

ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P. 3353 / 00

Michał ŻELECHOWER

TECHNIKI SPECJALNE
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ
W BADANIACH MATERIAŁOZNAWCZYCH

HUTNICTWO

z. 56



GLIWICE 2000

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1460



P3353/00

Michał ŻELECHOWER

**TECHNIKI SPECJALNE
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ
W BADANIACH MATERIAŁOZNAWCZYCH**

OPINIODAWCY

Dr hab. inż. Jan Łaskawiec - Prof. nadzw. Politechniki Śląskiej
Doc. dr hab. inż. Paweł Zięba

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski
REDAKTOR DZIAŁU – Doc. dr hab. inż. Stanisław Serkowski
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Lesko

REDAKCJA

Mgr Anna Błażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 5
44-100 Gliwice
tel./fax (0-32) 237-13-81
Dział Sprzedaży i Reklamy (0-32) 237-18-48

www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl
wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakł. 110+83 egz. Ark. wyd. 7,5 Ark. druk. 5 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g
Oddano do druku 15.05.2000 r. Podpis. do druku 15.05.2000 r. Druk ukończ. w maju 2000 r.

Fotokopie, druk i oprawę wykonał „ROLEK”, Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

SPIS TREŚCI

WAŻNIEJSZE SYMBOLE UŻYWANE W TEKŚCIE	9
WSTĘP	11
1. AKTUALNY STAN WIEDZY W ZAKRESIE WYBRANYCH ZAGADNIENI MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ	13
1.1. Podstawowe pojęcia z zakresu rozpraszania elektronów w kryształach	13
1.2. Zasięg elektronów w kryształach	15
1.3. Przekrój czynny generacji elektronów wtórnych	17
1.4. Przekrój czynny sprężystego rozpraszania elektronów na jądrach atomowych	18
1.5. Przekrój czynny generacji ciągłego promieniowania X	18
1.6. Przekrój czynny generacji charakterystycznego promieniowania X	20
1.7. Eksperymentalne oszacowanie głębokości obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X	22
1.8. Widma promieniowania X o wysokiej zdolności rozdzielczej	24
1.9. Trendy rozwojowe w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej	25
2. SFORMUŁOWANIE PRZEDMIOTU I TEZY ROZPRAWY	29
3. BADANIA WŁASNE	30
3.1. Modyfikacja teoretycznych podstaw metodyki badawczej w mikroanalizie rentgenowskiej	30
3.1.1. Terminologia wprowadzona przez autora	30
3.1.2. Rozpraszanie elektronów w funkcji głębokości	31
3.1.3. Obszar detekcji elektronów wtórnych	34
3.1.4. Obszar detekcji elektronów sprężysto wstecznie rozpraszonych	36
3.1.5. Generacja ciągłego promieniowania X w funkcji głębokości	38
3.1.6. Wydajność generacji charakterystycznego promieniowania X w funkcji głębokości	39

3.2. Metoda eksperymentalnego określania horyzontalnego rozmiaru obszaru detekcji i jej zastosowania dla materiałów inżynierskich	41
3.2.1. Metodyka badawcza	41
3.2.2. Wyniki badań	43
3.2.3. Model matematyczny eksperymentu	44
3.2.4. Rozwiązanie zagadnienia poprzez dopasowanie splotu parametryzowanej funkcji aparaturowej metodą regresji	46
3.2.5. Określanie postaci funkcji aparaturowej poprzez rozplatanie z zastosowaniem transformacji Fouriera	48
3.2.6. Zastosowanie metody dopasowania splotu oraz rozplatania metodą transformacji Fouriera w wybranych materiałach inżynierskich	48
3.2.7. Metody oparte na symulacji ruchu elektronu w kryształach (Monte Carlo)	54
3.3. Metoda otrzymywania widm charakterystycznego promieniowania X o wysokiej zdolności rozdzielczej	56
3.3.1. Przykłady zastosowań wybranych technik specjalnych w materiałach inżynierskich	56
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	62
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH PUBLIKACJI AUTORA ZE STRESZCZENIAMI	64
LITERATURA	70
PROGRAM CONVOLUTION	74
STRESZCZENIE	76

CONTENTS

SIGNIFICANT SYMBOLS IN THE TEXT	9
INTRODUCTION	11
1. SELECTED PROBLEMS OF AN ELECTRON PROBE	
X-RAY ANALYSIS – PRESENT STATE OF KNOWLEDGE	13
1.1. Basic concepts of electron scattering in crystals	13
1.2. Penetration range of electrons in crystals	15
1.3. The cross-section of secondary electrons production	17
1.4. The cross-section of primary electrons elastic scattering by nuclei	18
1.5. The cross-section of <i>Bremsstrahlung</i> formation	18
1.6. The cross-section of characteristic X-rays formation	20
1.7. Experimental estimation of characteristic X-rays detection depth	22
1.8. Wavelength dispersive X-ray spectra of high resolution	24
1.9. Development of electron microscopy and electron probe X-ray analysis – current trends	25
2. THE DISSERTATION SUBJECT AND THESIS	29
3. RESULTS OF INVESTIGATIONS	30
3.1. Revision of theoretical background of an electron probe X-ray analysis	30
3.1.1. Terminology introduced by the author	30
3.1.2. Depth dependence of electron scattering	31
3.1.3. Detection area of secondary electrons	34
3.1.4. Detection area of backscattered electrons	36
3.1.5. Depth dependence of <i>Bremsstrahlung</i> emission	38
3.1.6. Depth dependence of characteristic X-rays yield	39
3.2. The lateral diameter of characteristic X-rays detection area – experimental determination and the method's applications in engineering materials ..	41
3.2.1. Experimental methods	41
3.2.2. Experimental results	43

3.2.3. Mathematical model of the experiment	44
3.2.4. The problem solution by the least squares fitting of the instrumental window function convolution	46
3.2.5. The problem solution by deconvolution – application of the Fourier transform	48
3.2.6. The convolution least squares fitting and deconvolution methods – applications in selected group of engineering materials	48
3.2.7. The problem solution by Monte Carlo simulation	54
3.3. The method of obtaining of high resolution wavelength dispersive X-ray spectra	56
3.3.1. Application examples	56
4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS	62
THE LIST OF SELECTED AUTHOR'S PAPERS WITH ABSTRACTS	64
REFERENCES	70
PROGRAMME LISTING CONVOLUTION	74
ABSTRACT	77

TABLES DES MATIERES

SIGNIFICANTS SYMBOLES DANS LE TEXTE	9
INTRODUCTION	11
1. PROBLEMES SPÉCIFIQUES A LA MICROANALYSE PAR MICROSONDE ÉLECTRONIQUE – ÉTAT ACTUEL DE LA SCIENCE	13
1.1. Principes de base de la dispersion des électrons par les cristaux	13
1.2. Parcours des électrons dans les cristaux	15
1.3. Section efficace de la formation des électrons secondaires	17
1.4. Section efficace de diffusion élastique des électrons sur les noyaux atomiques	18
1.5. Section efficace de la formation de rayonnement continu X	18
1.6. Section efficace de la formation de rayonnement caractéristique X	20
1.7. Méthodes expérimentales d'estimation de la profondeur de rayonnement caractéristique X	22
1.8. Spectre X de haute résolution en dispersion de longueur d'onde	24
1.9. Tendances actuelles en microscopie électronique et en rayonnement caractéristique X	25
2. EXPOSÉ DU SUJET D'ÉTUDE	29
3. RÉSULTATS DES RECHERCHES	30
3.1. Révision du contexte théorique en rayonnement caractéristique X	30
3.1.1. Terminologie introduite par l'auteur	30
3.1.2. Dispersion d'électron en fonction de la profondeur	31
3.1.3. Zone de détection des électrons secondaires	34
3.1.4. Zone de détection des électrons rétrodiffusés	36
3.1.5. L'émission X continue en fonction de la profondeur	38
3.1.6. Efficacité de la production de rayonnements caractéristiques X en fonction de profondeur	39

3.2. Estimation de la région horizontale de détection des RX – Détermination expérimentale et application aux matériaux industriels	41
3.2.1. Méthodes expérimentales	41
3.2.2. Résultats expérimentaux	43
3.2.3. Modélisation mathématique	44
3.2.4. Ajustement de la convolution de la fonction de l'appareil par la méthode des moindres carrés	46
3.2.5. Problème de la déconvolution à l'aide de la transformation de Fourier	48
3.2.6. Les méthodes de convolution – déconvolution par la méthode des moindres carrés - application aux matériaux industriels	48
3.2.7. Simulation du parcours des électrons dans un cristal par la méthode de Monte-Carlo	54
3.3. Méthode d'obtention du spectre haute résolution en dispersion de longueur d'onde	56
3.3.1. Exemples d'applications en recherches matériaux	56
4. DISCUSSION ET CONCLUSION	62
LISTE DES PRINCIPALES PUBLICATIONS AVEC RÉSUMÉS	64
BIBLIOGRAPHIE	70
PROGRAMME PAR L'ORDINATEUR CONVOLUTION	74
RÉSUMÉ	78

WAŻNIEJSZE SYMBOLE UŻYWANE W TEKŚCIE

$\{\alpha_i\}, \{\alpha_1, \alpha_2\}$	zbiór parametrów opisujących funkcję aparaturową
α_j	parametry opisujące cząstkę rozproszoną
ε	przekaz energii w procesie rozpraszania
ε_{max}	energia maksymalna elektronów wtórnych
φ_a	fala płaska opisująca cząstkę po rozproszeniu
$\varphi(\rho z)$	funkcja rozkładu jonizacji
λ	długość fali promieniowania X
μ	masa zredukowana
θ	kąt rozproszenia cząstki elementarnej
ρ	gęstość
σ	przekrój czynny na rozpraszanie
ω_{max}	częstość maksymalna ciągłego promieniowania X
Ω	kąt bryłowy
$\{y_k\}$	zbiór wyników pomiarów profilów dyfuzji
$1s, 3p^{3/2}$	oznaczenia poziomów stacjonarnych elektronu w atomie
$A(x)$	funkcja opisująca rzeczywisty profil stężenia pierwiastka
A_{ba}	amplituda rozpraszania
A_i	masa atomowa
c	prędkość światła w próżni
D_C, D_E	współczynniki dyfuzji
e	ładunek elektronu
E, E_0	energia
E_C, E_{Cl}, E_{CK}	krytyczna energia wzbudzenia
E_k	energia kinetyczna
$f(x)$	funkcja gęstości prawdopodobieństwa
$F(x)$	eksperymentalny profil stężenia pierwiastków
FFT	szybka transformata Fouriera
$G(x)$	funkcja aparaturowa
h	stała Plancka
$H(\gamma, x)$	funkcja opisująca profil dyfuzji
J_i	potencjał jonizacji
\mathbf{k}	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_{III}	symbol poziomu elektronowego
m_0	masa spoczynkowa elektronu
M_{IV}	symbol poziomu elektronowego
N_0	natężenie strumienia cząstek przed rozproszeniem
p_1	pęd elektronu
R	promień okręgu Rowlanda
R_1, R_2	współrzędne elektronu
R_{max}	maksymalny zasięg elektronu w kryształach
$S^2(a_1, a_2)$	wariancja z próby
$T\{F\}$	transformata Fouriera
$T^{-1}\{F\}$	odwrotna transformata Fouriera
u	krotność krytycznej energii wzbudzenia
v	prędkość
V	potencjał
$W_{1/2}$	szerokość połowkowa linii spektralnej
x_{max}	maksymalny zasięg elektronów w kryształach
z_d	głębokość dyfuzji elektronów
Z_i	liczba atomowa

WSTĘP

W ostatnich dziesięcioleciach elektronowa mikroskopia skaningowa w połączeniu ze spektroskopią promieniowania X przekształciła się w nową metodę badawczą, znaną pod nazwą mikroanalizy rentgenowskiej. Obecnie należy ona do najefektywniejszych metod badania materiałów w stanie stałym. Dotyczy to zarówno monokryształów, materiałów polikrystalicznych, jak i ciał bezpostaciowych (amorficznych), a także preparatów biologicznych. Metoda ta dostarcza informacji nie tylko o strukturze powierzchni materiałów oraz ich składzie chemicznym, lecz również o ich niektórych ważnych właściwościach fizykochemicznych. Spektroskopię promieniowania X z dyspersją długości fali lub z dyspersją energii często łączy się z elektronową mikroskopią skaningową w ramach tych samych aparaturowych zestawów badawczych. Ogólnie biorąc takie kombinowane metody prowadzą się do wykorzystania efektów i zjawisk towarzyszących oddziaływaniu zogniskowanej wiązki elektronów o odpowiednio dobranej energii z obiektami fizycznymi tworzącymi badany materiał. Metody te umożliwiają uzyskanie informacji o istotnych własnościach materiałów z mikroobszaru o objętości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów sześciennych.

Jednym z fundamentalnych problemów w metodzie mikroanalizy rentgenowskiej jest określenie obszaru przestrzennego, charakteryzującego wybrane zjawisko oddziaływania elektronów wiązki pierwotnej w zależności od ich energii oraz właściwości samego materiału. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia wówczas, gdy badamy w materiale obiekty o rozmiarach porównywalnych z rozmiarami określonymi przez przestrzenną zdolność rozdzielczą metody. Należą do nich na przykład wydzielenia (koherentne lub niekoherentne), granice ziarn w materiale polikrystalicznym, warstwy powierzchniowe materiałów, czy granice faz w strukturach warstwowych. Problematyka ta ma więc decydujące znaczenie w zagadnieniach początkowych stadiów wzrostu kryształów i dyfuzji, czy mechanizmów dekohezji. Jeżeli szerokość profilu dyfuzji otrzymanego eksperymentalnie wynosi przy bezpośrednim pomiarze kilka mikrometrów, to okazuje się, że jego rzeczywista szerokość może być nawet dwukrotnie mniejsza. Ten fakt oznacza, że współczynnik dyfuzji wyliczony na podstawie bezpośrednich pomiarów jest obciążony poważnym błędem w stosunku do jego wartości rzeczywistej.

Zaproponowane przez autora techniki specjalne umożliwiają taką korekcję wyników eksperymentalnych, które pozwalają zbliżyć się do rzeczywistej szerokości profilu, a tym samym do rzeczywistej wartości współczynnika dyfuzji. Umożliwiają one również określenie pewnych cech jakościowych procesu dyfuzji. Nie należy zapominać, iż ze względu na pewne ograniczenia fizyczne 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. Ponieważ detekcja poszczególnych sygnałów związana jest ściśle ze stosowanymi technikami eksperymentalnymi, a te ostatnie podlegają stałemu rozwojowi,

oprócz samych zjawisk fizycznych zostaną w pewnych wypadkach krótko omówione także niektóre odpowiadające im techniczne aspekty detekcji.

Inną możliwością oferowaną przez mikroanalizę rentgenowską (spektrometry promieniowania X z dyspersją długości fali) jest precyzyjny pomiar położenia i kształtu linii widmowych. Wyniki takich pomiarów pozwalają na określenie stanu chemicznego danego pierwiastka w badanym materiale, przez co należy rozumieć jakościowe i ilościowe charakterystyki jego wiązania w materiale. Pomiar taki umożliwia więc pośrednio analizę fazową materiału. Trzeba zaznaczyć, że analizy można przeprowadzać dla obiektów o niewielkich rozmiarach ($\sim 1 \mu\text{m}$) bez konieczności ich ekstrakcji. Ponadto metoda ta może dawać pozytywne wyniki w przypadku niewielkich ilości badanej fazy, czyli wówczas, gdy zawodzi analiza dyfrakcji promieniowania X. Jednak uzyskanie pozytywnych wyników uwarunkowane jest zastosowaniem specjalnych technik pomiarowych i zaawansowanych metod przetwarzania danych doświadczalnych wykorzystujących teorię splotu, analizę Fouriera oraz analizę regresji. Technika specjalna zaproponowana przez autora obejmuje zarówno aspekty eksperymentalne zagadnienia, jak i metody matematyczne przetwarzania wyników doświadczalnych. Została ona zastosowana do uzyskania zaawansowanych charakterystyk użytkowych wybranych materiałów inżynierskich.

W pracy omówiono szereg zagadnień z zakresu podstaw teoretycznych metodyki badawczej mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej, jak również przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące zastosowania technik specjalnych mikroanalizy rentgenowskiej. W rozdziale 1 dokonano przeglądu literatury z zakresu podstaw fizycznych metody mikroanalizy rentgenowskiej obejmującego zagadnienia rozpraszania elektronów w kryształach (rozd. 1.1, 1.2), a w szczególności przedstawiono równania na przekrój czynny rozpraszania elektronów na jądrach, elektronach swobodnych i elektronach ze stacjonarnych poziomów atomowych (rozd. 1.3 do 1.6). Zaprezentowano także metody oszacowania głębokości obszaru w materiale, z którego możliwa jest rejestracja charakterystycznego promieniowania X (rozd. 1.7), oraz omówiono metody stosowane w spektroskopii miękkiego promieniowania X celem uzyskania widm o wysokiej zdolności rozdzielczej (rozd. 1.8). W rozdziale 1.9 zostały przedstawione trendy rozwojowe w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej. W rozdziale 3 (Badania własne) zostały opisane wyniki prac autora, które można podzielić na trzy grupy zagadnień. Pierwsza część (rozd. 3.1) to modyfikacja podstaw teoretycznych metodyki mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej, obejmująca także terminologię wprowadzoną przez autora. W szczególności dokonano w tej części pracy obliczeń pozwalających na oszacowanie rozmiarów obszaru detekcji sygnału elektronów wtórnych oraz obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X. W części drugiej (rozd. 3.2 i 3.3) zaprezentowano dwie autorskie techniki specjalne mikroanalizy rentgenowskiej, obejmujące zarówno procedury doświadczalne, jak i zaawansowane metody obliczeniowe, niezbędne do otrzymania czytelnych wyników eksperymentu. Pierwsza z technik specjalnych umożliwia precyzyjne określenie horyzontalnych rozmiarów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X (rozd. 3.2). Druga z nich pozwala na precyzyjny pomiar kształtu i położenia linii widmowych charakterystycznego promieniowania X (rozd. 3.3). I wreszcie w części trzeciej (rozd. 3.2.6 i 3.3.1) podano przykłady zastosowań omówionych technik specjalnych dla wybranych materiałów inżynierskich. Aby zaprezentować tematykę badawczą leżącą w kręgu zainteresowań autora pracy, dołączono do rozprawy streszczenia ważniejszych publikacji z jego udziałem.

1. AKTUALNY STAN WIEDZY W ZAKRESIE WYBRANYCH ZAGADNIENIŃ MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ

Przeźrenna zdolność rozdzielcza elektronowej mikroskopii skaningowej i mikroanalizy rentgenowskiej jest jednym z kluczowych zagadnień tej metody. W niniejszym rozdziale dokonano przeglądu metod teoretycznych oraz eksperymentalnych pozwalających z różną precyzją określić rozmiary obszaru generacji i obszaru detekcji dla sygnałów elektronowych oraz sygnałów ciągłego i charakterystycznego promieniowania X. Celem uściślenia i ujednolicenia stosowanego nazewnictwa i terminologii niezbędne wydaje się także krótkie wprowadzenie teoretyczne w fizyczne podstawy metody.

1.1. PODSTAWOWE POJĘCIA Z ZAKRESU ROZPRASZANIA ELEKTRONÓW W KRYSTALE

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 (Davydov, 1969), że w przybliżeniu nierelatywistycznym w układzie środka masy można potraktować taki proces rozpraszania jako rozproszenie wirtualnej cząstki o *masie zredukowanej*

$$\mu = m \cdot M / (m + M) \quad (1.1)$$

w polu potencjału V . Energia oddziaływania cząstek zależy od ich wzajemnej odległości. Sytuacja eksperymentalna jest przedstawiona na rys. 1.1. Jako środek masy przyjmuje się punkt przecięcia linii przerywanych na rys. 1.1 (asymptoty torów cząstek). Kąt θ nazywany jest kątem rozproszenia cząstki, a jego wartość związana jest zarówno z energią rozpraszanej cząstki, jak i z wartością potencjału rozpraszającego.

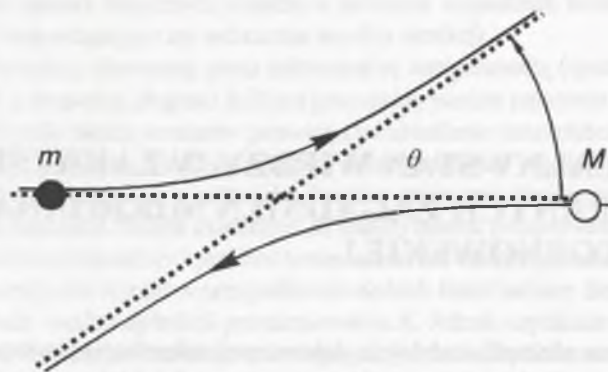
Należy odnieść się także do zagadnienia zakresu stosowalności przybliżenia nierelatywistycznego. Ponieważ w mechanice relatywistycznej energię kinetyczną elektronu można zapisać jako różnicę energii całkowitej i spoczynkowej, to zależność prędkości względnej elektronu od jego energii kinetycznej przyjmie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

$$\frac{v}{c} = \sqrt{1 - \left[\frac{m_0 c^2}{E_k + m_0 c^2} \right]^2} \quad (1.2)$$

gdzie: E_k – energia kinetyczna elektronu,

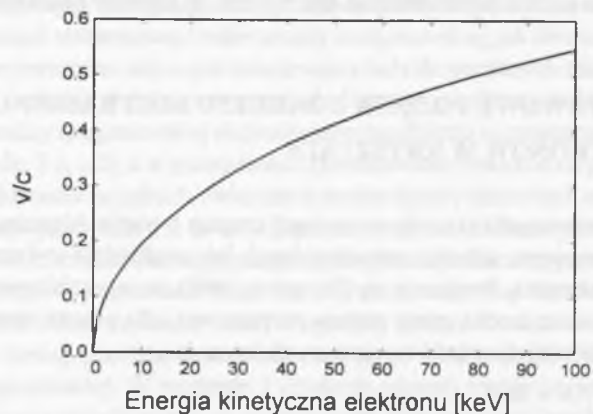
$m_0 c^2$ – jego energia spoczynkowa (511 keV).

Powyższą zależność przedstawiono graficznie na rys. 1.2.



Rys. 1.1. Model rozpraszania cząstki o masie m na cząstce o masie M w tzw. układzie laboratoryjnym (Davydov, 1969)

Fig. 1.1. The scattering model of a particle of mass m on another particle of mass M in the laboratory coordinates system (Davydov, 1969)



Rys. 1.2. Względna prędkość elektronu w funkcji jego energii kinetycznej (przypadek relatywistyczny)

Fig. 1.2. Relative electron velocity versus its kinetic energy (relativistic approximation)

Jeśli przyjąć, że umowną granicą stosowalności przybliżenia nierelatywistycznego jest prędkość elektronu równa $1/3$ prędkości światła, to powinno się ograniczyć napięcia przyspieszające 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) oraz pojawiający się strumień cząstek rozproszonych. Przy tych założeniach otrzymuje się jako rozwiązanie równania Schrödingera amplitudę rozpraszania w tzw. pierwszym przybliżeniu Borna (Messiah, 1972)

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \varphi_b | \hat{V} | \varphi_a \rangle \quad (1.3)$$

gdzie: φ_a i φ_b są przybliżonymi funkcjami falowymi cząstki padającej i rozproszonej (tzw. fale płaskie), a symbol ograniczony nawiasami trójkątnymi jest macierzowym elementem rozpraszania.

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 (Davydov, 1969).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \right]^2 \left| \langle \varphi_b | \hat{V} | \varphi_a \rangle \right|^2 \quad (1.4)$$

Stosowanie pierwszego przybliżenia Borna jest dozwolone, jeśli energia kinetyczna cząstek przed rozproszeniem jest dużo większa niż średnia energia potencjalna rozpraszającego pola siłowego

$$\frac{\hbar^2}{2\mu d^2} \ll V \quad (1.5)$$

gdzie: d – efektywny zakres oddziaływania tego pola.

Warunek ten jest z pewnością spełniony dla rozpraszania elektronów o energiach rzędu kilkudziesięciu keV w kryształach, a więc stosowanie pierwszego przybliżenia Borna jest dozwolone w opisie sytuacji eksperymentalnych z zakresu mikroanalizy rentgenowskiej.

1.2. ZASIĘG ELEKTRONÓW W KRYSZTALE

Straty energii elektronu związane z rozpraszaniem niesprężystym i stopniową utratą energii przez elektrony pierwotne ze wzrostem głębokości opisał między innymi Landau (1960) w ujęciu makroskopowym dla przypadku nierelatywistycznego. Otrzymał on wyrażenie na średnią stratę energii elektronu na jednostkę odległości od powierzchni materiału, przy założeniu że jest ona skutkiem rozpraszania niesprężystego, a przekaz energii w pojedynczym akcie rozpraszania jest nie większy od ε .

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\pi e^4}{E} \ln \frac{4E\varepsilon}{\hbar^2 \omega^2} \quad (1.6)$$

Bethe i Ashkin (1953) zaproponowali wyrażenie na straty energii elektronu o energii E w kryształach pierwiastka o liczbie atomowej Z_i , masie atomowej A_i i potencjale jonizacji J_i

$$-\frac{dE}{dx} = \alpha \frac{Z_i}{EA_i} \ln \left[\beta \frac{E}{J_i} \right] \quad (1.7)$$

gdzie: α, β – stałe numeryczne.

Warto zauważyć podobieństwo tego wzoru do równania zaproponowanego przez Landaua. 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 przy zastosowaniu różnego rodzaju aproksymacji można znaleźć w literaturze (np. Love, Cox, Scott, 1978; Brown, Packwood, 1982). Inne, znacznie prostsze wyrażenie półempiryczne zaproponowali Thomson i Whiddington (1912).

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{const}{E} \quad (1.8)$$

Celem określenia zasięgu elektronów (wzdłuż normalnej do powierzchni) R_{max} stosuje się także wyrażenia przybliżone (patrz Kanaya, Okayama, 1972).

$$R_{max} = 2.76 \cdot 10^{-11} \frac{A_i E_0^{5/3} (1 + 0.978 \cdot 10^{-6} E_0)^{5/3}}{\rho_i Z_i^{8/9} (1 + 1.957 \cdot 10^{-6} E_0)^{4/3}} \quad (1.9)$$

Jeżeli we wzorze (1.9) E_0 wyrażone jest w eV, a ρ w g/cm^3 , wtedy otrzymuje się R_{max} w cm. Stosowane są również inne wzory empiryczne (patrz np. Reed, 1983).

$$R_{max} = \frac{4120}{\rho} E_0^{1.265 - 0.0425 \ln E_0} \quad (1.10)$$

We wzorze (1.10) E_0 wyrażone jest w MeV, ρ w g/cm^3 , a R_{max} w μm . Ponieważ analityczny opis ruchu szybkich elektronów w kryształach napotyka na istotne trudności rachunkowe, zaproponowano (Green, 1963; Bishop, 1965; Shinoda, 1969) wykorzystanie metod symulacyjnych opartych na teorii prawdopodobieństwa, znanych jako metody Monte Carlo. Metody te wymagają bardzo szybkich komputerów i właściwie dopiero przełom lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych przyniósł zadowalające wyniki obliczeń (patrz Paduch, 1979; Paduch, Barszcz 1985).

Pełne omówienie metody dla modelu pojedynczego i wielokrotnego rozpraszania elektronów podał D. Joy (1991). Zagadnienie może być opisane 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). Nawiązując do teorii prawdopodobieństwa można stwierdzić, 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 war-

tość przekroju czynnego na rozproszenie określonego typu. Natomiast zmiennymi losowymi są koordynaty ruchu elektronu po rozproszeniu (kierunek ruchu określony przez trzy kosinusy kierunkowe wektora prędkości oraz długość tego wektora). Zmienną losową jest również długość drogi swobodnej elektronu (odcinek między kolejnymi rozproszeniami). Każda z tych zmiennych losowych ma pewien rozkład prawdopodobieństwa określony przez odpowiednią funkcję gęstości – na przykład długość drogi swobodnej ma rozkład Poissona.

Aby określić wartości wszystkich zmiennych losowych, po rozproszeniu wykorzystuje się generatory liczb losowych, 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 (Zieliński, 1982). Jeśli metodą tą zostanie wygenerowana dostatecznie duża liczba możliwych trajektorii elektronu, to wykorzystując hipotetyczną znajomość funkcji gęstości prawdopodobieństwa można obliczyć wartości oczekiwane (średnie) parametrów opisujących zachowanie się elektronów w kryształach (głębokość penetracji, energię elektronu na pewnej głębokości, liczba rozprośnień określonego typu).

1.3. PRZEKRÓJ CZYNNY GENERACJI ELEKTRONÓW WTÓRNYCH

Möller (1932) rozpatrywał zagadnienie rozpraszania elektronu o energii E przez inny elektron bez emisji lub absorpcji kwantu promieniowania, ale z możliwością przekazu energii. Posłużył się on równaniem Diraca (przypadek relatywistyczny) zamiast równaniem Schrödingera, jednak wprowadził jawnie do jego rozwiązań warunki: $(v/c) \ll 1$; $\varepsilon \ll E$; $E \ll m_0 c^2$ (przypadek nierelatywistyczny w pierwszym przybliżeniu Borna) i otrzymał wyrażenie na przekrój czynny podobne do znanego wyrażenia Rutherforda (rozpraszanie sprężyste).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4 \left[\frac{mr_0}{2E_0} \right]^2 \left[\frac{1}{\sin^4 \theta} + \frac{1}{\cos^4 \theta} - \frac{1}{\cos^2 \theta \sin^2 \theta} \right] \cos \theta \quad (1.11)$$

Wykorzystując zasady zachowania energii i pędu można przekształcić wzór (1.11) i otrzymać wygodniejsze do rozważań wyrażenie na przekrój czynny w funkcji energii elektronów pierwotnych oraz wartości przekazu energii ε (Akhiezer, Berestetski, 1968).

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{E_0 \varepsilon^2} \quad (1.12)$$

Z równania (1.12) 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).

1.4. PRZEKRÓJ CZYNNY SPRĘŻYSTEGO ROZPRASZANIA ELEKTRONÓW NA JĄDRACH ATOMOWYCH

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:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (1.13)$$

gdzie r_0 jest tzw. promieniem ekranowania.

W konsekwencji różniczkowy przekrój czynny na sprężyste rozpraszanie elektronu przez ekranowane pole kulombowskie jądra będzie miał następującą postać (Davydov, 1969)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{e^2 Z}{4E \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}} \right]^2 \quad (1.14)$$

gdzie μ jest masą zredukowaną elektronu.

W przypadku gdy $r_0 \rightarrow \infty$ (brak ekranowania), wyrażenie to przechodzi w klasyczny wzór Rutherforda i nie występują tutaj osobliwości przekroju czynnego dla kątów rozpraszania bliskich zeru. Na ogół do obliczeń parametrów obszaru detekcji tych elektronów w literaturze przyjmuje się model wielokrotnych sprężystych rozprasz. Okazuje się, że po kilku rozpraszaniach sprężystych (na tzw. głębokości dyfuzji z_d) ruch elektronów wykazuje wiele podobieństw do ruchu dyfuzyjnego i narzuca się skorzystanie z równania transportu Boltzmana (Shinoda, Murata, Shimizu, 1968). Wyprowadzono szereg wyrażen półempirycznych na średnią głębokość oraz parametr horyzontalny obszaru detekcji elektronów sprężysto wstecznie rozpraszonych na podstawie przybliżonych rozwiązań równania Boltzmana (np. Shinoda, 1969). Przy określaniu rozmiarów obszaru detekcji można stosować także metody symulacji trajektorii elektronów w kryształach przy użyciu generatorów liczb losowych, czyli tzw. metody Monte Carlo.

1.5. PRZEKRÓJ CZYNNY GENERACJI CIĄGŁEGO PROMIENIOWANIA X

Jak wiadomo, elektrony wiązki pierwotnej mogą być rozpraszane niesprężysto 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 rozpraszania 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 w przypadku nierelatywistycznym w pierwszym przybliżeniu Borna podali między innymi Akhiezer i Berestetski (1969)

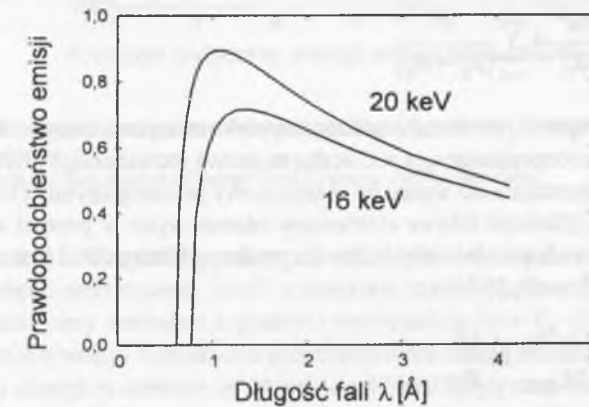
$$d\sigma = \frac{Z^2 \alpha^3}{\Pi^2} \frac{d\omega}{\omega^3} \frac{p_2}{p_1} \frac{[\mathbf{k}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)]^2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (1.15)$$

gdzie: $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ – pęd elektronu przed i po rozpraszaniu,
 \mathbf{k} – wektor falowy wyemitowanego kwantu promieniowania X,
 ω – częstotliwość promieniowania,
 Ω_1, Ω_2 – kąty bryłowe opisujące ruch elektronu i fotonu po rozpraszaniu,
 $\alpha \cong 1/137$ – uniwersalna stała atomowa.

Wykonując całkowanie wzoru (1.15) 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 (1.16).

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{8m r_0^2 Z^2 \alpha}{3\hbar \omega E} \ln \frac{(\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar \omega})^2}{\hbar \omega} \quad (1.16)$$

We wzorze tym E oznacza energię elektronu pierwotnego, a ω jest częstotliwością wyemitowanego kwantu promieniowania. Graficzną ilustracją równania (1.16) jest rys. 1.3.



Rys. 1.3. Prawdopodobieństwo emisji fotonu promieniowania X w funkcji długości fali promieniowania dla dwóch energii elektronów wiązki pierwotnej

Fig. 1.3. Bremsstrahlung probability versus X-ray wavelength for two values of primaries energy

Przedstawiono na nim prawdopodobieństwo emisji kwantu promieniowania X w funkcji długości fali promieniowania dla dwóch wartości energii elektronów pierwotnych (uwzględniono prosty związek łączący częstotliwość i długość fali) 16 keV i 20 keV. Na rys. 1.3 widoczna jest także tzw. krótkofalowa granica widma ciągłego (Duane, Hunt, 1915). Zależność (1.16) opisuje generację ciągłego promieniowania X znacznie dokładniej od klasycznego wzoru Kramersa (1923).

1.6. PRZEKRÓJ CZYNNY GENERACJI 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). Aby otrzymać 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 od tego atomu (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 (1950). Potencjał odpowiadający oddziaływaniu elektronu pierwotnego z elektronem w i -tym stanie stacjonarnym został przedstawiony m. in. przez Reimera (1985).

$$V(R_2) = -\frac{Ze^2}{R_2} + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|R_2 - R_{1i}|} \quad (1.17)$$

We wzorze tym 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 (1.4) i dość złożone obliczenia (funkcje falowe elektronów rdzeniowych w postaci wielomianów Legendre'a) prowadzą do formuły, która dla poziomu K ma postać (patrz np. Reimer, Krefting 1975; Powell, 1976)

$$\sigma_K(E) = \frac{2\pi e^4 b_K}{EE_{CK}} \ln \frac{4E}{B_K} \quad (1.18)$$

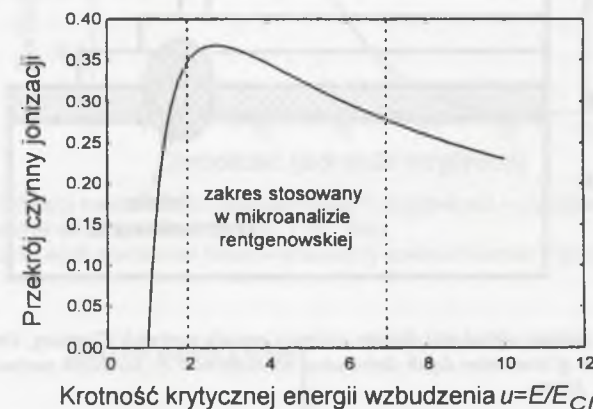
gdzie: E – energia elektronu pierwotnego,
 b_K i B_K – współczynniki liczbowe.

Jeśli wprowadzić nową zmienną $u = E/E_{CI}$ (krotność krytycznej energii wzbudzenia stanu I), to wzór (1.18) zostanie zmodyfikowany.

$$\sigma_K(u) = \frac{2\pi e^4 b_K}{E_{CK}^2} \frac{1}{u} \ln \left[\frac{4E_{CK} u}{B_K} \right] \quad (1.19)$$

Zależność (1.19) przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X w funkcji krotności krytycznej energii wzbudzenia u można przedstawić graficznie, co pokazano na rys. 1.4. 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} , co jest oczywiste intuicyjnie. Staje się również zrozumiałe, dlaczego w mikroanalizie rentgenowskiej zaleca się stosowanie takich energii elektronów pierwotnych, aby dla danego pierwiastka i wybranej linii widmowej spełnić warunek

$$2 \leq u = E/E_{CI} \leq 7 \quad (1.20)$$



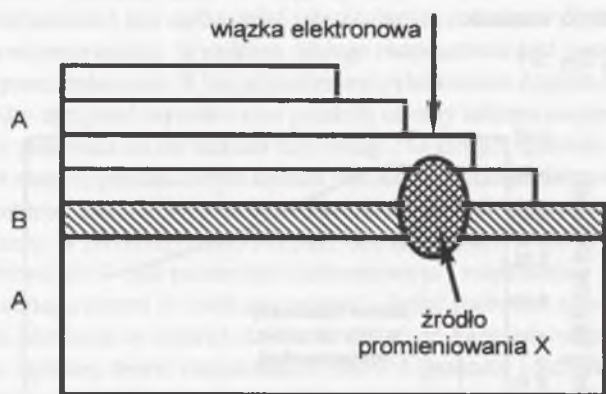
Rys. 1.4. Przekrój czynny jonizacji poziomu energetycznego E_i w funkcji krotności krytycznej energii wzbudzenia

Fig. 1.4. Ionisation cross-section of energy level E_i versus overvoltage ratio

Z zależności (1.20) wynikają praktyczne wskazówki dotyczące stosowanych energii pierwotnej wiązki elektronowej. Jeżeli w materiale zawierającym przykładowo żelazo i krzem chciałobyśmy 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.

1.7. EKSPERYMENTALNE OSZACOWANIE GŁĘBOKOŚCI OBSZARU DETEKCYJ CHARAKTERYSTYCZNEGO PROMIENIOWANIA X

Przeprowadzono wiele eksperymentów celem otrzymania kształtu rzeczywistej funkcji rozkładu liczby jonizacji od głębokości (Shinoda i in., 1968, 1969; Vignes, Dez, 1968; Schmitz i in., 1969; Brown, 1969; Kanaya, Okayama, 1972, Żelechower, 1988), 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*, Castaing, Descamps, 1955). Metoda ta została zilustrowana na rys. 1.5.



Rys. 1.5. Zasada pomiaru głębokości obszaru jonizacji metodą sandwich (Castaing, Descamps, 1955)
Fig. 1.5. Principle of ionisation depth distribution measurement by sandwich method (Castaing, Descamps, 1955)

Uzyskane tą metodą doświadczalne funkcje rozkładu emisji charakterystycznego promieniowania X mają kształt przedstawiony na rys. 1.6 (Vignes, Dez, 1968).

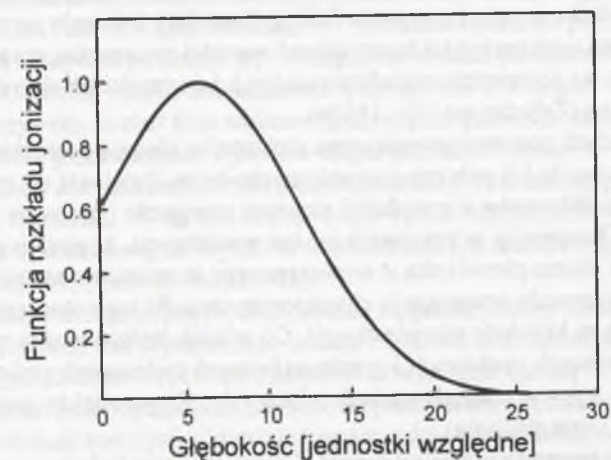
Inna metoda opisana w literaturze (patrz np. Schmitz, Ryder, Pitsch, 1969) to tzw. metoda klina. Na podłożu pierwiastka *B* nakładano warstwę pierwiastka *A* w kształcie klina o małym kącie rozwarcia α . Wówczas otrzymano na linii wzdłuż powierzchni zmienną grubość warstwy pierwiastka *A*. Metodę pomiaru ilustruje rys. 1.7.

Jeżeli chodzi o wyrażenia empiryczne określające maksymalną głębokość obszaru generacji, to spośród różnych propozycji (np. Castaing, 1960) dobrym dopasowaniem do wyników doświadczeń wyróżnia się wzór (1.21) (Kanaya, Ono, 1978)

$$R_{\max}^X = R_{\max}^e \left[1 - \left(\frac{E_C}{E_0} \right)^{\frac{1+n}{n}} \right] \quad (1.21)$$

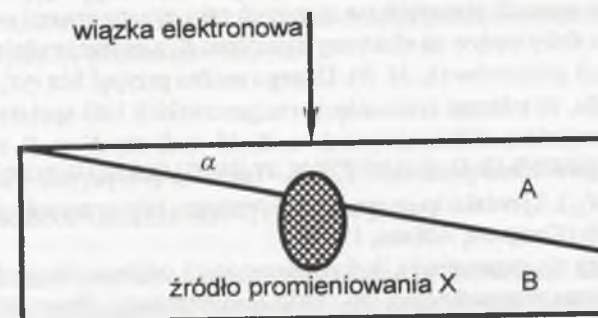
gdzie R_{\max}^e oznacza maksymalny zasięg elektronów w materiale (Kanaya, Okayama, 1972) – patrz wzór (1.9), współczynnik n jest funkcją liczby atomowej i energii kinetycznej elektronu.

Przedstawione metody określania rozmiarów obszaru generacji sygnałów elektronowych oraz generacji promieniowania X (charakterystycznego i ciągłego) znalazły zastosowanie przede wszystkim w algorytmach analizy ilościowej w materiałach litych, wielowarstwowych lub cienkowarstwowych.



Rys. 1.6. Kształt funkcji rozkładu emisji promieniowania X od głębokości w materiale otrzymany eksperymentalnie metodą sandwich (Vignes, Dez, 1968)

Fig. 1.6. Ionisation depth distribution function obtained by sandwich method (Vignes, Dez, 1968)



Rys. 1.7. Ilustracja metody klina dla określenia zależności emisji promieniowania X w funkcji głębokości w materiale (Schmitz, Ryder, Pitsch, 1969)

Fig. 1.7. Wedge method for determination of X-ray emission depth (Schmitz, Ryder, Pitsch, 1969)

1.8. WIDMA PROMIENIOWANIA X O WYSOKIEJ ZDOLNOŚCI ROZDZIELCZEJ

Zastosowanie pewnych technik specjalnych w mikroanalizie rentgenowskiej z dyspersją długości fali może w szczególnych przypadkach być pomocne w identyfikacji faz występujących w materiałach (Żelechower i in., 1980; Łaskawiec, 1984), nie podających się identyfikacji przy pomocy tradycyjnych metod dyfrakcji promieniowania X lub dyfrakcji elektronowej (zbyt mała frakcja danej fazy lub małe wymiary jej cząstek). Metodami tymi można także uzyskiwać wartości parametrów struktury elektronowej różnych faz w materiale wielofazowym bez konieczności ich ekstrakcji, co czyni metodę unikalną (Żelechower i in., 1982b).

W kryształach poziomy energetyczne elektronów ulegają poszerzeniu i przesunięciu w stosunku do ich położenia 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 położenia w kryształach 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 mogą być w pewnych prostych przypadkach wykonane przy wykorzystaniu znanego z mechaniki kwantowej rachunku zaburzeń. Jednak w praktyce znaczenie mają wyniki uzyskane eksperymentalnie metodami spektroskopii promieniowania X (a także metodami spektroskopii elektronów, jądrowego rezonansu magnetycznego oraz efektu Mössbauera). 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 rentgenowskich linii spektralnych, odpowiadających przejściom elektronowym $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ czy $N \rightarrow K$, otrzymuje się 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 (Compton, Allison, 1935).

Jeżeli mierzy się przesunięcia linii diagramowych odpowiadających przejściom elektronów z pasma przewodnictwa lub z pasma walencyjnego (Baun, 1969a), lub ich niskoenergetycznych linii satelitarnych (Nemoshkalenko, 1972; Żelechower, Maliński, 1978), to możliwe jest nie tylko uzyskanie kształtu funkcji gęstości obsadzeń stanów elektronowych w tych pasmach, ale także zmian położenia poziomu Fermiego. Trzeba stwierdzić, że pomiary przesunięć chemicznych (kształt i położenie linii) wymagają specjalnych technik, gdyż ich wartości liczbowe leżą poniżej umownej granicy zdolności rozdzielczej charakterystycznej dla mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali (zwykle nie przekraczają kilku eV). Jednak zastosowanie

odpowiednich technik eksperymentalnych oraz metod opracowania danych pomiarowych pozwala na otrzymywanie akceptowalnych wyników.

Jeśli chodzi o specjalne techniki eksperymentalne, to można wymienić zastosowanie jako znaczników położenia mierzonych linii tzw. linii kalibracyjnych, tzn. linii pochodzących od pierwiastka naniesionego w postaci cienkiej warstewki na powierzchnię badanego materiału (Żelechower, 1976). Przy pomiarach kształtu i położenia linii widmowych istotny jest także wybór zakresu kątów ugięcia promieniowania, gdyż zdolność rozdzielcza spektrometrów braggowskich zależy od kąta ugięcia promieniowania (Jasińska i in. 1977; Zahorowski, 1977). Z kolei wybór do pomiarów wyższej harmonicznej danej linii powoduje jej rozciągnięcie na skali pomiarowej (Love, Scott, 1987), jednak metodą taką można stosować tylko do linii o wysokim natężeniu. Aby uzyskać rzeczywisty kształt linii widmowej, niezbędne jest także zastosowanie specjalnych technik przetwarzania wyników eksperymentów. Można tu wymienić rozplatanie profilów doświadczalnych metodą transformacji Fouriera (Rapperport, 1969; Żelechower, Maliński, 1978) lub dopasowanie splotu hipotetycznego profilu linii i tzw. funkcji aparaturowej do wyników doświadczalnych metodą regresji (Żelechower, Maliński, 1979; Żelechower, 1982a).

Inną z metod obliczeniowych, którą można się posłużyć przy opracowaniu wyników eksperymentu, jest wyznaczenie środka ciężkości linii metodami całkowania numerycznego (Żelechower, 1976). Można także wymienić metodę odtwarzania profilu linii satelitarnych poprzez odejmowanie od profilów doświadczalnych parametryzowanych linii diagramowych o kształcie lorentzowskim (Żelechower, Maliński, 1978). W literaturze można znaleźć wyniki dotyczące przesunięć chemicznych w takich materiałach, jak mieszaniny Si, SiO₂ i Si₃N₄ (m.in. White i Roy, 1964; Żelechower i in., 1980; Łaskawiec, 1984, 1988; Love i in., 1992; Takahashi i in., 1992); tlenki aluminium α-Al₂O₃, (Łaskawiec, 1984, 1988); związki międzymetaliczne Ti₃Sn (Żelechower i in., 1982b); węgliki i tlenki tytanu TiC, TiO₂ (Baun, 1969b; Bastin, Heijligers, 1990); stopy Al–Ni (Baun, 1969b); stopy Cu–Mn (Żelechower, Maliński, 1978); krzemiany Fe₃Al₂Si₃O₁₂ (Amthauer i in., 1992).

1.9. TRENDY ROZWOJOWE W MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ I MIKROANALIZIE RENTGENOWSKIEJ

Na przestrzeni ostatnich dwudziestu 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.

Na początku lat dziewięćdziesiątych 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, 1993ab; Cameron, 1994; Mathieu, 1996).

Przeznaczony jest on głównie do obserwacji i analiz preparatów biologicznych, a ciśnienie w komorze preparatowej waha się w granicach od 610 Pa do 2660 Pa w temperaturze 273 K.

Innym rozwiązaniem technicznym, upowszechnionym w latach dziewięćdziesiątych, jest mikroskop z tzw. zimną katodą, to znaczy mikroskop wykorzystujący do formowania wiązki elektronowej emisję polową, zamiast termoemisji. Mikroskop ten wymaga w komorze katody bardzo wysokiej próżni ($\sim 10^{-9}$ 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.

W obszarze detekcji elektronów należy wspomnieć nowy typ detektora elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych – tzw. detektor Robinsona. 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 (światłowod) 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. Detektory półprzewodnikowe są natomiast stosowane w ostatnich latach do rejestracji dyfrakcji elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych (tzw. linie pseudo-Kikouchi). Zarejestrowane dyfraktogramy pozwalają na identyfikację fazową elementów struktury o niewielkich rozmiarach (mikrodyfrakcja). Jednak ograniczona zdolność rozdzielcza tej metody nie pozwala jeszcze na jej powszechne stosowanie. W literaturze anglojęzycznej stosuje się dla niej oznaczenia EBSP, EBSD (Randle, 1992).

Na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych 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 osiągananej w mikroanalizie rentgenowskiej materiałów litych (Van Capellen, Schmitz, 1992; Zięba, 1996). Jednak złożony proces preparatyki materiałów znacznie ogranicza zakres stosowalności tej metody.

W omawianym okresie (lata 1985–98) 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 pseudokrystalły. Są to tzw. *amorficzne struktury warstwowe*, znane w literaturze anglojęzycznej jako *layered synthetic microstructures* (LSM), skrótowo nazywane także *multilayers* (Love, Scott, 1987; Huang, Fung, White, 1989). Uzyskuje się je poprzez nakładanie różnymi technikami (np. parowanie próżniowe lub nanoszenie za pomocą wiązek korpuskularnych) kolejnych warstw według 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 charakteryzu-

ją się wysokimi współczynnikami odbicia miękkiego promieniowania X. Jak dotąd, ich mankamentem jest niska zdolność rozdzielcza. W tablicy 1.1 podano kilka typów takich monochromatorów oraz ich podstawowe charakterystyki.

Tablica 1.1

Dane podstawowe wybranych amorficznych struktur warstwowych

Symbol krysztalu	Odległość międzyplaszczynowa 2d [Å]	Zakres analizowanych pierwiastków
W/Si	60	N, O, F
Ni/C	95	B, C, N, O
Mo/B ₄ C	160	Be, B

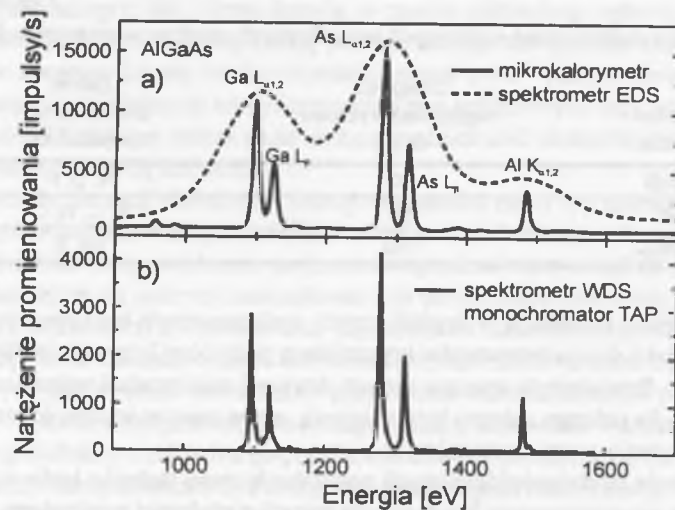
Interesującą innowacją w krystalicznych spektrometrach braggowskich jest zastosowanie jako monochromatorów krysztalów o podwójnej krzywiznie (Wittry, Sun, 1990, 1991). Powoduje to znaczny wzrost aktywnej powierzchni uginającej promieniowanie X dla pełnego zakresu kątów ugięcia, a tym samym istotny wzrost rejestrowanego natężenia promieniowania.

W połowie lat dziewięćdziesiątych pojawiła się nowa technika badawcza uzyskiwania widm promieniowania X z dyspersją energii o zdolności rozdzielczej porównywalnej z otrzymaną w spektroskopii z dyspersją długości fali (rys. 1.8). Koncepcja metody polega na zmierzeniu wzrostu temperatury w mikrokalorymetrze z półprzewodnikowym termistorowym (Irwin i in., 1998) lub nadprzewodnikowym (Wollman 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).

Gwałtowny rozwój techniki komputerowej w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych pozwolił na wprowadzenie szeregu 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 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 dolnoprzepustowego („*top-hat*” *filter* (Johnson, 1989)). 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.



Rys. 1.8. 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) (Wollman, Newbury i in., 1997). Za zgodą i dzięki uprzejmości dr D. Newbury

Fig. 1.8. X-ray spectra of AlGaAs compound obtained with superconductive microcalorimeter detector and semiconductor detector (a) compared to the spectra obtained with wavelength dispersive spectrometer (b) (Wollman, Newbury et al., 1997). Due to the courtesy of dr D. Newbury

Wszystkie stosowane w mikroanalizie rentgenowskiej procedury korekcyjne (ZAF, LOS, PAP, PROZA, Monte Carlo) możliwe są do realizacji w ciągu kilku sekund po zakończeniu pomiarów natężeń linii widmowych w trybie „on-line”, tzn. bez konieczności ponownego wprowadzania danych.

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 wzbudzenia 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.

2. SFORMUŁOWANIE PRZEDMIOTU I TEZY ROZPRAWY

Na podstawie analizy danych literaturowych (rozdział 1) należy stwierdzić, że aktualny stan wiedzy w zakresie podstaw teoretycznych mikroanalizy rentgenowskiej oraz w aspekcie technik stosowanych w tej metodzie *nie pozwala na badanie z zadowalającą dokładnością obszarów materiału porównywalnych co do swoich rozmiarów z rozmiarami źródeł sygnałów elektronowych, jak i sygnałów ciągłego i charakterystycznego promieniowania X.*

Z punktu widzenia badań materiałoznawczych jest to zagadnienie bardzo istotne, gdyż obejmuje możliwości identyfikacji fazowej drobnodispersyjnych składników strukturalnych oraz charakterystyki wczesnych faz dyfuzji pierwiastków i wzrostu kryształów. Dlatego autor *podjął badania nad rozwojem technik specjalnych*, które pozwoliłyby na lepszy wgląd w mikrostrukturę materiałów, a także *dokonał pewnych modyfikacji w zakresie teoretycznych podstaw metodyki mikroanalizy rentgenowskiej, w tym również w zakresie stosowanej terminologii.*

Pierwsza z technik specjalnych to metoda doświadczalna *określania horyzontalnych rozmiarów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X* przedstawiona wraz z przykładami uzyskania zaawansowanych charakterystyk wybranych materiałów inżynierskich. Druga technika specjalna związana jest z *problemem precyzyjnego określenia położenia i kształtu charakterystycznych linii rentgenowskich*, co z kolei pozwala na uzyskanie informacji o stanie chemicznym atomów danego pierwiastka w badanym związku chemicznym lub stopie. Taka informacja pośrednio umożliwia identyfikację fazową badanego materiału nieosiągalną innymi metodami.

W świetle aktualnego stanu wiedzy z zakresu podstaw mikroanalizy rentgenowskiej i wieloletniej praktyki eksperymentalnej autora została postawiona teza, że *tylko zastosowanie technik specjalnych mikroanalizy rentgenowskiej pozwala na uzyskanie zaawansowanych charakterystyk materiałów istotnych z punktu widzenia inżynierii materiałowej, niemożliwych do otrzymania przy użyciu technik standardowych.*

3. BADANIA WŁASNE

3.1. MODYFIKACJA TEORETYCZNYCH PODSTAW METODYKI BADAWCZEJ W MIKROANALIZIE RENTGENOWSKIEJ

3.1.1. TERMINOLOGIA WPROWADZONA PRZEZ AUTORA

W technicznej literaturze obcojęzycznej stosowane są często określenia, dla których nie należy poszukiwać dosłownego tłumaczenia, a raczej posłużyć się odpowiednikiem polskim oddającym w stopniu zadowalającym istotę danego określenia, a równocześnie zachowującym niezbędną zwięzłość. Ta przesłanka kierowała autorem monografii przy wprowadzaniu kilku nowych w literaturze polskojęzycznej określeń, dotychczas spotykanych w tłumaczeniu dosłownym.

Rozpatrzmy na przykład proces generacji i detekcji elektronów wtórnych. Są one generowane 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 w odniesieniu do zjawisk związanych ze stosowaniem elektronowej mikroskopii skaningowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej autorowi wydaje się uzasadnione rozróżnianie *obszaru generacji*, czyli mikroobjętości charakterystycznej dla danego zjawiska fizycznego, oraz *obszaru detekcji*, czyli mikroobjętości, z której uzyskujemy mierzalny sygnał. Takie nazewnictwo dotyczy zarówno elektronów, jak i promieniowania X i będzie konsekwentnie stosowane w dalszych rozdziałach, chociaż w literaturze stosuje się czasem inne nazwy (np. Reimer, 1985, dla *obszaru detekcji* używa określenia „*information area*”, co trudno wiernie i równocześnie zwięźle przetłumaczyć na język polski).

Innym określeniem wymagającym takiego specyficznego podejścia jest termin *overvoltage*. Według opinii autora nie należy używać tłumaczenia dosłownego *nad-napięcie*, gdyż nie oddaje ono sensu tego określenia. Jest to bowiem stosunek energii elektronów wiązki pierwotnej do tzw. krytycznej energii wzbudzenia określonej linii widmowej danego pierwiastka. Dla tej wielkości autor proponuje stosowanie określenia *krotność krytycznej energii wzbudzenia*.

Następne dwa rozpatrywane wyrażenia dotyczą technicznych aspektów detekcji promieniowania X z dyspersją energii. W spektrometrach z detektorami półprzewodnikowymi obserwuje się podczas analiz dwa typy linii, którym nie odpowiada żaden pierwiastek obecny w materiale. Pierwszy typ linii (*escape peak*) pojawia się w pozycji przesuniętej w stronę niższych energii o wartość energii wzbudzenia linii pier-

wiastka, z którego wykonany jest detektor (krzem lub german). Dosłowne tłumaczenie – *linia ucieczki* nie oddaje sensu zjawiska i dlatego autor proponuje stosowanie określenia *linia jonizacji detektora*. Inny typ linii (*pile-up*) pojawia się na skutek zarejestrowania przez detektor dwóch kwantów energii jako jednego kwantu o podwójnej wartości energii. Autor proponuje używanie określenia *linia podwojenia energii*.

3.1.2. ROZPRASZANIE ELEKTRONÓW W FUNKCJI GŁĘBOKOŚCI

Z punktu widzenia 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. Problem można sformułować następująco: elektrony pierwotne mogą być rozpraszane przez jądra atomowe (rozpraszanie sprężyste lub niesprężyste), elektrony rdzeni atomowych i elektrony quasi-swabodne (rozpraszanie niesprężyste). Każdy z tych procesów jest scharakteryzowany przez różniczkowy przekrój czynny $\sigma(E, \Omega; \alpha)$. Przekrój czynny jest funkcją energii elektronów pierwotnych E , bryłowego kąta rozproszenia Ω oraz zależy od parametrów centrów rozpraszających α (charakterystyk materiału). Rozważania przeprowadzone przez autora prowadzą do następującej postaci:

$$dN/N_0 = \sigma(E, \Omega; \alpha) dE d\Omega \quad (3.1)$$

W pewnych warunkach możliwe jest całkowanie tego wyrażenia po kącie bryłowym

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3.2)$$

gdzie: θ, φ – kąty Eulera.

Należy jednak zachować ostrożność ze względu na pojawiające się dla małych i dużych kątów rozpraszania punkty osobliwe. Całkowanie po kącie bryłowym równania (3.1) prowadzi do pojawienia się w równaniu odpowiedniego współczynnika

$$N/N_0 = C_0 \sigma(E) dE \quad (3.3)$$

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

$$N/N_0 = C_0 \sigma[E(x)] (dE/dx) dx \quad (3.4)$$

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 na straty energii elektronów wyrażenie Thomsona-Whiddingtona (Whiddington, 1912) lub zaproponowaną przez autora aproksymację równania Bethego-Landaua (Bethe, 1930; Landau, 1960).

OBLICZENIA Z ZASTOSOWANIEM WYRAŻENIA THOMSONA-WHIDDINGTONA

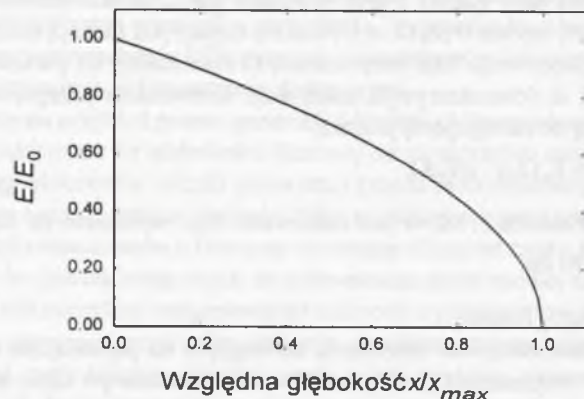
Możliwe jest bezpośrednio całkowanie równania (1.8) oraz nałożenie na rozwiązanie następujących warunków brzegowych: energia elektronów pierwotnych jest równa E_0 na powierzchni materiału i spada do zera na maksymalnej głębokości wnikania elektronów

$$E = E_0 \text{ dla } x = 0; \quad E = 0 \text{ dla } x = x_{max} \quad (3.5)$$

Przy takich warunkach brzegowych rozwiązania równania (1.8) można przedstawić następująco

$$E = E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{max}} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

Rozwiązanie to przedstawiono graficznie na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Zmiana względnej energii elektronu w funkcji względnej głębokości w materiale według modelu Thomsona-Whiddingtona

Fig. 3.1. Electron relative energy versus relative depth according to the Thomson-Whiddington model

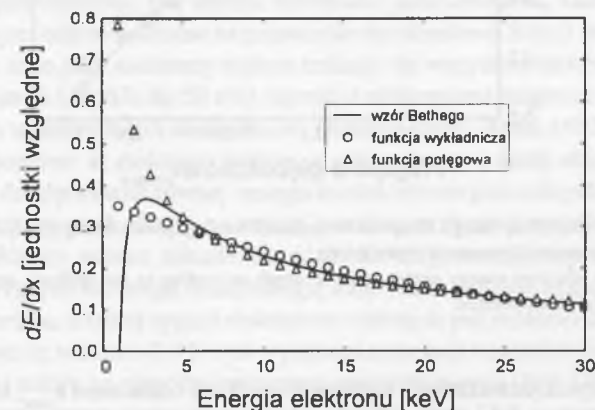
PRZYPADK ZASTOSOWANIA WYRAŻENIA BETHEGO-LANDAUA

Gdyby posłużyć się metodami przybliżonymi, to prawą stronę równania (1.7) można aproksymować funkcją łatwiejszą do analitycznego całkowania, np. funkcją potęgową lub funkcją wykładniczą

$$-\frac{dE}{dx} = 0.78 E^{-0.55} \quad (3.7)$$

$$-\frac{dE}{dx} = 0.37 \exp[-0.042 E] \quad (3.7a)$$

Na rys. 3.2 przedstawiono wykresy funkcji po prawej stronie równania (1.7) oraz jej dwóch aproksymacji (obliczenia wykonane przez autora). Jest widoczne, że dla energii elektronu większych od około 3 keV przybliżenia takie są poprawne.



Rys. 3.2. Straty energii elektronu w funkcji głębokości w materiale wg Bethego-Landaua (linia ciągła) oraz dwóch aproksymacji zaproponowanych przez autora (wykresy punktowe)

Fig. 3.2. Electron energy losses versus depth according to the Bethe-Landau equation (solid line) and for two approximations proposed by the author (circles and triangles)

Jeśli więc zastąpić prawą stronę wzoru (1.7) funkcją potęgową lub funkcją wykładniczą, to na rozwiązania równania można nałożyć warunki brzegowe:

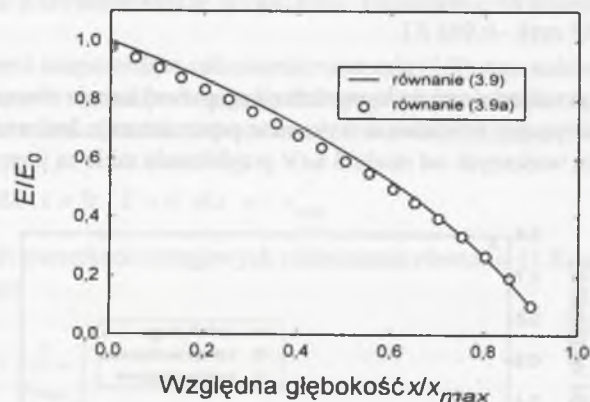
$$E = E_0 \text{ dla } x = 0; \quad E = 3 \text{ keV dla } x = 0.9x_{max} \quad (3.8)$$

Przy tak zadanych warunkach brzegowych analityczne rozwiązania równania (1.7) można zapisać w następującej formie:

$$\frac{E}{E_0} = 0.786 \ln \left[3.568 - 2.703 \frac{x}{x_{max}} \right] \quad (3.9)$$

$$\frac{E}{E_0} = \left[0.969 - 1.047 \frac{x}{x_{max}} \right]^{0.64} \quad (3.9a)$$

Wykresy równań (3.9) i (3.9a) przedstawiono na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Zmiany względnej energii elektronu w materiale według dwóch aproksymacji wzoru Bethego–Landaua zaproponowanych przez autora

Fig. 3.3. Relative electron energy versus relative depth according to the author's approximations of Bethe–Landau equation

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

$$x_{max} = \int_{E_0}^0 \frac{dx}{dE} dE \quad (3.10)$$

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.

3.1.3. OBSZAR DETEKCYJ ELEKTRONÓW WTÓRNYCH

Aby otrzymać wyrażenie na wydajność elektronów wtórnych, należałoby najpierw scałkować równanie (1.12) po zmiennej ε w granicach od pewnej wielkości ε_{min} do $+\infty$. Następnie, uwzględniając jawną zależność energii elektronów pierwotnych od głębokości (wersja Thomsona–Whiddingtona lub Bethego–Landaua), ponownie scałkować wynik po zmiennej x w granicach od zera do wartości maksymalnego zasięgu elektronów w materiale. Analiza przeprowadzona przez autora doprowadziła do zaproponowania następującego wyrażenia:

$$\frac{N}{N_0} = \int_{\varepsilon_{min}}^{+\infty} d\varepsilon \int_0^{x_{max}} dx \frac{4\pi}{\varepsilon^2 E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{max}}\right]^{1/2}} \quad (3.11)$$

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 sprężystie wstecznie rozproszonych, elektronów wtórnych o wyższych wartościach energii, czy promieniowania X. Mogą one być wreszcie wielokrotnie niesprężystie 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 (Reimer, 1985; Reed, 1993).

Jednak pomimo iż elektrony wtórne są 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 (3.11) oraz wynikami symulacji trajektorii elektronów otrzymanymi przez autora za pomocą dostępnego oprogramowania (Joy, 1995).

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 (spadek wynosi około 5%), czyli rozpatrywana jest generacja elektronów wtórnych do głębokości 630 nm. Całkowanie równania (3.11) daje zależność przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów pierwotnych od maksymalnej energii generowanych elektronów wtórnych ε_{max} (czyli od górnej granicy całkowania)

$$\sigma(\varepsilon_{max}) = \frac{const}{E_0} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{max}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2} = \frac{const}{E_0} \left[\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} \right] \quad (3.12)$$

Jeśli przyjąć dolną granicę całkowania ε_0 równą pracy wyjścia dla glinu (5 eV), to ze wzoru (3.12) wynika, że energia kinetyczna 99% elektronów wtórnych jest mniejsza od 400 eV. Zasięg elektronów o takiej energii w kryształ glinu wg Thomasa (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 rejestrowalnego sygnału elektronów wtórnych jest warstwa materiału o grubości kilku do kilkunastu odległości międzyatomowych (zaniedbując niskoenergetyczne elektrony wielokrotnie wstecznie rozproszone).

3.1.4. OBSZAR DETEKcji ELEKTRONÓW SPRĘŻYŚCIE WSTECZNIE ROZPROSZONYCH

Rozpatrzmy zagadnienie rozmiarów obszaru, z którego uzyskuje się mierzalny sygnał pochodzący od elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych. Na wyniki rozważań decydujący wpływ ma przyjęcie modelu rozpraszania (rozpraszanie pojedyncze lub wielokrotne). Jeśli ograniczyć się do rozpraszania pojedynczego, to trzeba postawić pytanie o *drogę swobodną* elektronu w kryształach. Jest to odcinek, na którym elektron nie podlega rozpraszaniu, a długość odcinka zależy od energii elektronu oraz od gęstości centrów rozpraszających. Można przyjąć, 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

$$dp(x) = n\sigma e^{-n\sigma x} dx \quad (3.13)$$

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

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} xn\sigma e^{-n\sigma x} dx = \frac{1}{n\sigma} \quad (3.14)$$

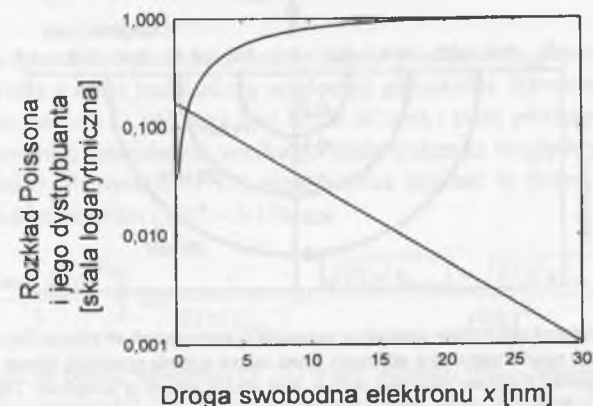
Jest to właśnie średnia droga swobodna elektronu i zwykle oznacza się ją przez λ . Aby oszacować jej wartość, trzeba znać przekrój czynny na rozpraszanie i gęstość materiału. Przykładowo dla rozpraszania elektronów o energii 20 keV w żelazie ($n \approx 8.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$; $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) przybliżone obliczenia wykonane przez autora dają wartość $\lambda \sim 6 \text{ nm}$, co jest oszacowaniem rozsądnym. Funkcję (3.13) można potraktować, jako gęstość prawdopodobieństwa, a jej dystrybucja będzie miała następującą postać:

$$F(x) = \int_0^x n\sigma e^{-n\sigma t} dt \quad (3.15)$$

Dystrybucja $F(x)$ oznacza prawdopodobieństwo przebycia przez elektron bez rozproszenia odcinka o długości nie większej niż x . Funkcje (3.13) i (3.15) przedstawiono na rys. 3.4. Jest widoczne, że w modelu rozpraszania pojedynczego droga swobodna elektronu nie przekroczy wartości około 30 nm. Ponadto horyzontalne rozmiary obszaru detekcji elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych będą w tym modelu porównywalne ze średnicą wiązki elektronów pierwotnych ($\sim 10 \text{ nm}$). Jednak dane eksperymentalne (Shinoda, Murata, Shimizu, 1968) wskazują, że np. dla żelaza (Fe) przy energii elektronów pierwotnych równej 20 keV głębokość obszaru detekcji dla elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych wynosi około 500 nm, a jego rozmiar horyzontalny 800 nm.

Podobne rozmiary otrzymał także Shinoda (1969) stosując wyrażenia półempiryczne uzyskane na podstawie przybliżonych rozwiązań równania Boltzmanna. Oznacza to, że dla ruchu elektronów w kryształach należy przyjąć model rozproszeń wielokrotnych.

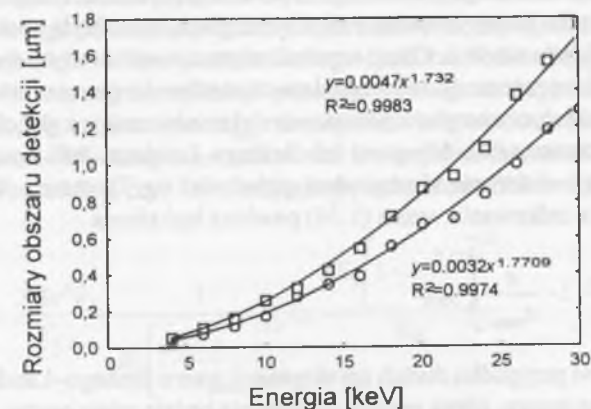
Przy określaniu rozmiarów obszaru detekcji stosowano także metody symulacji trajektorii elektronów w kryształach przy użyciu generatorów liczb losowych, czyli metody Monte Carlo.



Rys. 3.4. Funkcja gęstości prawdopodobieństwa dla drogi swobodnej elektronu w kryształach oraz jej dystrybucja. Skala logarytmiczna

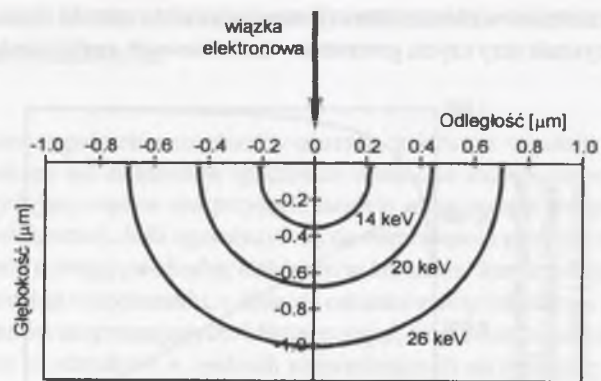
Fig. 3.4. Probability density function for electron free path and its integral. Logarithmic scale

Wyniki uzyskane przez autora przedstawiono na rys. 3.5 i 3.6. Widoczne są na nich: maksymalna głębokość osiągnięta przez elektrony wstecznie rozproszone w żelazie (Fe) dla różnych energii wiązki pierwotnej (rys. 3.6) oraz wykres zależności rozmiarów obszaru detekcji elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych w funkcji energii elektronów pierwotnych (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Średnica (□) i głębokość maksymalna (○) obszaru detekcji elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych w żelazie w funkcji energii elektronów obliczone przez autora metodą symulacji Monte Carlo

Fig. 3.5. Diameter (□) and maximal depth (○) of backscattered electrons detection area in iron versus electron energy. The author's calculations by Monte Carlo simulation



Rys. 3.6. Obszar detekcji elektronów sprężycie wstecznie rozproszonych w żelazie (Fe) w funkcji energii elektronów wiązki pierwotnej obliczony przez autora metodą symulacji Monte Carlo

Fig. 3.6. Backscattered electrons detection area in iron versus energy of primaries. The author's calculations by Monte Carlo simulation

3.1.5. GENERACJA CIĄGŁEGO PROMIENIOWANIA X W FUNKCJI GŁĘBOKOŚCI

Aby rozważyć zależność natężenia ciągłego promieniowania X od głębokości, należy wrócić do wzoru (1.16). 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 (1.16) względem częstotliwości promieniowania $d\omega$. Jednak należy pamiętać, że energia rozpraszanych elektronów maleje z głębokością zgodnie ze wzorem Thomsona–Whiddingtona lub Bethego–Landaua. Jeśli wziąć pod uwagę zależność energii elektronu od względnej głębokości wg Thomsona–Whiddingtona, to górna granica całkowania wzoru (1.16) powinna być równa

$$\omega_{\max} = \frac{E_0}{\hbar} \left[1 - \frac{x}{x_{\max}} \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

Natomiast w przypadku dwóch aproksymacji wzoru Bethego–Landaua, zaproponowanych przez autora, górna granica całkowania będzie miała postać

$$\omega_{\max} = \frac{0.876 E_0}{\hbar} \ln \left[3.568 - 2.703 \frac{x}{x_{\max}} \right] \quad (3.17)$$

$$\omega_{\max} = \frac{E_0}{\hbar} \left[0.969 - 1.047 \frac{x}{x_{\max}} \right]^{0.64} \quad (3.17a)$$

Natężenie promieniowania hamowania będzie więc funkcją górnej granicy całkowania ω_{\max} , która z kolei jest funkcją względnej głębokości. Również dolna granica całkowania we wzorze (1.16) musi być różna od zera i mieć pewną skończoną wartość, co nie powinno powodować wielkiego błędu (także ze względu na pochłanianie promieniowania). Równanie (1.16) można teraz zapisać w nowej postaci (3.18) z uwzględnieniem wzorów (3.17 – 3.17a).

$$\sigma(E_0, Z) = \frac{8m_0^2 Z^2 \alpha^2}{3} \int_{\omega_0}^{\omega_{\max}} d\omega \frac{1}{E(x/x_{\max})} \ln \frac{\left(\sqrt{E(x/x_{\max})} + \sqrt{E(x/x_{\max}) - \hbar\omega} \right)^2}{(\hbar\omega)^2} \quad (3.18)$$

Ze względu na postać równania (3.18) w grę wchodzi tylko całkowanie numeryczne. Można sobie wyobrazić, że całkowane będą krzywe z rys. 1.3, przy czym malejącym energiom granicznym będzie można przypisać zasięg elektronów zgodnie z zależnością Thomsona–Whiddingtona lub jedną z aproksymacji równania Bethego–Landaua.

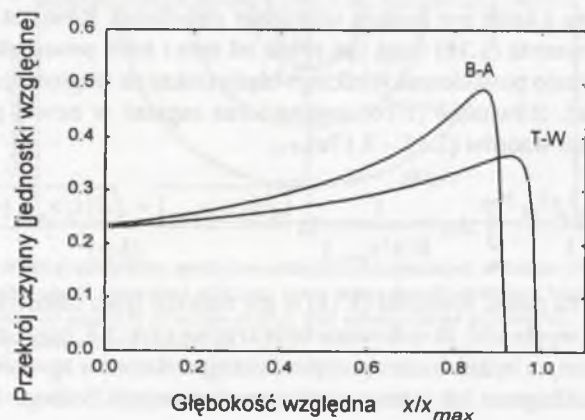
3.1.6. WYDAJNOŚĆ GENERACJI CHARAKTERYSTYCZNEGO PROMIENIOWANIA X W FUNKCJI GŁĘBOKOŚCI

Aby uzyskać zależność przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X, jako funkcję głębokości x (odległości od powierzchni materiału wzdłuż trajektorii elektronu) można ponownie wykorzystać związek Thomsona–Whiddingtona (1.8) na straty energii elektronów pierwotnych lub zastosować zaproponowane przez autora aproksymacje (3.7 – 3.7a) wyrażenia Bethego–Ashkina. Podstawiając wzór (3.6) do równania (1.18) 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} , czyli krytyczną energię wzbudzenia linii serii K

$$\sigma_K(E) = \frac{2\pi e^4 b_K}{E_{CK}} \frac{1}{E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{\max}} \right]^{1/2}} \ln \frac{4E_0 \left[1 - \frac{x}{x_{\max}} \right]^{1/2}}{B_K} \quad (3.19)$$

$$\sigma_K(E) = \frac{2\pi e^4 b_K}{E_{CK}} \frac{1}{E_0 \left[0.969 - 1.047 \frac{x}{x_{\max}} \right]^{0.64}} \ln \frac{4E_0 \left[0.969 - 1.047 \frac{x}{x_{\max}} \right]^{0.64}}{B_K} \quad (3.19a)$$

Zależność przekroju czynnego na generację charakterystycznego promieniowania X od względnej głębokości (3.19) przy zastosowaniu zależności Thomsona–Whiddingtona oraz podobną zależność dla zaproponowanej przez autora aproksymacji (3.7–3.7a) wzoru Bethego–Ashkina przedstawiono graficznie na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Przekrój czynny jonizacji poziomu K w funkcji względnej głębokości w materiale wg Thomsona–Whiddingtona (T–W) oraz według aproksymacji zaproponowanej przez autora

Fig. 3.7. Ionisation cross section of the K level versus relative depth according to the Thomson–Whiddington equation and the author's approximation

Z rys. 3.7 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}

$$E(x/x_{max}) = E_{CI} \quad (3.20)$$

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 różnią się kształtem od wykresu na rys. 3.7, co może być spowodowane stosowaniem w obliczeniach całego szeregu uproszczeń (rozpraszanie pojedyncze, przypadek nierelatywistyczny, pierwsze przybliżenie Borna, straty energii elektronu wg Thomsona–Whiddingtona). Poza tym należy pamiętać, że promieniowanie charakterystyczne może być wzbudzone także przez izotropowo rozchodzące się w materiale promieniowanie hamowania. Nie zmienia to faktu, że obliczenia doprowadziły do poprawnego jakościowo wyniku.

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej poprawne określenie kształtu funkcji $\sigma(E)$ (w literaturze używa się także symbolu $\varphi(\rho z)$) ma kluczowe znaczenie dla precyzji uzyskanych za pomocą procedur korekcyjnych składów chemicznych. W związku z tym pojawiło się szereg prac, w których dopasowywano parametry różnych typów funkcji aproksymujących krzywe $\varphi(\rho z)$ do wyników eksperymentalnych oraz

innych znanych wielkości fizycznych. Jedną z najwcześniejszych takich prób były modele Philiberta i Tixiera (1968), Duncumba (1968) oraz Packwooda i Browna (1971), a obecnie stosuje się w procedurach korekcyjnych równorzędnie trzy modele wykorzystujące: aproksymację liniową (linia łamana – Love, Scott, 1987), paraboliczną (Pouchou, Pichoir, 1984) oraz wykładniczą (Bastin, Heijligers, 1990).

3.2. METODA EKSPERYMENTALNEGO OKREŚLANIA HORYZONTALNEGO ROZMIARU OBSZARU DETEKCJI I JEJ ZASTOSOWANIA DLA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH

Horizontalny rozmiar obszaru detekcji jest jednym z parametrów określających przestrzenną zdolność rozdzielczą mikroanalizy. Wykorzystując symulację metodą Monte Carlo, Reed (1983) zaproponował wyrażenie empiryczne opisujące średnicę (w poziomie) obszaru generacji charakterystycznego X

$$d = \frac{0.077}{\rho} (E_0^{1.5} - E_C^{1.5}) \quad (3.21)$$

gdzie: ρ – gęstość materiału,

E_C – krytyczna energia wzbudzenia wybranej linii widmowej.

Jednak wiadomo (patrz np. Sikorski, 1994), że faktyczna średnica obszaru generacji jest znacznie większa.

3.2.1. METODYKA BADAWCZA

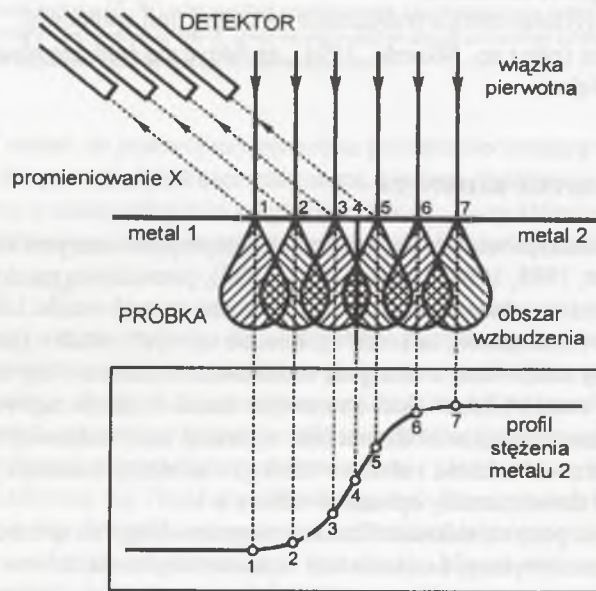
Poniżej opisano procedurę eksperymentalną zaproponowaną przez autora rozprawy (Żelechower, 1988, 1989, 1992a, 1992b, 1995), pozwalającą na określenie horyzontalnego rozmiaru obszaru detekcji. Polegała ona na wykonaniu kilkunastu złącz bimetalicznych w ten sposób, że kostki spektralnie czystych metali o bliskich liczbach atomowych były szlifowane, a następnie mechanicznie ściskane, aby uzyskać złącza bez szczelin. Warunek bliskich liczb atomowych metali w złączu zapewnia niewielkie różnice krytycznej energii wzbudzenia linii wybranej serii widmowej oraz podobne rozmiary obszaru wzbudzenia i obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X. Materiał doświadczalny opisano w tabelicy 3.1.

Następnie za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego ze spektrometrem bragowskim wykonano wykresy natężenia linii widmowych pierwiastków w złączu wzdłuż linii prostopadłej do granicy złącza. Zasada przeprowadzenia pomiaru została zilustrowana na rys. 3.8 (Żelechower, 1992b). Dla najliczniejszej grupy złącz wybrano linię $K_{\alpha 1}$, dla kilku złącz zastosowano linię $L_{\alpha 1}$.

Tablica 3.1

Metale wykorzystane w procedurze eksperymentalnej

Lp.	Pierwiastek	Liczba atomowa Z	Linia analityczna
1	Tytan (Ti)	22	$K_{\alpha 1}$
2	Chrom (Cr)	24	$K_{\alpha 1}$
3	Mangan (Mn)	25	$K_{\alpha 1}$
4	Żelazo (Fe)	26	$K_{\alpha 1}$
5	Kobalt (Co)	27	$K_{\alpha 1}$
6	Nikiel (Ni)	28	$K_{\alpha 1}$
7	Miedź (Cu)	29	$K_{\alpha 1}$
8	Cynk (Zn)	30	$K_{\alpha 1}$
9	Ind (In)	49	$L_{\alpha 1}$
10	Cyna (Sn)	50	$L_{\alpha 1}$
11	Tantal (Ta)	73	$L_{\alpha 1}$
12	Wolfram (W)	74	$L_{\alpha 1}$
13	Ołów (Pb)	82	$L_{\alpha 1}$



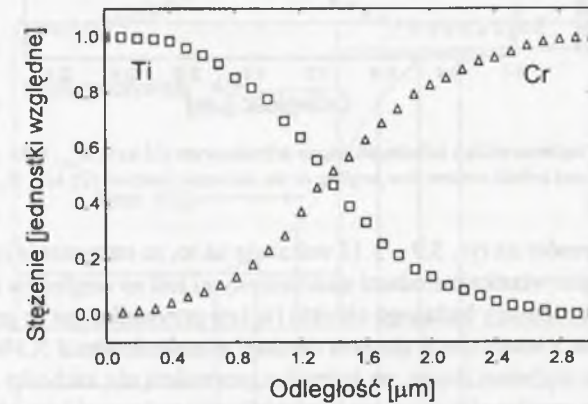
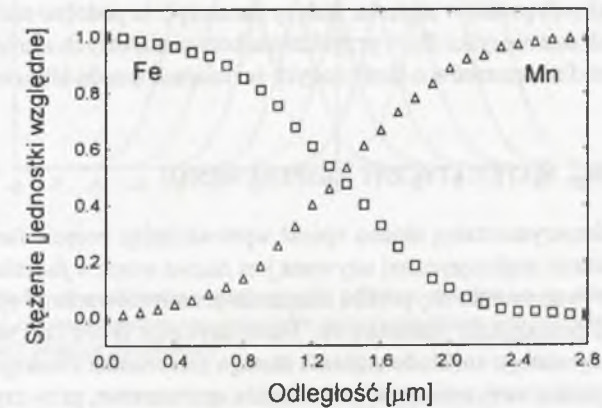
Rys. 3.8. Ilustracja geometrii pomiarów

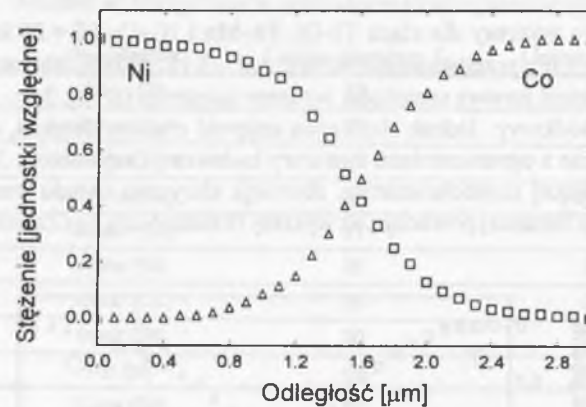
Fig. 3.8. The measurements geometry

Przyjęto, że granica złącza w kierunku prostopadłym do jego płaszczyzny jest w przybliżeniu bezwymiarowa. Założenie takie jest niezbędne, jeśli chcemy jako model profilu rzeczywistego stężenia pierwiastków przyjąć funkcję schodkową.

3.2.2. WYNIKI BADAŃ

Przykładowe wykresy dla złącz Ti-Cr, Fe-Mn i Ni-Co ($E = 25$ keV, linia $K_{\alpha 1}$, monochromator LiF) przedstawiono na rys. 3.9 – 3.11. Gdyby obszar detekcji promieniowania X miał zerową szerokość, wykresy natężenia na rys. 3.9 – 3.11 powinny mieć kształt schodkowy. Jednak skończona objętość obszaru detekcji, a także pewne czynniki związane z ograniczeniami aparatury badawczej (kąt odbioru 35° , jakość powierzchni uginającej monochromatora, aberracja sferyczna układu monochromator-detektor w wersji Johanna) powodują, że wykresy te rozmywają się (Żelechower, 1992a).

Rys. 3.9. Profile stężenia tytanu i chromu na złączu schodkowym (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF)Fig. 3.9. Titanium and chromium content line profiles at the staircase junction (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF crystal)Rys. 3.10. Profile stężenia żelaza i manganu na złączu schodkowym (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF)Fig. 3.10. Iron and manganese content line profiles at the staircase junction (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF)



Rys. 3.11. Profile stężenia niklu i kobaltu na złączu schodkowym (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF)
 Fig. 3.11. Nickel and cobalt content line profiles at the staircase junction (25 keV, $K_{\alpha 1}$, LiF)

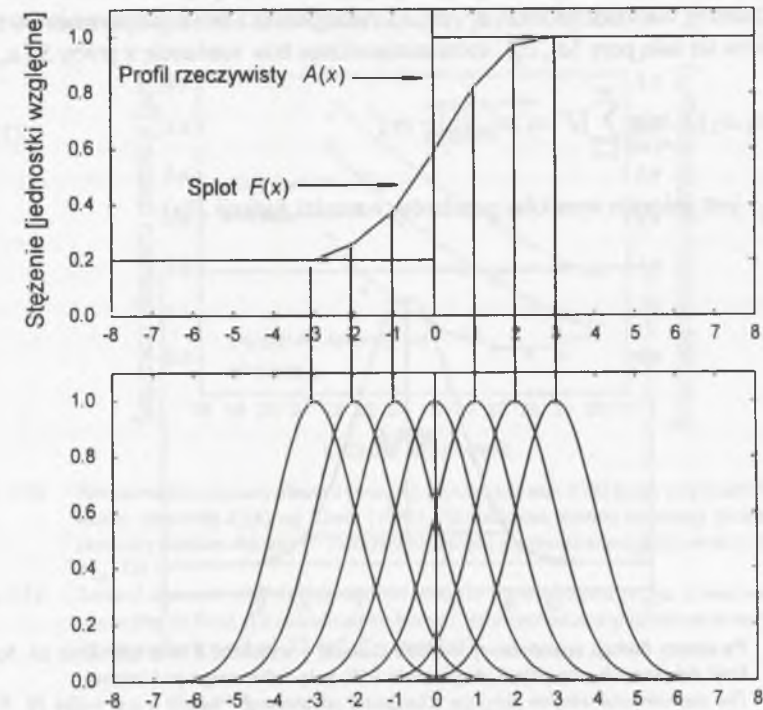
Kształt wykresów na rys. 3.9 – 3.11 wskazuje na to, że otrzymanie rzeczywistego profilu stężenia pierwiastka metodami standardowymi jest ze względów zasadniczych niemożliwe, jeśli rozmiary badanego obiektu (w tym przypadku jest to granica złącza) są porównywalne z rozmiarami obszaru detekcji promieniowania X. W opisywanej metodzie celowo wybrano złącza, na których z pewnością nie zachodzi dyfuzja pierwiastków, a więc granicę złącza można w przybliżeniu traktować jako obiekt dwuwymiarowy. W konsekwencji uprawnione jest uznanie funkcji charakteryzującej rzeczywisty rozkład stężenia pierwiastków za schodkową i prowadzenie bazujących na jej założonym kształcie obliczeń parametrów funkcji aparaturowej opisującej poszerzenie doświadczalnych profilów stężenia. Należy zaznaczyć, że podobne rozważania mogą być przeprowadzone nie tylko dla w przybliżeniu bezwymiarowych elementów struktury, lecz również dla elementów o skończonych rozmiarach (rzędu kilku mikrometrów).

3.2.3. MODEL MATEMATYCZNY EKSPERYMENTU

Sytuację eksperymentalną można opisać wprowadzając pojęcie funkcji aparaturowej (w literaturze angielskiej używana jest nazwa *window function*), natomiast samo zjawisko rozmywania się profilu natężenia promieniowania X (patrz rys. 3.8) znane jest jako poszerzenie aparaturowe. Matematycznie profil taki można zapisać jako spłot rzeczywistego rozkładu stężenia danego pierwiastka (funkcja schodkowa) oraz funkcji aparaturowej opisującej poszerzenie aparaturowe, przy czym funkcja ta jest w zasadzie indywidualną charakterystyką danego zestawu aparaturowego i jej postać należy ustalić doświadczalnie.

$$F(\alpha_1, \dots, \alpha_N; x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\alpha_1, \dots, \alpha_N; x-t) A(t) dt \quad (3.22)$$

$F(x)$ jest zmierzonym eksperymentalnie profilem; $G(x)$ to parametryzowana funkcja aparaturowa, natomiast $A(x)$ jest funkcją rzeczywistego rozkładu natężenia. Zbiór $\{\alpha_i\}$ tworzą parametry funkcji aparaturowej, które należy określić. Pojęcie spłotu można zilustrować graficznie (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Schodkowy profil stężenia oraz jego spłot z funkcją aparaturową (rozkład Gaussa)
 Fig. 3.12. The elemental content staircase profile and its convolution with instrumental window function (Gaussian distribution)

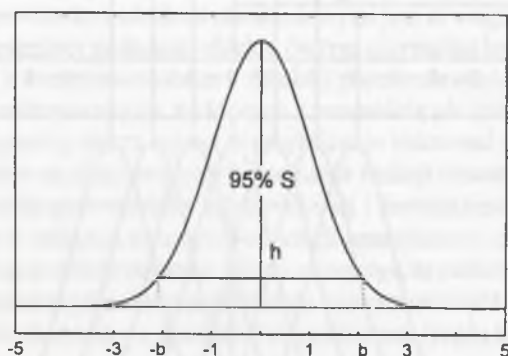
Rozwiązanie równania spłotowego (3.22) można otrzymać co najmniej dwiema drogami. Pierwsza z nich polega na dopasowaniu spłotu parametryzowanej funkcji aparaturowej i funkcji rzeczywistej do wyników eksperymentu metodą regresji (najmniejszych kwadratów), natomiast druga wymaga zastosowania transformacji Fouriera.

3.2.4. ROZWIĄZANIE ZAGADNIENIA POPRZEC DOPASOWANIE SPŁOTU PARAMETRYZOWANEJ FUNKCJI APARATUROWEJ METODĄ REGRESJI

Jednym z możliwych wyborów postaci funkcji aparaturowej jest rozkład Gaussa posiadający określoną symetrię i scharakteryzowany dwoma parametrami: amplitudą oraz szerokością profilu dla ustalonej wartości zmiennej zależnej. Jako ten ostatni parametr przyjęto szerokość profilu na takiej jego wysokości, aby pole pod krzywą, ograniczone końcami siecznej wynosiło 95% pola całkowitego. Zasadę wyboru parametrów profilu pokazano na rys. 3.13. Poruszając się po kracie dwuwymiarowej rozpiętej przez te dwa parametry można wyliczyć poprzez numeryczne całkowanie równania (3.22) 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 $S^2(a_1, a_2)$

$$S^2(a_1, a_2) = \min_{\alpha_1^i, \alpha_2^i} \sum_{k=1}^M [F(\alpha_1^i, \alpha_2^i; x_k) - y_k]^2 \quad (3.23)$$

gdzie $\{y_k\}$ jest zbiorem wyników pomiarów wartości funkcji $F(x)$.



Rys. 3.13. Parametry funkcji aparaturowej (rozkład Gaussa) – wysokość h oraz szerokość $2b$. Szerokość dobrano tak, aby pole S obejmowało 95% pola całkowitego pod krzywą

Fig. 3.13. The instrumental window function (Gaussian) parameters – height h and width $2b$. Width was selected in that manner, the area S equals 95% of the full area under the curve

Otrzymane w ten sposób parametry określają jednoznacznie funkcję aparaturową $A(x)$ dla zastosowanych warunków eksperymentu i dla wybranego złącza bimetalicznego. Opracowany przez autora program *CONVOL* w języku *FORTRAN 77* pozwala na przeprowadzenie obliczeń numerycznych i wybór odpowiednich parametrów. Powtarzając całą procedurę dla wybranych złączy bimetalicznych, dla różnych energii elektronów pierwotnych oraz wybranych linii widmowych otrzymuje się horyzontalny rozmiar obszaru detekcji dla wielkiej liczby możliwych sytuacji eksperymentalnych.

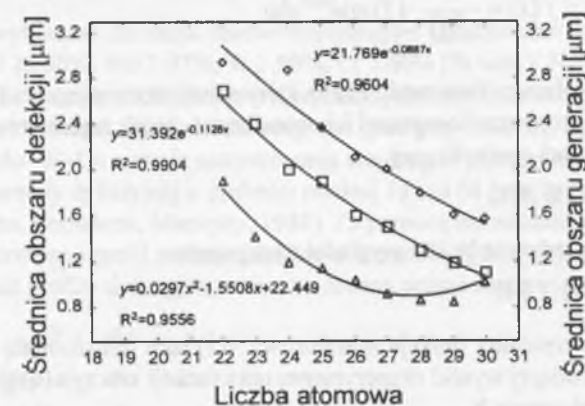
Na rys. 3.14 przedstawiono wykres zależności średnicy obszaru detekcji od liczby atomowej Z dla grupy metali ($E = 25$ keV, linia $K_{\alpha 1}$, Żelechower, 1992a) w zesta-

wieniu ze średnicą obszaru generacji obliczoną metodami Reeda i symulacji Monte Carlo. Zależność horyzontalnych rozmiarów obszaru detekcji od liczby atomowej można przedstawić wzorem empirycznym otrzymanym metodą regresji

$$G(Z) = A_0 \exp\{A_1 Z\} \quad (3.24)$$

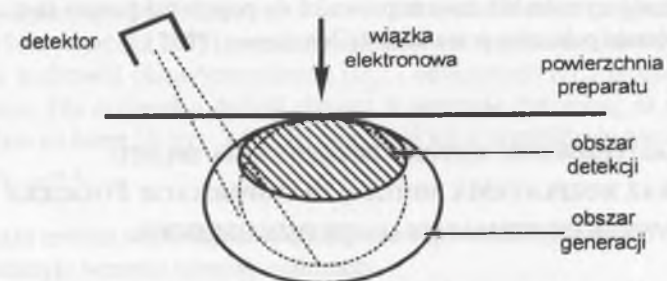
gdzie A_0 i A_1 są współczynnikami empirycznymi, nie mającymi sensu fizycznego (patrz rys. 3.14).

Widoczna jest wyraźna rozbieżność wyników uzyskanych metodami teoretycznymi i metodą eksperymentalną. Można w tym miejscu wysunąć hipotezę, iż głębokość obszaru detekcji powinna być mniejsza od jego horyzontalnych rozmiarów, gdyż promieniowanie X będzie pochłaniane na krótszych odcinkach dla warstwy przypowierzchniowej materiału. Ilustracją tej hipotezy jest rys. 3.15.



Rys. 3.14. Horyzontalne rozmiary obszaru generacji promieniowania X dla grupy pierwiastków w funkcji liczby atomowej Z (Δ) wg Reeda (1983), (\square) obliczone metodą symulacji Monte Carlo oraz rozmiary obszaru detekcji (\diamond) otrzymane metodą zaproponowaną przez autora (25 keV, linia $K_{\alpha 1}$, LiF)

Fig. 3.14. Lateral diameter of X -ray generation area for some elements versus atomic number Z (Δ) according to Reed, (\square) calculated by Monte Carlo method and of detection area (\diamond) obtained by the author's method (25 keV, $K_{\alpha 1}$ line, LiF)



Rys. 3.15. Geometria absorpcji promieniowania X na drodze źródło–detektor. Liniami przerywanymi zaznaczono drogi absorpcji z różnych obszarów

Fig. 3.15. X -ray absorption geometry on the source–detector distance. X -ray paths from various areas by dotted lines

3.2.5. OKREŚLANIE POSTACI FUNKCJI APARATUROWEJ POPRZEZ ROZPLATANIE Z ZASTOSOWANIEM TRANSFORMACJI FOURIERA

Równanie spłotowe (3.22) można również rozwiązać wykorzystując własności transformacji Fouriera. Zazwyczaj definiując przekształcenie Fouriera opisuje się parę transformat – transformatę prostą i odwrotną (patrz np. Bracewell, 1965; Rapperport, 1969)

$$T\{f(x)\} = f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-i\omega x} dx \quad (3.25)$$

$$T^{-1}\{f(\omega)\} = f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega)e^{i\omega x} d\omega \quad (3.25a)$$

Istnieje twierdzenie (Bracewell, 1965), które mówi, że transformata Fouriera spłotu dwóch funkcji jest równa iloczynowi ich transformat. Jeżeli zapisać równanie spłotowe (3.22) w postaci symbolicznej

$$F(x) = G(x) \otimes A(x) \quad (3.26)$$

to zapis tego twierdzenia będzie wyglądał następująco:

$$T\{F\} = T\{G\} \cdot T\{A\} \quad (3.27)$$

Wówczas otrzymamy funkcję aparaturową $A(x)$ jako transformatę odwrotną ilorazu funkcji opisującej wyniki eksperymentu oraz funkcji rzeczywistego rozkładu natężenia promieniowania X

$$A(x) = T^{-1} \left[\frac{T\{F\}}{T\{G\}} \right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega)}{G(\omega)} e^{i\omega x} d\omega \quad (3.28)$$

Tego typu procedury (*FFT – Fast Fourier Transform*) są obecnie realizowane za pomocą tzw. filtrów cyfrowych lub odpowiednich algorytmów, jednak zastosowanie rutynowych algorytmów nie zawsze prowadzi do poprawnej postaci funkcji aparaturowej, co zostało pokazane przez autora (Żelechower, 1995).

3.2.6. ZASTOSOWANIE METODY DOPASOWANIA SPŁOTU ORAZ ROZPLATANIA METODĄ TRANSFORMACJI FOURIERA W WYBRANYCH MATERIAŁACH INŻYNIERSKICH

Znajomość parametrów funkcji aparaturowej w zależności od liczby atomowej Z umożliwia odwrócenie procedury obliczeń, tzn. określenie horyzontalnych rozmia-

rów obszaru detekcji w materiale wieloskładnikowym o znanej średniej liczbie atomowej. Określenie średniej liczby atomowej jest możliwe, jeśli znany jest skład chemiczny badanego mikroobszaru. Możliwe jest więc np. odtworzenie rzeczywistego profilu stężenia pierwiastka w obszarze jego dyfuzji, co z kolei pozwala na dokładniejsze określenie odpowiedniego współczynnika dyfuzji (Finak, Jerominek, Żelechower, 1980, 1981). Metodę tę zastosowano dla przypadków dyfuzji chromu w warstwie dyfuzyjnej na stopie żarowytrzymałym na bazie Ni, dyfuzji manganu na granicy ferryt–martenzyt w dwoistofazowej (*dual phase*) stali ferrytyczno–martenzytowej oraz dla uzyskania rzeczywistego profilu stężenia tytanu na granicy faz: złożony węglík typu MC–osnowa odlewniczego stopu narzędziowego 3–3–1–1 Ti–2Nb.

DYFUZJA CHROMU W WARSTWIE DYFUZYJNEJ NA STOPIE ŻAROWYTRZYMAŁYM

Badania wykonano dla stopu żarowytrzymałego o składzie chemicznym: C 0.8%, Ni 67.59%, Al 26.08%, Mo 1.97%, W 1.90%, Cr 1.66% [% wag.]. Należy on do grupy nadstopów przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach (powyżej 650°C). Aby dodatkowo uzyskać własności żaroodporne (powyżej 1000°C), był on pokrywany powłoką Cr–Mo–W–Co metodą natryskiwania cieplnego i przetopienia powłoki celem otrzymania warstwy dyfuzyjnej o grubości poniżej 10 μm na granicy powłoka–osnowa stopu (Swadźba, Formanek, Maciejny, 1988). Za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego zarejestrowano profil stężenia chromu w warstwie dyfuzyjnej. Założono, iż rzeczywisty kształt profilu dyfuzyjnego chromu można opisać następującą funkcją

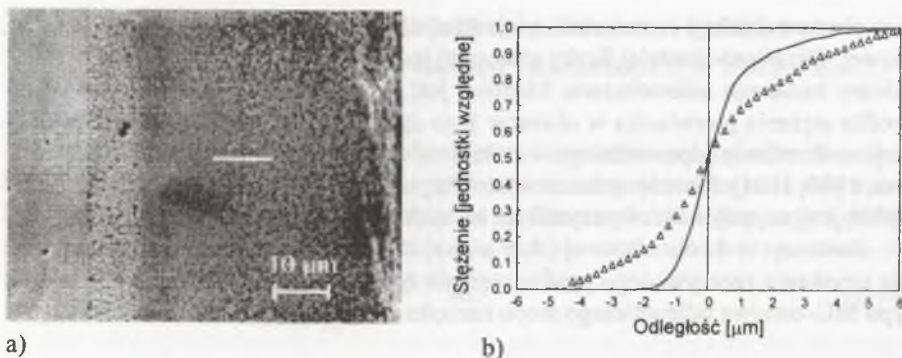
$$f(x) = \begin{cases} -1/2 & \text{dla } x < -c \\ H(\gamma; x) & \text{dla } -c \leq x \leq c \\ 1/2 & \text{dla } x > c \end{cases} \quad (3.29)$$

gdzie $H(\gamma; x)$ jest parametryzowaną dystrybucją rozkładu Gaussa.

Następnie przy pomocy programu *CONVOL* w języku *FORTRAN 77* spłataną tę funkcję (dla różnych wartości parametrów) z funkcją aparaturową oraz obliczano wartości wariancji z próby (patrz równanie (3.23)). Za rzeczywiste wartości szukanych parametrów przyjęto te, które minimalizują wariancję. Przyjmując za podstawę obliczeń współczynników dyfuzji model Boltzmanna–Matano lub model Heumanna (patrz np. Adda, Philibert, 1966; Jarzębski, 1975) można określić stosunek współczynników dyfuzji otrzymanych na podstawie eksperymentalnych (D_E) i obliczonych (D_C) profilów stężenia pierwiastków. Dla przypadku dyfuzji chromu w warstwie dyfuzyjnej na stopie żarowytrzymałym na bazie Ni (rys. 3.16a, b) otrzymuje się w przybliżeniu wartość

$$D_E/D_C \cong 2.5 \quad (3.30)$$

Tak duża zmiana współczynnika dyfuzji musi spowodować znaczne modyfikacje w opisie kinetyki wzrostu warstwy ochronnej.



Rys. 3.16. Obraz elektronowy struktury warstwy dyfuzyjnej na stopie żarowytrzymałym na bazie niklu (a) oraz profil stężenia Cr na granicy warstwy – podłoże (stop na bazie Ni–Co–Cr) wzdłuż linii widocznej na mikrofotografii (b). Δ – profil eksperymentalny, — profil obliczony metodą autora
 Fig. 3.16. SEM image of diffusion layer on heat-resistant nickel-based alloy (a) and Cr content profiles across layer – matrix boundary (Ni–Co–Cr alloy) along the marked line (b). Δ – experimental; — calculated by the author's method

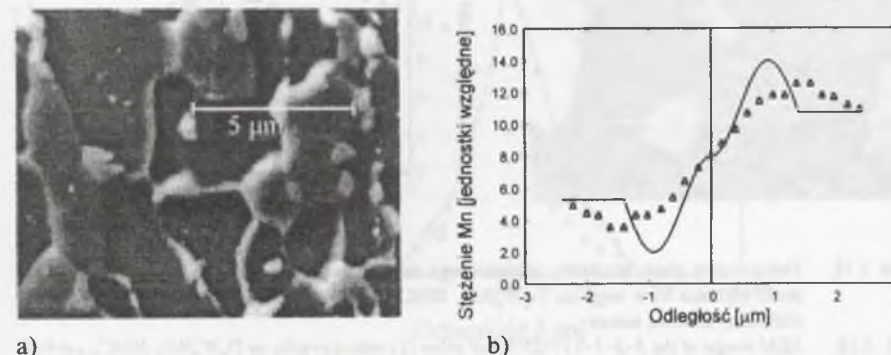
DYFUZJA MANGANU NA GRANICY FAZ FERYT–MARTENZYT W STALACH DWOISTOFAZOWYCH

Metodę odtwarzania rzeczywistego profilu stężenia pierwiastków zastosowano dla przypadku profilu stężenia manganu na granicy faz ferryt–martenzyt w dwoistofazowych stalach niskowęglowych o strukturze ferrytyczno–martenzytycznej (*dual-phase*). Stale te stosowane są jako blachy tłoczne w przemyśle samochodowym (Grosman, Herian, Halaczek, 1994). Rozkład stężenia manganu w ferrytycie i martenzytycie ma istotny wpływ na własności wytrzymałościowe tych stali (Grosman, Herian, Szkliniarz, Żelechower, 1988). Ponadto wielu autorów (Navara, Bengtsson, Easterling, 1986; Xue-Ling, Garratt-Reed, Owen, 1985) sugerowało, iż wyznaczona przez nich metodą mikroanalizy rentgenowskiej wielkość segregacji manganu na granicy ferryt–martenzyt jest zaniżona na skutek skończonych rozmiarów obszaru detekcji.

Badania przeprowadzono na stali o składzie chemicznym: C 0.11%, Mn 1.68%, Si 0.74%, Mo, 0.03%, V 0.13%, Al 0.045%, Ni 0.05%, Cu 0.07%, B 0.0022%, Ce 0.08%, P 0.015%, S 0.016%, N₂ 0.012%, Fe – reszta. Zarejestrowano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego profil stężenia manganu na granicy ferryt–martenzyt (rys. 3.17a, b). Można zauważyć (rys. 3.17b, linia przerywana), że od strony ferrytu występuje minimum stężenia manganu, podczas gdy od strony martenzytu obserwuje się maksimum stężenia tego pierwiastka. W związku z tą obserwacją przyjęto, że profil rzeczywisty można opisać następującą funkcją (Żelechower, 1988):

$$f(x) = \begin{cases} -d & \text{dla } x < -c_1 \\ -\alpha_1 \sin^2(\beta_1 x) & \text{dla } -c_1 \leq x \leq 0 \\ -\alpha_2 \sin^2(\beta_2 x) & \text{dla } 0 \leq x \leq c_2 \\ d & \text{dla } x > c_2 \end{cases} \quad (3.31)$$

Przy pomocy programu *CONVOL* obliczano spłot funkcji aparaturowej i parametryzowanej funkcji rzeczywistego stężenia manganu. Wybrano ten zestaw parametrów, który minimalizuje wariancję z próby.



Rys. 3.17. Obraz elektronowy struktury stali ferrytyczno–martenzytycznej (a) oraz profil stężenia Mn na granicy ferryt–martenzyt (b). Δ – profil eksperymentalny; — profil obliczony metodą autora

Fig. 3.17. SEM image of dual-phase steel structure (a) and Mn content profile at ferrite–martensite boundary (b). Δ – experimental; — calculated by the author's method

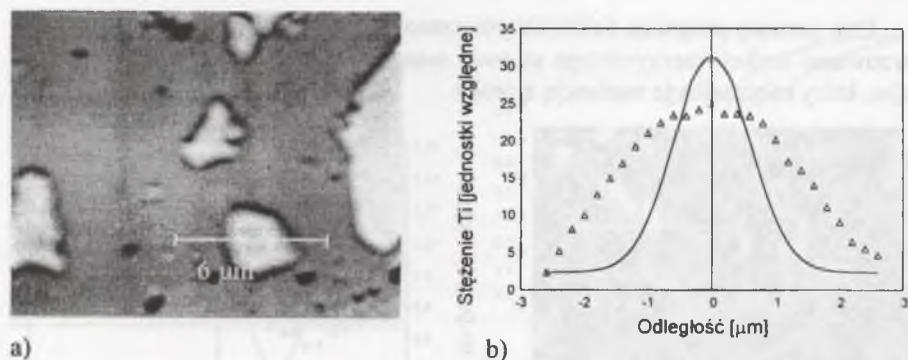
Na rys. 3.17b oprócz eksperymentalnego profilu stężenia manganu przedstawiono również profil odtworzony metodą autora (linia ciągła). Kształt odtworzonego profilu stężenia manganu może sugerować, że jego dyfuzja odbywa się wzdłuż granic ziarn.

PROFIL STĘŻENIA TYTANU NA GRANICY FAZ WĘGLIK TYPU MC–OSNOWA ODLEWNICZEGO STOPU NARZĘDZIOWEGO 3–3–1–1Ti–2Nb

Przeprowadzono pomiary profilu stężenia tytanu na granicy faz węglík typu MC–osnowa odlewniczego stopu narzędziowego 3–3–1–1Ti–2Nb stosowanego m.in. na piły tarczowe (Cwajna i in., 1993). Skład stopu był następujący: C 1.7%, Cr 4.7%, Mo 3%, W 3%, V 1.25%, Ti 1.4%, Nb 2.1%, Fe 82.85%. Wykonano analizę ilościową węglíka typu MC metodą mikroanalizy rentgenowskiej i otrzymano następujący skład chemiczny: Ti 25.15%, W 48.26%, Mo 8.4%, Nb 8.13%, C 10.09%. Jako przybliżony wzór chemiczny węglíka można przyjąć formułę: Ti₆W₃(Mo, Nb)C₁₀. Zarejestrowano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego profil stężenia tytanu na granicy węglík–osnowa. Założono, że profil rzeczywisty można opisać następującą funkcją:

$$f(x) = \begin{cases} \alpha \exp\{-\beta_1 x^2\} + c & \text{dla } x \leq 0 \\ \alpha \exp\{-\beta_2 x^2\} + c & \text{dla } x > 0 \end{cases} \quad (3.32)$$

Następnie przy pomocy programu *CONVOL* obliczano wartości spłotu funkcji aparaturowej i założonej postaci parametryzowanej funkcji rzeczywistego stężenia tytanu. Wybrano te wartości parametrów, które minimalizują wariancję z próby. Odtworzony profil stężenia tytanu przedstawiono na rys. 3.18a, b. Szerokość profilu odtworzonego jest niemal dwukrotnie mniejsza od szerokości profilu eksperymentalnego.



Rys. 3.18 Elektronowy obraz struktury odlewniczego stopu narzędziowego 3-3-1-1Ti-2Nb (a) oraz profil stężenia Ti w węglu $Ti_6W_3(Mo, Nb)C_{10}$ (b). Δ – profil eksperymentalny; — profil obliczony metodą autora

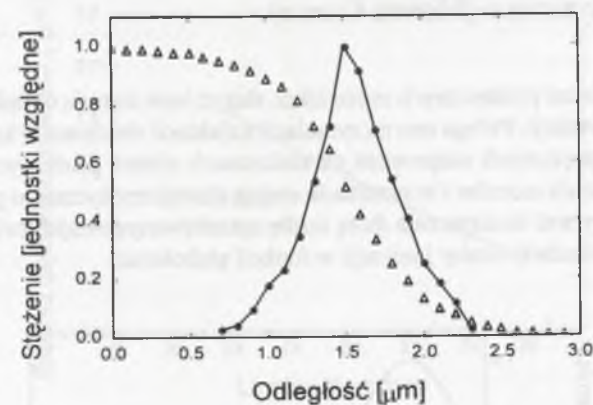
Fig. 3.18 SEM image of the 3-3-1-1Ti-2Nb tool alloy Ti content profile in $Ti_6W_3(Mo, Nb)C_{10}$ carbide (b). Δ – experimental; — calculated by the author's method

Wynik ten może sugerować, że węglík ten nie jest koherentny z osnową, co z kolei ma istotny wpływ na niektóre własności mechaniczne tego stopu (odporność na ścieranie – patrz np. Fischmeister i in., 1983; Zapata i in., 1995).

ODTWARZANIE PROFILU STĘŻENIA CHROMU W WARSTWIE DYFUZYJNEJ NA STOPIE ŻAROWYTRZYMAŁYM METODĄ ROZPLATANIA Z ZASTOSOWANIEM TRANSFORMACJI FOURIERA

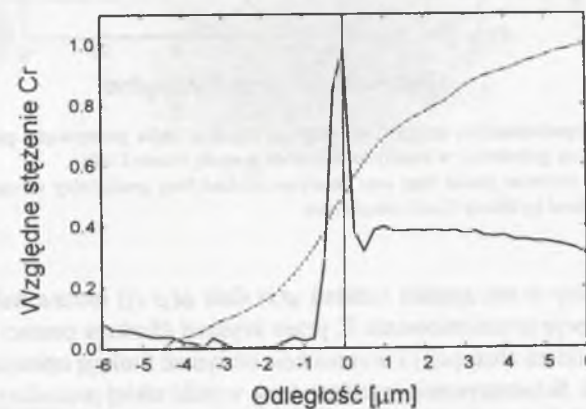
Metodę otrzymywania postaci funkcji aparaturowej z wykorzystaniem transformacji Fouriera można zilustrować na przykładzie profilu stężenia niklu w złączu Ni-Co rozpatrywanego w paragrafie 3.2.2. Profil ten jest splotem funkcji o kształcie schodkowym i funkcji aparaturowej. Należy obliczyć transformaty Fouriera tego profilu oraz funkcji schodkowej. Następnie dokonuje się dzielenia tych transformat (w sensie zespolonym) i oblicza się odwrotną transformatę Fouriera tego ilorazu. Co prawda teoretycznie powinniśmy otrzymać w wyniku liczby rzeczywiste, ale pewne czynniki eksperymentalne powodują, że otrzymujemy liczby zespolone, więc za ostateczny wynik należy przyjąć moduły tych liczb. Odtworzona tą metodą funkcja aparaturowa wykazuje co prawda pewne podobieństwo do rozkładu Gaussa (rys. 3.19), ale jej wykorzystanie do dalszych obliczeń prowadzi do błędnych wyników. Przeprowadzono tą metodą próbę odtworzenia profilu stężenia chromu w warstwie na stopie żarowytrzymałym na bazie niklu (patrz rys. 3.16b). Wynik procedury przedstawiony został na rys. 3.20.

Przeprowadzone przez autora obliczenia testowe wykazują więc ograniczoną stosowalność odtwarzania profilów stężenia pierwiastków metodą transformacji Fouriera i nakazują krytyczne podejście do wyników uzyskanych tą metodą (patrz np. Rapoport, 1969; Gayduk, Tarasov, 1989).



Rys. 3.19. Profil stężenia niklu na quasi-schodkowym złączu Ni-Co (rys. 3.11) i odtworzona metodą transformacji Fouriera funkcja aparaturowa

Fig. 3.19. Ni content profile at the quasi-staircase Ni-Co junction (Fig. 3.11) and the instrumental window function restored by the Fourier transform method

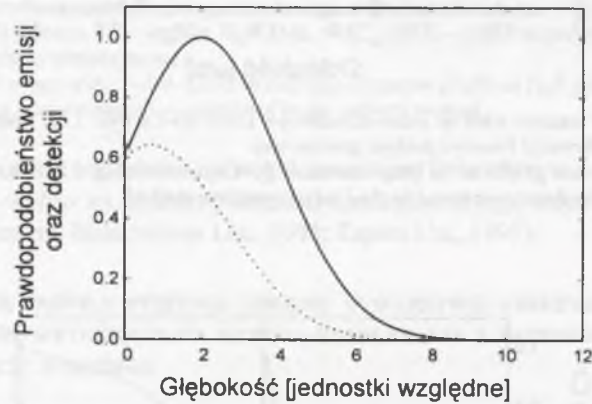


Rys.3 20. Profil stężenia chromu w warstwie dyfuzyjnej na stopie żarowytrzymałym na bazie niklu odtworzony metodą transformacji Fouriera (linia ciągła) oraz profil eksperymentalny (linia przerywana). W centrum wykresu widoczna tzw. oscylacja niefizyczna (porównaj rys. 3.16b)

Fig. 3.20. Cr content profile in the diffusion layer on heat-resistant alloy obtained experimentally (dotted line) and restored by the Fourier transform method (solid line). Non-physical oscillations visible in the centre (see Fig. 3.16b)

3.2.7. 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 kryształach i jego kolejnych niesprężystych rozprośzeniach 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.

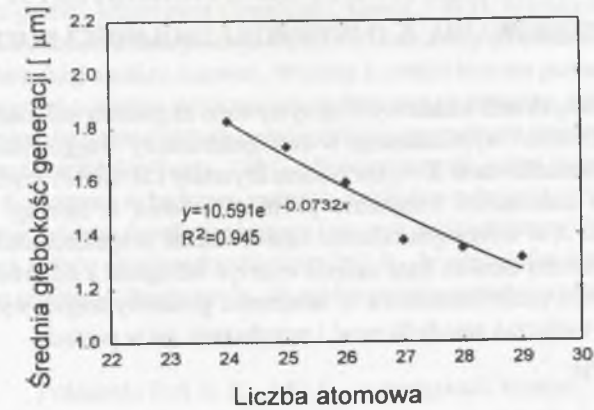


Rys. 3.21. Prawdopodobieństwo emisji (linia ciągła) i detekcji (linia przerywana) promieniowania X w funkcji głębokości w materiale obliczone metodą Monte Carlo

Fig. 3.21. X-ray emission (solid line) and detection (dotted line) probability versus material depth calculated by Monte Carlo simulations

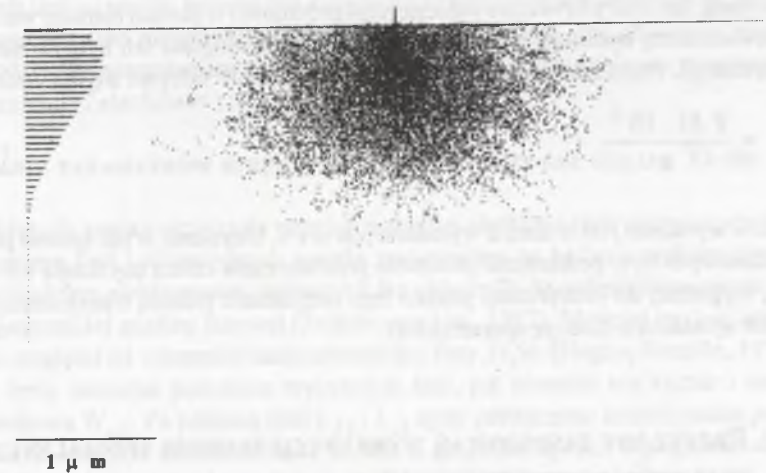
Na otrzymany w ten sposób rozkład $\phi(z)$ (lub $\phi(\rho z)$) można nałożyć funkcję opisującą absorpcję promieniowania X przez kryształ (funkcja postaci $e^{-\mu z}$, gdzie μ jest współczynnikiem absorpcji) i w rezultacie otrzymać funkcję opisującą parametry obszaru detekcji. Schematycznie przedstawiono wyniki takiej procedury na rys. 3.21.

Wyniki takiej symulacji wyliczone przez autora dla kilku pierwiastków ($E = 25$ keV, linia $K_{\alpha 1}$) przedstawiono na rys. 3.22, przy czym korzystano z procedury symulacyjnej opisanej w literaturze (Joy, 1991). Można te wyniki porównać z przedstawionymi na rys. 3.14 wynikami, które dają informację o horyzontalnych rozmiarach obszaru detekcji. Przestrzenny rozkład jonizacji poziomu L niobu dla około 1000 możliwych trajektorii elektronu ($E_0 = 25$ keV) oraz kształt obliczonej przez autora na tej podstawie funkcji przestrzennego rozkładu $\phi(\rho z)$ przedstawiono na rys. 3.23.



Rys. 3.22. Średnia głębokość emisji promieniowania X w funkcji liczby atomowej Z obliczona metodą Monte Carlo

Fig. 3.22. X-ray emission mean depth versus atomic number Z calculated by Monte Carlo simulations



Rys. 3.23. Ilustracja procesu emisji promieniowania X w funkcji głębokości w materiale oraz odpowiadająca funkcja rozkładu emisji obliczone metodą Monte Carlo (Nb, 25 keV, L_{α})

Fig. 3.23. X-ray ionisation number versus material depth and corresponding distribution function calculated by Monte Carlo simulations (Nb, 25 keV, L_{α} line)

3.3. METODA OTRZYMYWANIA WIDM CHARAKTERYSTYCZNEGO PROMIENIOWANIA X O WYSOKIEJ ZDOLNOŚCI ROZDZIELCZEJ

Profile badanych linii widmowych otrzymywano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego JXA50A wyposażonego w dwa spektrometry braggowskie. Jako monochromatory promieniowania X wykorzystano kryształy LIF i RAP. Profile linii otrzymuje się jako zależności natężenia promieniowania w funkcji kąta ugięcia promieniowania X w wybranym zakresie kątów. Jednak w spektrometrach z konfiguracją Johanna można zamiast kąta ugięcia mierzyć odległość x od źródła promieniowania do centrum monochromatora. Z zależności geometrycznych wynika, że wzór Bragga można wówczas zmodyfikować i przedstawić go w postaci

$$n\lambda = (d/R)x \quad (3.33)$$

gdzie: λ – długość fali,
 d – odległość międzypłaszczyznowa kryształu,
 R – promień okręgu Rowlanda.

Profile linii były otrzymywane w postaci cyfrowej, a pomiar trwający niekiedy 2 godziny był powtarzany kilkakrotnie celem zredukowania wpływu szumów aparaturowych. Jako początek układu współrzędnych przyjęto położenie środka ciężkości linii kalibracyjnej, tzn. linii pierwiastka naniesionego próżniowo w postaci cienkiej warstewki na powierzchnię badanego materiału. Następnie skala długości fali była zamieniana na skalę energii. Przykładowo przeliczanie dla kryształu LIF odbywa się wg wzoru

$$E = \frac{8.61 \cdot 10^5}{x} \quad (3.34)$$

Jeśli x wyrażone jest w mm, E wyrażone jest w eV. Uzyskane w ten sposób profile linii widmowych były poddawane procesom przetwarzania celem uzyskania ich ostatecznej, wygodnej do interpretacji postaci (np. rozplatanie metodą transformacji Fouriera lub splatanie z funkcją aparaturową).

3.3.1. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ WYBRANYCH TECHNIK SPECJALNYCH W MATERIAŁACH INŻYNIERSKICH

Omówiona metodyka została zastosowana do badania wybranej grupy materiałów inżynierskich obejmującej zarówno stopy metali (stop tytan-cyna, stop miedź-mangan), jak i typowy materiał ceramiczny (azotek krzemu).

BADANIE JAKOŚCIOWEGO SKŁADU FAZOWEGO PRODUKTU SPIEKANIA REAKCYJNEGO WYROBÓW ODLEWANYCH Z GĘSTWY KRZEMOWEJ

Metoda autora określania położenia środka ciężkości linii widmowych z wykorzystaniem linii kalibracyjnych została zastosowana w analizie zawartości azotku krze-

mu Si_3N_4 w materiale otrzymanym przez spiekanie reakcyjne w atmosferze azotu kształtek odlanych z gęstwy krzemowej (Smoliński, Gajda, 1983). Metodę tę zastosowano ze względu na trudności z interpretacją wyników ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej i rentgenowskiej analizy fazowej. Wyroby z azotku krzemu posiadają szereg korzystnych własności z punktu widzenia ich zastosowań w technice, takich jak: odporność na korozyjne działanie ciekłych metali, niska rozszerzalność cieplna, odporność na szoki termiczne (Smoliński, Gajda, 1983). Mierzono metodą autora położenie linii spektralnych $K_{\alpha 3}$ i $K_{\beta 1}$ krzemu w badanym materiale względem położenia tych samych linii w czystym krzemie, wzorcu dwutlenku krzemu i wzorcu azotku krzemu. Jako linii kalibracyjnej (początek układu współrzędnych) użyto linii $K_{\alpha 1}$ krzemu, która jest najmniej wrażliwa na zmianę otoczenia chemicznego. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 3.2.

Tablica 3.2
 Położenie linii Si $K_{\alpha 3}$ i Si $K_{\beta 1}$ w związkach krzemu

	Si	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Badany materiał
Względna pozycja linii $K_{\alpha 3}$ [eV]	0	+2.5	+1.2	+2.1
Względna pozycja linii $K_{\beta 1}$ [eV]	0	-2.2	+0.5	-1.3

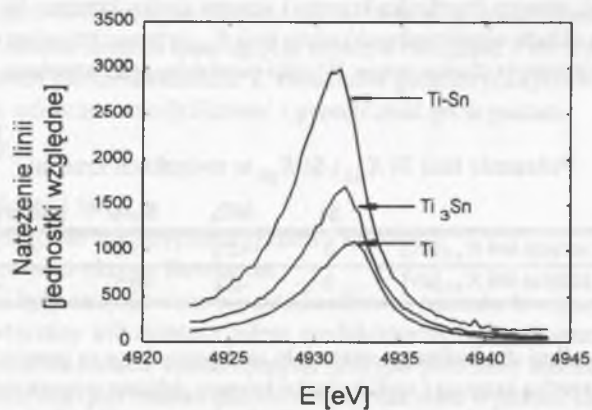
Pozycje obu linii dla badanego materiału umiejscowione są pomiędzy położeniami tych linii w azotku krzemu i w dwutlenku krzemu. Można więc przyjąć, że badany materiał jest albo mieszaniną azotku i dwutlenku krzemu, albo złożonym związkiem typu $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, natomiast można wykluczyć obecność w materiale nie przereagowanego krzemu (Żelechower i in., 1980).

BADANIE PARAMETRÓW STRUKTURY ELEKTRONOWEJ FAZ UKŁADU Ti-Sn

Metoda autora określania położenia środka ciężkości linii widmowych z wykorzystaniem linii kalibracyjnych została 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, Bonelle, 1973). Badane były zarówno położenie wybranych linii, jak również ich kształt i szerokość połówkowa $W_{1/2}$. Za pomocą linii $L_{\beta 2}$ i $L_{\gamma 1}$ cyny odtwarzano kształt pasma przewodnictwa w różnych fazach układu Ti-Sn, a za pomocą linii K_{β} tytanu określano względne położenie poziomu Fermiego. Jako linii kalibracyjnej użyto linii $K_{\alpha 1}$ tytanu pochodzącej od naniesionej próżniowo na powierzchnię materiału cienkiej warstewki metalicznego tytanu. 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.

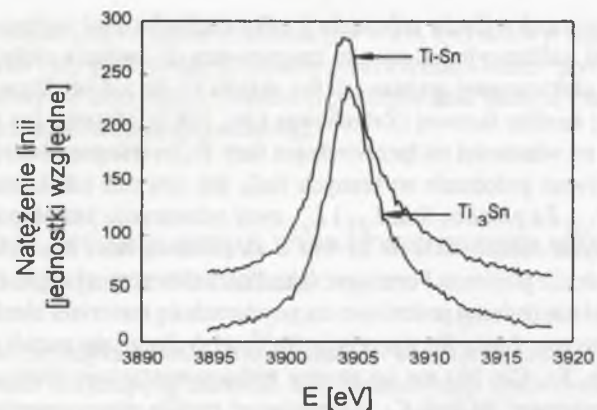
$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2W_{1/2}^2}} \quad (3.35)$$

Ponieważ linia satelitarna pojawia się na skutek niesprężystego rozpraszania kwantów promieniowania X na elektronach pasma przewodnictwa (elektrony $3d4s$), jej wysokoenergetyczna krawędź odpowiada położeniu poziomu Fermiego (minimalna energia przekazana elektronowi z dna pasma przewodnictwa odpowiada przejściu na poziom Fermiego), a jej kształt odwzorowuje kształt pasma $3d-4s$. Profile linii $K_{\beta 1}$ tytanu, $L_{\beta 2}$ i $L_{\gamma 1}$ cyny w wybranych fazach układu Ti-Sn przedstawiono na rys. 3.24–3.26, a wyniki procedury separacji linii satelitarnej $K_{\beta'}$ dla tytanu pokazano na rys. 3.27.



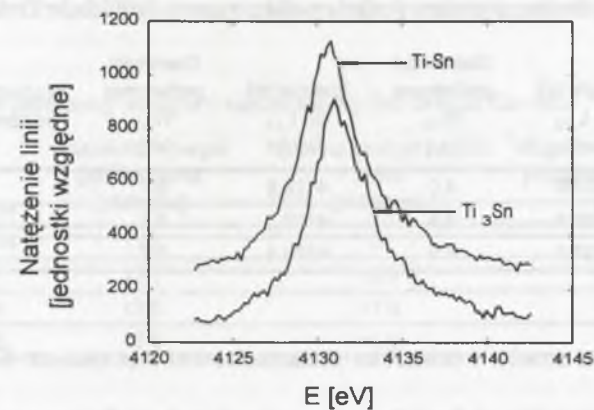
Rys. 3.24. Linia K_{α} tytanu dla różnych faz stopu Ti-Sn otrzymana przez autora przy wzbudzeniu elektronami o energii 25 keV. Monochromator LiF

Fig. 3.24. Titanium K_{α} X-ray line for various phases of Ti-Sn alloy excited by electron probe of 25 keV energy. LiF crystal



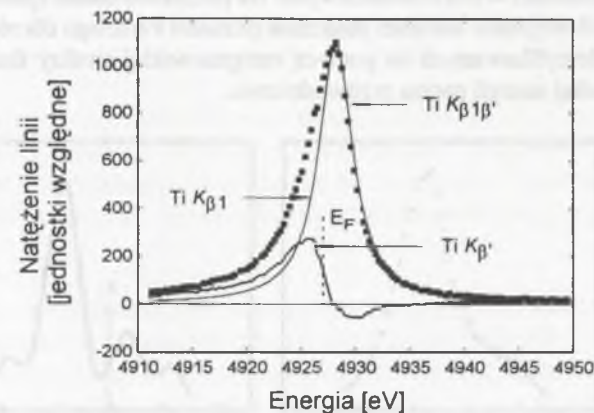
Rys. 3.25. Linia $L_{\beta 2}$ cyny dla różnych faz stopu Ti-Sn otrzymana przez autora dla wzbudzenia elektronami o energii 25 keV. Monochromator LiF

Fig. 3.25. Tin $L_{\beta 2}$ X-ray line for various phases of Ti-Sn alloy excited by electron probe of 25 keV energy. LiF crystal



Rys. 3.26. Linia $L_{\gamma 1}$ cyny dla różnych faz stopu Ti-Sn otrzymana przez autora dla wzbudzenia elektronami o energii 25 keV. Monochromator LiF

Fig. 3.26. Tin $L_{\gamma 1}$ X-ray line for various phases of Ti-Sn alloy excited by electron probe of 25 keV energy. LiF crystal



Rys. 3.27. Procedura separacji linii $K_{\beta 1}$ i $K_{\beta'}$ tytanu. Zaznaczono położenie poziomu Fermiego

Fig. 3.27. Separation routine of Ti $K_{\beta 1}$ i $K_{\beta'}$ X-ray lines. Position of the Fermi level is marked by dotted line

Na podstawie wyników obliczeń przedstawionych w tabelicy 3.3 można zrekonstruować kształt i szerokość pasma przewodnictwa dla poszczególnych faz układu Ti-Sn, co z kolei daje pewne informacje o ich własnościach nadprzewodzących.

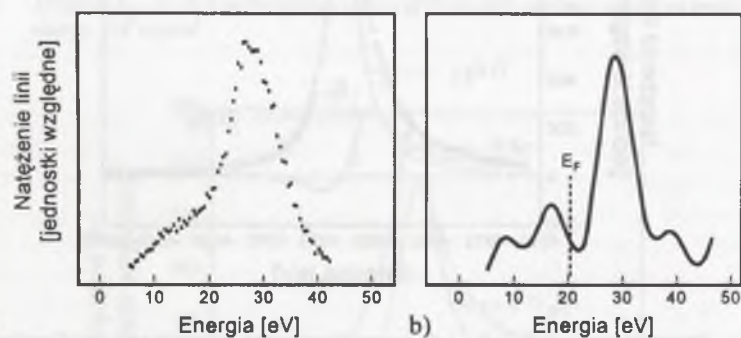
Tablica 3.3

Wybrane parametry struktury elektronowej faz układu Ti–Sn

Faza	Energia linii Sn $L_{\beta 2}$ [eV]	Szerokość połówkowa $W_{1/2}$ [eV]	Energia linii Sn $L_{\gamma 1}$ [eV]	Szerokość połówkowa $W_{1/2}$ [eV]	Względne położenie poziomu Fermiego [eV]
β -Sn	3903.8	4.0	4129.8	3.7	---
Ti-Sn	3902.8	3.8	4129.3	3.6	0
Ti ₃ Sn	3903.3	4.0	4129.4	3.7	+0.6

BADANIE PARAMETRÓW STRUKTURY ELEKTRONOWEJ FAZ UKŁADU Cu–Mn

Innym przypadkiem zastosowania specjalnych technik przetwarzania danych doświadczalnych były badania zmian kształtu i położenia linii satelitarnej K_{β} manganu w różnych fazach stopu Cu–Mn metodą rozplatania profilów eksperymentalnych z wykorzystaniem transformacji Fouriera. Stopy Cu–Mn (tzw. manganiny) są interesujące ze względu na własności efektywnego tłumienia drgań akustycznych przy zachowaniu dobrych własności wytrzymałościowych. Na podstawie badań spektroskopowych można wyliczyć względne wartości położenia poziomu Fermiego dla różnych faz stopu Cu–Mn zidentyfikowanych za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej, a także różnice całkowitej energii pasma przewodnictwa.



Rys. 3.28. Linia K_{β} manganu w fazie Cu_3Mn . Profil eksperymentalny (a) i profil po rozplataniu metodą transformaty Fouriera (b). Zaznaczone położenie poziomu Fermiego

Fig. 3.28. The manganese K_{β} X-ray line in Cu_3Mn . Experimental (a) and deconvoluted by the Fourier transform method (b) profiles. Position of the Fermi level

Otrzymane eksperymentalnie profile linii widmowej K_{β} manganu były poddawane procedurze rozplatania metodą transformacji Fouriera (Żelechower, Maliński, 1978). Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 3.28a, b. Co prawda pozwalają one na wyliczenie parametrów struktury elektronowej (np. położenie poziomu Fermiego),

ale należy zauważyć, że w rozplecionych profilach pojawiają się tzw. oscylacje „niefizyczne” (patrz rys. 3.28b) uwarunkowane niedoskonałością metody.

Tablica 3.4

Wybrane parametry struktury elektronowej faz układu Cu–Mn

Badana faza	Całkowita energia pasma 3d-4s [eV/atom]	Różnica energii pasma 3d-4s [eV/atom]	Względne położenie poziomu Fermiego [eV]
$\text{Cu}+\gamma\text{Mn}+\alpha\text{Mn}$	11.2	0	0
$\text{Cu}+\gamma\text{Mn}$	12.1	+0.9	+0.2
$\text{Mn}+\text{Cu}_5\text{Mn}$	12.5	+1.3	+1.3
$\text{Cu}+\text{Cu}_3\text{Mn}$	12.8	+1.6	+0.3

Na podstawie wyników przedstawionych w tabelicy 3.4 można uszeregować fazy stopu Cu–Mn według ich stabilności termodynamicznej przywołując zasadę minimum energii wewnętrznej.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podsumowując rozważania przeprowadzone w pracy oraz uwzględniając wyniki przeprowadzonych badań można sformułować szereg uwag i wniosków. Za najważniejsze rezultaty pracy należy uznać opracowanie dwóch nowych technik specjalnych mikroanalizy rentgenowskiej, pozwalających na uzyskanie zaawansowanych charakterystyk materiałów, niemożliwych do otrzymania za pomocą metod standardowych. Należy także wskazać na zaproponowane w pracy modyfikacje podstaw teoretycznych metodyki mikroanalizy rentgenowskiej, w tym wprowadzenie nowej terminologii polskojęzycznej dla wybranych zjawisk i wielkości fizycznych.

W szczególności można wymienić następujące najistotniejsze wyniki pracy.

- **W zakresie teoretycznych podstaw metodyki mikroanalizy rentgenowskiej:**
 1. Modyfikację postaci równania Bethego–Ashkina–Landaua na siłę hamowania elektronów w materiale, co umożliwi sformułowanie warunków brzegowych i analityczne rozwiązanie równania.
 2. Metodę oszacowania rozmiarów obszaru detekcji elektronów wtórnych za pomocą analitycznych rozwiązań równań ruchu powiązanych z symulacją Monte Carlo.
 3. Metodę oszacowania rozmiarów obszaru generacji charakterystycznego promieniowania X przy użyciu rozwiązań zmodyfikowanego równania Bethego–Ashkina–Landaua.
- **W zakresie technik specjalnych mikroanalizy rentgenowskiej:**
 1. Opracowanie procedury doświadczalnej celem określenia horyzontalnych rozmiarów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X i wyprowadzenie empirycznego wzoru na szerokość obszaru detekcji w funkcji liczby atomowej dla wybranej grupy pierwiastków.
 2. Wprowadzenie całościowej procedury eksperymentalno–obliczeniowej pozwalającej na precyzyjne określenie położenia i kształtu emisyjnych linii spektralnych.
- **W zakresie zastosowań opracowanych technik specjalnych:**
 1. Określenie rzeczywistej segregacji chromu w warstwie ochronnej na stopie żarowytrzymałym na bazie niklu metodą dopasowania splotu do eksperymentalnego profilu stężenia chromu.
 2. Określenie rzeczywistej segregacji manganu na granicy ferryt–martenzyt w dwustofazowych stalach ferrytyczno–martenzytycznych metodą dopasowania splotu do eksperymentalnego profilu stężenia manganu.

3. Określenie rzeczywistej segregacji tytanu na granicy faz węglík typu MC–osnowa odlewniczego stopu narzędziowego metodą dopasowania splotu do eksperymentalnego profilu stężenia tytanu.
4. Przybliżone określenie składu fazowego spieku na bazie azotku tytanu metodą precyzyjnego pomiaru położenia wybranych linii spektralnych.
5. Określenie wybranych parametrów struktury elektronowej faz w stopach Ti–Sn i Cu–Mn metodami pomiaru położenia i kształtu wybranych linii spektralnych połączonymi z procedurami rozplatania.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH PUBLIKACJI AUTORA ZE STRESZCZENIAMI

1. Żelechower M., Maliński M., The structure of satellite X-ray emission $K_{\beta'}$ line of some transition metals., Proc. 4th Tagung Mikrosonde, Edited by A. Röder, L. Küchler, S. Däbritz, Dresden, 1978, pp. 49-51.

Abstract

In the paper the $K_{\beta'}$ satellite X-ray emission line of manganese was investigated in several phases of Cu-Mn alloy with different chemical compositions. After data processing (smoothing, deconvolution) the states distribution function in the 3d-4s band and the relative Fermi level position were determined.

2. Żelechower M., Kołkowski A., Gralewski B., X-ray Emission Lines Si K_{β} and K_{α_3} in SiO_2 and Si_3N_4 , Proc. 5th Tagung Mikrosonde, Edited by A. Röder, L. Küchler, S. Däbritz, Dresden, 1980, p. 75.

Abstract

In order to determine the type of unknown compound containing silicon, nitrogen and oxygen soft X-ray spectroscopy has been applied. The unknown material was supposed to be either $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$ or $\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$ or $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$. The positions of the Si K_{β} X-ray line and the Si K_{α_3} satellite line have been measured. Since both lines occupy intermediate positions between SiO_2 and Si_3N_4 , the unknown specimen is either the mixture of those compounds or the complex compound of $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ type, and there is no pure silicon.

3. Finak J., Jerominek H., Żelechower M., Powtarzalność i stabilność niektórych parametrów dyfuzyjnych planarnych światłowodów szklanych., Mater. I Konf. Nauk. Technol. Elektr., Wrocław-Karpacz IX 1980, pp. 274-6.

Streszczenie

W ostatnich latach zastosowanie planarnych dyfuzyjnych struktur światłowodowych wytwarzanych w szklach znacznie się rozpowszechniło. Dotyczy to głównie takich elementów optyki zintegrowanej, jak sprzęgacze włókien, multipleksery i demultipleksery. Jednym z podstawowych celów prowadzonych w tej dziedzinie badań technologicznych jest uzyskanie taniej, szybkiej i powtarzalnej metody otrzymywania światłowodów o dużej stabilności parametrów.

4. Finak J., Jerominek H., Żelechower M., Some optical properties of planar light waveguides formed by silver-ion diffusion in glass, Optica Applicata, Vol. 11, No. 1, 1981, pp. 61-70.

Abstract

Complex propagation constant $gm=bm+jam$ of light waves modes in planar Ag-diffused glass waveguides has been measured. Fitting of experimental and theoretical (WKB method) mode characteristics has offered a possibility to determine refractive index of waveguide. Results are consistent with electron microprobe analysis of silver concentration profile.

5. Żelechower M., Zastosowanie metod analizy regresji w analizie danych emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej, Inżynieria Materiałowa, Nr 4 (11), 1982, pp. 363-364.

Streszczenie

W pracy omówiono metody matematyczne stosowane przy przetwarzaniu danych emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej. Omówiono metody dotyczące zarówno spektroskopii dyspersyjnej, jak i niedyspersyjnej. Przedstawiono algorytmy otrzymywania rzeczywistych profilów linii emisyjnych poprzez rozwiązanie równania splotowego przy doborze różnych wersji funkcji aparaturowej z wykorzystaniem dopasowania metodą najmniejszych kwadratów.

6. Żelechower M., Paluch E., Wilczak B., X-ray Spectra and Some Aspects of Electron Structure of Ti_3Sn , Proc. Eur. Meet. on Cryst. Growth '82, Prague, 1982 (D70), pp. 423-424.

Abstract

In the paper some parameters of the tin L_{β_2} and L_{γ_1} X-ray lines as well as the Ti $K_{\beta_1\beta}$ line were compared for different phases of Ti-Sn alloy. It seems to be possible to compose these lines in order to obtain the d -states density function.

7. Żelechower M., True diffusion profiles by processing of X-ray microanalysis experimental data, Proc. 8th Czechoslovak Spectroscopic Conference, ed. Hulin-sky V., Nuclear Information Centre of Czechoslovak Atomic Energy Commission, Prague, 1988, p.39 (PS2).

Abstract

The X-ray microanalysis allows to solve many problems associated with diffusion of elements in solid state. However investigations conditions become critical if the size of considered objects becomes comparable with the diameter of X-ray emission source. Then we observe the effect known as an instrumental broadening. There are several methods to decrease the appearing errors; most of them employ data processing. We want to discuss one of them, namely the least squares fitting of parametrised convolution to experimental data. It is necessary to point out that this is not general solution as experimental conditions will be different for different instruments (even the same type). Our instrument was JXA-50A microprobe produced in 1972.

8. Żelechower M., Instrumental broadening in X-ray microanalysis, Proc. 12th Int. Cong. on X-ray Optics. and Microanalysis, Cracow, 1989, pp.223-26.

Abstract

Problems associated with applicability limitations of X-ray microanalysis are discussed. The special techniques of data handling in order to improve experimental results are described. The examples concerning diffusion problems as well as problems belonging to X-ray spectroscopy are presented.

9. Żelechower M., The Spatial Resolution of X-ray Microanalysis. Experimental aspects, Inst. Phys. Conf. Ser., Vol. 130, 157–160, 1992.

Abstract

If we try to study extremely small objects with commercial X-ray microprobe we will face the problem of the spatial resolution of the method. Some factors that determine the minimal volume of X-ray source have been well theoretically described but certain factors concern only a class of instruments or even an individual instrument (X-rays spatial aberration, take-off angle, quality of crystals). We propose the experimental routine in order to calibrate each individual instrument. The routine employing the convolution technique can be included to the instrument software package.

10. Żelechower M., Granice stosowalności mikroanalizy rentgenowskiej. Przestrzenna zdolność rozdzielcza metody, Inżynieria Materiałowa, Nr. 4,5, 1992, pp. 69–70.

Streszczenie

Informacja o materiale badanym metodą mikroanalizy rentgenowskiej pochodzi zawsze z obszaru o skończonej objętości. Wielkość tego obszaru zależy zarówno od własności materiału, jak i od warunków eksperymentu. Wyniki otrzymane tą metodą są zawsze zniekształcone przez istnienie obiektywnych ograniczeń. Typowym przykładem może być otrzymany eksperymentalnie profil stężenia pierwiastka na granicy faz materiału wielofazowego. Okazuje się, że stosując pewne metody matematyczne oparte na teorii splotu można uzyskać wyniki znacznie bliższe rzeczywistości. W pracy omówiono istotę ograniczeń metody i zilustrowano przykładami sposoby jej ulepszenia.

11. Żelechower M., Experimental reconstruction of the instrumental „window” function in EPMA. The comparison of the convolution fitting (CLSF) and the fast Fourier transform (FFT) approaches, Proc. 14th Int. Cong. on X-ray Optics. and Microanalysis, Kanton, 1995, p. 18.

Abstract

The spatial resolution of X-ray microanalysis remains still the principal barrier during study of extremely small objects. However a volume of X-ray source excited by electron probe has been theoretically described by many authors we must take into account some individual features of each class of instruments with respect to practically infinite number of experimental conditions. An improvement of the spatial resolution is possible by determination of so called instrumental „window” function. We propose in the paper an experimental routine employing Fourier transform which can be included into the instrument software package.

12. Żelechower M., Dytkowicz A., Chrapoński J., Jendrzewska J., Quantitative X-ray microanalysis and X-ray diffraction of some Cr–Se compounds, Proc. Int. Conf. El. Microsc. Sol. St., Zakopane, 1996, edited by A. Czyska–Filemonowicz, Kraków 1996, pp. 169–171.

Abstract

Some Cr–Se based compounds (single crystals) have been prepared by the chemical transport method. They have been studied by the electron probe X-ray analysis (EPMA) and the X-ray diffraction (XRD). Three different electron probe X-ray analysers have been engaged in measurements in order to compare quantitative results, namely: S–4200 scanning electron microscope with cold field emission (Hitachi) together with energy dispersive spectrometer (Tracor), JSM–35 electron scanning microscope (JEOL) together with LINK–290 EDS and SU–30 X-ray microanalyser (Cameca) with both EDS (PGT) and wavelength dispersive spectrometer (WDS). Additionally JXD–7S (JEOL) X-ray diffractometer has been employed in order to check the crystal structure. All quantitative measurements have shown some deviations from stoichiometry namely the Se excess whereas X-ray diffraction results have shown stoichiometric single crystals. This discrepancy can be explained only in terms of Se secondary solubility in the stoichiometric phase.

13. Rockstein K., Borowska M., Dytkowicz A., Żelechower M., Analiza składu chemicznego i fazowego pyłów emitowanych w rejonie Elektrowni JAWORZNO III, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, Vol. XXX, 6, 1996, pp. 200–204.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań składu chemicznego oraz identyfikacji faz występujących w pyłe zawieszonym i opadzie pyłu w okolicy składowiska popiołów Elektrowni Jaworzno III. Na podstawie składu pyłu została podjęta próba ustalenia źródła jego emisji. Opracowano także sposób ilościowej analizy składu fazowego cząstek pyłu za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej, z uwzględnieniem danych rentgenowskiej analizy fazowej. Uzyskano w ten sposób obraz składu fazowego badanego pyłu zawieszzonego i opadu pyłu.

14. Gabrys J., Ryba–Romanowski W., Żelechower M., Quantitative Electron Probe X-rays Analysis and Optical Measurements of Some Commercial Nd³⁺–doped Laser Glasses, Proc. Int. Conf. Quant. Descr. Mat. Microstr., Q–MAT'97, Warsaw, 1997, edited by L. Wojnar, Kraków 1997, pp.255–260.

Abstract

Three Nd³⁺–doped laser glasses, one phosphate and two silicate (silicate glasses commercially available), have been examined with respect of their elemental composition, as well as their basic optical properties. Since those laser glasses are widely discussed in literature and they are applied on many fields, authors concentrated at the quantification of their elemental composition by the EPMA method. Such the materials, containing light elements (O, Na, P), in addition being dielectrics, require a special bearing in the quantitative X-rays analysis. If correct results are to be expected, a choice of the conductive coating, standards selection, experimental conditions and the em-

ployed correction method become essential. Those problems were considered by several authors and their general conclusion is, that there is no universal solution, hence they recommend to match experimental conditions to the studied material or the group of materials. Plots of a luminescence intensity vs. wave number have been presented in order to show an elemental composition dependence of basic spectroscopic properties of the studied glasses.

15. Jabłońska M., Janeczek J., Smółka D., Dytkowicz A., Żelechower M., Wstępne wyniki badań składu mineralnego pyłów atmosferycznych z okolic Rybnika, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, Vol. XXXI, 4, 1997, pp. 118–121.

Streszczenie

Przedstawiono wstępne wyniki badań składu fazowego pyłów atmosferycznych z okolic Rybnika i Rydułtów. Wyodrębniono kwarc i bezpostaciową mieszaninę tlenków krzemu, glinu, potasu i żelaza jako najwcześniej spotykanych związków w pyłach. Ponadto wyróżniono kalcyt, gips, siarczan amonu oraz tlenki żelaza i tytanu. Podkreślono potrzebę kontynuowania badań określających skład mineralnych pyłów atmosferycznych oraz ich wpływ na organizmy żywe.

16. Żelechower M., Smółka D., Jabłońska M., Dytkowicz A., Determination of Chemical and Phase Composition of Fly-ashes by Combined EPMA and XRD Methods, *Mikrochim. Acta*, [Suppl.] 15, 1998, pp. 207–210.

Abstract

The fly-ashes collected actively and passively in Silesia region have been studied by EPMA and XRD methods. The forced collection (vacuum cleaners) has been applied to gather fly-ashes on cellulose filters. It is well known that the great part of fly-ashes is composed of amorphous materials (glasses) and fine grained compounds hence the XRD method has limited application. The combination of both EPMA (semi-quantitative analysis) and XRD however gives acceptable results. Typical oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 – in separate particles) and their mixtures containing additionally potassium, calcium, sulphur and titanium have been found as well as some carbonates and sulphates (CaCO_3 , CaSO_4). There were found some particles containing considerable amounts of titanium, barium, zinc, magnesium, sodium, phosphor and chlorine but total amounts of those elements in all examined specimens were very low. A number of sulphur-rich particles has been observed and the form of sulphur appearance in those particles has not been determined. Several hypotheses have been rejected $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Fe}_2\text{S}, \text{adsorbed H}_2\text{SO}_4\}$ and the problem still remains open.

17. Waczyński K., Wróbel E., Prusowski Z., Żelechower M., Influence of ambient gases on the optical properties of porous silicon layers, *Electron Technol.*, 31, 3/4, 1998, pp. 468–471.

Abstract

The paper presents results of tests carried out by means of X-ray microanalysis on arsenic-silicon glass produced by spin-method. The analysis of X-ray spectra proved the existence of some areas of increased content of dopants in glass, which can result in the heterogeneity of diffusion layer parameters.

18. Żelechower M., Sopicka-Lizer M., The observation of strong absorption of the yttrium L_α line in β -sialon ceramics sintered with yttria additives, *Mikrochim. Acta*, Vol. 132, 2000, pp. 387–390.

Abstract

The homogeneity of the chemical composition of β -sialon ceramics sintered with yttria additives has been studied with the use of an electron probe X-ray analysis (EPMA). Sialon ceramics is a kind of oxynitride glass ceramics and it offers improved refractoriness and mechanical properties in comparison to conventional oxide glass ceramics. It can be applied as a high temperature engineering material. Sialon ceramics were prepared from a carbothermally derived β -sialon powder. That material with 3 wt. % of yttria admixture was homogenized as water suspension in an attrition mill and then slip casted. The dried material was then pressureless sintered in a nitrogen atmosphere at 1675°C. Sintered tablets were polished and some were then annealed in flowing nitrogen at 1450°C for 10 hrs. It has been found that the sintered material contains a glassy phase (Y–Si–Al–O–N) on the grain boundaries and yttrium is always present in that phase. Annealing in nitrogen led to crystallisation of the phase (probably into yttrium nitrogen wollastonite YSiO_2N plus $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ yttrium aluminium garnet – YAG) and XRD examination revealed the presence of a considerable amount of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) yttrium aluminium garnet. An electron probe X-ray microanalyser with wavelength dispersive (WDS) and energy dispersive (EDS) X-ray spectrometers has been applied in examinations of the material composition homogeneity. A primary electrons energy of 25 keV and 30 keV was used in order to excite not only the yttrium L_α line (1.922 keV) but also the yttrium K_α radiation (14.96 keV). In some silicon-rich phases of the material the disappearance of the yttrium L_α line has been observed (in EDX spectra) although the Y K_α was still seen. Because the position of the yttrium L_α line is very close to the Si (K) absorption edge (1.84 keV), the strong absorption at this edge is probably responsible for the effect. This result should be considered as a serious warning in the case of EPMA studies on compounds or mixtures suspected to contain both silicon and yttrium, because at lower primary electrons energies ($E_0 < 15$ keV) the presence of yttrium in materials can go unnoticed.

19. Burian A., Burian A. M., Wieszka J., Żelechower M., Lecante P., Short range ordering in amorphous In–Se films by wide-angle X-ray scattering, *J. Mat. Sci.*, w druku.

Abstract

Wide-angle X-ray scattering studies were performed on vapour deposited In–Se amorphous films with selenium content of 60 and 66 at. %. The intensities were recorded in the scattering vector range between 3 and 160 nm^{-1} . Structural information about the local structure of the amorphous In–Se films has been derived from radial distribution function using the curve-fitting method. The experimental results have been compared with a number of models with short-range ordering based on the structure of crystalline counterparts. The obtained structural parameters indicate that for $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, In–In, In–Se and Se–Se contributions are involved in the near-neighbour coordination sphere. As the Se content is increased, the number of In–In bonds is reduced to zero, within the precision of the method. For both amorphous films In is tetrahedrally coordinated while Se has three near neighbours on the average.

LITERATURA

- Adda Y., Philibert J., *La diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France, Paris 1966.
- Akhiezer A. I., Berestecki W. B., *Kvantovaja elektrodinamika*, izd. III, Nauka, Moskva 1969.
- Amthauer G., Pavicevic M. K., Bernroeder M., Timotijevic D., *Inst. Phys. Conf. Ser.* No. 130, pp. 87–90, 1992.
- Bastin G. F., Heijligers H. J. M., *Quant. Electr. Probe Microanal. of Carb. in Bin. Carb.*, University of Technology Eindhoven, Eindhoven 1990.
- Baun W. L., *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 40, 1969a, p. 1101.
- Baun W. L., in *Electron Probe Microanalysis*, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London, 45–72, 1969b.
- Bethe H. A., *Ann. Phys.*, 5, 1930, 325.
- Bethe H. A., Ashkin J., *Experimental Nuclear Physics*, Wiley, New York 1953.
- Bishop H. E., *Proc. Phys. Soc.*, 85, 855, 1965.
- Bracewell R., *The Fourier transform and its applications*, McGraw-Hill, New York 1965.
- Brown J. D., in *Electron Probe Microanalysis*, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London, 45–72, 1969.
- Brown J. D., Packwood R. H., *X-Ray Spectr.*, Vol. 11, 1982, p. 187.
- Cameron R. E., *Microsc. & Anal.*, Vol. 41, 1994, p. 11.
- Castaing R., Descamps J., *J. Phys. Radium*, 16, 304, 1955.
- Castaing R., in *Advances in Electronics and Electron Physics*, ed. L. Marton, Vol. 13, 317, Academic Press, New York 1960.
- Compton A. H., Allison S. K., *X-rays in Theory and Experiment*, Van Nostrand, New York 1935.
- Cwajna J., Olszówka-Myalska A., Szala J., Maliński M., Richter J., BK-647/RM7/93.
- Danilatos G. D., *Microsc. Res. & Tech.*, Vol. 25, 1993a, p. 354.
- Danilatos G. D., *Microsc. Res. & Tech.*, Vol. 25, 1993b, p. 529.
- Davydov A. S., *Mechanika kwantowa*, wyd. II, PWN, Warszawa 1969.
- Duane W. D., Hunt F. L., *Phys. Rev.*, 6, 166, 1915.
- Duncumb P. J., *Microsc.*, Vol. 7, 1968, p. 581.
- Finak J., Jerominek H., Żelechower M., *Mater. I Konf. Nauk. Technol. Elektr.*, Wrocław-Karpacz IX 1980, pp. 274–6.
- Finak J., Jerominek H., Żelechower M., *Opt. Appl.*, Vol. 11, No. 1, 1981, pp. 61–70.
- Fischmeister H., Karagöz S., Kudielka E., Püber J., *Acier Speciaux*, Bull. Cercl. Etud. Met., St. Etienne, 1983, Pap. No. 6.
- Gayduk I. M., Tarasov V. K., *Proc. 12th ICXOM*, Kraków, 88–91, 1989.
- Green M., *Proc. Phys. Soc.*, 82, 204, 1963.
- Grosman F., Herian J., Halaczek D., *Inżynieria Materiałowa*, Nr. 3–4, 1994, str. 101–105.
- Grosman F., Herian J., Szkliniarz W., Żelechower M., CPBR-2.4, 1988.
- Hague C., Bonelle C., in *Band Structure of Metals and Alloys*, ed. Fabian D. J., Watson L. M., Academic Press, 1973, pp. 89–96.
- Huang T. C., Fung A., White R. L., *X-ray Spectrom.*, Vol. 18, 1989, pp. 53–56.
- Irwin K. D., Hilton G. C., Wollman D. A., Martinis J. M., *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 8, 1998, pp. 3978–3985.
- Jarzębski Z. M., *Dyfuzyja w metalach*, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1975.
- Jasińska S., Janowski J., Tomkowicz D., *Mat. Konf. „Mikroanaliza rentgenowska w badaniach materiałów”*, Kraków 1977, s. 21.
- 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, pp. 329–37.
- Joy D. C., *Monte Carlo Simulation in Turbo Pascal*, software ed. D. C. Joy, 1995.
- Kanaya K., Okayama S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 5, 43, 1972.
- Kanaya K., Ono S., *J. Phys., D: Appl. Phys.*, Vol. 11, 1495, 1978.
- Kramers H. A., *Phil. Mag.*, 46, 836, 1923.
- Landau L., Lifszyc E., *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, PWN, Warszawa 1960.
- Łaskawiec J., *Inżynieria Materiałowa*, Nr. 6, 1984, pp. 179–183.
- Łaskawiec J., *Rozprawa habilitacyjna*, Wyd. Pol. Śl., Z. 31, Gliwice 1988.
- Lippmann B. A., Schwinger J., *Phys. Rev.*, 79, 469, 1950.
- Love G., Cox M. G. C., Scott V. D., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 7–21, 1978.
- Love G., Scott V. D., *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 90*, Chapter II, 1987, p. 349.
- Love G., Bleay S. M., Chapman A. R., Scott V. D., *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 130*, pp. 91–94, 1992.
- Mathieu C., *Microsc. & Anal.*, Vol. 55, 1996, p. 19.
- Messiah A., *Quantum Mechanics*, Wiley, New York 1962.
- Möller C., *Ann. Phys.*, 14, 531, 1932.
- Navara E., Bengtsson B., Easterling K. E., *Mat. Sci. & Technol.*, Vol. 2, 1986.
- Nemoshkalenko W. W., *Rentgenovskaia emissionnaia spektroskopija metallov i splavov*, Naukova Dumka, Kiev 1972.
- Packwood R. H., Brown J. D., *X-ray Spectrom.*, 10, 138, 1971.
- Paduch J., *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1979.
- Paduch J., Barszcz E., *J. Microsc. Spectrosc. Electr.*, 11, 81, 1986.
- Philibert J., Tixier R., *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol. 1, 1968, p. 685.
- Pouchou J. L., Pichoir F., *Rech. Aérop.*, 13, 1984.
- Powell C. J., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 48, No. 1, 33–47, 1976.
- Randle V., *Microtexture determination and its applications*, Inst. Mater., Vol. 510, Bourne Press, Bournemouth 1992.
- Rappaport E. J., in *Electron Probe Microanalysis*, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London, 117–136, 1969.
- 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., 45, 1975.
- Reimer L. *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg 1985.
- Schmitz U., Ryder P. L., Pitsch W., in Proc. 5th ICXOM, 104, 1969.
- Shinoda G., Murata K., Shimizu R., NBS Spec. Publ. 298, ed. Heinrich K. F. J., 155, 1968.
- Shinoda G., in *Electron Probe Microanalysis*, ed. Tousimis A. J., Marton L., Academic Press New York-London, 15-44, 1969.
- Sikorski K., [w] *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Praca zbiorowa pod redakcją A. Szumera, WNT, Warszawa 1994.
- Smoliński A., Gajda J., *Inżynieria Materiałowa*, Nr. 4-5, 1983, str. 116-119, 146-150.
- Swadźba L., Formanek B., Maciejny A., *Mat. Sci. Eng.*, A121, 1989, pp. 407-412.
- Takahashi H., Okumura T., Seo Y., Kabaya A., Crittchell J. W., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.130, pp. 99-100, 1992.
- Thomas P. M., *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, 397, 1963.
- Van Capellen E., Schmitz A., *Ultramicroscopy*, Vol. 41, 1992, pp. 193-9.
- Vignes A., Dez G., *J. Phys D 1*, 1309, 1968.
- Whiddington R., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* 86, 1912, 360.
- White E. W., Roy R., *Solid State Commun.*, Vol. 2, 1964, p. 151.
- Witry D. B., Sun S., *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, 1990, p. 1633.
- Witry D. B., Sun S., *J. Appl. 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, pp. 196-223.
- Xue-Ling Cai, Garratt-Reed A. J., Owen W. S., *Metallurg. Trans.A*, Vol. 16 A, IV, 1985, p. 543.
- Zahorowski W., *Mat. Konf. „Mikroanaliza rentgenowska w badaniach materiałów”*, Kraków 1977, s. 8.
- Zapata W. C., da Costa C. E., Torralba J. M., *J. Mat. Proc. Technol.*, Vol. 53, 1995, pp. 483-90.
- Zieliński R., *Generatory liczb losowych*, WNT, Warszawa 1979.
- Zięba P., *Rozprawa habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Hutnictwo*, z. 51, Gliwice 1996.
- Żelechower M., *Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Katowice* 1976.
- Żelechower M., Maliński M., *Proc. 4 Tagung Mikrosonde*, Edited by A. Röder, L. Küchler, S. Däbritz, Dresden 1978, p. 49.
- Żelechower M., Maliński M., *Materiały Konfer. II „Spotkanie użytkowników JEOL”*, Kraków 1979.
- Żelechower M., Kolkowski A., Gralewski B., *Proc. 5 Tagung Mikrosonde*, Edited by A. Röder, L. Küchler, S. Däbritz, Dresden 1980, p. 75.
- Żelechower M., *Inżynieria Materiałowa*, Nr. 4, 1982a, pp. 363-4.
- Żelechower M., Paluch E., Wilczak B., *Proc. Eur. Meet. on Cryst. Growth'82*, Prague 1982b, pp.423-424 (D70).
- Żelechower M., in *Proc. 8th Czechosl. Spectr. Conf.*, ed. Hulinsky V., Nucl. Inform. Centre of Czechosl. Atom. En. Com., Prague, 1988, p. 39 (PS2).

- Żelechower M., in *Proc. 12th ICXOM*, Kraków, pp. 223-226, 1989.
- Żelechower M., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 130, 1992a, pp. 157-160.
- Żelechower M., *Inżynieria Materiałowa*, nr. 4,5, 1992b, pp. 113-115.
- Żelechower M., in *Proc. 14th ICXOM*, Kanton, 1995, p. 18.

PROGRAM CONVOLUTION

```

C CONVOLUTION. MICHAL ZELECHOWER. JUNE 1989, REVISED, 1992, 1995
C THIS PROGRAMM COMPUTES THE RESPONSE FUNCTION FOR
C X-RAY SPECTROSCOPIC DATA.
C PARAMETER(M=93,N=5,L=21)
C M IS NUMBER OF EXPERIMENTAL POINTS,N IS NUMBER OF WIDTH
C PARAMETERS OF RESPONSE FUNCTION,L IS NUMBER OF INTEGRAT.
C POINTS (SIMPSON)
C IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
C DIMENSION X(M),Y(M),BETA(N),U(N),TMIN(M)
C DIMENSION T(M,L),F(M,L),G(M,L),FP(M,L)
C DIMENSION CAL(M),CAL1(M),G1(M),D(N)
C OPEN(1,FILE='CONDAT')
C OPEN(2,FILE='CONRES')
C READ(1,5) A1,A2
C A1=A1-730
C A2=A2-730
C READ(1,6) B1,B2
C READ(1,7) X01,X02
C READ(1,8) BETA0,DEL
C READ(1,8) D0,DI
5 FORMAT(2F9.2)
6 FORMAT(2F5.2)
7 FORMAT(2F7.2)
8 FORMAT(2F5.2)
1 FORMAT(2F9.2)
$DEBUG
XFI=1/XFI
PI=3.1416
SUM1=1E7
DO 10 J=1,M
10 READ(1,1) X(J),Y(J)
J4=0
DO 130 I=1,N
DO 130 K1=1,L
J4=J4+1
D(K1)=D0+(K1-1)*DI
BETA(I)=BETA0+(I-1)*DEL

```

```

U(I)=.3*BETA(I)
DO 90 J=1,M
TMIN(J)=X(J)-3*BETA(I)
DO 70 K=1,L
70 T(J,K)=TMIN(J)+(K-1)*U(I)
DO 80 K=1,L
F(J,K)=EXP(-(T(J,K)-X(J))**2/(2*BETA(I)**2))
F(J,K)=F(J,K)/(BETA(I)*SQRT(2*PI))
F(J,K)=F(J,K)*D(K1)
G(J,K)=A1*EXP(-(T(J,K)-X01)**2/(2*B1**2))
G(J,K)=G(J,K)+A2*EXP(-(T(J,K)-X02)**2/(2*B2**2))+730
80 FP(J,K)=F(J,K)*G(J,K)
CAL(J)=0
DO 71 K=2,L-1,2
71 CAL(J)=CAL(J)+4*FP(J,K)
DO 81 K=3,L-2,2
81 CAL(J)=CAL(J)+2*FP(J,K)
90 CAL(J)=(CAL(J)+FP(J,1)+FP(J,L))*U(I)/3
SUM=0.
DO 100 J=1,M
100 SUM=SUM+(Y(J)-CAL(J))**2/100000
WRITE(*,105) SUM
105 FORMAT(F15.5)
IF (SUM .LE. SUM1) GOTO 110
GOTO 130
110 CONTINUE
DO 120 J=1,M
120 CAL1(J)=CAL(J)
SUM1=SUM
I1=I
K2=K1
130 CONTINUE
WRITE(2,140) I1,J4,K2
140 FORMAT(2X,'I1',I5,2X,'J4',I6,2X,'K2',I5)
WRITE(2,150) BETA(I1),SUM1,D(K2)
150 FORMAT(2X,'BETA',F10.5,2X,'SUM',F12.2,2X,'D',F5.2)
WRITE(2,160)
160 FORMAT(2X,'X(J)',10X,'Y(J)',10X,'CAL(J)',5X,'G(J)')
DO 175 J=1,M
G1(J)=A1*EXP(-(X(J)-X01)**2/(2*B1**2))
175 G1(J)=G1(J)+A2*EXP(-(X(J)-X02)**2/(2*B2**2))+730
DO 180 J=1,M
WRITE(2,170) X(J),Y(J),CAL1(J),G1(J)
170 FORMAT(2X,F7.3,8X,F9.2,8X,F12.2,2X,F9.2)

```

TECHNIKI SPECJALNE MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ W BADANIACH MATERIAŁOZNAWCZYCH

STRESZCZENIE

Tematykę pracy można podzielić na trzy grupy zagadnień. Pierwsza część to modyfikacja podstaw teoretycznych metodyki mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej, obejmująca także terminologię wprowadzoną przez autora. W szczególności dokonano w tej części pracy obliczeń pozwalających na oszacowanie rozmiarów obszaru detekcji sygnału elektronów wtórnych oraz obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X poprzez kombinację zmodyfikowanych rozwiązań równania Bethego–Ashkina–Landaua oraz zastosowanie symulacji ruchu elektronów metodą Monte Carlo. W części drugiej zaprezentowano dwie techniki specjalne mikroanalizy rentgenowskiej, obejmujące zarówno procedury doświadczalne, jak i zaawansowane metody obliczeniowe, niezbędne do otrzymania czytelnych wyników eksperymentu. Pierwsza z technik specjalnych umożliwia precyzyjne określenie horyzontalnych rozmiarów obszaru detekcji charakterystycznego promieniowania X poprzez dopasowanie do wyników doświadczalnych splotu funkcji aparaturowej z funkcją rzeczywistego rozkładu stężenia pierwiastków metodą regresji. Druga z nich pozwala na precyzyjny pomiar kształtu i położenia linii widmowych charakterystycznego promieniowania X poprzez kombinację procedur eksperymentalnych oraz metod rozplatania linii spektralnych. I wreszcie w części trzeciej podano przykłady zastosowań omówionych technik specjalnych dla wybranych materiałów inżynierskich. W pierwszej grupie przykładów odtworzono rzeczywiste profile stężenia pierwiastków w warstwie dyfuzyjnej oraz na granicy faz w materiałach wielofazowych. W grupie drugiej określono fazy występujące w materiale ceramicznym oraz dokonano pośredniej oceny stabilności termodynamicznej faz w stopach Ti–Sn i Cu–Mn poprzez określenie parametrów ich struktury elektronowej.

THE ADVANCED TECHNIQUES OF AN ELECTRON PROBE X-RAY ANALYSIS IN MATERIALS RESEARCHES

ABSTRACT

The dissertation subjects can be divided into three groups. In the first part a revision of the theoretical background of an electron probe X-ray analysis (EPMA) is presented together with elements of a new terminology introduced by the author. In details the size of secondary electrons and characteristic X-rays detection areas has been calculated by the combination of Monte Carlo simulation and modified solutions of the Bethe–Ashkin–Landau equation. In the second part the two advanced techniques of EPMA have been described. They combine both the specific experimental procedures and sophisticated methods of data handling in order to obtain readable results. The first of considered techniques allows to determine precisely the lateral diameter of the X-ray detection area by the least squares fitting (LSF) of the convolution of the instrumental window function and hypothetical elemental profiles to the experimental data. The second one combines the specific experimental and deconvolution routines in order to determine accurately the shape and the position of an X-ray line. In the final part applications in selected group of engineering materials were presented. In some examples the true elemental content profiles in a diffusion layer and on a phase boundary have been restored. In another group of examples the phase analysis of a complex ceramic material was performed and the thermodynamical stability of selected phases in Ti–Sn and Cu–Mn alloys has been estimated indirectly by determination of some parameters of their electron band structure.

TECHNIQUES DE POINTE EN MICROANALYSE PAR MICROSONDE ÉLECTRONIQUE DANS LE DOMAINE DES MATÉRIAUX

RÉSUMÉ

L'objet de ce travail peut être divisé en trois groupes. Dans la première partie, une révision des bases théoriques des méthodes de microscopie électronique et microanalyse par microsonde électronique est présentée, ainsi que la terminologie propre à l'auteur. En particulier, dans cette partie, des estimations des zones de détection des électrons secondaires et du rayonnement caractéristique X sont calculées, en combinant des solutions de l'équation modifiée de Bethe–Ashkin–Landau et la méthode de simulation de Monte Carlo. La deuxième partie de travail concerne deux techniques de pointe de microanalyse par microsonde électronique, ainsi que leurs procédures expérimentales et les méthodes de calcul permettant l'exploitation des résultats expérimentaux. La première technique permet d'estimer précisément la taille horizontale de la zone de détection du rayonnement caractéristique X par la méthode des moindres carrés, en comparant la convolution de la fonction de l'appareil et la fonction de concentration d'éléments avec les résultats expérimentaux. La deuxième technique permet de mesurer avec précision la forme et la position du spectre de rayonnement caractéristique X par combinaison des procédures expérimentales et de déconvolution. Dans la partie finale sont montrés des exemples d'application de ces techniques avancées aux matériaux industriels. Dans la première partie des exemples, on a reproduit le profil de concentration réel d'éléments dans une couche de diffusion et dans un joint d'interphase pour un matériau multiphasé. Dans la seconde partie des exemples, on a déterminé les phases d'un matériau céramique complexe et, de façon indirecte, on a estimé la stabilité thermodynamique de phases d'alliages Ti–Sn et Cu–Mn par la détermination des paramètres de la structure de bande électronique.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P. 3353/00/56

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50