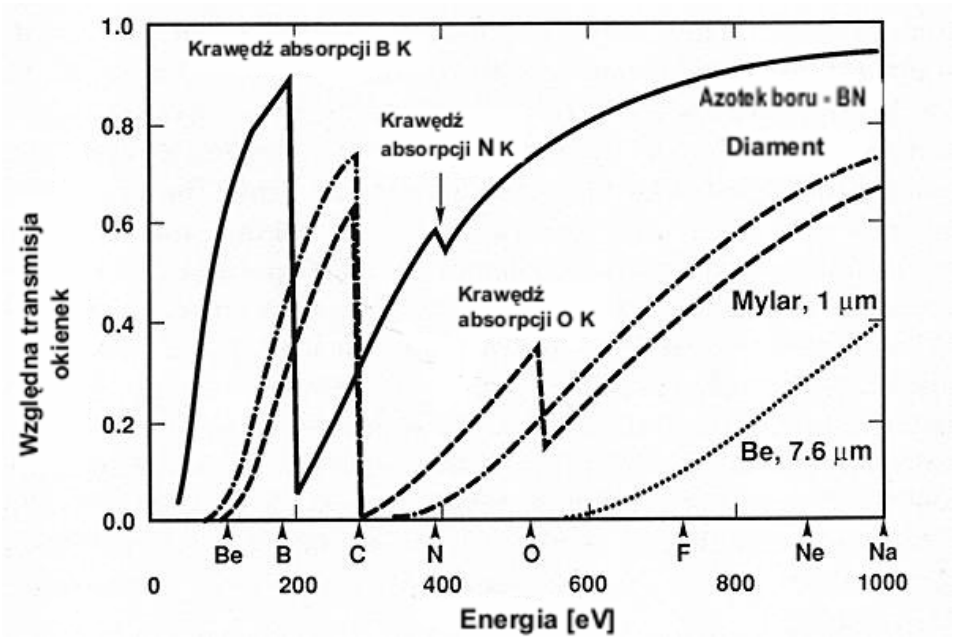
a nawet niemożliwa. Typowymi przykładami nakładających się na siebie widm są linie K_α siarki i L_α molibdenu (energie równe odpowiednio 2307 *eV* i 2293 *eV*); linie K_α , K_β tytanu i L_α, $L_{\beta 1}$ baru (energie równe odpowiednio 4508 *eV*, 4931 *eV* i 4465 *eV*, 4827 *eV*). Najczęściej spotykane przykłady nakładania się linii spektralnych przedstawiono w tablicy 8.3.

Tablica 8.3
Przykłady nakładających się linii widmowych
dla detektorów półprzewodnikowych Si(Li).

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

Co prawda, w komercyjnym oprogramowaniu proponuje się wykorzystanie asymetrii niektórych linii (związanej z nakładaniem się linii multipletów o różnym natężeniu), ale metoda ta budzi poważne wątpliwości. Natomiast w wątpliwych sytuacjach można zmienić warunki wzbudzania promieniowania X celem generacji innych linii „podejrzanego" pierwiastka, mając na uwadze zależność przekroju czynnego na jonizację od *krotności krytycznej energii wzbudzenia* $U_{CI} = E/E_{CI}$ **(**patrz rozdział 3.7.1**)** i próbować utrzymać jej wartość w zakresie od 2 do 7 (np. wzbudzić efektywnie linię K_α molibdenu 17.4 *keV* stosując energię wzbudzania 30 keV). Przy identyfikacji linii widmowych należy posługiwać się znanymi teoretycznie wartościami wzajemnych stosunków ich natężeń (dla wybranego pierwiastka), ale relacje teoretyczne będą się sprawdzać tylko dla blisko położonych linii, gdyż na zależności te nakładają się zmiany absorpcji okienka detektora w funkcji energii kwantów promieniowania X oraz wydajność detektora w funkcji energii kwantów. Na przykład, dla grupy metali od tytanu do cynku stosunki natężeń linii K_α i K_β będą wynosiły około 7.5: 1. Wynika to z faktu, iż natężenia linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ pozostają w stosunku 2:1, a natężenia linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\beta 1}$ w stosunku około 5:1. Jednak w praktyce należy dla danego

detektora oraz ustalonych warunków wzbudzania (energia elektronów pierwotnych) określić eksperymentalnie stosunki natężeń wszystkich rejestrowanych linii danego pierwiastka i traktować te relacje jako wzorce użyteczne przy analizie jakościowej. Oprogramowanie stosowane do analizy jakościowej w aparaturze komercyjnej mimo swoich zalet nie daje w pełni wiarygodnych wyników i nie zapewnia pełnej automatyzacji analiz. Trudności związane z niską zdolnością rozdzielczą dla detektorów krzemowych lub germanowych znikają przy zastosowaniu nowego typu detektora z nadprzewodnikowym czujnikiem temperatury **(**patrz rozdział 6.2**)**, ale droga do jego komercyjnej dostępności wydaje się być dość daleka. Poważnym problemem w spektrometrach z dyspersją energii jest detekcja miękkiego promieniowania X o energiach kwantów poniżej 1 *keV*. Wynika to między innymi z konieczności stosowania okienka przed detektorem (chociaż spotyka się także detektory bezokienkowe), którego materiał selektywnie pochłania to promieniowanie. Charakterystyki transmisji różnych rodzajów okienek detektorów uwzględniające także grubość okienek przedstawia rysunek 8.3.



Rys. 8.3. Krzywe transmisji okienek detektorów z dyspersją energii (BN 0.25 μm – azotek boru, diament 0.4 μm, mylar – 1 μm, Be – 7.6μm) [Goldstein J. I, 2005, Fig. 5.41, p. 318]

Fig. 8.3. X-ray transmission for various materials as detector windows (BN 0.25 μm, diamond 0.4 μm, mylar – 1 μm, Be – 7.6μm) [Goldstein J. I, 2005, Fig. 5.41, p. 318]

Na podstawie wykresów transmisji okienek na rysunku 8.3 można wybrać okienka odpowiednie do analizy pierwiastków lekkich (Be – F). Przy wyborze takim oprócz wartości transmisji należy się kierować również pozycją widocznych na rysunku krawędzi absorpcji

pierwiastków zawartych w materiale okienka. Okienka odpowiednie do analiz różnych pierwiastków lekkich przedstawiono w tablicy 8.4. Z danych przedstawionych w tablicy można wywnioskować, że jak dotychczas nie ma uniwersalnego okienka, spełniającego wymagania wysokiej transmisji dla wszystkich pierwiastków lekkich.

Tablica 8.4

Okienka detektorów przeznaczone do analizy pierwiastków lekkich

L.p.	Pierwiastek	Typ okienka/grubość okienka
1.	Be	BN / 0.25 μm
2.	B	Mylar / 1 μm, diament / 0.4 μm
3.	C	BN / 0.25 μm
4.	N	BN / 0.25 μm, mylar / 1 μm
5.	O	BN / 0.25 μm, diament / 0.4 μm
6.	F	BN / 0.25 μm, diament / 0.4 μm, mylar / 1 μm

8.2. Chemiczna analiza ilościowa w mikroobszarach

Analiza ilościowa w mikroobszarach jest centralnym i równocześnie najtrudniejszym problemem w całej metodzie mikroanalizy rentgenowskiej. Od początków rozwoju tej dziedziny przyciągała ona najwięcej 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 w warunkach dalekich od modelowych rozważań. 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. W literaturze można spotkać bardzo wiele prac o tematyce związanej z różnymi aspektami analizy ilościowej w mikroobszarach i to zarówno w formie książkowej [Goldstein J. I., Newbury D. E, Echlin P., Joy D. C, 2003, Heinrich K.F.J. and D.E. Newbury, 1991, Reed S. J. B., 1993, Reimer L., 1985], jak i w formie artykułów w periodykach. Niestety, książkowe opracowania polskojęzyczne można policzyć na palcach jednej ręki [Bojarski Z., Barszcz E., 1969, Szummer A. i in., 1994]. Niniejsze opracowanie uwzględnia problematykę analizy ilościowej w bardzo ograniczonym zakresie, a poruszane tu zagadnienia obejmują tylko wybrane jej obszary. Omówiona zostanie pokrótce metodyka pomiarów z uwzględnieniem ograniczeń instrumentalnych zarówno przy wykorzystaniu spektroskopii z dyspersją długości fali, jak i spektroskopii z dyspersją energii. Następnie zostanie dokonany krótki przegląd procedur korekcyjnych powszechnie stosowanych w aparaturze komercyjnej.

8.2.1. Niektóre aspekty technik pomiarowych w analizie ilościowej

Ilościowa analiza w mikroobszarach opiera się na założeniu [Castaing R., Descamps J., 1955], że wagowe stężenie pierwiastka A w materiale jest proporcjonalne do natężenia charakterystycznego promieniowania X tego pierwiastka zmierzonego przez odpowiedni detektor. Co prawda, wysuwane są niekiedy pewne wątpliwości co do poprawności tego założenia [Heinrich K. F. J., 2002], jednak w tym opracowaniu jest ono podstawą do dalszych rozważań. Wobec powyższego, dokonując pomiaru natężenia wybranej linii widmowej pierwiastka *A* na wzorcu o znanej zawartości C_A^S tego pierwiastka oraz w materiale o nieznanym jego stężeniu, można otrzymać pierwsze przybliżenie dla tego stężenia w postaci

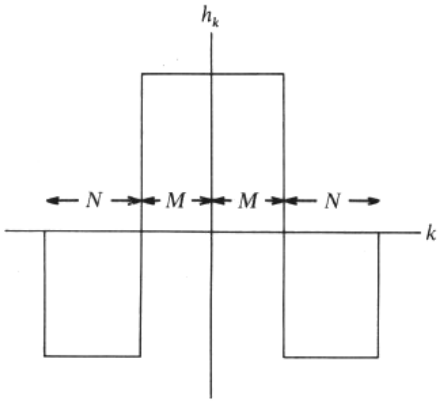
$$C_A = \gamma \cdot \frac{I_A^x}{I_A^S} \cdot C_A^S \tag{8.4}$$

lub też

$$C_A = \gamma \cdot k_A \cdot C_A^S \tag{8.4a}$$

gdzie γ jest współczynnikiem korekcyjnym, indeks *S* odnosi się do wzorca, a indeks *x* do badanego materiału. Przez natężenie linii rozumie się pole pod krzywą profilu linii**.** Uprzednio należy jednak odciąć tzw. tło promieniowania ciągłego, czego dokonuje się kilkoma metodami w zależności od stosowanej metody dyspersji oraz warunków eksperymentu. W widmach z dyspersją długości fali możliwe jest w wąskim zakresie kątów ugięcia wokół maksimum linii przyjęcie liniowego modelu natężenia tła w funkcji kąta ugięcia z uwzględnieniem potencjalnych progów absorpcji. W widmach z dyspersją energii celem odcięcia tła stosuje się często filtrowanie cyfrowe sygnału (wykorzystując algorytmy *szybkiej transformaty Fouriera - FFT,* lub specjalnie zaprojektowane układy scalone), np. przez użycie tzw. idealnego filtru górnoprzepustowego *(„top-hat" filter)*. Jego kształt przedstawiono na rysunku 8.4, przy czym szerokość filtru to podwojona szerokość połówkowa *(FWHM)* linii Kα manganu (Mn). W widmach tych można także określać teoretyczny kształt profilu promieniowania ciągłego (patrz rozdział 3.6.1) z uwzględnieniem znanych wartości progów absorpcji oraz charakterystyk pochłaniania promieniowania X przez okienko detektora [Goldstein J. I, 2005]. W pewnych warunkach istotną rolę w precyzji

wyników może odgrywać tzw. czas martwy spektrometru τ. Zawiera on w sobie czas martwy detektora (licznik jonizacyjny lub detektor półprzewodnikowy), ale także czas niezbędny do



Rys. 8.4. Kształt idealnego filtru górnoprzepustowego (“*top-hat” filter)* [Reed S. J. B., 1993, Goldstein J. I. i in., 2005]
Fig. 8.4. „Top-hat“ filter shape applied to the background filtering in quantitative analysis [Reed S. J. B., 1993, Goldstein J. I. et al., 2005]

przetworzenia impulsu wychodzącego z detektora przez odpowiednie układy elektroniczne (przedwzmacniacz, wzmacniacz operacyjny, dyskryminator, przetwornik analogowo-cyfrowy, układ całkujący). Znaczący udział w czas martwy współczesnych spektrometrów z dyspersją energii wnoszą układy usuwające z widma linie jonizacji detektora (*escape peaks*) oraz linie podwojenia (zwielokrotnienia) energii (*pile-up*). Relacja pomiędzy ilością impulsów I rejestrowanych w jednostce czasu a ilością impulsów I_0 docierających do detektora przyjmuje postać

$$I = I_0 e^{-I_0 \tau} \tag{8.5}$$

W przypadku gdy wykładnik eksponenty jest mały ($\tau \cdot I_0 << 1$), wyrażenie to można rozwinąć w szereg MacLaurina i otrzymuje się uproszczoną relację między natężeniami

$$I_0 = \frac{I}{1 - I \cdot \tau} \tag{8.5a}$$

Jest ona prawdziwa dla krótkiego czasu martwego lub niskiego natężenia promieniowania. W licznikach proporcjonalnych, gdzie czas martwy wynosi kilka mikrosekund, taka relacja jest prawdziwa nawet dla natężenia rzędu 10^4 impulsów na sekundę. Jednak w detektorach półprzewodnikowych czas martwy jest o jeden lub dwa rzędy większy i wzór uproszczony można stosować tylko dla niskich natężeń promieniowania ($1 \div 3 \cdot 10^3$ impulsów na sekundę).

Nie należy zapominać, że mierzone natężenie linii ze względu na charakter zjawisk źródłowych może być traktowane jako zmienna losowa. Tak więc, aby zmierzyć to natężenie przy z góry zadanym odchyleniu standardowym, należy posłużyć się znanymi ze statystyki wzorami na niezbędną ilość pomiarów (przy założeniu że zmienna ta ma rozkład normalny lub rozkład Poissona). W starszych typach spektrometrów z dyspersją energii trzeba uwzględnić fakt, że na rzeczywiste natężenie linii składają się: natężenie linii podstawowej, natężenie linii jonizacji detektora (*escape peak*) oraz natężenie linii podwojenia energii (*pile-up*) pomnożone przez dwa (patrz rozdział 6.2). Współczynnik korekcyjny γ zawiera zarówno poprawki aparaturowe, jak również uwzględnia zjawiska fizyczne, mające wpływ na wynik analizy (np. absorpcję promieniowania w materiale). Kilka uwag na temat wzorców stosowanych w mikroanalizie rentgenowskiej. W przypadkach kiedy współczynnik korekcyjny ma dużą wartość ze względu na silną absorpcję promieniowania X (np. przy badaniach materiałów o dużym stężeniu pierwiastków lekkich), należy w miarę możliwości stosować zamiast wzorców spektralnie czystych pierwiastków wzorce związków lub stopów o składzie zbliżonym do składu analizowanego materiału. Dosyć często napotyka się sytuacje eksperymentalne (szczególnie w wyspecjalizowanych laboratoriach), kiedy trzeba zmierzyć bardzo niskie stężenie danego pierwiastka w materiale o powtarzającej się zawartości innych pierwiastków (np. stężenie węgla w stalach, stężenie pierwiastków ciężkich w materiale organicznym). Wówczas przy ustalaniu stężenia takiego pierwiastka zamiast stosować pełną procedurę korekcyjną, trzeba posłużyć się tzw. *krzywymi kalibracji*. Aby określić krzywą kalibracji, należy zsyntetyzować kilka próbek materiału o znanej zawartości rozpatrywanego pierwiastka, a następnie zmierzyć natężenia charakterystycznego promieniowania X i utworzyć wykres zależności natężenia promieniowania w funkcji stężenia. W wąskim zakresie stężeń powinna to być linia prosta, a jej równanie można ustalić metodą regresji. Pomiar zawartości danego pierwiastka w badanym materiale polegać będzie na zmierzeniu w nim natężenia promieniowania tego pierwiastka i odczytaniu z krzywej kalibracji odpowiadającego mu stężenia. Przykład tworzenia krzywej kalibracji dla zawartości węgla w stalach można znaleźć np. w pracy Bastina [Bastin G. F., Heijligers H. J. M., 1990]. Specyficzne procedury stosuje się także dla określenia zawartości pierwiastków w cienkich warstwach [Cliff G., Lorimer G. W., 1972]. Definicję tego pojęcia z punktu widzenia mikroanalizy rentgenowskiej podają np. Sikorski i Szummer [Sikorski K., 1994]. Rzecz w tym, że w materiale cienkowarstwowym (także w cienkich foliach stosowanych

w mikroskopii transmisyjnej) absorpcja promieniowania X odgrywa marginalną rolę i wyniki pomiarów są na ogół zbliżone do rzeczywistych stężeń pierwiastków. Więcej informacji o tych technikach pomiarowych i korekcji wyników można znaleźć w literaturze [Van Capellen E., Schmitz A., 1992, Sikorski K., 1994]. We współcześnie używanej aparaturze, a szczególnie dotyczy to spektrometrów z dyspersją energii, stosuje się procedury modelowania widma przez nałożenie na obliczony kształt tła promieniowania linii określonych pierwiastków (o kształcie gaussowskim lub lorentzowskim) z bazy danych. Procedury te mają odpowiedzieć na pytanie, jaki powinien być kształt widma, jeśli odpowiada ono materiałowi o określonym składzie chemicznym, przy czym uwzględnia się zarówno absorpcję, jak i fluorescencję (które zależą od składu chemicznego). Uzmieniając stężenia pierwiastków (w niezbyt szerokim zakresie), można otrzymać szereg modelowych widm, a wybiera się to (metodą regresji), dla którego uzyskuje się najlepszy wskaźnik dopasowania do widma zmierzonego. Stosowanie takich procedur wymaga jednak okresowego uaktualniania baz danych (z widmami wzorców pierwiastków, związków chemicznych lub stopów).

8.2.2. Procedury korekcyjne w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej

Niniejsze opracowanie nie jest poświęcone szczegółowemu omówieniu teoretycznych podstaw analizy ilościowej w mikroobszarach, gdyż odpowiednie wiadomości można odszukać w dużej liczbie książek i artykułów ujmujących historię rozwoju tej dziedziny, a także jej współczesne praktyczne zastosowania [Castaing R. i in., 1960, Adda Y., Philibert J., 1966, Philibert J., Tixier R., 1968, Duncumb P. J., 1968, Dyson N. A., 1978, Reed S. J. B., 1983, Thomas P. M., 1963, Heinrich K. F. J., Newbury D. E., 1991, Brown J. D., 1969, Goldstein J. I. i in., 2005, Love G., Scott V. D., 1987, Bastin, G. F., Heijligers, H. J. M., 1991, Pouchou, J., Pichoir, F., 1991, Bojarski W., Barszcz E., 1969, Szummer A. i in., 1994]. Zostaną omówione skrótowo tylko niektóre aspekty zagadnienia oraz najczęściej w aparaturze komercyjnej spotykane procedury korekcyjne. Jak już wspomniano, aby uzyskać rzeczywiste stężenia pierwiastków w badanym materiale, należy mierzone natężenia charakterystycznego promieniowania X poddać pewnym procedurom korekcyjnym (patrz współczynnik γ we wzorze *(8.4)*). Konieczność ich zastosowania wynika ze zjawisk fizycznych zachodzących w materiale podczas wzbudzania promieniowania X oraz jego wędrówki w materiale do detektora. Zjawiskiem, które wywiera największy wpływ na wyniki pomiarów, jest absorpcja

promieniowania X w materiałach, omówiona w rozdziale 4.2. Ze zjawiskiem absorpcji wiąże się ściśle efekt fluorescencji, także dyskutowany już w rozdziale 4.3. Istotny wpływ na wyniki pomiarów wywierają także zjawiska związane z różnicami głębokości wnikania elektronów pierwotnych (a więc i objętości obszaru generacji promieniowania X) do materiałów o różnych liczbach atomowych (gęstościach), a także fakt, iż frakcja elektronów podlegających sprężystemu wstecznemu rozproszeniu i w związku z tym wykluczonych z udziału w generacji promieniowania X też zależy od liczby atomowej *Z*. Ilościowe rozważania nad tymi zjawiskami doprowadziły do zaproponowania procedury obliczeniowej, znanej w literaturze jako *ZAF* [Philibert J., Tixier R., 1968]. Z większymi lub mniejszymi modyfikacjami jest ona stosowana do dzisiaj w oprogramowaniu aparatury komercyjnej. Jednak niesatysfakcjonujące dopasowanie do wyników eksperymentów funkcji rozkładu jonizacji zaproponowanej przez Philiberta (akcentowane jednak przez samego autora) doprowadziło do pojawienia się procedur nazywanych umownie *PHIROZET*, a opierających się na dopasowaniu pewnych krzywych analitycznych, opisujących rozkład jonizacji w funkcji odległości od powierzchni materiału, do rezultatów wielu znanych eksperymentów. Różne wersje procedury *PHIROZET* odpowiadające różnym założonym kształtom funkcji rozkładu jonizacji znane są jako *LOS* ([Love G., Scott V. D., 1987], linia łamana), *PAP* ([Pouchou J. L., Pichoir F., 1984], złożenie parabol) oraz *PROZA* ([Bastin G. F., Heijligers H. J. M., 1990], złożenie eksponent) i stosowane są obecnie powszechnie w najpopularniejszych instrumentach komercyjnych. Nie można nie wspomnieć o tzw. *metodach bezwzorcowych*. Opierają się one na założeniu, że natężenie promieniowania X emitowanego przez kryształ czystego pierwiastka *A* przy określonych warunkach wzbudzania może być obliczone teoretycznie, a po wprowadzeniu czynnika η charakteryzującego detektor uzyskuje się wartość natężenia mierzonego [Colby J. W., 1968]

$$I_A^S = \eta\, f(\chi)\, R\omega \left(\frac{Q}{S}\right) \beta \tag{8.6}$$

gdzie $f(\chi)$ jest współczynnikiem korekcyjnym na absorpcję, R jest współczynnikiem wstecznego rozpraszania elektronów, ω jest wydajnością fluorescencji, Q jest przekrojem czynnym na jonizację; S - to tzw. siła hamowania elektronów w krysztale (patrz rozdział 3.2), a β jest udziałem promieniowania X w całkowitej emisji (patrz: *wydajność fluorescencyjna*, rozdział 4.3). Jednak nawet we współczesnej aparaturze utrzymanie stałej wartości

współczynnika η w długich okresach czasu nie jest gwarantowane i należałoby co pewien czas ustalać jego wartość aktualną. Niezależnie od podstaw fizycznych procedur korekcyjnych pewnym problemem jest ich zbieżność. Ponieważ w metodzie *ZAF* od natężeń mierzonych k_A do stężeń rzeczywistych C_A dochodzi się metodą kolejnych przybliżeń, pojawia się pytanie o system iteracji. Nie wdając się w szczegóły, trzeba jednak wymienić trzy podstawowe typy iteracji stosowane w praktyce, a mianowicie: iteracja prosta, iteracja hiperboliczna oraz najpopularniejsza obecnie iteracja Wegsteina, charakteryzująca się najlepszą zbieżnością. Iteracja prosta polega na podstawieniu do procedury korekcyjnej wartości stężeń uzyskanych na końcu poprzedniego cyklu, co można zapisać następująco

$$C_A^{(n)} = F\{C_A^{(n-1)}\} \tag{8.7}$$

Jednak okazuje się, że w pewnych przypadkach ciąg kolejnych przybliżeń $C_A^{(n)}$ jest zbyt wolno zbieżny lub też jest rozbieżny. Z kolei, iteracja hiperboliczna [Criss J., Birks L. S., 1968] daje poprawne wyniki w przypadku materiałów dwuskładnikowych, podczas gdy dla materiałów zawierających dużą ilość pierwiastków może prowadzić do pewnych trudności. Wydaje się, że najefektywniejszą ze stosowanych obecnie metod [Springer G., 1976] jest system iteracji Wegsteina wywodzący się z procedur aproksymacji stochastycznej [Robbins H., Monro S., 1951, Kiefer J., Wolfowitz J., 1952]. Kolejne wartości stężeń otrzymuje się ze wzoru iteracyjnego

$$C_A^{(n+1)} = C_A^{(n)} + \frac{k_A F_A^{(n)} - C_A^{(n)}}{1 - k_A \dfrac{F_A^{(n)} - F_A^{(n-1)}}{C_A^{(n)} - C_A^{(n-1)}}} \tag{8.8}$$

gdzie $F_A^{(n)} = C_A^{(n)}/C_A^{(n-1)}$. Jednak wszystkie systemy iteracji opierają się na uzyskiwaniu *n*-tego przybliżenia stężenia $C_A^{(n)}$ na podstawie *(n-1)*-tego przybliżenia $C_A^{(n-1)}$ (ewentualnie dodatkowo *(n-2)*-tego przybliżenia $C_A^{(n-2)}$), przy czym jako przybliżenie zerowe przyjmuje się stężenie zmierzone k_A. Można sobie wyobrazić nieco inny model iteracyjny, który jest zbieżny z założenia. Opiera się on na dwóch założeniach: stężenia pomiarowe zostały zmierzone poprawnie; procedura korekcyjna dobrze opisuje procesy rzeczywiście zachodzące w badanym materiale. Wówczas należy wykonać pierwszą iterację i otrzymać pierwsze przybliżenie stężenia rzeczywistego $C_A^{(1)}$. Jeżeli uzyskane stężenia $C_j^{(1)}$ odpowiadają rzeczywistemu składowi chemicznemu badanego materiału, procedura odwrotna (od stężeń

rzeczywistych do hipotetycznych stężeń pomiarowych) bazująca na tych stężeniach powinna dać w wyniku stężenia zmierzone k_j. Jeśli tak nie jest i wyliczone stężenia $k_j^{(1)}$ różnią się od stężeń zmierzonych, należy wprowadzić następne przybliżenie na wartości stężeń rzeczywistych według wzoru

$$C_A^{(n)} = C_A^{(n-1)} + \frac{k_A - k_A^{(n-1)}}{2} \tag{8.9}$$

przy czym kryterium zbieżności wybierane jest subiektywnie, na przykład wg zależności

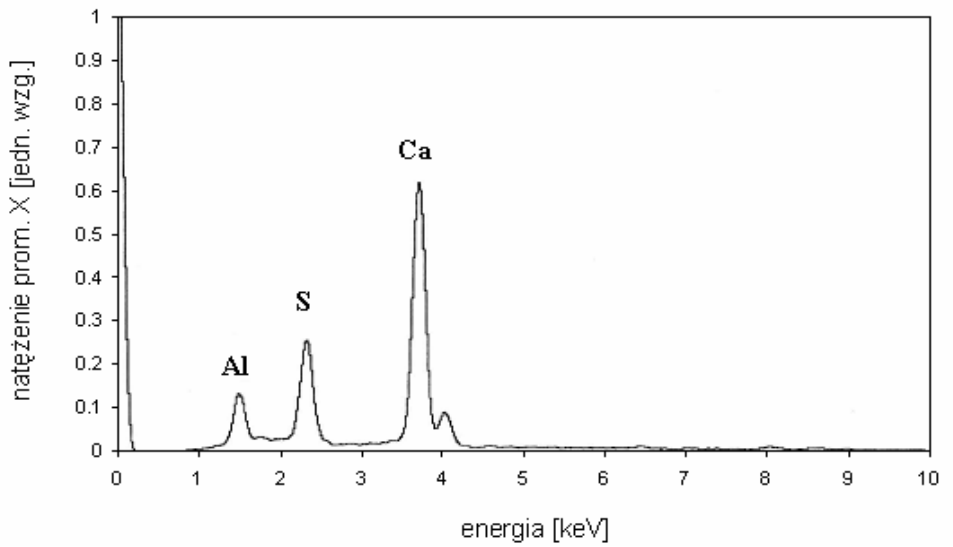
$$\left| k_A - k_A^{(n)} \right| / k_A < 0.01 \tag{8.9a}$$

W takim przypadku za rzeczywiste stężenia C_j należy uznać to kolejne przybliżenie $C_j^{(n)}$, które spełnia warunek zbieżności *(8.9a)*. Innymi słowy, bada się zbieżność do granicy zmierzonych stężeń k_j, a nie do abstrakcyjnej, nieznanej wartości stężeń rzeczywistych C_j.

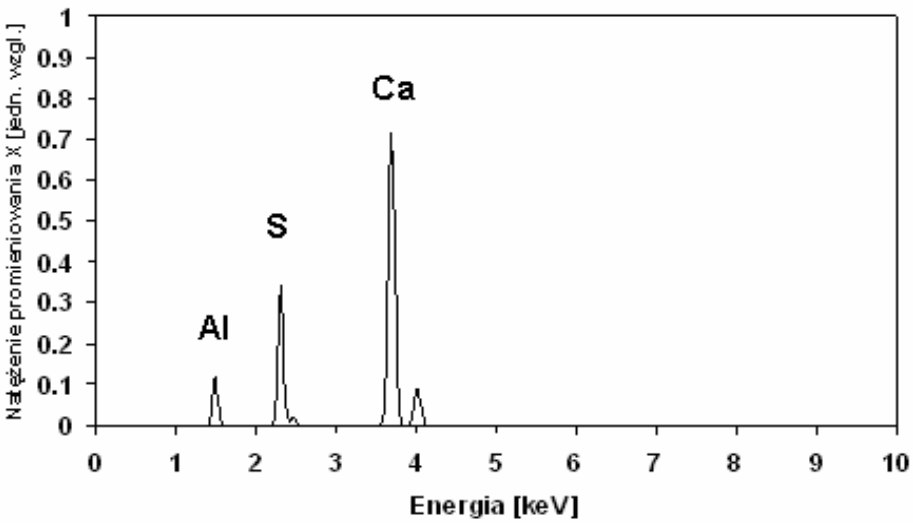
8.2.3. Metody analityczne oparte na symulacji rozpraszania elektronów z wykorzystaniem generatorów liczb losowych (Monte Carlo)

W miarę rozwoju technik komputerowych pojawiło się w literaturze przedmiotu wiele procedur symulacyjnych opartych na różnych modelach rozpraszania elektronów, które z większym lub mniejszym powodzeniem stosowane są w mikroanalizie rentgenowskiej [Pouchou J. L. i in., 2005, Joy D. C., 1995a, Salvat F., 1998, Gauvin, R. i in., 2006]. Za pomocą takich procedur po zadaniu energii kinetycznej elektronów wiązki pierwotnej można otrzymać zbiór możliwych trajektorii elektronów w materiale o zadanych właściwościach (morfologia, skład chemiczny, gęstość), a także rozkład przestrzenny jonizacji wybranych linii widmowych określonych pierwiastków. Jeśli potrafimy zdefiniować cechy detektora promieniowania X (powierzchnia aktywna, kąt odbioru promieniowania, rodzaj i grubość okienka), to niektóre programy [PENELOPE (Salvat), HURRICANE (Pouchou), Casino (Drouin D. i in., 2002), WINXRAY (Gauvin)] umożliwiają symulację teoretycznego widma promieniowania odpowiadającego określonemu składowi chemicznemu badanego materiału. Gdyby doskonalenie procedur symulacyjnych dało zadowalające rezultaty, to mogłyby one zastąpić procedury korekcyjne. W przypadku litych materiałów o wysokiej jednorodności składu chemicznego procedury symulacyjne już teraz dają wyniki zgodne z

wynikami otrzymanymi metodami korekcji widm eksperymentalnych. Na rysunkach 8.5-8.6 widoczne jest eksperymentalne widmo promieniowania charakterystycznego etryngitu $[CaO)_6(Al_2O_3)(SO_4)_3 \cdot 32H_2O]$ oraz widmo symulowane uzyskane za pomocą programu WinXray.



Rys. 8.5. Widmo promieniowania X etryngitu (eksperyment)
Fig. 8.5. X-ray spectrum of ettringite (experimental)



Rys. 8.6. Widmo promieniowania X etryngitu (symulacja Monte Carlo, WinXray)
Fig. 8.6. X-ray spectrum of ettringite (Monte Carlo simulation, WinXray)

8.3. Trendy rozwojowe w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej

Na przestrzeni ostatnich czterdziestu lat można zaobserwować stały rozwój metodyki badawczej mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej, przy czym pojęcie metodyki badawczej należy rozumieć szeroko jako obejmujące zarówno zastosowania osiągnięć teoretycznych, jak i wprowadzanie nowych rozwiązań technicznych ze szczególnym uwzględnieniem techniki komputerowej.

Mikroskopy z niskim i zmiennym ciśnieniem (LV – SEM i E – SEM)

Na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. pojawiła się koncepcja nowego typu elektronowego mikroskopu skaningowego – tzw. ESEM (Environmental SEM), co można przetłumaczyć, jako mikroskop atmosferyczny, gdyż umożliwia on obserwację preparatów bez konieczności ich odwadniania [Danilatos G. D., 1993ab, Cameron R. E., 1994, Mathieu C., 1996]. Obecnie w literaturze polskojęzycznej powszechnie stosowana jest nazwa: *mikroskopy z niskim lub zmiennym ciśnieniem*, a podstawowe informacje o tym rozwiązaniu można znaleźć np. w pracy Mansfielda [Mansfield J. F., 2000], a także w artykułach Thiela [Thiel B. L., 2004, 2006]. Przeznaczone są one głównie do obserwacji i analiz preparatów biologicznych, a ciśnienie w komorze preparatowej waha się w granicach od 5 Pa do 1000 Pa w temperaturze 273 K.

Mikroskopy z zimną lub gorącą emisją polową

Innym rozwiązaniem technicznym, upowszechnionym w latach dziewięćdziesiątych XX w. jest mikroskop z tzw. zimną katodą, to znaczy mikroskop wykorzystujący do formowania wiązki elektronowej emisję polową, zamiast termoemisji. Zjawisko termicznej emisji elektronów (termoemisji) jest poprawnie opisane tzw. wzorem Richardsona (natężenie nasyconego prądu emisji w funkcji temperatury).

$$J_S = AT^2 \exp\{-\Phi / kT\} \tag{8.10}$$

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

$$A = \frac{4\Pi e m k^2}{h^3} = 1.2 \cdot 10^6 \left[\frac{A}{m^2 K^2}\right] \tag{8.11}$$

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

$$J = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1.54 \cdot 10^{-6} \cdot F^2}{(\Phi/e)} \cdot exp\left\{-\frac{6.83 \cdot 10^9 (\Phi/e)^{3/2}}{F}\right\} \tag{8.12}$$

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 8.5 przedstawiono podstawowe parametry różnych źródeł elektronów.

Tablica 8.5

Wybrane parametry źródeł elektronów

	Emiter Schottky'ego [ZrO/W]	Zimna emisja polowa - metal	Termoemisja - LaB_6	Termoemisja - wolfram
Średnica źródła [nm]	15	3	100	>100
Jasność źródła [A/SR·cm^2]	$5 \cdot 10^8$	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

Detektory elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych (detektory Robinsona)

W obszarze detekcji elektronów należy wspomnieć nowy typ detektora elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych – tzw. detektor Robinsona opisany w rozdziale 5.3. Co prawda, działa on na zasadzie fotopowielacza, co jest rozwiązaniem znanym od dawna, jednak zamiast płaskiej płytki pokrytej luminoforem (lub powierzchni półkulistej) stosuje się w nim pręt (światłowód) z równomiernie objętościowo rozmieszczoną substancją aktywną. Zwiększa to znacznie czułość detektora i pozwala na odtwarzanie obrazu z częstością TV, co jak dotąd nie jest możliwe przy zastosowaniu detektorów półprzewodnikowych.

Dyfrakcja elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych (EBSD)

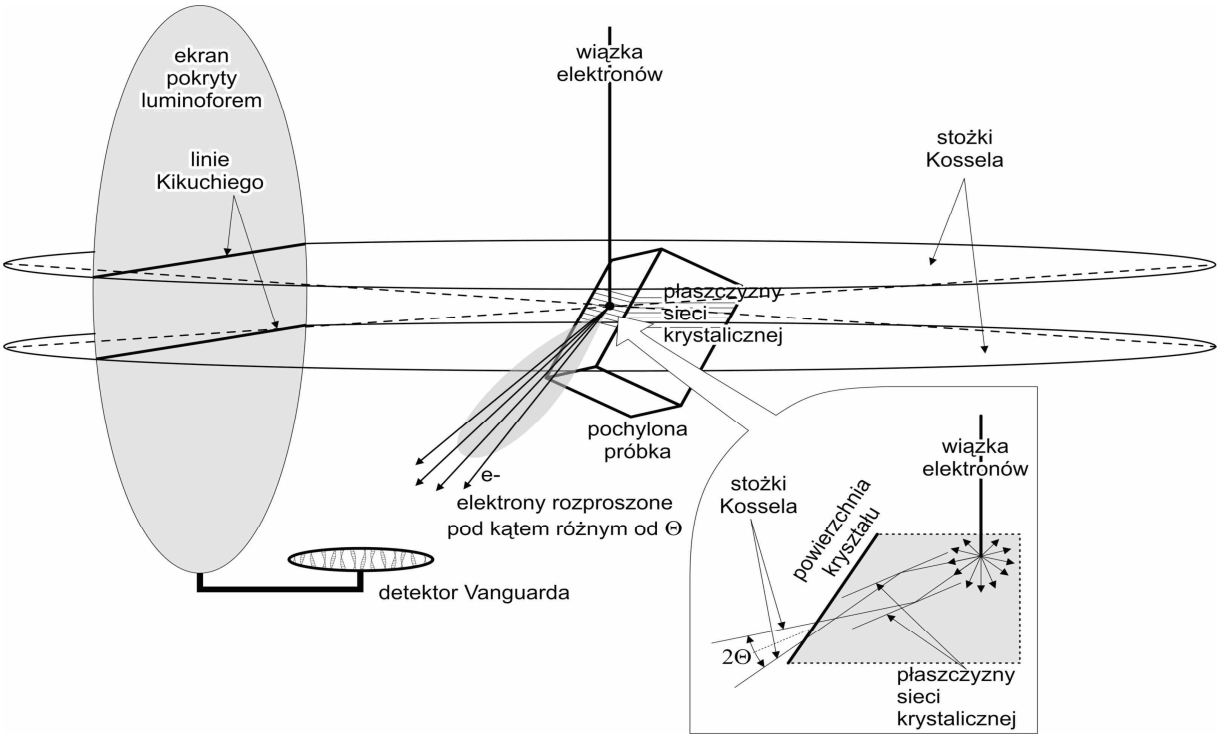
Detektory półprzewodnikowe są natomiast stosowane w ostatnich latach do rejestracji dyfrakcji elektronów sprężyście wstecznie rozproszonych (tzw. linie pseudo-Kikouchi). Zarejestrowane dyfraktogramy pozwalają na identyfikację fazową elementów struktury o niewielkich rozmiarach (mikrodyfrakcja). W literaturze 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, która spełnia powyższe wymagania, jest dyfrakcja elektronów 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, kątach 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 70.53^0. 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 180^0. 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. 8.8. Schemat tworzenia linii Kikuchiego w skaningowym mikroskopie elektronowym [Faryna M., 2003]
Fig. 8.8. Formation of Kikouchi patterns in a scanning electron microscope [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 ($\sim 0.5^0$), 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 analizowanej próbki (tzw. *mapy fazowe*), przypisując odpowiednie kolory poszczególnym fazom krystalograficznym. Zarówno tworzenie map pojedynczych orientacji, jak i poszczególnych faz nosi nazwę mikroskopii orientacji (*Orientation Imaging Microscopy*).

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.

Mikroskopy analityczne (AEM)

Na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX w. rozwinęła się szybko metoda łącząca transmisyjną mikroskopię elektronową ze spektroskopią promieniowania X. Nazywana jest ona metodą analitycznej mikroskopii elektronowej (AEM). Metoda ta pozwala na uzyskanie informacji o składzie chemicznym obszarów o rozmiarach kilku nanometrów, a więc jej przestrzenna zdolność rozdzielcza jest w przybliżeniu o trzy rzędy wyższa od rozdzielczości osiąganej w mikroanalizie rentgenowskiej materiałów litych [Van Capellen E., Schmitz A., 1992, Zięba P., 1996]. Jednak złożony proces preparatyki materiałów znacznie ogranicza zakres stosowalności tej metody.

Monochromatory miękkiego promieniowania X (LSM)

W omawianym okresie czasu (lata 1965-2006) znaczne zmiany zaszły w obszarze spektroskopii promieniowania X z dyspersją długości fali i dyspersją energii. W krystalicznych spektrometrach braggowskich pojawiły się jako monochromatory promieniowania nowe materiały, które prawdopodobnie wkrótce wyprą stosowane do tej pory pseudokryształy. Są to tzw. amorficzne struktury warstwowe, znane w literaturze anglojęzycznej jako *layered synthetic microstructures* (LSM) skrótowo nazywane także *multilayers* (patrz rozdział 8.1). Uzyskuje się je poprzez nakładanie różnymi technikami (np. epitaksja z wykorzystaniem wiązek molekularnych) kolejnych warstw wg sekwencji: jedna lub kilka warstw monoatomowych (monomolekularnych) pierwiastka ciężkiego (lub jego związku), gruba (kilkadziesiąt do stu kilkudziesięciu Å) warstwa pierwiastka lekkiego (lub jego związku). Otrzymywane tą metodą monochromatory mają regulowaną odległość między uginającymi promieniowanie płaszczyznami (pierwiastki ciężkie) i charakteryzują się wysokimi współczynnikami odbicia miękkiego promieniowania X. Jak dotąd, ich mankamentem jest niska zdolność rozdzielcza.

Monochromatory promieniowania X o podwójnej krzywiźnie

Interesującą innowacją w krystalicznych spektrometrach braggowskich jest zastosowanie jako monochromatorów kryształów o podwójnej krzywiźnie [Wittry D. B., Sun S., 1990, 1991]. Powoduje to znaczny wzrost aktywnej powierzchni uginającej promieniowanie X dla

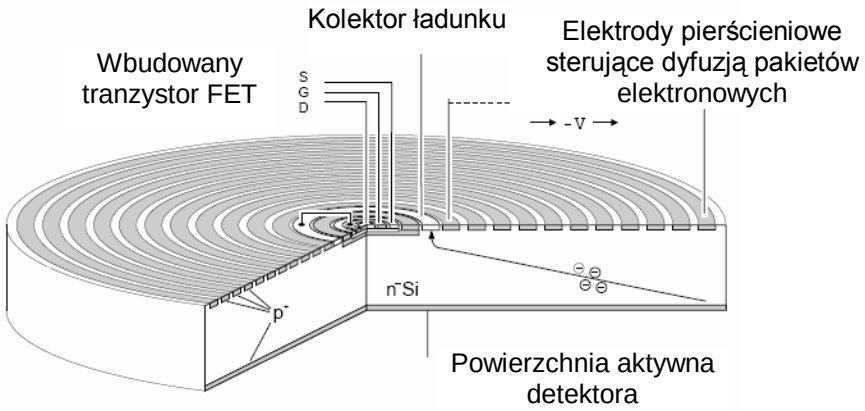
pełnego zakresu kątów ugięcia, a tym samym istotny wzrost rejestrowanego natężenia promieniowania.

Detektory promieniowania X z nadprzewodnikowym lub termistorowym czujnikiem temperatury

W połowie lat dziewięćdziesiątych XX w. pojawiła się nowa technika badawcza uzyskiwania widm promieniowania X z dyspersją energii o zdolności rozdzielczej porównywalnej z otrzymywaną w spektroskopii z dyspersją długości fali. Koncepcja metody polega na zmierzeniu wzrostu temperatury w mikrokalorymetrze z półprzewodnikowym termistorowym [Irwin K. D. i in., 1998] lub nadprzewodnikowym [Wollman D. A. i in., 1997] czujnikiem temperatury pod wpływem pojedynczego fotonu X. Takie rozwiązania pozwalają na osiągnięcie zdolności rozdzielczej wyższej o rząd wielkości w porównaniu z detektorami półprzewodnikowymi Si(Li) (około 8 eV), ale są na razie dość kłopotliwe technicznie i praktycznych aplikacji metody należy oczekiwać dopiero w przyszłości., gdyż zastosowanie klasycznego nadprzewodnika wymaga chłodzenia detektora do bardzo niskich temperatur (rzędu 100 mK).

Detektory z kontrolowaną dyfuzją pakietów elektronowych (SDD)

Około 1997 roku pojawił się pomysł nowej konstrukcji krzemowego detektora promieniowania X o znacznie wyższej wydajności w porównaniu z klasycznymi detektorami Si(Li). Są to detektory określane w literaturze anglojęzycznej terminem *silicon drift detectors* (SDD). Dosłowne tłumaczenie tego terminu nie wyjaśnia istoty zjawiska, które polega na kontrolowanej w czasie dyfuzji pakietów elektronowych do kolektora ładunku. Jako roboczą nazwę detektora można zaproponować termin *detektor z sekwencyjną dyfuzją elektronów*. Idea działania takiego detektora została przedstawiona na rysunku 8.8.



Rys. 8.9. Detektor z sekwencyjną dyfuzją pakietów elektronowych (SDD)
Fig. 8.9. Inner structure of silicon drift detector

Wydajność takiego detektora wynosi nawet 10^6 impulsów na sekundę, tzn. jest o dwa lub trzy rzędy wielkości wyższa od wydajności detektorów Si(Li), a zdolność rozdzielcza (~130 eV) już osiągnęła wartość typową dla detektorów Si(Li). Niezwykle istotną cechą tych detektorów jest system chłodzenia, w którym wyeliminowano kłopotliwe chłodzenie ciekłym azotem i zastąpiono je chłodzeniem za pomocą elementu Peltiera, co dodatkowo pozwala na miniaturyzację spektrometru.

Automatyzacja skaningowych mikroskopów elektronowych

Gwałtowny rozwój techniki komputerowej w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku pozwolił na wprowadzenie wielu ulepszeń w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej. Miał on wielki wpływ na zautomatyzowanie sterowania praktycznie wszystkimi układami w mikroskopach elektronowych i spektrometrach promieniowania X, a także na zautomatyzowanie wszelkich procedur obliczeniowych w przetwarzaniu danych pomiarowych. Nie sposób wymienić wszystkich innowacji możliwych dzięki wykorzystaniu technik komputerowych i dlatego tylko dwie z nich zostaną tu wspomniane.

Procedury obliczeniowe w mikroanalizie rentgenowskiej

Procedury korekcyjne w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej wymagają specjalnych metod przygotowania danych pomiarowych. Kluczowym zagadnieniem jest precyzyjne

określenie natężenia linii widmowej oraz natężenia tła promieniowania ciągłego w sąsiedztwie danej linii. W tym celu stosuje się filtrowanie cyfrowe sygnału (specjalnie zaprojektowane układy scalone), np. przez zastosowanie tzw. idealnego filtru górnoprzepustowego ["top-hat" filter, Johnson R., 1989] opisanego w rozdziale 8.3. W widmach tych można także określać teoretyczny kształt profilu promieniowania ciągłego z uwzględnieniem znanych wartości progów absorpcji oraz charakterystyk pochłaniania promieniowania X przez okienko detektora. Wszystkie stosowane w mikroanalizie rentgenowskiej procedury korekcyjne (ZAF, LOS, PAP, PROZA) możliwe są do realizacji w ciągu kilku sekund po zakończeniu pomiarów natężeń linii widmowych w trybie „on-line", tzn. bez konieczności ponownego wprowadzania danych.

Wykorzystanie miękkiego promieniowania X do analizy ilościowej

W ostatnich latach, dzięki zastosowaniu w spektrometrach promieniowania X z dyspersją energii supercienkich okienek z materiałów o niskim współczynniku absorpcji promieniowania, pojawiły się tendencje do wykorzystywania w mikroanalizie linii spektralnych o energiach poniżej 2 keV (serie L i M metali). Pozwala to na stosowanie niskich energii wiązki elektronów pierwotnych w granicach 5 keV, a tym samym na znaczne zmniejszenie obszaru wzbudzania w materiale, czyli polepszenie przestrzennej zdolności rozdzielczej metody mikroanalizy rentgenowskiej. Jednak nakładanie się wielu linii spektralnych w tym obszarze energii (wynikające z niskiej rozdzielczości spektrometrów z dyspersją energii) ogranicza w znacznym stopniu stosowalność takiej metodyki.

Uwagi końcowe

W tym paragrafie zostaną sformułowane ostrzeżenia przed zasadzkami prowadzącymi do błędnej interpretacji wyników, a które czyhają na mniej doświadczonych Czytelników posługujących się metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Ostrzeżenia te wynikają z długoletnich doświadczeń autora, który w różnych okresach swojej pracy doświadczalnej bywał również ofiarą takich zasadzek. Przy interpretacji wyników należy pamiętać, że ilość możliwych sytuacji doświadczalnych jest praktycznie nieskończona. Dlatego nie można w każdym przypadku liczyć na poprawną interpretację wyników jedynie za pomocą oprogramowania spektrometrów. Wszystkie uwagi będą sformułowane w formie skrótowej bez szerokiego uzasadnienia.

A. Preparatyka

(i) Przed rozpoczęciem obserwacji preparatu należy usunąć z jego powierzchni wszystkie obce materiały (np. pyły, cząstki ścierniwa, zaadsorbowane substancje, produkty niepożądanej korozji) metodami swoistymi dla tych materiałów.

(ii) Przy nakładaniu warstwy materiału (pierwiastka) przewodzącego na powierzchnię nieprzewodzącego preparatu należy wybrać taki pierwiastek, który z całą pewnością nie jest składnikiem preparatu. Należy unikać sytuacji nakładania się linii spektralnych pierwiastka warstwy i pierwiastków zawartych w preparacie.

(iii) Przy nakładaniu warstwy materiału (pierwiastka) przewodzącego na powierzchnię nieprzewodzącego preparatu należy sprawdzić, czy oprócz tego pierwiastka nie wprowadzamy nieświadomie do warstwy innego pierwiastka (szczególnie w procesach parowania próżniowego i rozpylania katodowego).

(iv) Ilościowe analizy pierwiastków lekkich (wyłącznie metodą WDS) wymagają nie tylko przygotowania powierzchni preparatu, ale także usunięcia z wewnętrznych powierzchni aparatury zaadsorbowanych gazów (czas pompowania 24 – 72h).

(v) Powierzchnia preparatu w czasie wykonywania analizy ilościowej (w mniejszym stopniu w analizie jakościowej) powinna charakteryzować się nie tylko wysokim stopniem gładkości, ale powinna bezwzględnie być prostopadła do osi optycznej mikroskopu.

(vi) Preparatyka powinna być dobierana pod kątem celu eksperymentu (analiza jakościowa, analiza ilościowa, analiza pierwiastków śladowych).

B. Analiza jakościowa (EDS)

(i) Energia wiązki pierwotnej (a więc napięcie przyspieszające elektronów wiązki) powinna być co najmniej dwukrotnie większa od krytycznej energii wzbudzenia linii widmowej analizowanego pierwiastka (patrz Dodatki 2 i 4).

(ii) Natężenie elektronowej wiązki wzbudzającej powinno być tak dobrane, aby z jednej strony nie wywołać w detektorze prądu nasyconego (zbyt duże natężenia), a z drugiej strony uzyskać wymaganą statystykę zliczeń impulsów (zbyt małe natężenie).

(iii) To, że w otrzymanym widmie pojawia się linia węgla (C Kα), nie oznacza, iż węgiel jest zawarty w preparacie. Przyczyną może być efekt kontaminacji, która rośnie wraz z czasem analizy.

(iv) Identyfikacji pierwiastka w preparacie należy w miarę możliwości dokonywać na podstawie pojawiania się w rejestrowanym widmie co najmniej dwóch linii charakterystycznych tego pierwiastka (np. Mα i Lα; Lα i Lβ; Lα i Kα; Kα i Kβ). Należy sprawdzić, czy stosunek wzajemny natężeń tych linii jest przynajmniej w przybliżeniu zgodny z wartością teoretyczną. Nie należy ufać bez zastrzeżeń identyfikacji automatycznej dostępnej w oprogramowaniu spektrometrów.

(v) Przy wykrywaniu pierwiastków śladowych należy dobrać warunki pomiaru indywidualnie dla każdego pierwiastka (patrz wzór Ziebolda *(6.8)*).

C. Analiza ilościowa (EDS)

(i) Wykonując analizę ilościową i stosując procedury korekcyjne zgodnie z prawidłami sztuki, można osiągnąć dokładność określenia stężenia pierwiastków w granicach 1% błędu względnego (z wyłączeniem pierwiastków lekkich: Be, B, C, N, O, F).

(ii) Precyzyjną analizę ilościową można przeprowadzić tylko dla materiałów litych (nie-porowatych) w obszarach o objętości dużo większej od obszaru generacji charakterystycznego promieniowania X, a ponadto obszar taki powinien się charakteryzować jednorodnością składu chemicznego.

(iii) W precyzyjnej analizie ilościowej należy używać wzorców spektralnie czystych pierwiastków lub atestowanych wzorców złożonych.

(iv) W analizie ilościowej pierwiastków śladowych należy posługiwać się syntetycznymi wzorcami o znanej zawartości badanego pierwiastka celem określenia tzw. krzywej kalibracji.

(v) Tak zwane analizy bezwzorcowe dają poprawne wyniki tylko dla materiałów litych, niezawierających pierwiastków lekkich: Be, B, C, N, O, F.

D. Analizy ze spektrometrem dyspersji długości fali (WDS)

Pomimo znacznie wyższej zdolności rozdzielczej spektrometrów z dyspersją długości fali, a także znacznie lepszej wykrywalności pierwiastków, w analizach z ich wykorzystaniem obowiązują zasady podobne do tych stosowanych w analizach ze spektrometrami dyspersji energii. Są jednak pewne różnice, które wymagają komentarza.

(i) Ponieważ natężenie elektronowej wiązki wzbudzającej w analizach z dyspersją długości fali powinno być co najmniej o dwa rzędy wielkości wyższe niż w analizach z dyspersją energii, pojawiają się problemy z odprowadzaniem ładunku elektrycznego i ciepła dla preparatów nieprzewodzących (nawet w przypadku nałożenia warstwy przewodnika na powierzchnię preparatu).

(ii) W analizie jakościowej należy zastosować wszystkie kryształy – monochromatory, aby pokryć cały dostępny zakres długości fal (np. LIF, PET, TAP, LSM).

(iii) Przy identyfikacji linii widmowych należy uwzględnić linie wyższych rzędów interferencji (n = 2, 3,... we wzorze Bragga).

(iv) Rozdzielenie blisko położonych linii widmowych (jeśli nakładają się) jest możliwe przez zmniejszenie prędkości obrotu kryształu – monochromatora, zwiększenie czasu pomiaru natężenia promieniowania dla danego kąta ugięcia oraz przez zmniejszenie szczeliny detektora (jeśli jest ona regulowana).

(v) Większą dokładność analizy ilościowej ze spektrometrami WDS w porównaniu z analizami ze spektrometrami EDS zawdzięczamy wyższej zdolności rozdzielczej spektrometrów z dyspersją długości fali oraz znacznie lepszemu stosunkowi natężenia w maksimum linii do natężenia tła (tzw. stosunek sygnału do szumu - *P/B ratio*).

DODATKI

Dodatek 1

Wyrażenia na siłę hamowania elektronów w materiałach oraz na przekroje czynne rozpraszania

Wyrażenia na siłę hamowania elektronów

(i) klasyczny wzór Landaua-Lifszyca

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\pi N_A \ e^4}{E} \ln \frac{4E \ \varepsilon}{I^2}$$

gdzie I - średni potencjał jonizacji (równy w przybliżeniu 13.5 Z [eV]); ε - maksymalny przekaz energii w pojedynczym rozproszeniu; N_A - liczba Avogadro.

(ii) wzór Bethego-Ashkina

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\alpha Z_i}{E A_i} \ln \frac{\beta E}{I_i}$$

gdzie α, β - stałe liczbowe, A_i - masa atomowa i-tego pierwiastka.

(iii) wzór Breita-Tellera

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi \ r_0 m_e N_A Z \ \ln \frac{E^3}{2 m_e I^2}$$

gdzie r_0 - klasyczny promień elektronu; m_e - masa spoczynkowa elektronu.

(iv) wzór Thomsona-Whiddingtona

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{C}{E}$$

gdzie C - stała zależna od energii początkowej elektronu oraz jego maksymalnego zasięgu w materiale.

Różniczkowe przekroje czynne wybranych procesów rozpraszania

(a) Przekrój czynny sprężystego rozpraszania elektronów w kulombowskim polu jądra (wzór Rutherforda dla ekranowanego potencjału kulombowskiego)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4}{16E^2}[Z - F(\theta)]^2 \operatorname{cosec}^4\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

(b) Przekrój czynny niesprężystego rozpraszania elektronów na elektronach z pasm walencyjnego i przewodnictwa

(b1) wzór Möllera (zależność od kąta rozpraszania)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\left[\frac{m r_0}{2E}\right]^2 \left[\frac{1}{(\sin\theta)^4} + \frac{1}{(\cos\theta)^4} - \frac{1}{(\sin\theta\cos\theta)^2}\right]\cos\theta$$

(b2) wzór Motta (zależność od przekazu energii)

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{E\varepsilon^2}$$

gdzie ε jest przekazem energii.

(c) Przekrój czynny niesprężystego rozpraszania elektronów w kulombowskim polu jądra

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{8m r_0^2 Z^2 \alpha}{3\hbar\omega E} ln\frac{(\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar\omega})^2}{\hbar\omega}$$

gdzie ω jest częstotliwością promieniowania hamowania (*Bremsstrahlung)*, α~1/137 jest uniwersalną stałą atomową.

(d) Przekrój czynny niesprężystego rozpraszania elektronów przez elektrony z atomowych stanów stacjonarnych (generacja charakterystycznego promieniowania X).

(d1) wzór Motta-Masseya (zależność od energii elektronów pierwotnych)

$$\sigma_{nl}(E) = \frac{\pi e^4 Z_{nl}}{E|E_{nl}|} b_{nl} \ln\frac{4E}{B_{nl}}$$

gdzie $E_{n\,l}$ jest potencjałem jonizacji poziomu o liczbach kwantowych (*nl*); $Z_{n\,l}$ jest liczbą elektronów na poziomie (*nl*); $b_{n\,l}$ i $B_{n\,l}$ są stałymi liczbowymi.

(d2) wzór Bethego

$$\sigma_i(E_i^c)^2 = a \ln\frac{(bU_i)}{U_i}$$

gdzie E^c_i jest krytyczną energią wzbudzenia; $U_i=E/E^c_i$; a, b – stałe liczbowe.

(d3) wzór Greena-Cossletta (tylko dla powłoki K)

$$\sigma_i(E_i^c)^2 = q_K \frac{\ln U_i}{U_i}$$

gdzie q_K jest stałą dla wybranej serii widmowej.

Energie rentgenowskich linii emisyjnych [eV] [J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths," Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1967)]
Przeliczenia energii kwantów na długość fali promieniowania można dokonać przy pomocy relacji: λ [A] = 12398 / E [eV]

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
3 Li	54.3								
4 Be	108.5								
5 B	183.3								
6 C	277								
7 N	392.4								
8 0	524.9								
9 F	676.8								
10 Ne	848.6	848.6							
11 Na	1,040.98	1,040.98	1,071.1						
12 Mg	1,253.60	1,253.60	1,302.2						
13 Al	1.486.70	1,486.27	1,557.45						
14 Si	1,739.98	1,739.38	1,835.94						
15 P	2,013.7	2,012.7	2,139.1						
16 S	2,307.84	2,306.64	2,464.04						
17 Cl	2,622.39	2,620.78	2,815.6						
18 Ar	2,957.70	2,955.63	3,190.5						
19 K	3,313.8	3,311.1	3,589.6						
20 Ca	3,691.68	3,688.09	4,012.7	341.3	341.3	344.9			
21 Sc	4,090.6	4,086.1	4,460.5	395.4	395.4	399.6			

Energie rentgenowskich linii emisyjnych [eV] (ciąg dalszy)

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
22 Ti	4,510.84	4,504.86	4,931.81	452.2	452.2	458.4			
23 V	4,952.20	4,944.64	5,427.29	511.3	511.3	519.2			
24 Cr	5,414.72	5,405.509	5,946.71	572.8	572.8	582.8			
25 Mn	5,898.75	5,887.65	6,490.45	637.4	637.4	648.8			
26 Fe	6,403.84	6,390.84	7,057.98	705.0	705.0	718.5			
27 Co	6,930.32	6,915.30	7,649.43	776.2	776.2	791.4			
28 Ni	7,478.15	7,460.89	S;264.66	851.5	851.5	868.8			
29 Cu	8,047.78	8,027.83	8,905.29	929.7	929.7	949.8			
30 Zn	8,638.86	8,615.78	9,572.0	1,011.7	1,011.7	1,034.7			
31 Ga	9,251.74	9,224.82	10,264.2	1,097.92	1,097.92	1,124.8			
32 Ge	9,886.42	9,855.32	10,982.1	1.188.00	1,188.00	1,218.5			
33 As	10,543.72	10,507.99	11,726.2	1,282.0	1,282.0	1,317.0			
34 Se	11,222.4	11,181.4	12,495.9	1,379.10	1,379.10	1,419.23			
35 Br	11,924.2	11,877.6	13,291.4	1,480.43	1,480.43	1,525.90			
36 Kr	12,649	12,598	14,112	1,586.0	1,586.0	1,636.6			
37 Rb	13,395.3	13,335.8	14,961.3	1,694.13	1,692.56	1,752.17			
38 Sr	14,165	14,097.9	15,835.7	1,806.56	1,804.74	1,871.72			
39 Y	14,958.4	14,882.9	16,737.8	1,922.56	1,920.47	1,995.84			
40 Zr	15,775.1	15,690.9	17,667.8	2,042.36	2,039.9	2,124.4	2,219.4	2.302.7	

Energie rentgenowskich linii emisyjnych [eV] (ciąg dalszy)

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
41 Nb	16,615.1	16,521.0	18,622.5	2,165.89	2,163.0	2,257.4	2,367.0	2,461.8	
42 Mo	17,479.34	17,374.3	19,608.3	2,293.16	2,289.85	2,394.81	2.518.3	2,623.5	
43 Te	18,367.1	18,250.8	20,619	2,424	2,420	2,538	2,674	2.792	
44 Ru	19,279.2	19,150.4	21,656.8	2,558.55	2,554.31	2,683.23	2,836.0	2,964.5	
45 Rh	20,216.1	20,073.7	22,723.6	2,696.74	2,692.05	2,834.41	3,001.3	3,143.8	
46 Pd	21,177.1	21.020.1	23,818.7	2,838.61	2,833.29	2,990.22	3,171.79	3,328.7	
47 Ag	22,162.92	21,990.3	24,942.4	2,984.31	2,978.21	3,150.94	3,347.81	3,519.59	
48 Cd	23,173.6	22,984.1	26,095.5	3,133.73	3J26.91	3,316.57	3,528.12	3,716.86	
49 In	24,209.7	24,002.0	27,275.9	3,286.94	3,279.29	3,487.21	3,713.81	3,920.81	
50 Sn	25,271.3	25,044.0	28,486.0	3,443.98	3,435.42	3,662.80	3,904.86	4,131.12	
51 Sb	26,359.1	26,110.8	29,725.6	3,604.72	3,595.32	3,843.57	4,100.78	4,347.79	
52 Te	27,472.3	27,201.7	30,995.7	3,769.33	3,758.8	4,029.58	4,301.7	4,570.9	
53 I	28,612.0	28,317.2	32,294.7	3,937.65	3,926.04	4,220.72	4,507.5	4,800.9	
54 Xe	29,779	29,458	33,624	4,109.9	—	—	—	—	
55 Cs	30,972.8	30,625.1	34,986.9	4,286.5	4,272.2	4,619.8	4,935.9	5,280.4	
56 Ba	32,193.6	31,817.1	36,378.2	4,466.26	4,450.90	4,827.53	5,156.5	5,531.1	
57 La	33,441.8	33,034.1	37,801.0	4,650.97	4,634.23	5,042.1	5,383.5	5,788.5	833
58 Ce	34,719.7	34,278.9	39,257.3	4,840.2	4,823.0	5,262.2	5,613.4	6,052	883
59 Pr	36,026.3	35,550.2	40,748.2	5,033.7	5,013.5	5,488.9	5,850	6,322.1	929
60 Nd	37,361.0	36,847.4	42,271.3	5,230.4	5,207.7	5,721.6	6,089.4	6,602.1	978
61 Pm	38,724.7	38,171.2	43,826	5,432.5	5,407.8	5,961	6,339	6,892	—
62 Sm	40,118.1	39,522.4	45,413	5,636.1	5,609.0	6,205.1	6,586	7,178	1,081

Energie rentgenowskich linii emisyjnych [eV] (ciąg dalszy)

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
63 Eu	41,542.2	40,901.9	47,037.9	5,845.7	5,816.6	6,456.4	6,843.2	7,480.3	1,131
64 Gd	42,996.2	42,308.9	48,697	6,057.2	6,025.0	6,713.2	7,102.8	7,785.8	1,185
65 Tb	44,481.6	43,744.1	50,382	6,272.8	6,238.0	6,978	7,366.7	8,102	1,240
66 Dy	45,998.4	45,207.8	52,119	6,495.2	6,457.7	7,247.7	7,635.7	8,418.8	1,293
67 Ho	47,546.7	46,699.7	53,877	6,719.8	6,679.5	7,525.3	7,911	8,747	1,348
68 Er	49,127.7	48,221.1	55,681	6,948.7	6,905.0	7,810.9	8,189.0	9,089	1,406
69 Tm	50,741.6	49,772.6	57,517	7,179.9	7,133.1	8,101	8,468	9,426	1.462
70 Yb	52,388.9	51,354.0	59,370	7,415.6	7,367.3	8,401.8	8,758.8	9,780.1	1,521.4
71 Lu	54,069.8	52,965.0	61,283	7,655.5	7,604.9	8,709.0	9,048.9	10,143.4	1,581.3
72 Hf	55,790.2	54,611.4	63,234	7,899.0	7,844.6	9,022.7	9,347.3	10,515.8	1,644.6
73 Ta	57,532	56,277	65,223	8,146.1	8,087.9	9,343.1	9,651.8	10,895.2	1,710
74 W	59,318.24	57,981.7	67,244.3	8,397.6	8,335.2	9,672.35	9,961.5	11,285.9	1,775.4
75 Re	61,140.3	59,717.9	69,310	8,652.5	8,586.2	10,010.0	10,275.2	11,685.4	1,842.5
76 Os	63,000.5	61,486.7	71,413	8,911.7	8,841.0	10,355.3	10,598.5	12,095.3	1,910.2
77 Ir	64,895.6	63,286.7	73,560.8	9,175.1	9,099.5	10,708.3	10,920.3	12,512.6	1,979.9
78 Pt	66,832	65,112	75,748	9,442.3	9,361.8	11,070.7	11,250.5	12,942.0	2,050.5
79 Au	68,803.7	66,989.5	77,984	9,713.3	9,628.0	11,442.3	11,584.7	13,381.7	2,122.9
80 Hg	70,819	68,895	80,253	9,988.8	9,897.6	11,822.6	11,924.1	13,830.1	2,195.3
81 Tl	72,871.5	70,831.9	82,576	10,268.5	10,172.8	12,213.3	12,271.5	14,291.5	2,270.6

Energie rentgenowskich linii emisyjnych [eV] (ciąg dalszy)

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
82 Pb	74,969.4	72,804.2	84,936	10,551.5	10,449.5	12,613.7	12,622.6	14,764.4	2,345.5
83 Bi	77,107.9	74,814.8	187,343	10,838.8	10.730.91	13,023.5	12,979.9	15,247.7	2,422.6
84 Po	79,290	76,862	89,800	11,130.8	11,015.8	13,447	13,340.4	15,744	—
85 At	81,520	78,950	92,300	11,426.8	11,304.8	13,876	—	16,251	—
86 Rn	83,780	81,070	94,870	11,727.0	11,597.9	14,316	—	16,770	—
87 Fr	86,100	83,230	97,470	12,031.3	11,895.0	14,770	14,450	17,303	—
88 Ra	88,470	85,430	100,130	12,339.7	12,196.2	15,235.8	14,841.4	17,849	—
89 Ac	90,884	87,670	102,850	12,652.0	12,500.8	15,713	—	18,408	—
90 Th	93,350	89,953	105,609	12,968.7	12,809.6	16,202.2	15,623.7	18,982.5	2,996.1
91 Pa	95,868	92,287	108,427	13,290.7	13,122.2	16,702	16,024	19,568	3,082.3
92 U	98,439	94,665	111,300	13,614.7	13,438.8	17,220.0	16,428.3	20,167.1	3,170.8
93 Np	—	—	—	13,944.1	13,759.7	17,750.2	16,840.0	20,784.8	—
94 Pu	—	—	—	14,278.6	14,084.2	18,293.7	17,255.3	21,417.3	—
95 Am	—	—	—	14,617.2	14,411.9	18,852.0	17,676.5	22,065.2	—

Dodatek 3

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) [J. A. Bearden, X-Ray Wavelengths, Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1967)]

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
54.3	3 Li	$K\alpha_{1,2}$	150
108.5	4 Be	$K\alpha_{1,2}$	150
183.3	5 B	$K\alpha_{1,2}$	151
277	6 C	$K\alpha_{1,2}$	147
348.3	21 Sc	L1	21
392.4	7 N	$K\alpha_{1,2}$	150
395.3	22 Ti	L1	46
395.4	21 Sc	$L\alpha_{1,2}$	111
399.6	21 Sc	$L\beta_1$	77
446.5	23 V	L1	28
452.2	22 Ti	$L\alpha_{1,2}$	111
458.4	22 Ti	$L\beta_1$	79
500.3	24 Cr	L1	17
511.3	23 V	$L\alpha_{1,2}$	111
519.2	23 V	$L\beta_1$	80
524.9	8 O	$K\alpha_{1,2}$	151
556.3	25 Mn	L1	15
572.8	24 Cr	$L\alpha_{1,2}$	111
582.8	24 Cr	$L\beta_1$	79
615.2	26 Fe	L1	10
637.4	25 Mn	$L\alpha_{1,2}$	111
648.8	25 Mn	$L\beta_1$	77
676.8	9 F	$K\alpha_{1,2}$	148
677.8	27 Co	L1	10
705.0	26 Fe	$L\alpha_{1,2}$	111
718.5	26 Fe	$L\beta_1$	66
742.7	28 Ni	L1	9
776.2	27 Co	$L\alpha_{1,2}$	111
791.4	27 Co	$L\beta_1$	76
811.1	29 Cu	L1	8
833	57 La	$M\alpha_1$	100
848.6	10 Ne	$K\alpha_{1,2}$	150
851.5	28 Ni	$L\alpha_{1,2}$	111
868.8	28 Ni	$L\beta_1$	68
883	58 Ce	$M\alpha_1$	100
884	30 Zn	L1	7
929.2	59 Pr	$M\alpha_1$	100
929.7	29 Cu	$L\alpha_{1,2}$	111
949.8	29 Cu	$L\beta_1$	65
957.2	31 Ga	L1	7
978	60 Nd	$M\alpha_1$	100
1,011.7	30 Zn	$L\alpha_{1,2}$	111
1,034.7	30 Zn	$L\beta_1$	65
1,036.2	32 Ge	L1	6
1,041.0	11 Na	$K\alpha_{1,2}$	150
1,081	62 Sm	$M\alpha_1$	100
1,097.9	31 Ga	$L\alpha_{1,2}$	111
1,120	33 As	L1	6
1,124.8	31 Ga	$L\beta_1$	66
1,131	63 Eu	$M\alpha_1$	100
1,185	64 Gd	$M\alpha_1$	100
1,188.0	32 Ge	$L\alpha_{1,2}$	111
1,204.4	34 Se	L1	6
1,218.5	32 Ge	$L\beta_1$	60
1,240	65 Tb	$M\alpha_1$	100
1,253.6	12 Mg	$K\alpha_{1,2}$	150
1,282.0	33 As	$L\alpha_{1,2}$	111
1,293	66 Dy	$M\alpha_1$	100
1,293.5	35 Br	L1	5
1,317.0	33 As	$L\beta_1$	60
1,348	67 Ho	$M\alpha_1$	100
1,379.1	34 Se	$L\alpha_{1,2}$	111
1,386	36 Kr	L1	5
1,406	68 Er	$M\alpha_1$	100
1,419.2	34 Se	$L\beta_1$	59
1,462	69 Tm	$M\alpha_1$	100
1,480.4	35 Br	$L\alpha_{1,2}$	111
1,482.4	37 Rb	L1	5
1,486.3	13 Al	$K\alpha_2$	50
1,486.7	13 Al	$K\alpha_1$	100
1,521.4	70 Yb	$M\alpha_1$	100
1,525.9	35 Br	$L\beta_1$	59
1,557.4	13 Al	$K\beta_1$	1
1,581.3	71 Lu	$M\alpha_1$	100
1,582.2	38 Sr	L1	5
1,586.0	36 Kr	$L\alpha_{1,2}$	111
1,636.6	36 Kr	$L\beta_1$	57
1,644.6	72 Hf	$M\alpha_1$	100
1,685.4	39 Y	L1	5
1,692.6	37 Rb	$L\alpha_1$	11
1,694.1	37 Rb	$L\alpha_2$	100
1,709.6	73 Ta	$M\alpha_1$	100
1,739.4	14 Si	$K\alpha_2$	50
1,740.0	14 Si	$K\alpha_1$	100
1,752.2	37 Rb	$L\beta_1$	58
1,775.4	74 W	$M\alpha_1$	100
1,792.0	40 Zr	L1	5
1,804.7	38 Sr	$L\alpha_2$	11

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
1,806.6	38 Sr	$L\alpha_1$	100
1,835.9	14 Si	$K\beta_1$	2
1,842.5	75 Re	$M\alpha_1$	100
1,871.7	38 Sr	$L\beta_1$	58
1,902.2	41 Nb	L1	5
1,910.2	76 Os	$M\alpha_1$	100
1,920.5	39 Y	$L\alpha_2$	11
1,922.6	39 Y	$L\alpha_1$	100
1,979.9	77 Ir	$M\alpha_1$	100
1,995.8	39 Y	$L\beta_1$	57
2,012.7	15 P	$K\alpha_2$	50
2,013.7	15 P	$K\alpha_1$	100
2,015.7	42 Mo	L1	5
2,039.9	40 Zr	$L\alpha_2$	11
2,042.4	40 Zr	$L\alpha_1$	100
2,050.5	78 Pt	$M\alpha_1$	100
2,122	43 Te	L1	5
2,122.9	79 Au	$M\alpha_1$	100
2,124.4	40 Zr	$L\beta_1$	54
2,139.1	15 P	$K\beta_1$	3
2,163.0	41 Nb	$L\alpha_2$	11
2,165.9	41 Nb	$L\alpha_1$	100
2,195.3	80 Hg	$M\alpha_1$	100
2,219.4	40 Zr	$L\beta_{2,15}$	3
2,252.8	44 Ru	L1	4
2,257.4	41 Nb	$L\beta_1$	52
2,270.6	81 Tl	$M\alpha_1$	100
2,289.8	42 Mo	$L\alpha_2$	11
2,293.2	42 Mo	$L\alpha_1$	100
2,302.7	40 Zr	$L\gamma_1$	2
2,306.6	16 S	$K\alpha_2$	50
2,307.8	16 S	$K\alpha_1$	100
2,345.5	82 Pb	$M\alpha_1$	100
2,367.0	41 Nb	$L\beta_{2,15}$	3
2,376.5	45 Rb	L1	4
2,394.8	42 Mo	$L\beta_1$	53
2,420	43 Te	$L\alpha_2$	11
2,422.6	83 Bi	$M\alpha_1$	100
2,424	43 Te	$L\alpha_1$	100
2,461.8	41 Nb	$L\gamma_1$	2
2,464.0	16 S	$K\beta_1$	5
2,503.4	46 Pd	L1	4
2,518.3	42 Mo	$L\beta_{2,15}$	5
2,538	43 Te	$L\beta_1$	54
2,554.3	44 Ru	$L\alpha_2$	11
2,558.6	44 Ru	$L\alpha_1$	100
2,620.8	17 Cl	$K\alpha_2$	50
2,622.4	17 Cl	$K\alpha_1$	100
2,623.5	42 Mo	$L\gamma_1$	3
2,633.7	47 Ag	L1	4
2,674	43 Te	$L\beta_{2,15}$	7
2,683.2	44 Ru	$L\beta_1$	54
2,692.0	45 Rh	$L\alpha_2$	11
2,696.7	45 Rh	$L\alpha_1$	100
2,767.4	48 Cd	L1	4
2,792	43 Te	$L\gamma_1$	3
2,815.6	17 Cl	$K\beta_1$	6
2,833.3	46 Pd	$L\alpha_2$	11
2,834.4	45 Rh	$L\beta_1$	52
2,836.0	44 Ru	$L\beta_{2,15}$	10
2,838.6	46 Pd	$L\alpha_1$	100
2,904.4	49 In	L1	4
2,955.6	18 Ar	$K\alpha_2$	50
2.957.7	18 Ar	$K\alpha_1$	100
2,964.5	44 Ru	LYi	4
2.978.2	47 Ag	$L\alpha_2$	11
2,984.3	47 Ag	$L\alpha_1$	100
2,990.2	46 Pd	$L\beta_1$	53
2,996.1	90 Th	$M\alpha_1$	100
3,001.3	45 Rh	$L\beta_{2,15}$	10
3,045.0	50 Sn	L1	4
3,126.9	48 Cd	$L\alpha_2$	11
3,133.7	48 Cd	$L\alpha_1$	100
3,143.8	45 Rh	$L\gamma_1$	5
3,150.9	47 Ag	$L\beta_1$	56
3,170.8	92 U	$M\alpha_1$	100
3,171.8	46 Pd	$L\beta_{2,15}$	12
3,188.6	51 Sb	L1	4
3,190.5	18 Ar	$K\beta_{1,3}$	10
3,279.3	49 In	$L\alpha_2$	11
3,286.9	49 In	$L\alpha_1$	100
3,311.1	19 K	$K\alpha_2$	50
3,313.8	19 K	$K\alpha_1$	100
3,316.6	48 Cd	$L\beta_1$	58
3,328.7	46 Pd	$L\gamma_1$	6
3,335.6	52 Ta	L1	4
3,347.8	47 Ag	$L\beta_{2,15}$	13
3,435.4	50 Sn	$L\alpha_2$	11

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
3,444.0	50 Sn	$L\alpha_1$	100
3,485.0	53 I	L1	4
3,487.2	49 In	$L\beta_1$	58
3,519.6	47 As	$L\gamma_1$	6
3,528.1	48 Cd	$L\beta_{2,15}$	15
3,589.6	19 K	$K\beta_{1,3}$	11
3,595.3	51 Sb	$L\alpha_2$	11
3,604.7	51 Sb	$L\alpha_1$	100
3,636	54 Xe	L1	4
3,662.8	50 Sn	$L\beta_1$	60
3,688.1	20 Ca	$K\alpha_2$	50
3,691.7	20 Ca	$K\alpha_1$	100
3,713.8	49 In	$L\beta_{2,15}$	15
3,716.9	48 Cd	$L\gamma_1$	6
3,758.8	52 Te	$L\alpha_2$	11
3,769.3	52 Te	$L\alpha_1$	100
3,795.0	55 Cs	L1	4
3,843.6	51 Sb	$L\beta_1$	61
3,904.9	50 Sn	$L\beta_{2,15}$	16
3,920.8	49 In	$L\gamma_1$	6
3,926.0	53 I	$L\alpha_2$	11
3,937.6	53 I	$L\alpha_1$	100
3,954.1	56 Ba	L1	4
4,012.7	20 Ca	$K\beta_{1,3}$	13
4,029.6	52 Te	$L\beta_1$	61
4,086.1	21 Sc	$K\alpha_2$	50
4,090.6	21 Sc	$K\alpha_1$	100
4,093	54 Xe	$L\alpha_2$	11
4,100.8	51 Sb	$L\beta_{2,15}$	17
4,109.9	54 Xe	$L\alpha_1$	100
4,124	57 La	L1	4
4,131.1	50 Sn	$L\gamma_1$	7
4,220.7	53 I	$L\beta_1$	61
4,272.2	55 Cs	$L\alpha_2$	11
4,286.5	55 Cs	$L\alpha_1$	100
4,287.5	58 Ce	L1	4
4,301.7	52 Te	$L\beta_{2,15}$	18
4,347.8	51 Sb	$L\gamma_1$	8
4,414	54 Xe	$L\beta_1$	60
4,450.9	56 Ba	$L\alpha_2$	11
4,453.2	59 Pr	L1	4
4,460.5	21 Sc	$K\beta_{1,3}$	15
4,466.3	56 Ba	$L\alpha_1$	100
4,504.9	22 Ti	$K\alpha_2$	50
4,507.5	53 I	$L\beta_{2,15}$	19
4,510.8	22 Ti	$K\alpha_1$	100
4,570.9	52 Te	$L\gamma_1$	8
4,619.8	55 Cs	$L\beta_1$	61
4,633.0	60 Nd	L1	4
4,634.2	57 La	$L\alpha_2$	11
4,651.0	57 La	$L\alpha_1$	100
4,714	54 Xe	$L\beta_{2,15}$	20
4,800.9	53 I	$L\gamma_1$	8
4,809	61 Pm	L1	4
4,823.0	58 Ce	$L\alpha_2$	11
4.827.5	56 Ba	$L\beta_1$	60
4,840.2	58 Ce	$L\alpha_1$	100
4,931.8	22 Ti	$K\beta_{1,3}$	15
4,935.9	55 Cs	$L\beta_{2,15}$	20
4,944.6	23 V	$K\alpha_2$	50
4,952.2	23 V	$K\alpha_1$	100
4,994.5	62 Sm	L1	4
5.013.5	59 Pr	$L\alpha_2$	11
5,033.7	59 Pr	$L\alpha_1$	100
5,034	54 Xe	$L\gamma_1$	8
5,042.1	57 La	$L\beta_1$	60
5,156.5	56 Ba	$L\beta_{2,15}$	20
5,177.2	63 Eu	L1	4
5,207.7	60 Nd	$L\alpha_2$	11
5,230.4	60 Nd	$L\alpha_1$	100
5,262.2	58 Ce	$L\beta_1$	61
5,280.4	55 Cs	$L\gamma_1$	8
5,362.1	64 Gd	L1	4
5,383.5	57 La	$L\beta_{2,15}$	21
5,405.5	24 Cr	$K\alpha_2$	50
5,408	61 Pm	$L\alpha_2$	11
5,414.7	24 Cr	$K\alpha_1$	100
5.427.3	23 Y	$K\beta_{1,3}$	15
5.432	61 Pm	$L\alpha_1$	100
5,488.9	59 Pr	$L\beta_1$	61
5,531.1	56 Ba	$L\gamma_1$	9
5,546.7	65 Tb	L1	4
5,609.0	62 Sm	$L\alpha_2$	11
5.613.4	58 Ce	$L\beta_{2,15}$	21
5,636.1	62 Sm	$L\alpha_1$	100
5,721.6	60 Nd	$L\beta_1$	60
5,743.1	66 Dy	L1	4
5,788.5	57 La	$L\gamma_1$	9

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
5,816.6	63 Eu	$L\alpha_2$	11
5,845.7	63 Eu	$L\alpha_1$	100
5,85	59 Pr	$L\beta_{2,15}$	21
5,887.6	25 Mn	$K\alpha_2$	50
5,898.8	25 Mn	$K\alpha_1$	100
5,943.4	67 Ho	L1	1
5.946.7	24 Cr	$K\beta_{1,3}$	15
5,961	61 Pm	$L\beta_1$	61
6,025.0	64 Gd	$L\alpha_2$	11
6,052	58 Ce	$L\gamma_1$	9
6.057.2	64 Gd	$L\alpha_1$	100
6,089.4	60 Nd	$L\beta_{2,15}$	21
6,152	68 Er	L1	4
6,205.1	62 Sm	$L\beta_1$	61
6,238.0	65 Tb	$L\alpha_2$	11
6,272.8	65 Tb	$L\alpha_1$	100
6,322.1	59 Pr	$L\gamma_1$	9
6,339	61 Pm	$L\beta_2$	21
6,341.9	69 Tm	L1	4
6,390.8	26 Fe	$K\alpha_2$	50
6,403.8	26 Fe	$K\alpha_1$	100
6,456.4	63 Eu	$L\beta_1$	62
6,457.7	66 Dy	$L\alpha_2$	11
6,490.4	25 Mn	$K\beta_{1,3}$	17
6,495.2	66 Dy	$L\alpha_1$	100
6,545.5	70 Yb	L1	4
6,587.0	62 Sm	$L\beta_{2,15}$	21
6,602.1	60 Nd	$L\gamma_1$	10
6,679.5	67 Ho	$L\alpha_2$	11
6,713.2	64 Gd	$L\beta_1$	62
6,719.8	67 Ho	$L\alpha_1$	100
6,752.8	71 Lu	L1	4
6,843.2	63 Eu	$L\beta_{2,15}$	21
6,892	61 Pm	$L\gamma_1$	10
6,905.0	68 Er	$L\alpha_2$	11
6,915.3	27 Co	$K\alpha_2$	51
6,930.3	27 Co	$K\alpha_1$	100
6,948.7	68 Er	$L\alpha_1$	100
6,959.6	72 Hf	L1	5
6,978	65 Tb	$L\beta_1$	61
7,058.0	26 Fe	$K\beta_{1,3}$	17
7,102.8	64 Gd	$L\beta_{2,15}$	21
7,133.1	69 Tm	$L\alpha_2$	11
7,173.1	73 Ta	L1	5
7,178.0	62 Sm	$L\gamma_1$	10
7,179.9	69 Tm	$L\alpha_1$	100
7,247.7	66 Dy	$L\beta_1$	62
7,366.7	65 Tb	$L\beta_{2,15}$	21
7,367.3	70 Yb	$L\alpha_2$	11
7,387.8	74 W	L1	5
7,415.6	70 Yb	$L\alpha_1$	100
7,460.9	28 Ni	$K\alpha_2$	51
7,478.2	28 Ni	$K\alpha_1$	100
7,480.3	63 Eu	$L\gamma_1$	10
7,525.3	67 Ho	$L\beta_1$	64
7,603.6	75 Re	L1	5
7,604.9	71 Lu	$L\alpha_2$	11
7,635.7	66 Dy	$L\beta_2$	20
7,649.4	27 Co	$K\beta_{1,3}$	17
7,655.5	71 Lu	$L\alpha_1$	100
7,785.8	64 Gd	$L\alpha_2$	11
7,810.9	68 Er	$L\beta_1$	64
7,822.2	76 Os	L1	5
7,844.6	72 Hf	$L\alpha_2$	11
7,899.0	72 Hf	$L\alpha_1$	100
7,911	67 Ho	$L\beta_{2,15}$	20
8,027.8	29 Cu	$K\alpha_2$	51
8,045.8	77 Ir	L1	5
8,047.8	29 Cu	$K\alpha_1$	100
8,087.9	73 Ta	$L\alpha_2$	11
8,101	69 Tm	$L\beta_1$	64
8,102	65 Tb	$L\alpha_2$	11
8,146.1	73 Ta	$L\alpha_1$	100
8,189.0	68 Er	$L\beta_{2,15}$	20
8,264.7	28 Ni	$K\beta_{1,3}$	17
8,268	78 Pt	L1	5
8,335.2	74 W	$L\alpha_2$	11
8,397.6	74 W	$L\alpha_1$	100
8,401.8	70 Yb	$L\beta_1$	65
8,418.8	66 Dy	$L\alpha_2$	11
8,468	69 Tm	$L\beta_{2,15}$	20
8,493.9	79 Au	L1	5
8,586.2	75 Re	$L\alpha_2$	11
8.615.8	30 Zn	$K\alpha_2$	51
8,638.9	30 Zn	$K\alpha_1$	100
8,652.5	75 Re	$L\alpha_1$	100
8,709.0	71 Lu	$L\beta_1$	66
8,721.0	80 Hg	L1	5
8,747	67 Ho	$L\alpha_2$	11
8.758.8	70 Yb	$L\beta_{2,15}$	20
8.841.0	76 Os	$L\alpha_2$	11
8,905.3	29 Cu	$K\beta_{1,3}$	17
8,911.7	76 Os	$L\alpha_1$	100
8,953.2	81 Tl	L1	6

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
9,022.7	72 Kr	$L\beta_1$	67
9,048.9	71 Lu	$L\beta_2$	19
9,089	68 Er	$L\gamma_1$	11
9,099.5	77 Ir	$L\alpha_2$	11
9,175.1	77 Ir	$L\alpha_1$	100
9,184.5	82 Pb	L1	6
9,224.8	31 Ga	$K\alpha_2$	51
9,251.7	31 Ga	$K\alpha_1$	100
9,343.1	73 Ta	$L\beta_1$	67
9,347.3	72 Hf	$L\beta_2$	20
9,361.8	78 Pt	$L\alpha_2$	11
9,420.4	83 Bi	L1	6
9,426	69 Tm	$L\gamma_1$	12
9,442.3	78 Pt	$L\alpha_1$	100
9,572.0	30 Zn	$K\beta_{1,3}$	17
9,628.0	79 Au	$L\alpha_2$	11
9,651.8	73 Ta	$L\beta_2$	20
9,672.4	74 W	$L\beta_1$	67
9,713.3	79 Au	$L\alpha_1$	100
9,780.1	70 Yb	$L\gamma_1$	12
9,855.3	32 Ge	$K\alpha_2$	51
9,886.4	32 Ge	$K\alpha_1$	100
9,897.6	80 Hg	$L\alpha_2$	11
9,961.5	74 W	$L\beta_2$	21
9,988.8	80 Hg	$L\alpha_1$	100
10,010.0	75 Re	$L\beta_1$	66
10,143.4	71 Lu	$L\gamma_1$	12
10,172.8	81 Tl	$L\alpha_2$	11
10,260.3	31 Ga	$K\beta_3$	5
10,264.2	31 Ga	$K\beta_1$	66
10.268.5	81 Tl	$L\alpha_1$	100
10,275.2	75 Re	$L\beta_2$	22
10,355.3	76 Os	$L\beta_1$	67
10,449.5	82 Pb	$L\alpha_2$	11
10,508.0	33 As	$K\alpha_2$	51
10,515.8	72 Kf	$L\gamma_1$	12
10,543.7	33 As	$K\alpha_1$	100
10,551.5	82 Pb	$L\alpha_1$	100
10,598.5	76 Os	$L\beta_2$	22
10,708.3	77 Ir	$L\beta_1$	66
10,730.9	83 Bi	$L\alpha_2$	11
10,838.8	83 Bi	$L\alpha_1$	100
10,895.2	73 Ta	$L\gamma_1$	12
10,920.3	77 Ir	$L\beta_2$	22
10,978.0	32 Ge	$K\beta_3$	6
10,982.1	32 Ge	$K\beta_1$	60
11,070.7	78 Pt	$L\beta_1$	67
11,118.6	90 Tli	L1	6
11,181.4	34 Se	$K\alpha_2$	52
11,222.4	34 Se	$K\alpha_1$	100
11,250.5	78 Pt	$L\beta_2$	23
11,285.9	74 W	$L\gamma_1$	13
11,442.3	79 Au	$L\beta_1$	67
11,584.7	79 Au	$L\beta_2$	23
11,618.3	92 U	L1	7
11,685.4	75 Re	$L\gamma_1$	13
11,720.3	33 As	$K\beta_3$	6
11,726.2	33 As	$K\beta_1$	13
11,822.6	80 Hg	$L\beta_1$	67
11,864	33 As	$K\beta_2$	1
11,877.6	35 Br	$K\alpha_2$	52
11,924.1	80 Hg	$L\beta_2$	24
11,924.2	35 Br	$K\alpha_1$	100
12,095.3	76 Os	$L\gamma_1$	13
12,213.3	81 Tl	$L\beta_1$	67
12,271.5	81 Tl	$L\beta_2$	25
12,489.6	34 Se	$K\beta_3$	6
12,495.9	34 Se	$K\beta_1$	13
12,512.6	77 Ir	$L\gamma_1$	13
12,598	36 Kr	$K\alpha_2$	52
12,613.7	82 Pb	$L\beta_1$	66
12,622.6	82 Pb	$L\beta_2$	25
12,649	36 Kr	$K\alpha_1$	100
12,652	34 Se	$K\beta_2$	1
12,809.6	90 Th	$L\alpha_2$	11
12,942.0	78 Pt	$L\gamma_1$	13
12,968.7	90 Th	$L\alpha_1$	100
12,979.9	83 Bi	$L\beta_2$	25
13,023.5	83 Bi	$L\beta_1$	67
13,284.5	35 Br	$K\beta_3$	7
13,291.4	35 Br	$K\beta_1$	14
13,335.8	37 Rb	$K\alpha_2$	52
13,381.7	79 Au	$L\gamma_1$	13
13,395.3	37 Rb	$K\alpha_1$	100
13,438.8	92 U	$L\alpha_2$	11
13,469.5	35 Br	$K\beta_2$	1
13,614.7	92 U	$L\alpha_1$	100
13.830.1	80 Hg	$L\gamma_1$	14

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
14,097.9	38 Sr	$K\alpha_2$	52
14,104	36 Kr	$K\beta_3$	7
14,112	36 Kr	$L\gamma_1$	14
14,165.0	38 Sr	$K\alpha_1$	100
14,291.5	81 Tl	$L\gamma_1$	14
14,315	36 Kr	$K\beta_2$	2
14.764.4	82 Pb	$L\gamma_1$	14
14,882.9	39 Y	$K\alpha_2$	52
14,951.7	37 Rb	$K\beta_3$	7
14,958.4	39 Y	$K\alpha_1$	100
14,961.3	37 Rb	$K\beta_1$	14
15,185	37 Rb	$K\beta_2$	2
15,247.7	83 Bi	$L\gamma_1$	14
15,623.7	90 Th	$L\beta_2$	26
15,690.9	40 Zr	$K\alpha_2$	52
15,775.1	40 Zr	$K\alpha_1$	100
15,824.9	38 Sr	$K\beta_3$	7
15,835.7	38 Sr	$K\beta_1$	14
16,084.6	38 Sr	$K\beta_2$	3
16,202.2	90 Th	$L\beta_1$	69
16,428.3	92 U	$L\beta_2$	26
16,521.0	41 Nb	$K\alpha_2$	52
16,615.1	41 Nb	$K\alpha_1$	100
16,725.8	39 Y	$K\beta_3$	8
16,737.8	39 Y	$K\beta_1$	15
17,015.4	39 Y	$K\beta_2$	3
17,220.0	92 U	$L\beta_1$	61
17,374.3	42 Mo	$K\alpha_2$	52
17,479.3	42 Mo	$K\alpha_1$	100
17,654	40 Zr	$K\beta_3$	8
17,667.8	40 Zr	$K\beta_1$	15
17,970	40 Zr	$K\beta_2$	3
18,250.8	43 Te	$K\alpha_2$	53
18,367.1	43 Te	$K\alpha_1$	100
18,606.3	41 Nb	$K\beta_3$	8
18,622.5	41 Nb	$K\beta_1$	15
18,953	41 Nb	$K\beta_2$	3
18,982.5	90 Th	$L\gamma_1$	16
19,150.4	44 Ru	$K\alpha_2$	53
19,279.2	44 Ru	$K\alpha_1$	100
19,590.3	42 Mo	$K\beta_3$	8
19.608.3	42 Mo	$K\beta_1$	15
19,965.2	42 Mo	$K\beta_2$	3
20,073.7	45 Rh	$K\alpha_2$	53
20,167.1	92 U	$L\gamma_1$	15
20,216.1	45 Rh	$K\alpha_1$	100
20,599	43 Te	$K\beta_3$	8
20,619	43 Te	$K\beta_1$	16
21,005	43 Te	$K\beta_2$	4
21,020.1	46 Pd	$K\alpha_2$	53
21,177.1	46 Pd	$K\alpha_1$	100
21,634.6	44 Ru	$K\beta_3$	8
21,656.8	44 Ru	$K\beta_1$	16
21,990.3	47 Ag	$K\alpha_2$	53
22,074	44 Ru	$K\beta_2$	4
22,162.9	47 Ag	$K\alpha_1$	100
22,698.9	45 Rh	$K\beta_3$	8
22,723.6	45 Rh	$K\beta_1$	16
22,984.1	48 Cd	$K\alpha_2$	53
23,172.8	45 Rh	$K\beta_2$	4
23,173.6	48 Cd	$K\alpha_1$	100
23,791.1	46 Pd	$K\beta_3$	8
23,818.7	46 Pd	$K\beta_1$	16
24,002.0	49 In	$K\alpha_2$	53
24,209.7	49 In	$K\alpha_1$	100
24,299.1	46 Pd	$K\beta_2$	4
24,911.5	47 Ag	$K\beta_3$	9
24,942.4	47 Ag	$K\beta_1$	16
25,044.0	50 Sn	$K\alpha_2$	53
25,271.3	50 Sn	$K\alpha_1$	100
25,456.4	47 Ag	$K\beta_2$	4
26,061.2	48 Cd	$K\beta_3$	9
26,095.5	48 Cd	$K\beta_1$	17
26,110.8	51 Sb	$K\alpha_2$	54
26,359.1	51 Sb	$K\alpha_1$	100
26.643.S	48 Cd	$K\beta_2$	4
27.201.7	52 Te	$K\alpha_2$	54
27.237.7	49 In	$K\beta_3$	9
27,275.9	49 In	$K\beta_1$	17
27,472.3	52 Te	$K\alpha_1$	100
27,860.8	49 In	$K\beta_2$	5
28,317.2	53 I	$K\alpha_2$	54
28.444.0	50 Sn	$K\beta_3$	9
28,486.0	50 Sn	$K\beta_1$	17
28,612.0	53 I	$K\alpha_1$	100
29,109.3	50 Sn	$K\beta_2$	5
29,458	54 Xe	$K\alpha_2$	54
29,679.2	51 Sb	$K\beta_3$	9

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
29,725.6	51 Sb	$K_{\beta 1}$	18
29,779	54 Xe	$K_{\alpha 1}$	100
30,389.5	51 Sb	$K_{\beta 2}$	5
30,625.1	55 Cs	$K_{\alpha 2}$	54
30,944.3	52 Te	$K_{\beta 3}$	9
30,972.8	55 Cs	$K_{\alpha 1}$	100
30,995.7	52 Te	$K_{\beta 1}$	18
31,700.4	52 Te	$K_{\beta 2}$	5
31,817.1	56 Ba	$K_{\alpha 2}$	54
32,193.6	56 Ba	$K_{\alpha 1}$	100
32,239.4	53 I	$K_{\beta 3}$	9
32,294.7	53 I	$K_{\beta 1}$	18
33,034.1	57 La	$K_{\alpha 2}$	54
33,042	53 I	$K_{\beta 2}$	5
33,441.8	57 La	$K_{\alpha 1}$	100
33,562	54 Xe	$K_{\beta 3}$	9
33,624	54 Xe	$K_{\beta 1}$	18
34,278.9	58 Ce	$K_{\alpha 2}$	55
34,415	54 Xe	$K_{\beta 2}$	5
34,719.7	58 Ce	$K_{\alpha 1}$	100
34,919.4	55 Cs	$K_{\beta 3}$	9
34,986.9	55 Cs	$K_{\beta 1}$	18
35,550.2	59 Pr	$K_{\alpha 2}$	55
35,822	55 Cs	$K_{\beta 2}$	6
36,026.3	59 Pr	$K_{\alpha 1}$	100
36,304.0	56 Ba	$K_{\beta 3}$	10
36,378.2	56 Ba	$K_{\beta 1}$	18
36,847.4	60 Nd	$K_{\alpha 2}$	55
37,257	56 Ba	$K_{\beta 2}$	6
37,361.0	60 Nd	$K_{\alpha 1}$	100
37,720.2	57 La	$K_{\beta 3}$	10
37,801.0	57 La	$K_{\beta 1}$	19
38,171.2	61 Pm	$K_{\alpha 2}$	55
38,724.7	61 Pm	$K_{\alpha 1}$	100
38,729.9	57 La	$K_{\beta 2}$	6
39,170.1	58 Ce	$K_{\beta 3}$	10
39,257.3	58 Ce	$K_{\beta 1}$	19
39,522.4	62 Sm	$K_{\alpha 2}$	55
40,118.1	62 Sm	$K_{\alpha 1}$	100
40,233	58 Ce	$K_{\beta 2}$	6
40,652.9	59 Pr	$K_{\beta 3}$	10
40,748.2	59 Pr	$K_{\beta 1}$	19
40,901.9	63 Eu	$K_{\alpha 2}$	56
41,542.2	63 Eu	$K_{\alpha 1}$	100
41,773	59 Pr	$K_{\beta 2}$	6
42,166.5	60 Nd	$K_{\beta 3}$	10
42,271.3	60 Nd	$K_{\beta 1}$	19
42,308.9	64 Gd	$K_{\alpha 2}$	56
42,996.2	64 Gd	$K_{\alpha 1}$	100
43,335	60 Nd	$K_{\beta 2}$	6
43,713	61 Pm	$K_{\beta 3}$	10
43,744.1	65 Tb	$K_{\alpha 2}$	56
43,826	61 Pm	$K_{\beta 1}$	19
44,481.6	65 Tb	$K_{\alpha 1}$	100
44,942	61 Pm	$K_{\beta 2}$	6
45,207.8	66 Dy	$K_{\alpha 2}$	56
45,289	62 Sm	$K_{\beta 3}$	10
45,413	62 Sm	$K_{\beta 1}$	19
45,998.4	66 Dy	$K_{\alpha 1}$	100
46,578	62 Sm	$K_{\beta 2}$	6
46,699.7	67 Ho	$K_{\alpha 2}$	56
46,903.6	63 Eu	$K_{\beta 3}$	10
47,037.9	63 Eu	$K_{\beta 1}$	19
47,546.7	67 Ho	$K_{\alpha 1}$	100
48,221.1	68 Er	$K_{\alpha 2}$	56
48,256	63 Eu	$K_{\beta 2}$	6
48,555	64 Gd	$K_{\beta 3}$	10
48,697	64 Gd	$K_{\beta 1}$	20
49,127.7	68 Er	$K_{\alpha 1}$	100
49,772.6	69 Tm	$K_{\alpha 2}$	57
49,959	64 Gd	$K_{\beta 2}$	7
50,229	65 Tb	$K_{\beta 3}$	10
50,382	65 Tb	$K_{\beta 3}$	20
50,741.6	69 Tm	$K_{\alpha 1}$	100
51,354.0	70 Yb	$K_{\alpha 2}$	57
51,698	65 Tb	$K_{\beta 2}$	7
51,957	66 Dy	$K_{\beta 3}$	10
52,119	66 Dy	$K_{\beta 1}$	20
52,388.9	70 Yb	$K_{\alpha 1}$	100
52,965.0	71 Lu	$K_{\alpha 2}$	57
53,476	66 Dy	$K_{\beta 2}$	7
53,711	67 Ho	$K_{\beta 3}$	11
53,877	67 Ho	$K_{\beta 1}$	20
54,069.8	71 Lu	$K_{\alpha 1}$	100
54,611.4	72 Hf	$K_{\alpha 2}$	57
55,293	67 Ho	$K_{\beta 2}$	7
55,494	68 Er	$K_{\beta 3}$	11
55,681	68 Er	$K_{\beta 1}$	21

Energie linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego uszeregowane według rosnącej energii oraz ich względne natężenie w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danej serii ($K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, $M_{\alpha 1}$) (ciąg dalszy)

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
55,790.2	72 Hf	$K\alpha_1$	100
56,277	73 Ta	$K\alpha_2$	57
57,210	68 Er	$K\beta_2$	7
57,304	69 Tm	$K\beta_3$	11
57,517	69 Tm	$K\beta_1$	21
57,532	73 Ta	$K\alpha_1$	100
57,981.7	74 W	$K\alpha_2$	58
59,090	69 Tm	$K\beta_2$	7
59,140	70 Yb	$K\beta_3$	11
59,318.2	74 W	$K\alpha_1$	100
59,370	70 Yb	$K\beta_1$	21
59,717.9	75 Re	$K\alpha_2$	58
60,980	70 Yb	$K\beta_2$	7
61,050	71 Lu	$K\beta_3$	11
61,140.3	75 Re	$K\alpha_1$	100
61,283	71 Lu	$K\beta_1$	21
61,486.7	76 Os	$K\alpha_2$	58
62.970	71 Lu	$K\beta_2$	7
62,980	72 Hf	$K\beta_3$	11
63,000.5	76 Os	$K\alpha_1$	100
63,234	72 Hf	$K\beta_1$	22
63,286.7	77 Ir	$K\alpha_2$	58
64,895.6	77 Ir	$K\alpha_1$	100
64,948.8	73 Ta	$K\beta_3$	11
64,980	72 Hf	$K\beta_2$	7
65,112	78 Pt	$K\alpha_2$	58
65,223	73 Ta	$K\beta_1$	22
66,832	78 Pt	$K\alpha_1$	100
66,951.4	74 W	$K\beta_3$	11
66,989.5	79 Au	$K\alpha_2$	59
66,990	73 Ta	$K\beta_2$	7
67,244.3	74 W	$K\beta_1$	22
68,803.7	79 Au	$K\alpha_1$	100
68.895	80 Hg	$K\alpha_2$	59
68,994	75 Re	$K\beta_3$	12
69,067	74 W	$K\beta_2$	8
69,310	75 Re	$K\beta_1$	22
70,819	80 Hg	$K\alpha_1$	100
70,831.9	81 Tl	$K\alpha_2$	60
71,077	76 Os	$K\beta_3$	12
71,232	75 Re	$K\beta_2$	8
71,413	76 Os	$K\beta_1$	23
72,804.2	82 Pb	$K\alpha_2$	60
72,871.5	81 Tl	$K\alpha_1$	100
73,202.7	77 Ir	$K\beta_3$	12
73,363	76 Os	$K\beta_2$	8
73,560.8	77 Ir	$K\beta_1$	23
74,814.8	83 Bi	$K\alpha_2$	60
74,969.4	82 Pb	$K\alpha_1$	100
75,368	78 Pt	$K\beta_3$	12
75,575	77 Ir	$K\beta_2$	8
75,748	78 Pt	$K\beta_1$	23
77,107.9	83 Bi	$K\alpha_1$	100
77,580	79 Au	$K\beta_3$	12
77,850	78 Pt	$K\beta_2$	8
77,984	79 Au	$K\beta_1$	23
79,822	80 Hg	$K\beta_3$	12
80,150	79 Au	$K\beta_2$	8
80,253	80 Hg	$K\beta_1$	23
82,118	81 Tl	$K\beta_3$	12
82,515	80 Hg	$K\beta_2$	8
82,576	81 Tl	$K\beta_1$	23
84,450	82 Pb	$K\beta_3$	12
84,910	81 Tl	$K\beta_2$	8
84,936	82 Pb	$K\beta_1$	23
86,834	83 Bi	$K\beta_3$	12
87,320	82 Pb	$K\beta_2$	8
87,343	83 Bi	$K\beta_1$	23
89,830	83 Bi	$K\beta_2$	9
89,953	90 Th	$K\alpha_2$	62
93,350	90 Th	$K\alpha_1$	100
94,665	92 U	$K\alpha_2$	62
98,439	92 U	$K\alpha_1$	100
104,831	90 Th	$K\beta_3$	12
105,609	90 Th	$K\beta_1$	24
108,640	90 Th	$K\beta_2$	9
110,406	92 U	$K\beta_3$	13
111.300	92 U	$K\beta_1$	24
114,530	92 U	$K\beta_2$	9

Krawędzie absorpcji pierwiastków dla różnych serii (keV)

Element	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
H	.00400								
He	.02100								
Li	.05475								
Be	.11100								
B	.18800								
C	.28384								
N	.40000								
O	.53170								
F	.68700								
Ne	.86690								
Na	1.07300		.03060						
Mg	1.30500	.06284	.04973	.04945					
Al	1.56000	.08701	.07278						
Si	1.83900		.10060						
P	2.14600		.13200						
S	2.47200			.16500					
Cl	2.82300			.20200					
Ar	3.20300			.24500					
K	3.60800		.29460						
Ca	4.03900		.35290	.34931					
Sc	4.49300			.40100					
Ti	4.96700		.45440	.45430					
V	5.46600			.51130					
Cr	5.99000	.74100	.69100	.59800					
Mn	6.53900			.64000		.04950			
Fe	7.11200		.72080	.70740		.05380			
Co	7.70900		.79380	.77900		.06100			
Ni	8.33300	1.00900	.87060	.85360			.06581		
Cu	8.97900	1.09700	.95268	.93306	.11210	.07770	.07470		
Zn	9.65900	1.19400	1.04300	1.02000		.09050	.08620		
Ga	10.36700	1.29800	1.14300	1.11600		.10360			
Ge	11.10300	1.41500	1.24800	1.21700		.12300		.03010	

Krawędzie absorpcji pierwiastków dla różnych serii (keV) (ciąg dalszy)

Element	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
As	11.86700	1.52700	1.35900	1.32400					
Se	12.65800	1.65400	1.47700	1.43600					.05443
Br	13.47400	1.78200	1.59600	1.55000					.07100
Kr	14.32600	1.92100	1.72800	1.67500				.09504	.09383
Rb	15.20000	2.06600	1.86400	1.80500					.11000
Sr	16.10500	2.21700	2.00700	1.94000					.13300
Y	17.03800	2.37300	2.15600	2.08000					.15600
Zr	17.99800	2.53200	2.30700	2.22300					.18000
Nb	18.98600	2.69800	2.46500	2.37100					.20400
Mo	20.00000	2.86600	2.62600	2.52100					.22800
Te	21.04400	3.04300	2.79400	2.67700					.25300
Ru	22.11700	3.22400	2.96700	2.83800					.28000
Rh	23.22000	3.41200	3.14700	3.00400					.30700
Pd	24.35000	3.60500	3.33100	3.17400					.33500
Ag	25.51400	3.80600	3.52400	3.35200				.40220	.39810
Cd	26.71100	4.01800	3.72700	3.53800				.44080	
In	27.94000	4.23800	3.93800	3.73100					.44300
Sn	29.20000	4.46500	4.15700	3.92900				.51100	
Sb	30.49100	4.69900	4.38100	4.13300					.52800
Te	31.81400	4.94000	4.61200	4.34200	1.00600				.57200
I	33.16900	5.18900	4.85300	4.55800	1.07300			.63100	
Xe	34.56100	5.45300	5.10400	4.78300	1.14500		.92810		.67200
Cs	35.98200	5.71400	5.36000	5.01200	1.21700	1.06500			.72600
Ba	37.43800	5.98900	5.62400	5.24700	1.29300	1.13700	1.06300	.79670	.78010
La	38.92200	6.26200	5.89100	5.48300	1.36200	1.20500	1.12400		.83200
Ce	40.44100	6.54900	6.16400	5.72400	1.45300	1.27300	1.18600		.88300
Pr	41.98800	6.83500	6.44000	5.96400	1.51100	1.33800	1.24300	.94480	.92570
Nd	43.56600	7.12000	6.72200	6.20800	1.57600	1.40300	1.29800	.99510	.97340
Pm	45.18900	7.42800	7.01300	6.45900	1.64700	1.47200	1.35700	1.05200	1.02700
Sm	46.83100	7.73700	7.31200	6.71600	1.72300	1.54100	1.42000	1.10600	1.09000
Eu	48.51600	8.05200	7.61700	6.97700	1.80000	1.61400	1.48100	1.16100	1.13100
Gd	50.23600	8.37600	7.93000	7.24300	1.88100	1.68800	1.54400	1.21800	1.18600

Krawędzie absorpcji pierwiastków dla różnych serii (keV) (ciąg dalszy)

Element	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
Tb	51.99300	8.70800	8.25200	7.51400	1.96800	1.76800	1.61200	1.27500	1.24200
Dy	53.78500	9.04600	8.58100	7.79000	2.04700	1.84200	1.67600	1.33300	1.29500
Ho	55.61500	9.39400	8.91800	8.07100	2.12900	1.92300	1.74200	1.39200	1.35200
Er	57.48200	9.75100	9.26400	8.35800	2.20700	2.00600	1.81200	1.45400	1.41000
Tm	59.38600	10.11500	9.61700	8.64800	2.30700	2.09000	1.88500	1.51500	1.46800
Yb	61.32900	10.48600	9.97800	8.94400	2.39800	2.17300	1.95000	1.57700	1.52800
Lu	63.31000	10.87000	10.34800	9.24400	2.49200	2.26400	2.02400	1.64000	1.58900
Hf	64.34700	11.27000	10.73900	9.56100	2.60100	2.36600	2.10800	1.71700	1.66200
Ta	67.41200	11.68100	11.13500	9.88100	2.70800	2.46900	2.19400	1.79400	1.73500
W	69.52100	12.09900	11.54300	10.20600	2.82000	2.57500	2.28100	1.87200	1.81000
Re	71.67200	12.52600	11.95800	10.53500	2.93200	2.68200	2.36800	1.94900	1.88300
Os	73.86600	12.96700	12.38400	10.87000	3.04900	2.79200	2.45800	2.03100	1.96000
Ir	76.10700	13.41800	12.82300	11.21500	3.17400	2.90900	2.55100	2.11600	2.04100
Pt	78.39000	13.87900	13.27200	11.56300	3.29600	3.02700	2.64600	2.20200	2.12200
Au	80.72000	14.35100	13.73300	11.91800	3.42500	3.14800	2.76300	2.29100	2.20600
Hg	83.09700	14.83800	14.20800	12.28300	2.56200	3.27900	2.84700	2.38500	2.29500
Tl	85.52500	15.34600	14.69700	12.65700	3.70400	3.41600	2.95700	2.48500	2.39000
Pb	87.99900	15.86000	15.11900	13.03400	3.85100	3.55400	3.06700	2.58600	2.48400
Bi	90.52100	16.38700	15.71000	13.41800	3.99900	3.69700	3.17700	2.68800	2.58000
Po	93.10000	16.93800	16.24300	13.81300	4.15000	3.85400	3.30200	2.79800	2.68300
At	95.72400	17.49200	16.78400	14.21300	4.31700	4.00800	3.42600	2.90900	2.78700
Rn	97.39800	18.04800	17.33600	14.61900	4.48200	4.15900	3.53800	3.02200	2.89300
Fr	101.13000	18.63800	17.90500	15.03000	4.65200	4.32700	3.66300	3.13600	3.00000
Ra	103.92000	19.23600	18.48300	15.44300	4.82200	4.49000	3.79200	3.24900	3.10500
Ac	106.75000	19.83900	19.08200	15.87000	5.00200	4.65600	3.90900	3.37000	3.21900
Th	109.64000	20.47100	19.69200	16.29900	5.18200	4.83200	4.04600	3.49100	3.33200
Pa	112.59000	21.10300	20.31300	16.73200	5.36700	5.00100	4.17400	3.61100	3.44200
U	115.60000	21.75600	20.94600	17.16500	5.54800	5.18200	4.30400	3.72800	3.55200
Np	118.67000	22.42500	21.59900	17.60900	5.72300	5.36600	4.43500	3.85100	3.66600
Pu	121.81000	23.09600	22.26500	18.05600	5.93300	5.54100	4.55700	3.97300	3.70800

SKOROWIDZ

Aberracja sferyczna 72
Absorbent 61
Absorpcja 61
Adsorpcja 125
Amorficzne
- *materiały* 11
- *struktury warstwowe* 72
Amplituda 28, 83
Analiza chemiczna
- *bezwzorcowa* 84
- *jakościowa* 101
- *ilościowa* 108, 126
Anihilacja 61
Aproksymacja stochastyczna 114
Atomowy czynnik struktury 42
Augera
- *elektrony* 51
- *zjawisko* 53
Avogadro liczba 63
Bariera potencjału 40
Beera- Bouguera-Lamberta prawo 62
Bethego wzór 129
Biologiczny 11, 86
Blocha funkcja falowa 14
Bohra model 11
Boltzmanna
- *rozkład* 13
- *równanie transportu* 45
Borna przybliżenie 47
Borna-Karmana warunki graniczne 15
Bragga wzór 71
Brilluoine'a strefa 15
Brzegowe warunki 32
Całka logarytmiczna 33
Centrum rozpraszania 27
Comptona zjawisko 47
Costera-Kroniga przejścia 53
Czas martwy 91
Częstotliwość promieniowania 47
Detekcja 50, 58
Detektor
- *elektronów* 63, 69
- *Everhata-Thornleya* 67
- *promieniowania X* 74
- *półprzewodnikowy* 69, 70
- *Robinsona* 69
- *SDD* 123

Diraca
- *funkcja delta* 27
- *równanie* 38
Droga swobodna 44
Duane'a – Hunta granica 48
Dublet 103
Dyfrakcja 119
Dyfrakcyjna siatka 71
Dyskretny 16, 61
Dyskryminacja 74
Dyspersja
- *długości fali* 81
- *energii* 82
Dystrybuanta rozkładu normalnego 37
Elektron
- *droga swobodna* 44
- *energia kinetyczna* 67
- *głębokość wnikania* 37
- *masa efektywna* 118
- *masa spoczynkowa* 129
- *niskoenergetyczny* 40
- *pęd* 41
- *quasi-swobodny* 61
- *rdzenia* 11
- *sprężyście wstecznie rozproszony* 12
- *trajektoria* 32
- *wiązki pierwotnej* 39
- *wtórny* 39
- *zasięg* 40
Elektronowa mikroskopia
- *skaningowa* 43
- *transmisyjna* 112, 122
Elektronowe przejścia
- *Costera – Kroniga* 20
- *dipolowe* 22
- *kwadrupolowe* 20
Elektrostatyczny 41
Emisja
- *polowa* 117
- *spontaniczna* 61
- *termiczna* 117
- *wymuszona* 61
Eulera kąty 31
Fala płaska 26
Faradaya puszka 67
Fermiego
- *energia* 23
- *poziom* 12, 16, 17, 18, 95, 98
Fluorescencja 53

Fotoelektryczne zjawisko
- *wewnętrzne* 61
- *zewnętrzne* 61
Fotoelektron 67
Fotony 71
Fotopowielacz 67
Fouriera
- *analiza* 29
- *szereg* 29
- *szybka transformata (FFT)* 96
- *transformata prosta i odwrotna* 96
Funkcja
- *falowa* 41
- *potęgowa* 33
- *wykładnicza* 33
Funkcja gęstości stanów elektronowych 17, 22
Funkcja rozkładu
- *Fermiego-Diraca* 13
- *Lorentza* 80
- *Maxwella-Boltzmanna* 13
Gaz kwantowy 14
Gazowy licznik 74
Generatory liczb pseudolosowych 37
German 74, 80, 107
Głębokość dyfuzji 45
Granica wykrywalności 83
Greena funkcja 27, 131
Hamiltonian 14
Hamowanie elektronu 34
Heisenberga zasada nieoznaczoności 13
Horyzontalny parametr 45, 58
Interferencja 71, 127
Iteracja
- *paraboliczna* 114
- *prosta* 114
- *Wegsteina* 114
Jądro 36
Johanna konfiguracja 72, 81
Johanssona konfiguracja 72, 101
Kalibracja detektora 90
Kalibracji krzywa 111
Kalibracyjna linia 111, 127
Katodoluminescencja 13
Kąt
- *bryłowy* 28
- *odbioru* 63
- *rozpraszania* 31, 42
- *ugięcia* 71
Kolimator 96

Korekcyjne procedury (ZAF, LOS, PAP, PROZA) 113
Korpuskularny 71
Kosinus kierunkowy 36
Krawędź absorpcji 99
Kreacja 61
Kroniga – penneya model 15
Krotność energii wzbudzenia 52
Krótkofalowa granica 48
Krytyczna energia wzbudzenia 64
Krzem 74, 78, 82, 86, 90, 123
Kwant promieniowania 23
Kwantowa
- *liczba* 51
- *teoria rozpraszania* 52
Landaua model 32, 129
Liczba atomowa 23
Liczby kwantowe 21
Liczby zmiennoprzecinkowe 37
Licznik
- *Geigera-Muellera* 74
- *jonizacyjny* 110
- *proporcjonalny* 110
Linia
- *fluorescencji wewnętrznej* 76
- *jonizacji detektora* 76
- *podwojenia energii* 105
Linie Kikouchi 119
Linie widmowe
- *naturalna szerokość* 23
- *satelitarne niskoenergetyczne* 24, 95, 98
- *satelitarne wysokoenergetyczne* 24
- *serie widmowe K, L, M* 20
- *symbole* 19
Macierzowy element 41
Masa atomowa 63
Masa zredukowana 43
Masowy współczynnik absorpcji 62
Metody symulacyjne 59
Mikroanaliza rentgenowska 24, 30, 50, 94, 108, 122, 124
Mikrokalorymetr 77
Model jednoelektronowy 13
Monochromator 72, 78, 81, 96, 128
Monochromatyczny 71
Monokryształ 72, 101
Monte Carlo 36, 58, 66, 88, 90, 116
Multiplet 103
Nadprzewodnikowy 77, 107, 123

Napięcie przyspieszające 126

Nierelatywistyczny 25
Obszar
- *detekcji* 41
- *generacji* 58
Odchylenie standardowe 83
Okresowość ciągu liczb 37
Orientacja krystalograficzna 119
Osobliwości 42
Para elektron-dziura 75
Parowanie próżniowe 86
Pasma
- *energetyczne* 20, 21
- *przewodnictwa* 16
- *walencyjne* 16
Pasmowa teoria 13
Piksel 91, 93
Plancka stała 21
Plazmony 24
Podcałkowe wyrażenie 35
Poissona
- *rozkład* 37, 44
- *równanie* 42
Pole krystaliczne 11
Potencjał
- *ekranowany* 42
- *jonizacji* 30
- *kulombowski* 42
- *nieekranowany* 42
- *rozpraszający* 42
Poziom
- *stacjonarny* 12
- *energetyczny* 19
Półprzewodnik
- *domieszkowy* 11
- *samoistny* 75
- *typu n* 69
- *typu p* 69
Praca wyjścia 12, 118
Prawdopodobieństwo
- *dystrybuanta* 37, 44
- *funkcja gęstości* 17
- *rozkład* 18
Proces
- *losowy* 65
- *Markowa* 65
- *stochastyczny* 65, 83
Promieniowanie
- *charakterystyczne* 51

- *ciągłe* 64
- *hamowania* 71
Promień ekranowania 43
Przejścia
- *bezpromieniste* 12, 22
- *promieniste* 12, 53
Przekrój czynny
- *całkowity* 130
- *różniczkowy* 28
Przerwa energetyczna 74
Przestrzenna zdolność rozdzielcza 122
Przesunięcia chemiczne 94
Przetwornik analogowo-cfrowy 110
Przybliżenie nierelatywistyczne 25
Pseudo-foton 47
Pseudokryształ 72
Pseudolosowe liczby 37, 45
Rachunek zaburzeń 13, 49
Ramana oddziaływania 61
Rayleigha rozpraszanie 61
Reguły wyboru 19
Relatywistyczna mechanika 25
Rowlanda okrąg 72
Rozkład
- *Fermiego-Diraca* 17
- *Gaussa* 80, 97
- *jednostajny (równomierny)* 37
- *jonizacji* 53, 57
- *Lorentza* 81, 97
- *Maxwella-Boltzmanna* 13
- *normalny* 111
- *Poissona* 83
- *przestrzenny ładunku* 42
Rozpraszanie
- *jednokrotne (pojedyncze)* 44, 45, 61
- *niesprężyste* 12, 130
- *sprężyste* 12, 119
- *wielokrotne* 40, 41, 44
Rozpylanie katodowe 86
Równania ruchu 14
Rutherforda wzór 39
Samouzgodnione pole 13
Schroedingera równanie 26
Sieć krystaliczna
- *odwrotna - wektor translacji* 14
- *prosta - wektor translacji* 14
Skaningowa mikroskopia 30
Skład 84, 86
Spektrometr

- *z dyspersją długości fali* 71, 73, 81, 127
- *z dyspersją energii* 125
Spektroskopia
- *elektronowa* 31
- *elektronów Augera* 31
- *elektronów wtórnych* 12, 41, 67
- *promieniowania X* 21, 122
- *z dyspersją długości fali* 109, 123
- *z dyspersją energii* 109
Splot 96
Stacjonarny
- *proces* 12, 61
- *stan* 12, 51, 61
Symulacja Monte Carlo 36, 38, 45, 88, 116
Szerokość połówkowa 80
Średnica wiązki 45
Środek ciężkości 105
Termistorowy 77, 123
Termodynamiczna równowaga 51, 87
Thomsona – Whiddingtona wzór 30
Translacji wektor 25
Waga statystyczna 103
Wartość oczekiwana (średnia) 44
Warstwa
- *podwójna* 40
- *przypowierzchniowa* 40
Warunki brzegowe 33
Wektor falowy 47
Wiązka
- *elektronów* 11
- *promieniowania X* 71
Widmo
- *częstości* 119
- *długości fal* 101
- *energii* 67, 69, 84
Wydajność fluorescencyjna 54
Zachowanie energii i pędu 39
Zakres
- *nadfioletu* 13
- *podczerwieni* 13
- *widzialny* 13
Zdarzenie losowe 37
Zdolność rozdzielcza 79
Zjonizowany 52
Zmienna losowa 83, 111

LITERATURA

- Adda Y., Philibert J., La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
- Akhiezer A. I., Berestecki W. B., Kvantovaia elektrodinamika, izd. III, Nauka, Moskva 1969.
- Andukinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D., Rhys. Rev. B., v. 58, 1998, p. 7565.
- Andukinov A. L., Rehr J. J., Rhys. Rev. B., v. 62, 2000, p. 2437.
- Bastin G. F., Heijligers H. J. M., Quant. Electr. Probe Microanal. of Carb. in Bin. Carb., University of Technology Eindhoven, Eindhoven 1990.
- Bastin, G.F. & Heijligers, H.J.M., Quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements (boron-oxygen). In: Electron Probe Quantitation, Heinrich, K.F.J. & Newbury, D.E. (eds), Plenum Press, New York 1991, p. 145 - 161.
- Baun W. L., in Electron Probe Microanalysis, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press, New York-London 1969a, p. 45-72
- Baun W. L., Rev. Sci. Instr., Vol. 40, 1969b, p. 1101.
- Berestetskii, V. B., Lifshitz, E. M., & Pitaevskii, L. P., Quantum Electrodynamics, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2nd Edition, 1971.
- Berger MJ, Seltzer SM Studies in the Penetration of Charges Particles in Matter. Nuclear Science Series Report #39, NAS-NRC Publication 1133. Washington, DC: National Academy of Science, 1964, p. 205.
- Bethe H. A., Ann. Phys., 5, 1930, p. 325.
- Bethe, H.A., Z. Physik 76, 1932, p. 293-299.
- Bethe H. A., Ashkin J., Experimental Nuclear Physics, Wiley, New York 1953.
- Bishop H. E., Proc. Phys. Soc.,85, 1965, p. 855.
- Bishop H. E., X-ray optics and microanalysis, Paris, Hermann, 1966, p. 112.
- Bojarski W., Barszcz E., Mikroanalizator rentgenowski, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1969.
- Bracewell R., The Fourier transform and its aplications, McGraw-Hill, New York 1965.
- Breit G., Teller E., ApJ, 91, 1940, p. 215.
- Brown J. D., in Electron Probe Microanalysis, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London 1969, p. 45-72.
- Brown J. D., Packwood R. H., X-Ray Spectr., Vol. 11, 1982, p. 187.
- Brown JD, Packwood RH., Methods for quantitative electron probe microanalysis of small particles and thin films, Apl. Surf. Sci., vol.26, no.3, Sept. 1986, p. 294-305 .

- Burhop E. H. S., J. Phys. Rad., 16, 1955, p. 625.
- Cameron R. E., Microsc. & Anal., Vol. 41, 1994, p. 11.
- Castaing R., Descamps J., J. Phys. Radium, 16, 1955, p. 304.
- Castaing R., in Advances in Electronics and Electron Physics, ed. L. Marton, Vol. 13, Academic Press, New York 1960, p. 317.
- Chantler C.T., Radiat. Phys. Chem. 13, 1999, p. 231.
- Cliff G., Lorimer G. W., Proc. 5th Eur. Congr. Electr. Microsc., Manchester 1972, p. 146.
- Colby J. W., Adv. X-ray Anal., Vol. 11, 1968, p. 287.
- Compton A. H., Allison S. K., X-rays in Theory and Experiment, Van Nostrand, New York 1935.
- Cramer C. J., Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2002, p. 153 – 189.
- Criss J., Birks L. S., in The Electron Microprobe, McKinley, Heinrich, Wittry, 1968.
- Davydov A. S., Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa 1969.
- Danilatos G. D., Microsc. Res. & Tech., Vol. 25, 1993a, p. 354.
- Danilatos G. D., Microsc. Res. & Tech., Vol. 25, 1993b, p. 529.
- Dingley D.J., Randle V., Review: Microtexture determination by electron backscatter diffraction, J. Mat. Sci., 27, 1992, p. 4545-4566.
- Drouin D., Réal Couture A., Gauvin R., Hovington P., Horny P., Demers H., Casino Version 2.42, 2002.
- Duane W. D., Hunt F. L., Phys. Rev., 6, 1915, p. 166.
- Duncumb P. J., Microsc., Vol. 7, 1968, p. 581.
- Dyson N. A., Promieniowanie rentgenowskie w fizyce atomowej i jądrowej, PWN, Warszawa 1978.
- Faryna M., Analiza zależności krystalograficznych faz składowych w kompozytach z osnową ceramiczną, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków, 2003, p. 1-116.
- Gauvin, R., Lifshin, E., Demers, H., Horny, P. & Campbell, H., Win X-ray: A new Monte Carlo program that computes X-ray spectra obtained with a scanning electron microprobe. Microscopy and Microanalysis, 12, 2006, p. 49 – 64.
- Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd Edition , 2005.

- Goudsmit S., Saunderson J.L., Multiple scattering of electrons, Phys. Rev. 57, 1940a, p. 24-29.
- Goudsmit S., Saunderson J.L., Multiple scattering of electrons. II, Phys.Rev. 58, 1940b, p. 36-42.
- Green M., Proc. Phys. Soc., 82, 1963, p. 204.
- Hague C., Bonelle C., in Band Structure of Metals and Alloys, ed. Fabian D. J., Watson L. M., Academic Press, 1973, p. 89 – 96.
- Heinrich K. F. J., Newbury, D.E., Myklebust, R.L. and Fiori, C.E., Editors, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, National Bureau of Standards Special Publication 604, US Govt. Printing Office, Wash. DC 20402, 1981, p. 445.
- Heinrich K.F.J. and D.E. Newbury, Electron Probe Quantitation, Plenum Press, New York, 1991.
- Heinrich K.F.J. , J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107, 2002, p. 483–485.
- Henke B. L., Gullikson E. M., Davis J. C., X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmmision, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92, Atomic Data and Nuclear Data Tables, v.54, nr 2, 1993 (July), p. 181-342.
- Huang T. C., Fung A., White R. L., X-ray Spectrom., Vol. 18, 1989, p. 53-56.
- Hubbell J. H., Seltzer S. M., Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy- Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, 1968.
- Humphreys J.F., Quantitative metallography by electron backscattered diffraction, J. Microsc., 197, 3, 1999, p. 170-185.
- Irwin K. D., Hilton G. C., Wollman D. A., Martinis J. M., J. Apl. Phys., Vol. 83, No. 8, 1998, p. 3978-3985.
- Johnson R., Energy – Dispersive X-Ray Microanalysis, ed. D. Vaughan, Kevex. Instruments, San Carlos, 1989.
- Joy D. C., Scanning Microsc., Vol. 5, No. 2, 1991, p. 329-37.
- Joy D. C., Monte Carlo Simulation in Turbo Pascal, software ed. D. C. Joy, 1995a.
- Joy D. C., Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis, OxfordUniversity Press, Oxford, 1995b.
- Joy D. C., Improving matrix correction, Mikrochim. Acta, vol. 138, 2002, p. 105-113.
- Kalos M.H., Whitlock P.A., Monte Carlo Methods, vol. 1, Wiley, New York 1986.
- Kanaya K., Okayama S., J. Phys. D: Apl. Phys., Vol. 5, 1972, p. 43.
- Kanaya K., Ono S., J. Phys., D: Apl. Phys., Vol. 11, 1978, p. 1495.
- Katz L., Penfold A.S., Rev. Mod. Phys., 24, 1952, p. 28.

- Kefi M., André J-M., Heno Y., Giorgi G., C. Bonnelle, X-ray attenuation and anomalous scattering factors of medium-Z elements aroud their K edge, Physical Review A, v. 45, nr 5, 1992, p. 2859-2867.
- Kiefer J., Wolfowitz J., Ann. Math. Stat., Vol. 23, No. 3, 1952.
- Kramers H. A., Phil. Mag., 46, 1923, p. 836.
- Krause M. O., Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 1979, p. 307.
- Krause M. O., Oliver J. H., Natural Widths of Atomic K and L Levels, Ka X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 1979, p. 329.
- Kronig R. de L., Penney W. G., Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, Proc. Roy. Soc. (London), 130A, 1931, p. 499–513.
- Landau L., Lifszyc E., Elektrodynamika ośrodków ciągłych, PWN, Warszawa 1960.
- L'Ecuyer P., Efficient and portable combined random number generators, Commun. ACM 31, 1988, p. 742-749.
- Leroux J., Think T. P., Revised tables of X-ray absorption coefficient, Claisse Scientific Corporation, Québec, 1977.
- Levelut C., Cabaret D., Benoit M., Jund P., Flank A.-M., Multiple scattering calculations of the XANES Si K-edge in amorphous silica, J. Non-Crystal. Sol., v. 7014A, 2001, p. 1-5.
- Levine z. H., Grantham S., Mass absorption coefficient of tugsten for 1600-2100 eV, Phys. Rev. B, v. 65, 2002, 064111, p. 1-5.
- Levine Z. H., Ravel B., Identification of materials in integrated circuit interconnects using x-ray absorption near-edge spectroscopy, J. Apl. Phys., v. 85, nr 1, 1999, p. 558-564.
- Lipmann B. A., Schwinger J., Phys. Rev., 79, 1950, p. 469.
- Love G., Bleay S. M., Chapman A. R., Scott V. D., Inst. Phys. Conf. Ser. No. 130, 1992, p. 91-94.
- Love G., Cox M. G. C., Scott V. D., J. Phys. D: Apl. Phys., 11, 1978, p. 7-21.
- Love G., Scott V. D., Inst. Phys. Conf. Ser. No. 90, Chapter II, 1987, p. 349.
- Mansfield J. F., X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction?, Mikrochim. Acta 132, 2000, p. 137-143.
- Mathieu C., Microsc. & Anal., Vol. 55, 1996, p. 19.
- Messiah A., Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1962.
- Möller C., Ann. Phys.,14, 1932, p. 531.
- Mott N.F. and H.S.W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, 3rd edition, Oxford Univ. Press, London 1965.

- Nemoshkalenko W. W., Rentgenovskaia emisssionnaia spektroskopia metallov i splavov, Naukova Dumka, Kiev 1972.
- Owens A., Fraser G. W., Gurman S. J., Near K-edge linear attenuation coefficients for Si, SiO_2 and Si_3N_4, Rad. Phys. Chem., v. 65, 2002, p. 109-121.
- Packwood R. H., Brown J. D., X-ray Spectrom., 10, 1971, p. 138.
- Paduch J., Barszcz E., J. Microsc. Spectrosc. Electr., 11, 1986, p. 81.
- Philibert J., Tixier R., Brit. J. Apl. Phys., Vol. 1, 1968, p. 685.
- Pouchou J. L., Pichoir F., Rech. Aérosp., 13, 1984.
- Pouchou J-L, Pichoir F, Boivin D. In Proceedings of the 12th ICXOM, Krakow (Poland), 1989, Jasienska S, Maksymowicz L.J. (eds)., Academy of Mining and Metallurgy: Krakow 1990, p. 52.
- Pouchou, J., Pichoir, F., Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes aplying the model PAP. In: Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E. (Eds.), Electron Probe Quantitative Analysis. Plenum Press, New York, USA, 1991, p. 31–75.
- Pouchou J.-L., Deslile N., Henoc J., First evaluation of HURRICANE software for Monte Carlo simulation - Part I: Computation principles and basic aplications to homogeneous and layered targets, Proc. 9th EMAS Workshop, Florence, Italy, 2005.
- Pouchou J.-L., First evaluation of HURRICANE software for Monte Carlo simulation – Part II: Aplications to rough or porous specimen, small particle and multiphase specimen., Proc. 9th EMAS Workshop, Florence, Italy, 2005.
- Powell C. J., Rev. Mod. Phys., Vol. 48, No. 1, 1976, p. 33-47.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Portable random number generators", Computers in Physics 6, 1992, p. 522-524.
- Randle V., Microtexture determination and its aplications, Inst. Mater., Vol. 510, Bourne Press, Bournemouth, 1992.
- Reed S. J. B., Quantitative Electron Probe Microanalysis, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1983.
- Reed S. J. B., Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, Cambridge 1993.
- Reimer L., Krefting E. R., NBS Spec. Publ. 460, ed. Heinrich K. F. J., Newbury D. E., Yakowitz H, 1975, p. 45.
- Reimer L. Scanning Electron Microscopy, Springer-Verlag, Heidelberg 1985.
- Robbins H., Monro S., Ann. Math. Stat., Vol. 22, No. 1, 1951.
- Salvat F., Simulation of electron multiple elastic scattering", Radiat. Phys. Chem. 53, 1998, p. 247-256.

- Salvat F. i in., Monte Carlo simulation of electron transport and X-ray generation, Proc. 8th EMAS European Workshop, Spain 2003, p. 179-205.
- Salvat F., Fernandez-Varea J. M., Sempau J., PENELOPE, a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport, Universitat de Barcelona, V. 2003.
- Schmitz U., Ryder P. L., Pitsch W., in Proc. 5th ICXOM, 1969, p. 104.
- Schiff L.I., Quantum Mechanics, 3rd edition, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo 1968.
- Schwarz A.J, Kumar M, Adams B.L., Electron backscatter diffraction in materials science, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.
- Schwarzer R.A., Automated crystal lattice orientation maping using a computer-controlled SEM, Micron., 28, 1997, p. 249-265.
- Shinoda G., Murata K., Shimizu R., NBS Spec. Publ. 298, ed. Heinrich K. F. J., 1968, p. 155.
- Shinoda G., in Electron Probe Microanalysis, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London, 1969, p. 15-44.
- Sikorski K., w Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, Praca zbiorowa pod redakcją A. Szummera, WNT, Warszawa 1994.
- Slater J. C., Phys. Rev., 81, 1951, p. 385.
- Small J.A., Michael J.R., Phase identification of individual crystalline particles by electron backscatter diffraction, J. Microsc., 201, 2001, p. 59-69.
- Spieler H., Introduction to Radiation Detectors and Electronics, 1998.
- Spieler H., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment A342 (1), 1994, p. 205-213.
- Spieler H., Semiconductor Detector Systems , Oxford University Press, USA, 2005.
- Springer G., X-Ray Spectr., Vol. 5, 1976, p. 88.
- Szummer A., w Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, WNT, Warszawa 1994.
- Takahashi H., Okumura T., Seo Y., Kabaya A., Crittchell J. W., Inst. Phys. Conf. Ser., No.130, 1992, p. 99-100.
- Thiel B. L., Image Formation in Low Vacuum SEM, Microchim. Acta, Vol.145, 2004, p. 243–247.
- Thiel B. L., Imaging and Microanalysis in Environmental Scanning Electron Microscopy, Microchim Acta, Vol.155, 2006, p. 39–44.
- Thomas P. M., Brit. J. Apl. Phys., 14, 1963, p. 397.
- Van Capellen E., Schmitz A., Ultramicroscopy, Vol. 41, 1992, p. 193-199.
- Vignes A., Dez G., J. Phys D 1, 1309, 1968.

- Wentzel G., Zeit. Phys., 43, 1927, p. 524.
- Whiddington R., Proc. Roy. Soc., Ser. A 86, 1912, p. 360.
- Wittry D. B., Sun S., J. Apl. Phys., Vol. 67, 1990, p. 1633.
- Wittry D. B., Sun S., J. Apl. Phys., Vol. 69, 1991, p. 3886.
- Wollman D. A., Irwin K. D., Hilton G. C., Dulcie L. L., Newbury D. E., Martinis J. M., J. Microsc., Vol. 188, No. 3, 1997, p. 196-223.
- Wright S.I., Adams B.L., Automatic analysis of electron backscatter diffraction patterns, Metallurg. Trans., 23A, 1992, p. 759-767.
- Wright S.I., Adams B.L., Kunze K., Orientation imaging: the emergence of a new microscopy, Metallurg. Trans., 24A, 1993, p. 819-831.
- Żelechower M., Paluch E., Wilczak B., Proc. Eur. Meet. on Cryst. Growth'82, Prague, 1982, p. 423-424 (D70).
- Żelechower M., Inst. Phys. Conf. Ser., No. 130, 1992, p. 157-160.
- Żelechower M., Proc. 14th ICXOM, Kanton 1995, p. 18.
- Żelechower M., Irregular effects in X-ray spectra of Mg-Se compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. No 165, 2000a,p. 413-414.
- Żelechower M, Sopicka-Lizer M, The observation of strong absorption of the yttrium L-alpha line in sialon ceramics, Mikrochim. Acta 132 (2-4), 2000b, p. 387-390.
- Żelechower M., Rozprawa habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Hutnictwo, z. 56, Gliwice, 2000.
- Żelechower M, Grecka J, Weszka J, et al., The corrected value of the Y L alpha mass absorption coefficient in silicon, Mikrochim. Acta 145 (1-4), 2004, p. 271-273.
- Zięba P., Rozprawa habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Hutnictwo, z. 51, Gliwice 1996.
- Ziebold T. O., Ogilvie R. E., Anal. Chem., Vol. 36, 1964, p. 322.
- Zieliński R., Generatory liczb losowych, WNT, Warszawa 1979.
- Zieliński R., Wieczorkowski R., Komputerowe generatory liczb losowych, WNT, Warszawa1997.