

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

**PODSTAWY ILOŚCIOWEJ
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ
W ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII
ELEKTRONOWEJ**

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Józef PADUCH
Jerzy WOJTAS
Edward BARSZCZ**

**PODSTAWY ILOŚCIOWEJ
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ
W ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII
ELEKTRONOWEJ**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny), **Andrzej JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **Andrzej JAKUBOWSKI**, **Jan KOWALCZYK**, **Zdzisław LIBRANT**, **Bohdan PASZKOWSKI**, **Andrzej SZYMAŃSKI**, **Władysław K. WŁOSIŃSKI**, **Eleonora JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji).

Adres Redakcji

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel. 35-30-11 w. 405 redaktor naczelny
34-90-03
35-30-11 w. 407 z-ca redaktora nacz.
35-44-16
35-30-11 w. 108 sekretarz redakcji

PL ISSN 0209-0066

Od redakcji

Autorzy opracowania: doc. dr hab. Józef Paduch, mgr inż. Jerzy Wojtas i prof. dr Edward Barszcz są pracownikami Instytutu Metalurgii Żelaza im. St. Staszica w Gliwicach, ul. K. Miarki 12 i reprezentują zespół przodujący w kraju w zakresie mikroanalizy rentgenowskiej.

Przedstawiona tematyka jest pokrewna możliwościom badawczym ITME (skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii), stanowi ich rozszerzenie i będzie cenną inspiracją w badaniach cienkich warstw i małych cząstek (np. proszków).

Józef PADUCH, Jerzy WOJTAS, Edward BARSZCZ: "Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej w analitycznej mikroskopii elektronowej"

W pracy przedstawiono fizyczne podstawy mikroanalizy składu chemicznego cienkich folii i preparatów proszkowych w analitycznej mikroskopii elektronowej. Scharakteryzowano metodę analizy ilościowej Cliffa i Lorimera, sposoby wyznaczania współczynników k_{AB} , metody korekcji wyników oraz techniki wyznaczania grubości folii. Szczególną uwagę zwrócono na metodykę badań małych cząstek w cienkiej folii i na błonkach nośnych. Przeprowadzono ocenę wykrywalności pierwiastków i dokonano charakterystyki błędów typowych dla metody.

Wyniki eksperymentalne przedstawione w tej pracy pochodzą z badań własnych wykonanych za pomocą analitycznego mikroskopu elektronowego JEM 2000FX ze spektrometrem ED LINK.

Józef PADUCH, Jerzy WOJTAS, Edward BARSZCZ: "Principles for quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscopy"

The physical basis of chemical microanalysis of thin foils and powder specimens are presented. The Cliff-Lorimer quantitative analysis method, ways of determining k_{AB} coefficients, correction methods and the techniques of foil thickness measurement are described. The special attention is paid to the methodology of investigations of the small particles in this foils and powder specimens. Limits of detection for various elements and typical errors are discussed.

The experimental data used in this work are taken from the authors' own investigations which were carried out in the analytical electron microscope JEM 2000FX fitted with ED LINK spectrometer.

Юзеф ПАДУХ, Ежи ВОЙТАС, Эдвард БАРШЦ: "Основы количественного рентгеновского микроанализа в аналитической электронной микроскопии"

В работе представлены физические основы микроанализа химического состава тонких фольг и порошковых препаратов в аналитической электронной микроскопии. Выполнена характеристика количественного метода Клиффа-Лоримера, способов определения коэффициентов k_{AB} , методов коррекции результатов а также техник определения толщины фольг. Особенное внимание направлено на методику исследования малых частиц в тонких фольгах и на пленках. Проведена оценка выявляемости элементов и сформулирована характеристика типовых погрешностей метода.

Экспериментальные результаты представленные в этой работе происходят из собственных исследований авторов выполненных с помощью аналитического электронного микроскопа JEM 2000 FX со спектрометром ЭД-ЛИНК.

1. WSTĘP

Wyposażenie transmisyjnych mikroskopów elektronowych w spektrometry do oznaczania składu chemicznego dało początek nowej technice badawczej, zwanej analityczną mikroskopią elektronową (AME). Technika ta daje możliwość jednoczesnego badania preparatu za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego i oznaczania składu chemicznego jego wybranych obszarów. Do oznaczania składu chemicznego w AME stosuje się spektrometry rentgenowskie lub spektroskopy strat energii elektronów przechodzących.

W pierwszej metodzie identyfikację składników badanej mikroobjętości folii dokonuje się na podstawie analizy emitowanego w niej charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, przy czym podstawą selekcji jest najczęściej energia. Podstawy analizy ilościowej stworzyli Cliff i Lorimer [1] i dzięki ich pracom metoda ta jest obecnie w pełni skomputeryzowana i daje szybkie oraz w miarę dokładne wyniki.

W drugiej metodzie identyfikację składników próbki opiera się o analizę energii elektronów przechodzących przez cienką folię. Przy energii początkowej elektronów padających i grubości folii warunkującej jednokrotne oddziaływanie elektronów z atomami próbki, strata energii elektronów przechodzących jest równa energii jonizacji powłok elektronowych w atomie, co pozwala na identyfikację pierwiastków chemicznych w próbce. Metoda charakteryzuje się bardzo wysoką rozdzielczością (wskutek ograniczenia grubości folii) i pozwala identyfikować również pierwiastki z początku tablicy okresowej.

W niniejszej pracy przedstawiono fizyczne podstawy i metodykę analizy składu chemicznego próbek za pomocą analitycznego mikroskopu elektronowego ze spektrometrem energii promieniowania rentgenowskiego. Przeprowadzono także ocenę wykrywalności pierwiastków i charakterystykę błędów typowych dla metody.

Opracowanie teoretyczne zilustrowano wynikami badań własnych cienkich folii stalowych oraz małych cząstek za pomocą mikroskopu transmisyjnego JEM 2000 FX wyposażonego w system LINK do analizy składu chemicznego.

2. FIZYCZNE PODSTAWY MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ CIENKICH FOLII

Podstawą mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego litych materiałów jest emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego przez zjonizowane wiązką elektronów atomy próbki. Oddziaływanie elektronów z próbką obejmuje zderzenia z jądrami atomowymi i elektronami. Rozpraszanie na jądrami może powodować zmianę kierunku ruchu elektronów bez straty energii lub ich hamowanie i emisję ciągłego promieniowania rentgenowskiego. Zderzenia z elektronami z powłok atomowych powodują jonizację atomów i m.in. emisję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Natężenie tego promieniowania emitowanego w próbce jest proporcjonalne do stężenia C pierwiastka w "prześwietlonej" wiązką elektronów mikroobjętości próbki i można je wyliczyć z następującego wyrażenia [2]:

$$I^e = \text{const } A^{-1} C \omega a R S^{-1} \quad (1)$$

gdzie: A - liczba atomowa pierwiastka,

ω - wydajność fluorescencyjna pierwiastka,

<http://rcin.org.pl>

- a - udział promieniowania analizowanej linii w natężeniu promieniowania całej powłoki,
- R - współczynnik odbicia elektronów,
- S - współczynnik hamowania elektronów w próbce zależny od przekroju czynnego na jonizację atomów Q.

Natężenie promieniowania wychodzącego z próbki jest pomniejszone w wyniku absorpcji wzdłuż przebytej w próbce drogi, co uwzględnia się za pomocą czynnika $F(X)$:

$$I = \text{const } A^{-1} C \omega a R S^{-1} f(X) \quad (2)$$

Wyrażenia (1) i (2), obowiązujące dla próbki "grubej", ulegają uproszczeniu w zastosowaniu do cienkiej folii. W cienkiej folii o grubości t elektrony ulegają jedynie kilku zderzeniom i ich energia jest bliska początkowej, co pozwala założyć stałość przekroju czynnego na jonizację Q oraz uprościć postać współczynnika hamowania elektronów:

$$S^{-1} = Qt \quad (3)$$

Ponadto, biorąc pod uwagę krótką drogę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w cienkiej folii można założyć, że natężenie tego promieniowania nie ulega zmianie wskutek zjawisk absorpcji i fluorescencji w próbce. Jest to tzw. kryterium cienkiej folii, którego spełnienie pozwala zapisać natężenie rejestrowanego promieniowania w postaci:

$$I = \text{const } A^{-1} C Q \omega a t \mathcal{E} \quad (4)$$

gdzie \mathcal{E} jest wydajnością detektora i uwzględnia efekt absorpcji promieniowania w okienku i warstwach detektora poprzedzających jego strefę aktywną.

Na rys. 1 pokazano różnicę pomiędzy wielkością analizowanej mikroobjętości próbki w mikroskopie transmisyjnym i w klasycznym mikroanalizatorze rentgenowskim. Zaletą AME jest wysoka rozdzielczość analizy składu chemicznego. Potwierdzają to wyniki symulacji Monte Carlo przebiegów trajektorii elektronowych w próbce, w zależności od jej grubości i energii początkowej elektronów (rys. 2 i 3) [3]. Wyniki symulacji MC pokazują jednocześnie, że ograniczenie grubości folii i wzrost energii początkowej elektronów znacznie obniżają liczbę jonizacji oraz powodują, że energia elektronów przechodzących (E_k) staje się bliska energii początkowej. Rys. 2a odpowiada warunkom klasycznej mikroanalizy "grubej" próbki, a rys. 3c - mikroanalizie w AME. Zmniejszenie natężenia promieniowania emitowanego w AME jest przyczyną niższej wykrywalności pierwiastków w tej metodzie w stosunku do mikroanalizy klasycznej.

Wzór (4) pozwala oszacować wpływ parametrów pracy mikroskopu i składu chemicznego cienkiej folii na natężenie rejestrowanego promieniowania rentgenowskiego.

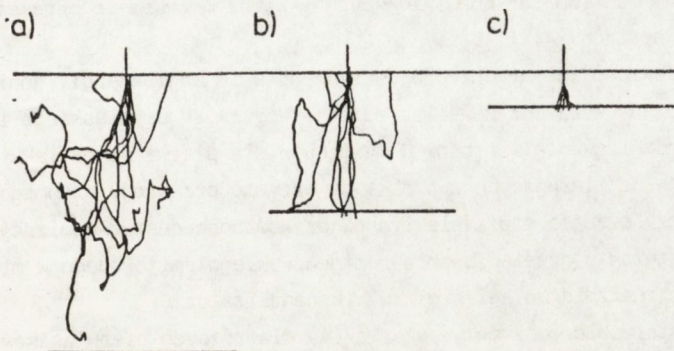
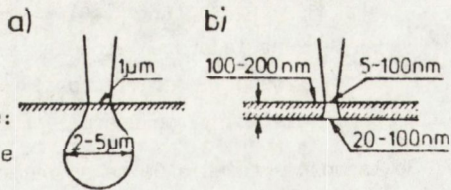
Według Bethe'go ogólna postać wyrażenia na przekrój czynny na jonizację jest następująca:

$$Q = \frac{6,51 \times 10^{-14}}{E_C^2 U} n_s b_s \ln(c_s U) \quad (5)$$

gdzie: n_s - liczba elektronów w powłoce (2 w K, 8 w L i 18 w M),

Rys. 1. Mikroobjętość próbki emitująca charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie:

- a) próbka lita w klasycznej mikroanalizie
b) cienka folia w AME

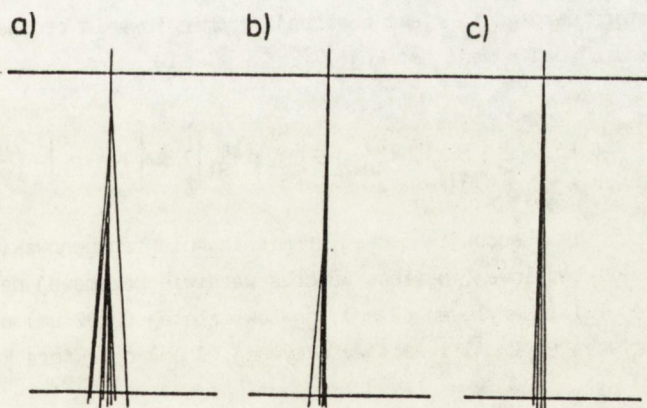


FOLIA - 800 nm
121 JONIZACJI
EK = 0 keV

FOLIA - 400 nm
81 JONIZACJI
EK = 15 keV

FOLIA - 100 nm
22 JONIZACJE
EK = 19 keV

Rys. 2. Wpływ grubości próbki Fe na przebieg trajektorii elektronowych, liczbę jonizacji i średnią energię elektronów przechodzących (EK). Wyniki symulacji Monte Carlo (MC) dla elektronów o energii początkowej $E_0 = 20$ keV



$E_0 = 50$ keV
11 JONIZACJI
EK = 49,64 keV
 $\Delta E = 0,72\%$

$E_0 = 100$ keV
7 JONIZACJI
EK = 99,79 keV
 $\Delta E = 0,21\%$

$E_0 = 200$ keV
4 JONIZACJE
EK = 199,88 keV
 $\Delta E = 0,06\%$

Rys. 3. Wpływ energii początkowej elektronów E_0 na poszerzenie wiązki, liczbę jonizacji i średnią stratę energii elektronów ΔE w cienkiej folii o grubości 10 nm. Wyniki symulacji MC

b_s, c_s - parametry definiowane dla każdej powłoki,

E_C - energia progu wzbudzenia atomu poprzez jonizację,

U - stosunek energii początkowej elektronów E_0 , skorygowanej na efekt relatywistyczny, do energii progu wzbudzenia E_C .

Dokładność wyrażenia Bethe'go zmienia się w zależności od liczby atomowej pierwiastków i energii elektronów oddziałujących z próbką. Stąd też opracowano wiele wyrażeń bardziej uniwersalnych lub też obowiązujących w węższym zakresie parametrów. Ich przeglądu dokonano w pracach [4] i [5].

Na rys. 4 przedstawiono zmiany przekroju czynnego w funkcji energii jonizacji powłoki K obliczone za pomocą wyrażeń: Powella, Motta - Mossey'a, Gryzińskiego i Schreibera - Wimsa. Znaczne zróżnicowanie wartości Q występuje dla pierwiastków lekkich. Wpływ energii elektronów oddziałujących z próbką na wartość przekroju czynnego jonizacji pokazuje rys. 5. Przy dużej energii elektronów prawdopodobieństwo jonizacji atomów jest małe, stąd też natężenie promieniowania rentgenowskiego emitowanego w mikroskopie elektronowym jest znacznie mniejsze niż w mikroanalizatorze.

Wartości pozostałych czynników we wzorze (4) dla różnych pierwiastków (energii jonizacji powłoki K) przedstawiono na rys. 6.

Wydażność fluorescencji pierwiastka oblicza się najczęściej ze wzoru Wentzela [6]:

$$\omega = Z^4 (b+Z^4)^{-1} \quad (6)$$

gdzie b jest stałą równą 10^6 dla powłoki K i 10^8 dla powłoki L.

Udział natężenia linii "a" można określić z natężeń promieniowania, np. dla linii K_α jest on równy:

$$a_{K\alpha} = I_{K\alpha} (I_{K\alpha} + I_{K\beta})^{-1} \quad (7)$$

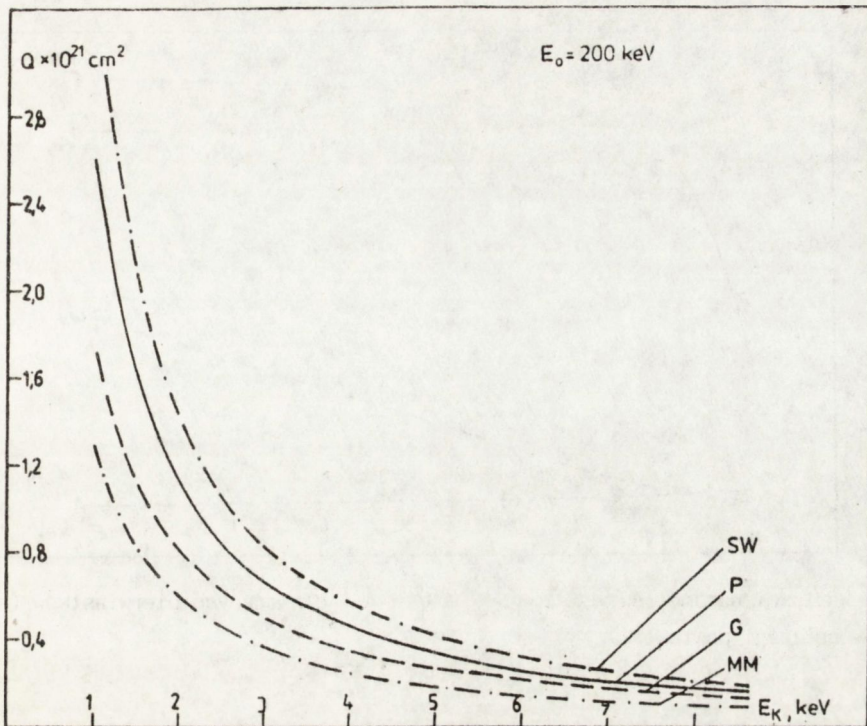
Wydażność detektora uwzględnia efekt absorpcji promieniowania rentgenowskiego wzdłuż drogi poprzedzającej moment detekcji [7]:

$$\mathcal{E} = \exp \left\{ - \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{Be}} \rho t_{\text{Be}} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{Au}} \rho t_{\text{Au}} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{Si}} \rho t_{\text{Si}}^m \right] \right\} \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{Si}} \rho t_{\text{Si}}^a \right] \right\} \quad (8)$$

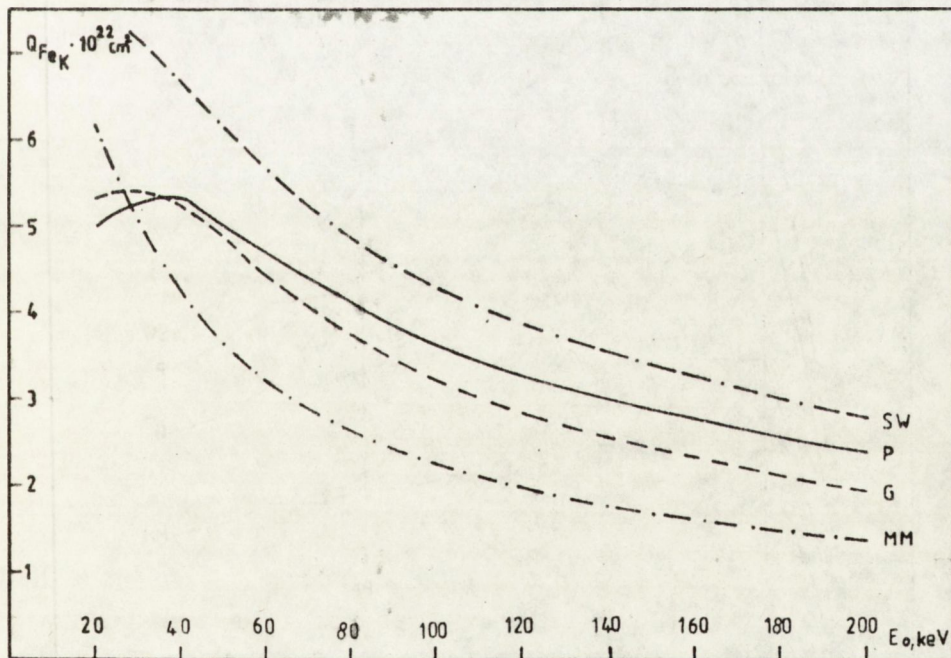
gdzie: $\frac{\mu}{\rho}$ - współczynnik absorpcji masowej promieniowania rentgenowskiego pierwiastka A w folii berylowej, powłoce Au oraz warstwie krzemowej detektora,

ρt - grubość folii berylowej (8 μm), powłoki złotej (0,02 μm) oraz warstwy nieaktywnej (0,1 μm) i warstwy aktywnej (3 μm) detektora krzemowego.

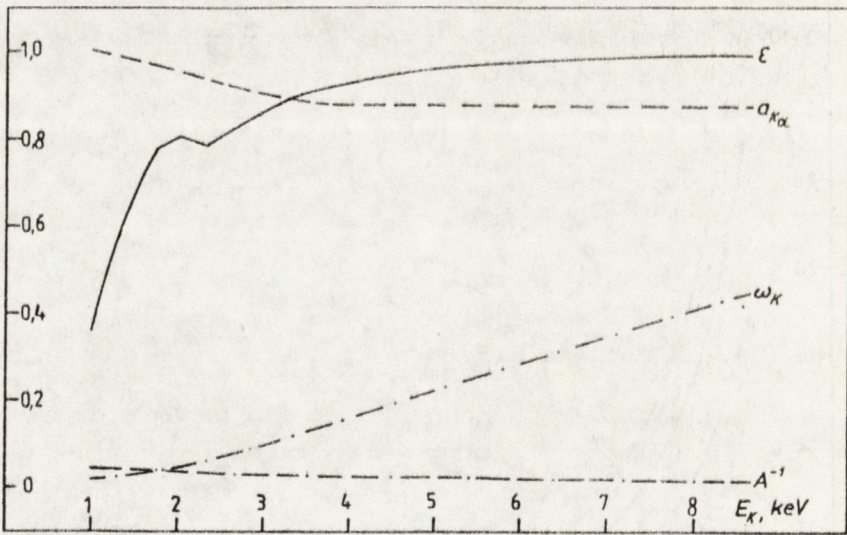
Na rys. 7 przedstawiono zmiany wartości rejestrowanego natężenia promieniowania rentgenowskiego I , w zależności od rodzaju pierwiastka (energii jonizacji powłoki K). Zastosowanie detektorów okienkowych ogranicza możliwość rejestracji pierwiastków lekkich. Teoretyczne oszacowanie wartości rejestrowanego natężenia promieniowania zależy od doboru wyrażenia na przekrój czynny jonizacji.



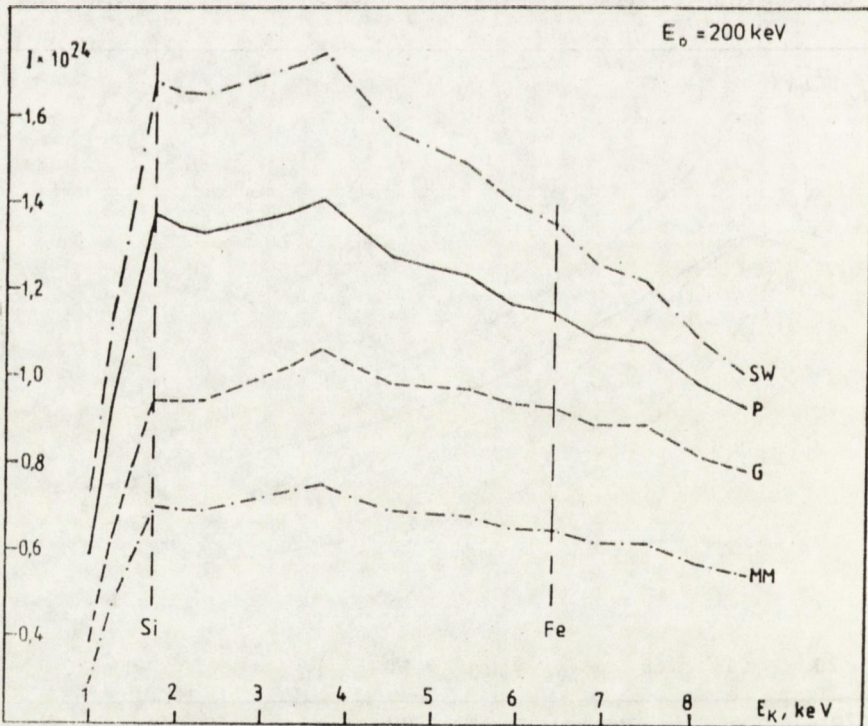
Rys. 4. Zmiany przekroju czynnego jonizacji Q w funkcji energii jonizacji E_K powłoki K dla elektronów o energii 200 keV. Obliczenia własne wykonane za pomocą wzorów Gryzińskiego (G), Powella (P), Motta-Mossey'a (MM) i Schreibera-Wimsa (SW)



Rys. 5. Zmiany przekroju czynnego jonizacji żelaza Q_{FeK} dla powłoki K w funkcji energii elektronów oddziałujących z próbką. Obliczenia własne wg oznaczeń jak na rys. 4



Rys. 6. Wartości parametrów ϵ , $a_{K\alpha}$, ω_K i A^{-1} dla różnych pierwiastków (energii jonizacji powłoki K)



Rys. 7. Zmiany natężenia rejestrowanego promieniowania rentgenowskiego I, w zależności od rodzaju pierwiastka (E_K - energia jonizacji powłoki K)

3. METODA ANALIZY ILOŚCIOWEJ CLIFFA I LORIMERA

W próbkach złożonych stosunek natężeń promieniowania dwóch pierwiastków mierzonych jednocześnie w tym samym miejscu folii jest równy:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(C_A^{-1} Q \omega_a \varepsilon)_A}{(C_B^{-1} Q \omega_a \varepsilon)_B} \quad (9)$$

Równanie to Cliff i Lorimer [1] przekształcili do postaci:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (10)$$

w której czynnik k_{AB} nie zależy od grubości i składu chemicznego próbki, a jedynie od napięcia przyspieszającego elektrony i charakterystyki detektora. Cliff i Lorimer wyznaczyli zbiór wartości k_{ASi} dla większości analizowanych pierwiastków w odniesieniu do krzemu. Dysponując tym zbiorem można policzyć współczynniki dla dowolnego układu pierwiastków:

$$k_{AB} = \frac{k_{ASi}}{k_{BSi}} \quad (11)$$

Wyznaczenie składu chemicznego folii metodą Cliffa i Lorimera polega na pomiarze natężeń charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wszystkich składników próbki i rozwiązanie układu równań:

$$\frac{C_i}{C_j} = k_{ij} \frac{I_i}{I_j} \quad (12)$$

$$\sum_i C_i = 1 \quad (13)$$

Na przykład dla próbki 3-składnikowej zawierającej pierwiastki o stężeniach C_1 , C_2 i C_3 należy zmierzyć natężenia odpowiadającego im promieniowania I_1 , I_2 i I_3 a następnie rozwiązać układ równań:

$$\frac{C_1}{C_2} = k_{12} \frac{I_1}{I_2} \quad (14)$$

$$\frac{C_2}{C_3} = k_{23} \frac{I_2}{I_3} \quad (15)$$

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1 \quad (16)$$

Jeżeli jednym ze składników próbki byłby krzem, należałoby odnieść się w równaniach (14) i (15) do tego pierwiastka i wykorzystać wyznaczone przez Cliffa i Lorimera współczynniki k_{ASi} . Jeżeli próbka nie zawiera Si, pary pierwiastków mogą być dowolne, a odpowiadające im współczynniki k_{AB} należy policzyć z zależności (11). Należy jednak pamiętać, że błąd wyznaczenia k_{AB} tym sposobem jest większy. Z powyższego względu dla

próbek metalicznych, a stalowych w szczególności, większą użyteczność wykazują współczynniki k_{AFe} .

4. METODY WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW k_{AB}

Metoda analizy ilościowej Clifffa i Lorimera jest powszechnie stosowana w AME. Jej zaletą jest możliwość pominięcia pomiaru grubości folii w analizowanym mikroobszarze, co przy zmiennej grubości folii i jej klinowym kształcie jest znacznym udogodnieniem. Metoda wymaga natomiast wyznaczenia dla posiadanego detektora i typowych warunków pracy mikroskopu współczynników k_{AB} .

Istnieje kilka sposobów wyznaczenia wartości współczynników k_{AB} , które można podzielić na bezwzorcowe i wzorcowe.

4.1. Metoda bezwzorcowa

Współczynniki k_{AB} można obliczyć w sposób analityczny za pomocą następującego równania:

$$k_{AB} = \frac{(A^{-1}Q\omega a \mathcal{E})_B}{(A^{-1}Q\omega a \mathcal{E})_A} \quad (17)$$

stosując przytoczone w poprzednim rozdziale wzory na przekrój czynny na jonizację Q , wydajność fluorescencji ω , udział analizowanej linii promieniowania a oraz wydajność detektora \mathcal{E} .

W tabelicy 1 zestawiono wartości parametrów stosowanych do obliczenia teoretycznych wartości współczynników k_{AFe} , oraz teoretyczne i eksperymentalne wartości tych współczynników [7]. Rozbieżność pomiędzy teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami k_{AB} nie przekracza 4% dla linii $K\alpha$ i 14% dla linii $L\alpha$.

Dokładność obliczeń teoretycznych zależy w głównej mierze od dokładności zastosowanego wyrażenia na przekrój czynny na jonizację. W pracy [7] najlepszą dokładność uzyskano w wyniku zastosowania wyrażenia Powella.

4.2. Metoda wzorców litych

W analogii do klasycznej mikroanalizy rentgenowskiej mierzone natężenie promieniowania w cienkiej folii I^f (wzór 4) można odnieść do wzorca grubego I^w (wzór 2):

$$\frac{I^f}{I^w} = \frac{A^{-1}CQ\omega a \mathcal{E} t}{A^{-1}\omega a \mathcal{E} RS^{-1} f(\chi)} \quad (18)$$

Przekształcając wyrażenie (18) można szukane stężenie pierwiastka w folii wyrazić następująco:

$$C = \frac{I^f}{I^w} \frac{RS^{-1}f(\chi)}{Qt} \quad (19)$$

Dla dwóch pierwiastków o stężeniach C_A i C_B w cienkiej folii spełniona jest zależność:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_B^w [RS^{-1}f(\chi)Q^{-1}]_A \frac{I_A^f}{I_A^w}}{I_A^w [RS^{-1}f(\chi)Q^{-1}]_B \frac{I_B^f}{I_B^w}} \quad (20)$$

Tablica 1. Zestawienie parametrów wyrażenia (17): ω - wydajność fluorescencji, a_k - udział analizowanej linii promieniowania charakterystycznego, \mathcal{E} - wydajność detektora, Q - przekrój czynny jonizacji wg Powella, k_{AFe}^t , k_{AFe}^e - wartości teoretyczne i eksperymentalne współczynników dla $E_0 = 120 \text{ keV}$ [7]

Pierwiastek	ω	a_k	\mathcal{E}	$Q \times 10^{-21} \text{ cm}^2$	k_{AFe}^t	k_{AFe}^e
Linie K_{α}						
Na	0,0192	0,999	0,437	3,585	1,26	-
Mg	0,0265	0,989	0,604	2,819	0,898	1,02
Al	0,0357	0,978	0,727	2,254	0,777	0,86
Si	0,0469	0,966	0,811	1,832	0,687	0,76
P	0,0603	0,954	0,816	1,510	0,723	0,77
S	0,0760	0,940	0,792	1,261	0,743	0,83
K	0,138	0,894	0,898	0,771	0,755	0,86
Ca	0,163	0,883	0,915	0,648	0,753	0,88
Ti	0,219	0,882	0,949	0,5043	0,853	0,86
Cr	0,281	0,880	0,968	0,3907	0,917	0,90
Mn	0,314	0,880	0,975	0,3462	0,970	1,04
Fe	0,347	0,879	0,980	0,3080	1,00	1,00
Co	0,381	0,878	0,983	0,2749	1,074	0,98
Ni	0,414	0,878	0,983	0,2462	1,096	1,07
Cu	0,446	0,877	0,987	0,2212	1,227	1,17
Zn	0,479	0,875	0,991	0,199	1,305	1,19
Mo	0,764	0,835	0,993	0,0643	3,88	3,80
Ag	0,830	0,822	0,995	0,0421	6,23	9,52
Linie L_{α}						
Sr	0,0242	0,648	0,800	5,590	1,33	1,21
Zr	0,0630	0,628	0,821	4,703	1,26	1,35
Nb	0,0308	0,618	0,845	4,330	1,21	0,90
Ag	0,0345	0,578	0,898	2,763	1,16	1,18
Sn	0,0815	0,569	0,898	2,239	2,09	2,21
Ba	0,126	0,495	0,948	1,516	2,52	-
W	0,304	0,506	0,990	0,5898	3,37	-
Au	0,356	0,513	0,993	0,4666	3,84	3,1
Pb	0,386	0,507	0,995	0,4065	4,31	-

Stąd, zgodnie z zależnością (10), znajduje się wzór na współczynniki Cliffa i Lorimera:

$$k_{AB} = \frac{I_B^W [RS^{-1}f(\chi)Q^{-1}]_A}{I_A^W [RS^{-1}f(\chi)Q^{-1}]_B} \quad (21)$$

Metoda wymaga pomiaru natężeń promieniowania w dwu litych wzorcach oraz obliczenia poprawek na efekty odbicia R i hamowania S^{-1} elektronów, absorpcji promieniowania rentgenowskiego $f(\chi)$ we wzorcach oraz wartości przekrojów czynnych na jonizację.

4.3. Metoda folii wzorcowych

Zgodnie z wzorem (4) stosunek natężeń promieniowania rentgenowskiego mierzonego w cienkiej folii (próbce) I^P i folii wzorcowej I^W spełnia zależność:

$$\frac{I^P}{I^W} = C \frac{t_p}{t_w} \quad (22)$$

gdzie: t_p i t_w oznaczają grubość próbki i wzorca.

Dla dwóch dowolnych pierwiastków w folii o stężeniach C_A i C_B spełniona jest zależność:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{(I_B^W t_w^A I_A^P)}{(I_A^W t_w^B I_B^P)} \quad (23)$$

Stąd wynika wzór na współczynniki Cliffa i Lorimera:

$$k_{AB} = \frac{(I_B^W t_w^A)}{(I_A^W t_w^B)} \quad (24)$$

W metodzie wzorców cienkowarstwowych do wyznaczenia współczynników k_{AB} wymagane są pomiary natężeń promieniowania i grubości.

4.4. Metoda złożonych folii wzorcowych

Zgodnie ze wzorem (10) wartości współczynników k_{AB} można wyznaczyć bezpośrednio z pomiarów na próbkach cienkowarstwowych o znanym składzie chemicznym (C_A i C_B):

$$k_{AB} = \frac{(C_A I_B)}{(C_B I_A)} \quad (25)$$

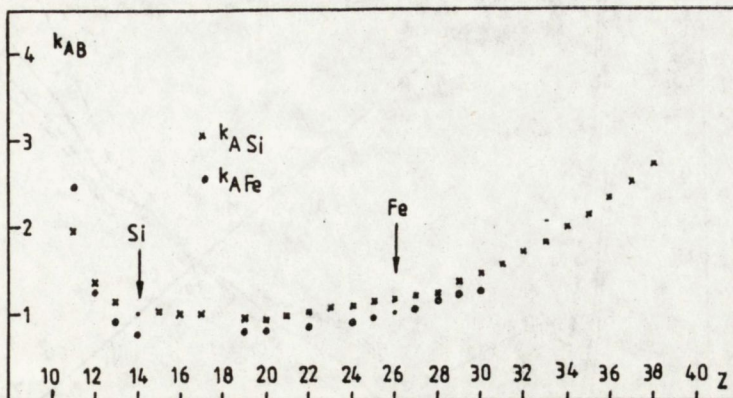
Jest to najprostsza a zarazem najdokładniejsza eksperymentalna metoda wyznaczenia współczynników. Jej odmianą jest metoda tzw. wzorca wewnętrznego. Wzorcem takim może być występująca w badanej folii faza o znanym składzie chemicznym. Metoda ta jest szczególnie użyteczna przy badaniu segregacji pierwiastków, np. na granicach ziarn.

4.5. Zbiory współczynników k_{AB}

Wyznaczone wymienionymi powyżej metodami współczynniki k_{AB} mogą być wykorzystane jednorazowo podczas mikroanalizy cienkiej folii lub stanowić zbiór do wielokrotnego

stosowanego napięcia i parametrów pracy detektora.

Na rys. 8 zestawiono wyznaczone w sposób eksperymentalny wartości współczynników k_{ASi} i k_{AFe} . Błąd wyznaczenia ich wartości zawiera się w granicach od 1 do 4%.



Rys. 8. Eksperymentalne wartości współczynników k_{ASi} (x) i k_{AFe} (o) dla linii K_{α} przy $E_0 = 100$ keV w funkcji liczby porządkowej Z pierwiastka A [1, 7]

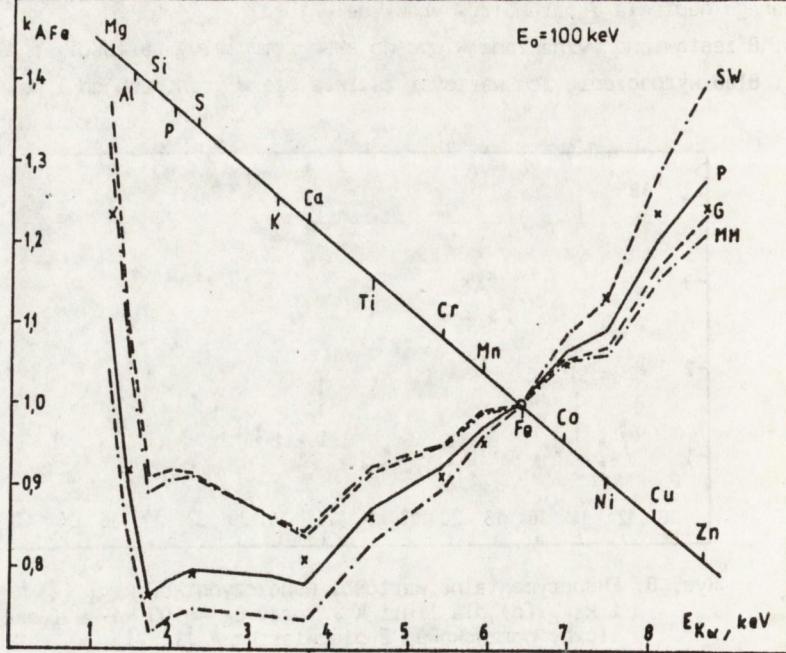
W badaniach składu chemicznego stali i stopów, zawierających żelazo, bardziej użyteczne są współczynniki typu k_{AFe} , które pozwalają uzyskać wyższą dokładność oznaczeń. Zaleca się wyznaczenie zestawu współczynników dla własnego mikroskopu elektronowego i stosowanego napięcia pracy. Eksperymentalne wyznaczanie współczynników k_{AB} jest pracochłonne i wymaga stosowania kosztownego zestawu wzorców, stąd często wykonuje się obliczenia metodą bezwzorcową. Na rys. 9 i 10 przedstawiono współczynniki k_{AFe} obliczone dla dwu energii elektronów 100 i 200 keV, przy zastosowaniu różnych wyrażeń na przekrój czynny na jonizację. Na rys. 9 wartości obliczone zestawiono z wartościami eksperymentalnymi [7]. Z zestawienia tego wynika, że najlepszą zgodność uzyskano przy zastosowaniu wzoru Powella na przekrój czynny na jonizację.

5. KOREKCJA WYNIKÓW MIKROANALIZY CIENKICH FOLII

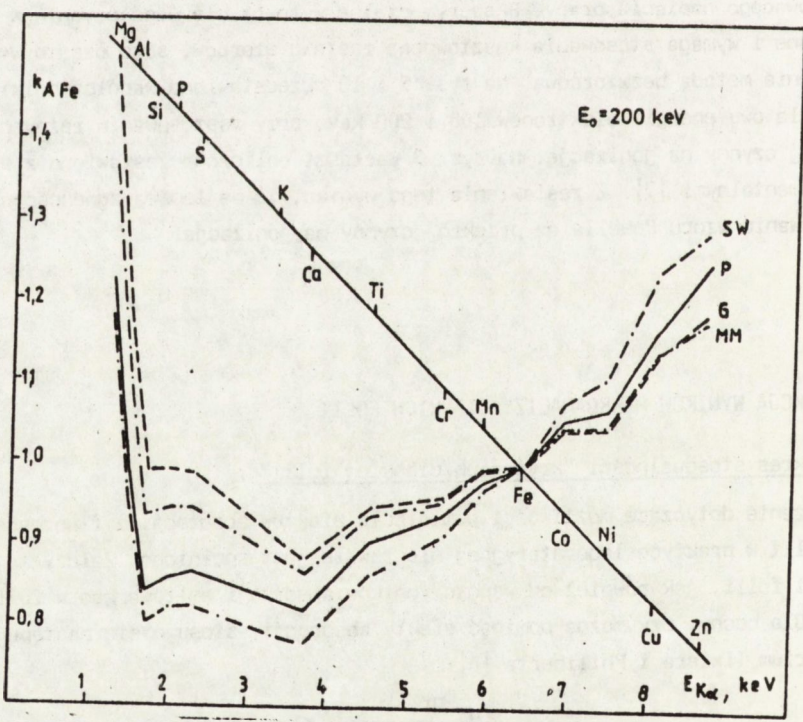
5.1. Zakres stosowalności "kryterium cienkiej folii"

Założenie dotyczące możliwości pominięcia efektów absorpcji i fluorescencji w cienkiej folii w praktyce laboratoryjnej nie zawsze jest spełnione. Zależy to zarówno od grubości folii, jak również od współczynników absorpcji emitowanego w folii promieniowania. Dla oceny, czy można pominąć efekty absorpcji, stosuje się następujące kryteria: - kryterium Tixiera i Philiberta [8]:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{Pr} \text{ cosec } \theta \rho t < 0,1 \quad (26)$$



Rys. 9. Zestawienie teoretycznych współczynników k_{AFe} z eksperymentalnymi (x) dla napięcia pracy mikroskopu 100 kV. Obliczenia własne wg oznaczeń jak na rys. 4



Rys. 10. Zestawienie teoretycznych współczynników k_{AFe} dla napięcia pracy mikroskopu 200 kV. Oznaczenia jak na rys. 9

- kryterium Goldsteina i wsp. [9]:

$$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{pr}} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} \right] \text{cosec } \theta \quad \rho t < 0,2 \quad (27)$$

gdzie: $\frac{\mu}{\rho}$ są współczynnikami absorpcji masowej promieniowania charakterystycznego pierwiastków A i B w folii, θ jest kątem odbioru promieniowania oraz ρt jest grubością folii.

Według doniesień literaturowych kryterium Goldsteina jest bardziej użyteczne i częściej stosowane [10].

Dla oceny, czy można pominąć korekcję na efekt fluorescencji wywołany widmem ciągłym i charakterystycznym pierwiastka B, stosuje się kryterium Philiberta i Tixiera [10]:

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} \quad \rho t < 0,1 \quad (28)$$

Niespełnienie wymienionych powyżej warunków limitujących stosowanie kryterium cienkiej folii wymaga poprawienia wyników pomiarowych na efekty absorpcji i fluorescencji.

5.2. Poprawka na efekt absorpcji

W metodzie Clifffa i Lorimera stosuje się następującą postać poprawki na efekt absorpcji promieniowania rentgenowskiego:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{f(X)_A} \frac{f(X)_B}{I_B} \quad (29)$$

gdzie: $f(X)_A$ i $f(X)_B$ są poprawkami na absorpcję odpowiednio dla pierwiastka A i B. Zgodnie z pracami [8, 9] poprawki te rozwija się w wyrażenie:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \frac{\left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} \text{cosec } \theta \rho t \right] \right\} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{pr}}}{\left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{pr}} \text{cosec } \theta \rho t \right] \right\} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}}} \quad (30)$$

Jeżeli efekt absorpcji jednego z pierwiastków jest pomijalny, tj. jeżeli $f(X)=1$, wzory (29) i (30) stosuje się w wersji uproszczonej.

5.3. Poprawka na fluorescencję

Jeżeli charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pierwiastka B wywołuje wzbudzenie fluorescencyjne atomów pierwiastka A, wtedy natężenie emitowanego promieniowania fluorescencyjnego I_A^f i natężenie promieniowania pierwotnego I_A^0 pierwiastka A spełniają zależność [10]:

$$\frac{I_A^f}{I_A^0} = 2\omega_B C_B \frac{(r_a - 1) A_A E_C^A}{r_a A_B E_C^B} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^A \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} (\rho t)^2 \quad (31)$$

gdzie: ω_B - wydajność fluorescencji pierwiastka B,

C_B - stężenie pierwiastka B w próbce,

r_a - stosunek współczynników absorpcji promieniowania dla pierwiastka A po obu stronach progu absorpcji,

A_A, A_B - liczby atomowe pierwiastków A i B,

μ/ρ - współczynniki absorpcji masowej promieniowania rentgenowskiego,

E_C - energia progu wzbudzenia atomów,

t - grubość próbki.

Zjawisko fluorescencji powoduje zawyżenie natężenia rejestrowanego promieniowania I_A w stopniu $1 + I_A^f/I_A^0$, co koryguje się za pomocą poprawki:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \left(1 + \frac{I_A^f}{I_A^0} \right)^{-1} \quad (32)$$

Przy jednoczesnym wpływie efektów absorpcji i fluorescencji poprawka ma postać:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \frac{f(\chi)_B}{f(\chi)_A} \left(1 + \frac{I_A^f}{I_A^0} \right)^{-1} \quad (33)$$

Minimalizacja błędów wynikających z efektów absorpcji i fluorescencji wymaga stosowania folii o możliwie najmniejszej grubości.

5.4. Pomiar grubości folii

Wyznaczenie współczynników k_{AB} metodą wzorców cienkowarstwowych (wzór 24), sprawdzenie kryterium cienkiej folii (wzory 26-28) oraz korekcja efektów absorpcji i fluorescencji (wzory 30 i 31) wymagają pomiaru grubości folii w miejscu analizy.

Wśród metod pomiaru grubości cienkiej folii na szczególną uwagę, ze względu na praktyczną przydatność zasługują następujące:

- metoda plamek kontaminacyjnych
- metoda dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów oraz
- metody kalibracyjne wykorzystujące pomiar natężenia ciągłego lub charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego.

5.4.1. Metoda plamek kontaminacyjnych

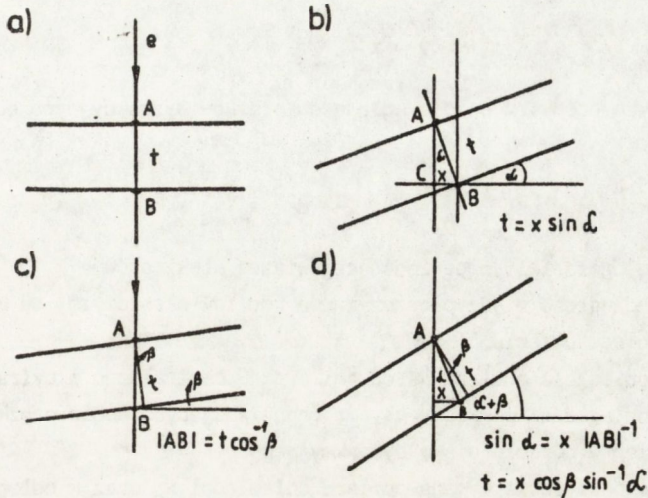
Podczas prześwietlania cienkiej folii "punktową" wiązką elektronów, na górnej i dolnej powierzchni, w miejscach przejścia wiązki elektronów, tworzy się warstwa kontaminacyjna węgla [11]. Wyznaczenie grubości folii polega na wytworzeniu plamek kontaminacyjnych na folii w położeniu prostopadłym do wiązki elektronów (rys. 11a), a następnie na pomiarze odległości x pomiędzy plamkami w położeniu folii pochylonej o kąt α (rys. 11b). Dla trójkąta ABC spełniona jest zależność:

$$t = x \sin \alpha \quad (34)$$

Odległość x wyznacza się dzieląc odległość pomiędzy środkami plamek na obrazie mikroskopowym przez krotność jego powiększenia.

Jeżeli w położeniu wyjściowym, przy tworzeniu się plamek kontaminacyjnych, folia była pochylona pod kątem β do poziomu (rys. 11c), pomiar odległości x należy dokonać po dodatkowym pochyleniu folii o kąt α (rys. 11d), a następnie obliczyć grubość folii korzystając z zależności:

$$t = x \cos \beta / \sin \alpha \quad (35)$$



Rys. 11. Schemat przedstawiający położenie folii w stosunku do wiązki elektronów w mikroskopie przy wyznaczaniu grubości folii metodą plamek kontaminacyjnych

W metodzie plamek kontaminacyjnych mierzona jest rzeczywista grubość folii, obejmująca także tlenkowe i węglowe warstwy powierzchniowe. Błąd metody wiąże się z trudnością precyzyjnego określenia środka plamek na obrazie mikroskopowym.

5.4.2. Metoda dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów

W metodzie dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów, dyfraktogram elektronowy ma postać dysków dyfrakcyjnych, w obrębie których można obserwować prążki dyfrakcyjne. Zgodnie z teorią dwuwieżkowej dyfrakcji elektronowej natężenie ugiętej wiązki elektronów opisuje się zależnością [12]:

$$|\Phi_g|^2 = \xi_g^{-2} \sin^2 [\pi z (s^2 + \xi_g^{-2})] (s^2 + \xi_g^{-2})^{-1} \quad (36)$$

gdzie: ξ_g - odległość ekstynkcyjna

s - miara kątowego odchylenia od warunku Bragga

z - współrzędna związana z osią równoległą do kierunku wiązki padającej.

Minima natężeń w wiązce dyfrakcyjnej odpowiadają zerowaniu się funkcji sinus, czyli całkowitym wielokrotnościom π :

$$z(s^2 + \xi_g^{-2}) = n \quad (37)$$

Do opisu kolejnych minimów natężeń w dysku dyfrakcyjnym stosuje się wyrażenie:

$$t^2 (s_k^2 + \xi_g^{-2}) = n_1^2 \quad (38)$$

lub zgodnie z pracą [13]:

$$s_k^2 n_1^{-2} = t^{-2} - \xi_g^{-2} n_1^{-2} \quad (39)$$

gdzie: $k = 1, 2, 3, \dots$. Zmienna n_1 przyjmuje wartości kolejnych liczb naturalnych, przy czym wartość początkową n_1 należy tak dobrać, aby zależność (39) przechodziła w równanie prostej:

$$y = t^{-2} - \xi_g^{-2} x \quad (40)$$

Wartości kątowych odchyień s_k dla kolejnych prążków dyfrakcyjnych oblicza się z zależności:

$$s_k = 0,5 \lambda d^{-2} x_k x_d^{-1} \quad (41)$$

gdzie: λ - długość fali odpowiadającej wiązce elektronów,

d - odległość międzypłaszczyznowa rodziny płaszczyzn, na których wiązka ulega ugięciu,

x_d - odległość pomiędzy środkami dysków centralnego i dyfrakcyjnego oraz

x_k - odległości pomiędzy parami odpowiadających sobie prążków minimum natężeń w obrębie dysku dyfrakcyjnego.

Wyznaczenie grubości folii wymaga pomiaru odległości x_d oraz k odległości x_k na dwuwiazkowym obrazie dyfrakcyjnym zbieżnej wiązki elektronów. W tabelicy 2 zestawiono wartości pomiarowe x_d , x_k oraz wartości d dla refleksu 220 dla folii miedzianej i dla elektronów o energii 200 keV [14]. Dla pięciu wartości x_k obliczono s_k , a następnie cztery zbiory wartości $s_k^2 n_1^{-2}$ odpowiadające n_1 równym kolejno 1, 2, 3 i 4. Na rys. 12 przedstawiono wykresy zależności $s_k^2 n_1^{-2}$ od n_1^{-2} dla czterech wartości n_1 . Tylko dla $n_1 = 2$ uzyskano prostą, której przecięcie z osią y pozwoliło wyznaczyć grubość folii $t = 107,83$ nm, a przecięcie z osią x - odległość ekstynkcyjną $\xi_g = 63,52$ nm.

5.4.3. Metody kalibracyjne

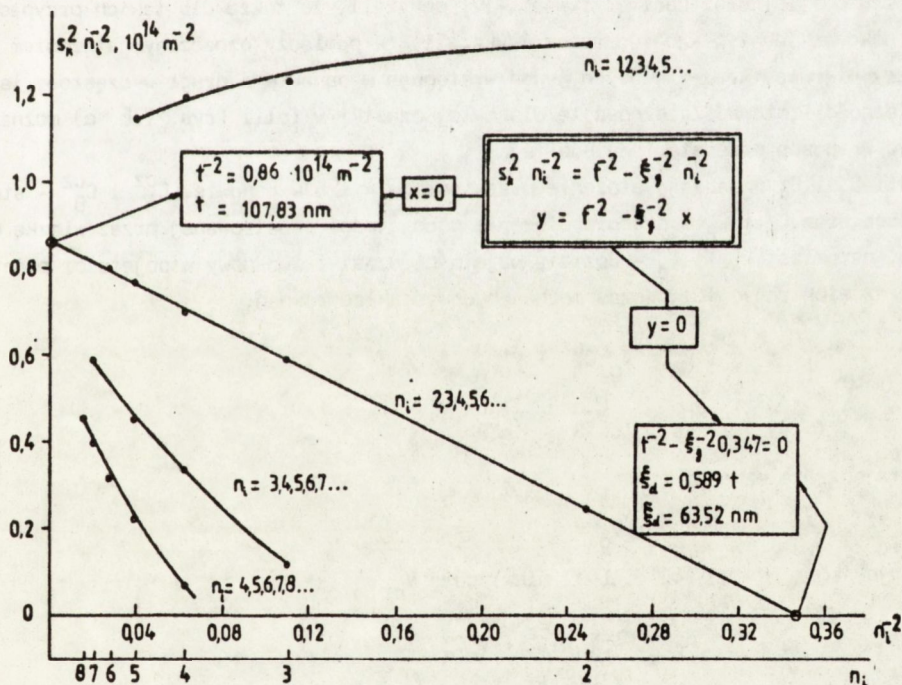
W metodach kalibracyjnych wykorzystuje się pomiar natężenia promieniowania rentgenowskiego, które wykazuje niewielką absorpcję w próbce. Zmierzone natężenie jest porównywane z krzywą kalibracyjną natężenia w funkcji grubości folii, przy czym krzywa ta musi być wyznaczona dla materiału o podobnym składzie chemicznym z zastosowaniem metody pomiaru grubości o wyższej dokładności. Krzywe kalibracyjne mogą być także wyznaczone na drodze teoretycznej, np. z obliczeń symulacyjnych Monte Carlo [15]. W porównaniu z metodami pomiarów bezpośrednich, metody kalibracyjne charakteryzują się prostotą i krótkim czasem wyznaczania grubości.

6. MIKROANALIZA MAŁYCH CZĄSTEK

AME jest metodą szczególnie użyteczną w badaniach struktury i składu chemicznego małych cząstek o rozmiarach poniżej 1 μm . Dotyczy to cząstek występujących w osnowie cienkiej folii, jak również cząstek wolnych (proszków). W zależności od rodzaju analizowanych materiałów stosuje się inną metodykę badań.

Tablica 2. Zbiór danych wykorzystanych do wyznaczenia grubości folii metodą dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów

k	x_k mm	s_k 10^7 m^{-1}	$s_k^2 n_1^{-2}, 10^{14} \text{ m}^{-2}$							
			n_1		n_1		n_1		n_1	
1	3,95	0,991	1	0,982	2	0,246	3	0,109	4	0,061
2	9,15	2,295	2	1,317	3	0,585	4	0,329	5	0,211
3	13,30	3,336	3	1,235	4	0,696	5	0,445	6	0,309
4	17,40	4,365	4	1,191	5	0,762	6	0,530	7	0,389
5	21,30	5,343	5	1,142	6	0,794	7	0,582	8	0,445
$x = 30,5 \text{ mm}$			$\lambda = 0,0025 \text{ nm}$				$d = 0,12782 \text{ nm}$			



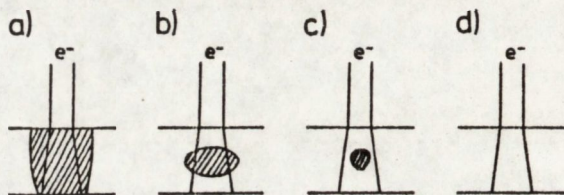
Rys. 12. Wykresy zależności $s_k^2 n_1^{-2}$ od n_1^{-2} oraz sposób wyznaczenia grubości folii t i odległości ekstynkcyjnej ξ_g

6.1. Analiza cząstek w cienkiej folii

Bardzo często mylnie przypuszcza się, że AME pozwala precyzyjnie wyznaczyć skład chemiczny cząstek o minimalnej wielkości równej średnicy wiązki elektronów w mikroskopie elektronowym, czyli rzędu kilkunastu nanometrów. W rzeczywistości możliwości metody są bardziej ograniczone i wymagają stosowania specjalnej metodyki pomiarowej.

6.1.1. Podstawy teoretyczne

Na rys. 13 przedstawiono różne przypadki analizy cząstek w cienkiej folii. Tylko w przypadku (a) poprzez ograniczenie średnicy wiązki można uzyskać poprawną analizę składu chemicznego. Dotyczy to cząstek o wielkości (grubości) równej lub większej niż grubość folii. Dla cząstek mniejszych lub nie zajmujących całej grubości folii analiza daje wynik będący uśrednieniem składu cząstki i osnowy.



Rys. 13. Schemat przedstawiający cząstkę (obszar zakreskowany) w folii "prześwietlanej" wiązką elektronów

Cliff i wsp. [16] oraz Lorimer i wsp. [17] pokazali, że także dla takich przypadków można dokonać identyfikacji cząstek. Wykazali, że pomiędzy oznaczonym stężeniem dowolnej pary pierwiastków, z których jeden występuje w osnowie a drugi w cząstce, istnieje zależność liniowa. Zależność tę dla małej cząstki w folii (rys. 13b, c) można wyznaczyć w sposób przedstawiony poniżej.

Jeśli C_A^O i C_B^O oznaczają stężenie pierwiastków A i B w osnowie, C_A^{CZ} i C_B^{CZ} - stężenie w cząstce oraz C_A i C_B - średnie stężenie w objętości penetrowanej przez wiązkę elektronów, natomiast V_{CZ} i V_O - udziały objętości cząstki i osnowy w objętości penetrowanej przez elektrony, to wówczas można zbudować układ równań:

$$C_A = V_{CZ} C_A^{CZ} + V_O C_A^O \quad (42)$$

$$C_B = V_{CZ} C_B^{CZ} + V_O C_B^O \quad (43)$$

Korzystając z zależności:

$$V_{CZ} + V_O = 1 \quad (44)$$

eliminuje się z równań (42) i (43) niewiadomą V_{CZ} :

$$C_A = (1 - V_O) C_A^{CZ} + V_O C_A^O \quad (45)$$

$$C_B = (1 - V_O) C_B^{CZ} + V_O C_B^O \quad (46)$$

Obliczając V_O z równania (45):

$$V_O = (C_A - C_A^{CZ}) (C_A^O - C_A^{CZ})^{-1} \quad (47)$$

i podstawiając do równania (46) otrzymuje się:

$$C_B = (C_B^O - C_B^{CZ}) (C_A^O - C_A^{CZ})^{-1} C_A + (C_B^{CZ} C_A^O - C_B^O C_A^{CZ}) (C_A^O - C_A^{CZ}) \quad (48)$$

Jest to równanie prostej typu:

$$C_B = \alpha C_A + \beta, \quad (49)$$

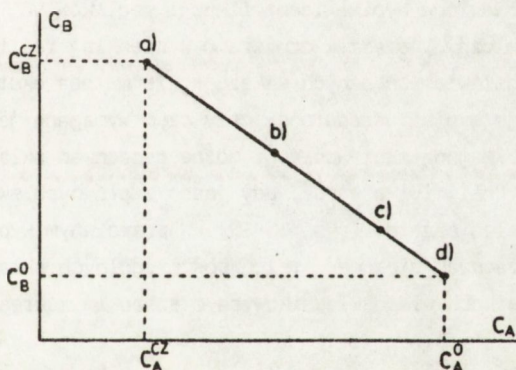
którego parametry dla osnowy (rys. 13d) przyjmują wartości:

$$\alpha = \frac{C_B^O}{C_A^O} \quad \beta = 0 \quad (50)$$

oraz dla cząstki obejmującej całą objętość penetrowaną przez elektrony (rys. 13a):

$$\alpha = \frac{C_B^{CZ}}{C_A^{CZ}} \quad \beta = 0 \quad (51)$$

Wykres prostej (49) przedstawiono na rys. 14. Zmierzone stężenia pierwiastków C_A i C_B dla tego samego typu cząstek różniących się wielkością lub tej samej cząstki przy różnej średnicy wiązki elektronów mieszczą się na odcinku prostej pomiędzy punktami a i d.



Rys. 14. Zależność pomiędzy mierzonymi stężeniami pierwiastków, z których jeden (A) występuje głównie w osnowie, a drugi (B) w cząstce. Punkty na prostej odpowiadają wielkości cząstek przedstawionych na rys. 13. C_B^{CZ} i C_A^{CZ} oznaczają stężenie pierwiastków w cząstce; natomiast C_B^O i C_A^O - w osnowie

Przedstawiona metoda nie pozwala bezpośrednio uzyskać składu cząstek, a jedynie stosunek zawartości pierwiastków. Pozwala to jednak rozróżnić cząstki różnych typów i zidentyfikować je, wykorzystując informacje o ich strukturze uzyskane z dyfrakcji elektronów [18].

6.1.2. Analiza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych i wydzielań w stalach niskostopowych

Przedstawioną w rozdziale 6.1.1 metodę określania składu chemicznego małych cząstek zweryfikowano na przykładzie analizy wtrąceń i wydzielań w stalach 20G2VN i 13HMF, o składzie chemicznym przedstawionym w tabelicy 3.

Tablica 3. Wyniki analizy składu chemicznego stali z wytopów laboratoryjnych IMZ

Gatunek stali	C	Mn	Si	P	S	V/Nb*	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
13HMF	0,11	0,60	0,25	0,024	0,016	0,20	1,11	0,13	0,25	-	0,07
20G2VN	0,22	1,65	0,45	0,023	0,023	0,08	-	-	-	0,031	
15HM	0,15	0,55	0,30	0,020	0,020	-	0,82	0,29	0,45	-	0,12
1141D	0,42	1,49	0,26	0,015	0,099	0,039*	0,06	-	0,009	-	0,16

Materiałem badań były próbki z wytopów laboratoryjnych, przy czym próbki stali 20G2VN pobrano z płaskowników w stanie surowym po walcowaniu [19], natomiast ze stali 13HMF po eksploatacji przy temperaturze 540°C przez 130 000 godzin [20]. Weryfikację tę rozpoczęto od prostych cząstek siarczku manganu (rys. 15), tlenku glinu (rys. 16) oraz azotków glinu (rys. 17) i tytanu (rys. 18) w stali 20G2VN. Można stwierdzić, że wyniki oznaczenia Mn, S oraz Al i Ti w cienkiej folii, w funkcji żelaza, przy różnej wielkości cząstek i średnicy, wiązki elektronów układają się na prostych, które w przecięciu z osią rzędną dają zawartości stechiometryczne tych pierwiastków w analizowanych wtrąceniach i wydzieleniach.

Na rys. 19 i 20 przedstawiono wyniki identyfikacji węglików VC, $M_{23}C_6$ oraz M_6C w stali 13HMF. Skład chemiczny cząstek oznaczano w cienkiej folii i na replice ekstrakcyjnej. Analiza przedstawionych danych wskazuje, że metoda ekstrapolacji ma charakter statystyczny i daje wyniki uśrednione, przy czym wymagana jest analiza co najmniej kilkunastu cząstek. Metodą ekstrapolacji można oszacować skład cząstek na podstawie pomiarów na cienkiej folii tylko wtedy, gdy jeden z głównych składników osnowy (np. Fe) nie wchodzi w skład cząstek (rys. 15-19). W przeciwnym wypadku (rys. 20), metodą tą można jedynie oszacować stosunek stężeń poszczególnych składników. Analiza jest utrudniona przy cząstkach wieloskładnikowych o szerokim zakresie dopuszczalnych składów (rys. 19 i 20).

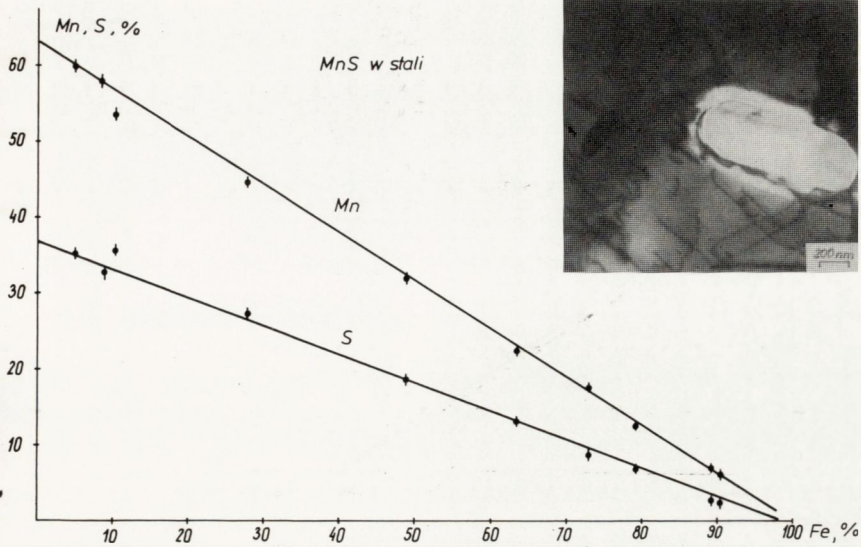
Dokładniejsze i bardziej jednoznaczne wyniki pozwala uzyskać analiza wolnych cząstek na replikach ekstrakcyjnych (rys. 19 i 20), przy czym metoda ta jest szczególnie polecana dla cząstek zawierających składniki osnowy (np. $M_{23}C_6$ i M_6C).

6.2. Mikroanaliza składu chemicznego proszków

Jak pokazano w poprzednim rozdziale, możliwości precyzyjnego oznaczenia składu chemicznego cząstek o rozmiarach mniejszych niż grubość folii są ograniczone. Wynika to z uśrednienia składu cząstki i osnowy prześwietlonej wiązką elektronów. Uśrednienia tego nie ma przy mikroanalizie cząstek wolnych, izolowanych lub ekstrahowanych z osnowy oraz proszków dyspersyjnych. Analiza materiałów proszkowych wymaga jednak zastosowania często skomplikowanej preparatyki błonek nośnych.

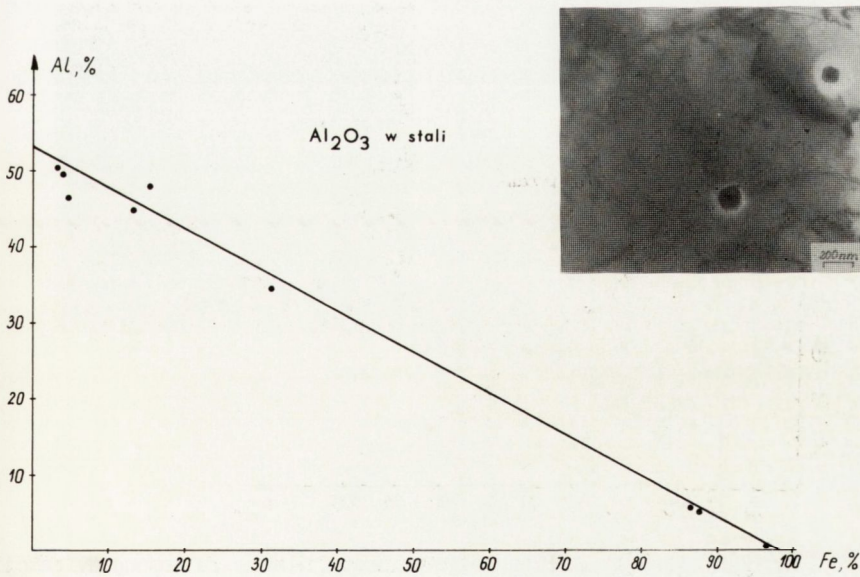
6.2.1. Preparatyka błonek nośnych

Błonki nośne stosowane w mikroskopii elektronowej powinny być zbudowane z lekkich pierwiastków posiadających mały przekrój czynny na rozpraszanie a jednocześnie być



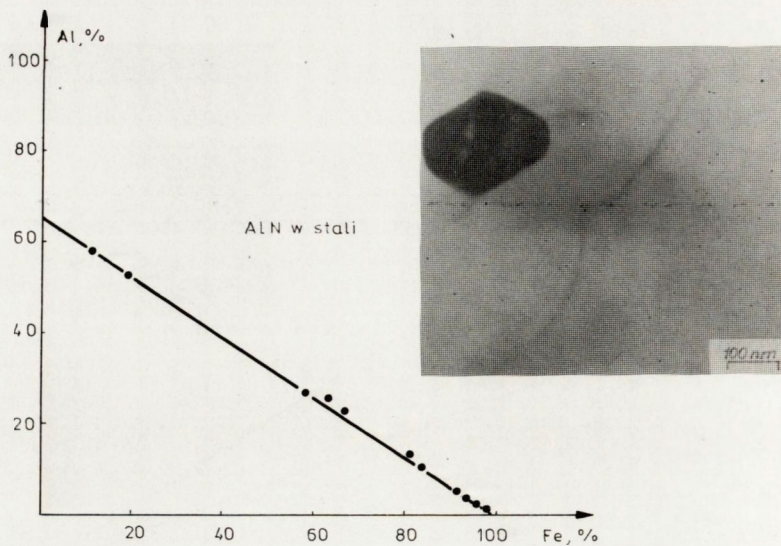
Rys. 15. Siarczek manganu w stali 20G2VN

- mikrografia elektronowa cienkiej folii
- zależność pomiędzy oznaczonymi stężeniami Mn i S a stężeniem Fe dla różnych wielkości siarczków w stali



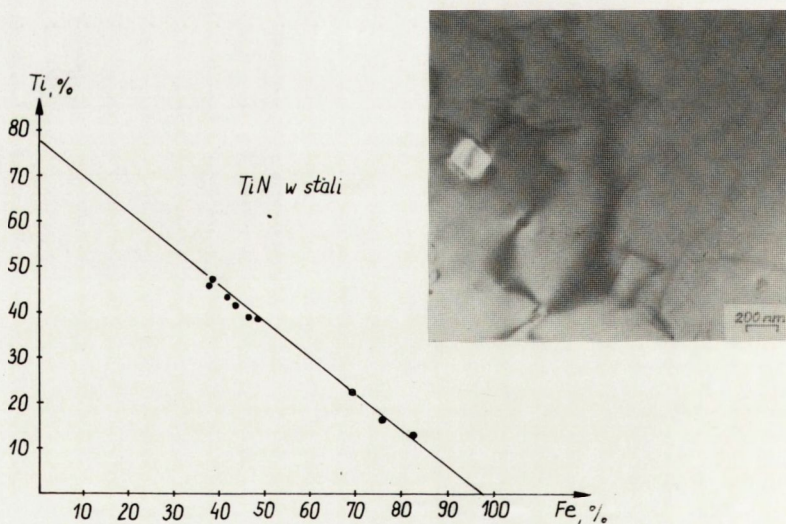
Rys. 16. Tlenki Al_2O_3 w osnowie ferrytycznej stali 20G2VN

- mikrografia elektronowa cienkiej folii
- zależność pomiędzy oznaczonymi stężeniami Al i Fe dla różnych wielkości tlenków w stali



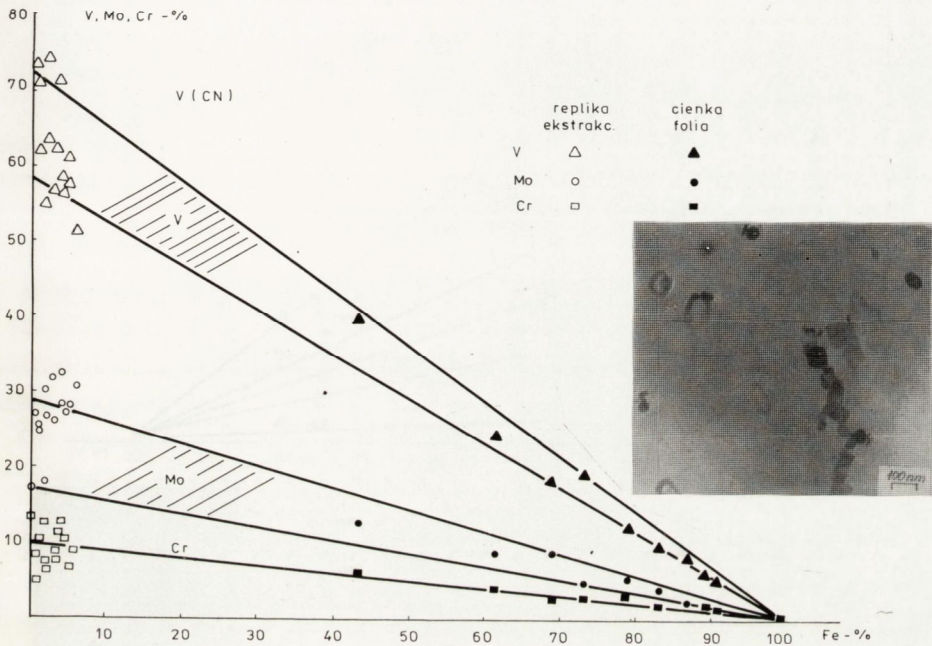
Rys. 17. Wydzielenie AlN w stali 20G2VN zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji elektronowej

- mikrografia elektronowa cienkiej folii
- zależność pomiędzy oznaczonymi stężeniami Al i Fe dla różnej wielkości azotków w stali



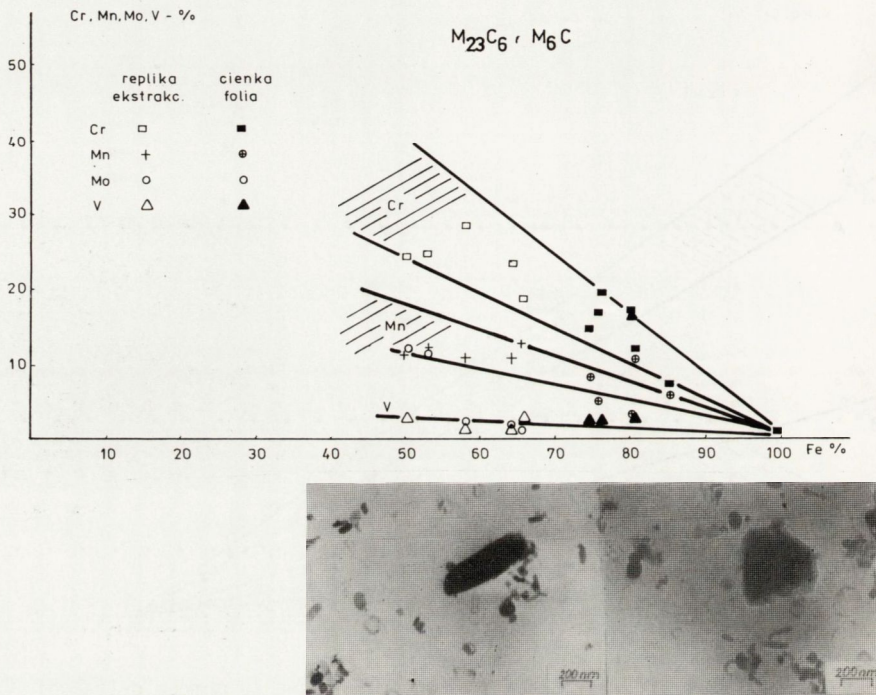
Rys. 18. Wydzielenie Ti(CN) w stali 20G2VN zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji elektronowej

- mikrografia elektronowa cienkiej folii
- zależność pomiędzy oznaczonymi stężeniami Ti i Fe dla różnej wielkości azotków w stali



Rys. 19. Wydzielenie V(CN) w stali 13HMF zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji elektronowej

- mikrografia elektronowa repliki ekstrakcyjnej
- zależności pomiędzy oznaczonymi na replice i w cienkiej folii stężeniami V, Mo i Cr a stężeniem Fe dla różnej wielkości cząstek



Rys. 20. Wydzielenia węglików w stali 13HMF zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji elektronowej

- mikrografia elektronowa repliki ekstrakcyjnej z wydzieleniem $M_{23}C_6$
- mikrografia elektronowa repliki ekstrakcyjnej z wydzieleniem M_6C
- zależności pomiędzy oznaczonymi na replice i w cienkiej folii stężeniami Cr, Mn, Mo i V a stężeniem Fe dla różnej wielkości węglików

mocne i odporne na bombardowanie elektronami. Ponadto powinny być bezpostaciowe, aby szczegóły ich budowy nie ujawniały się na obrazach badanych preparatów. Najczęściej jako błonki nośne stosuje się warstwy węglowe otrzymane przez naparowanie węgla w próżni na powierzchnię miki lub soli kuchennej. Warstwy takie zdejmuje się z gładkiego podłoża przez zanurzenie w wodzie a następnie wyławia na siatki nośne. W podobny sposób, metodą naparowania, otrzymuje się błonki z tlenku krzemu.

W pracach dotyczących badań dyspersyjnych katalizatorów platynowych o średnicy 1-20 nm, jako błonki nośne stosowano: γ - Al_2O_3 o grubości 50 nm [21, 22] oraz nylon [23]. Często błonki nośne otrzymuje się także przez odparowanie następujących roztworów:

- nitrocelulozy w octanie amyłowym,
- triafolu w octanie metylu,
- formwaru w chloroformie.

Szczególnie złożona preparatyka wymagana jest do przygotowania próbek z proszków, których cząstki mają średnicę rzędu mikrometra i większą. Cząstki takie wymagają ścięnięcia po uprzednim zatopieniu w odpowiednim spoiwie [24].

6.2.2. Mikroanaliza siarczków i węglików

Materiałami proszkowymi badanymi w niniejszej pracy były izolaty ze stali 15HM i AISI 1141D (tablica 3). Izolację wykonano metodą elektrolityczną. Odsączony izolat rozdrobniono na pojedyncze cząstki za pomocą ultradźwięków a następnie nanoszono na błonki węglowe.

Dla zapewnienia miarodajnych wyników, pomiary wykonano co najmniej na 15 cząstkach a następnie przeprowadzono następujące obliczenia:

- obliczenie stężenia pierwiastków i błędów ich pomiaru za pomocą programu do analizy ilościowej LINK,
- obliczenie wartości średnich i odchylenia standardowego,
- wyeliminowanie wyników odskakujących (odbiegających od wartości średniej o więcej niż 2 sigma),
- powtórne obliczenie wartości średnich i odchylenia standardowego.

Przykładowy obraz mikroskopowy siarczku manganu ze stali 1141D przedstawiono na rys. 21, natomiast histogramy rozkładów oznaczonego stężenia Mn, S i Fe w siarczkach przedstawiono na rys. 22. Oznaczony średni skład chemiczny siarczków:

62,23 \pm 1,37% Mn; 37,27 \pm 0,97% S oraz 0,55 \pm 0,66% Fe

nie różni się istotnie od składu stechiometrycznego. Dość duży rozrzut wyników i brak wyraźnego maksimum (rys. 22) wskazuje na potrzebę uśrednienia dużej liczby pomiarów.

Wyniki badań węglików wyizolowanych ze stali 15HM przedstawiono na rys. 23 i 24. Zastosowanie AME pozwoliło na ich pełną identyfikację, tj. określenie struktury krystalograficznej (węglik M_6C - rys. 23) i składu chemicznego (rys. 24). Ponieważ stosowany detektor nie pozwala oznaczać stężenia pierwiastków lekkich poniżej sodu, procedura oznaczania składu wymagała dodatkowych obliczeń. Za pomocą systemu LINK oznaczono średni udział w badanych węglkach następujących pierwiastków metalicznych:

61,47 \pm 1,85% Fe

18,17 \pm 1,04% Cr
12,33 \pm 1,79% Mo
7,09 \pm 0,90% Mn
0,94 \pm 0,71% Ni.

W celu oszacowania rzeczywistego składu węglików należało uwzględnić zawart węgla, przyjmując stechiometryczne proporcje pierwiastków metalicznych i węgla. Przy średniej liczbie atomowej składników metalicznych równej 60 przyjęto stężenie węgla w węgliku M_6C równe 3,2% i normalizowano zawartości pierwiastków metalicznych, dzieląc je przez współczynnik 1,032. Ponadto przyjmując, że dokładność metody jest rzędu 1%, wyniki oznaczeń zaokrąglono do liczb całkowitych, co dało następujący skład węgla M_6C w stali 15HM po długotrwałym wyżarzaniu:

59 \pm 2% Fe
18 \pm 1% Cr
12 \pm 2% Mo
7 \pm 1% Mn
1 \pm 1% Ni
3% C.

Stwierdzona zawartość niklu w badanych węglkach odpowiada granicy jego wykrywalności.

7. MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA MIKROANALIZY ILOŚCIOWEJ O WYSOKIEJ ROZDZIELCZOŚCI PRZESTRZENNEJ

Podstawową zaletą mikroskopii analitycznej jest możliwość powiązania informacji o budowie i strukturze badanego obszaru próbki z informacjami o jego składzie chemicznym [1, 3]. W odróżnieniu od klasycznej mikroanalizy rentgenowskiej próbki litej, rozdzielczość mikroanalizy wykonanej za pomocą mikroskopu analitycznego jest znacznie wyższa, co pozwala na identyfikację składu chemicznego cząstek o wielkości rzędu 100 nm. Z drugiej strony zmniejszenie analizowanej objętości materiału prowadzi do obniżenia natężenia emitowanego promieniowania, z czym wiąże się obniżenie wykrywalności pierwiastków i pogorszenie dokładności oznaczenia składu chemicznego.

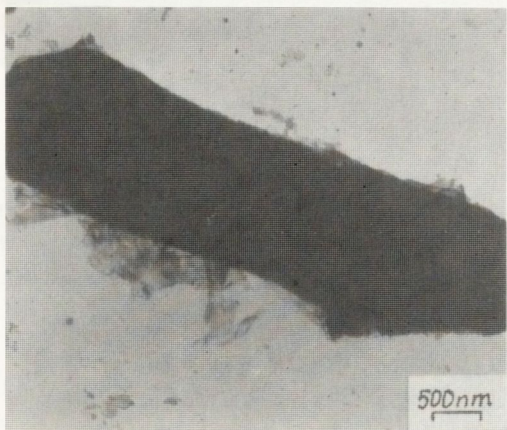
7.1. Rozdzielczość przestrzenna mikroanalizy

Rozdzielczość przestrzenną w mikroanalizie cienkich folii w pierwszym przybliżeniu można oszacować przez wielkość stożka penetrowanego przez wiązkę elektronów. Wielkość ta jest funkcją liczby atomowej i grubości próbki oraz napięcia pracy mikroskopu.

Wiązka padających elektronów o średnicy d_0 podczas przejścia przez cienką folię, głównie wskutek rozproszeń elastycznych, ulega poszerzeniu do średnicy d_1 , która jest przybliżoną miarą wielkości źródła promieniowania rentgenowskiego:

$$d_1 = \left(d_0^2 + b^2 \right)^{0,5} \quad (52)$$

Współczynnik poszerzenia wiązki b można policzyć z wyrażenia [9]:

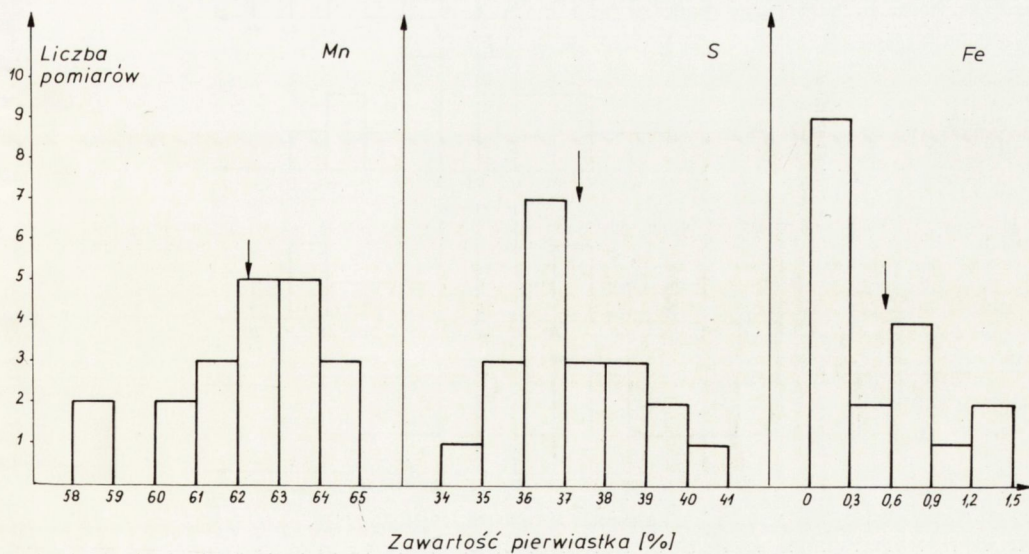


a) mikrografia elektronowa

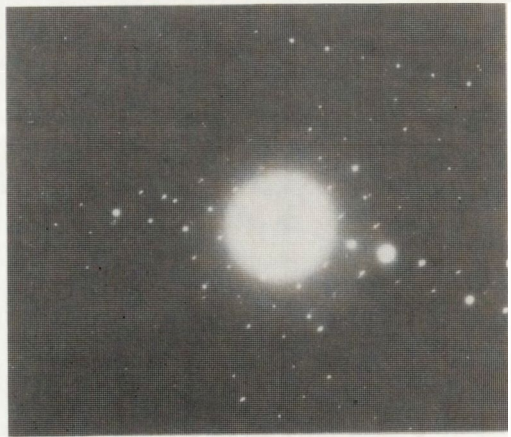


b) dyfraktogram elektronowy pas [001]

Rys. 21. Cząstka MnS wyizolowana ze stali 1141D



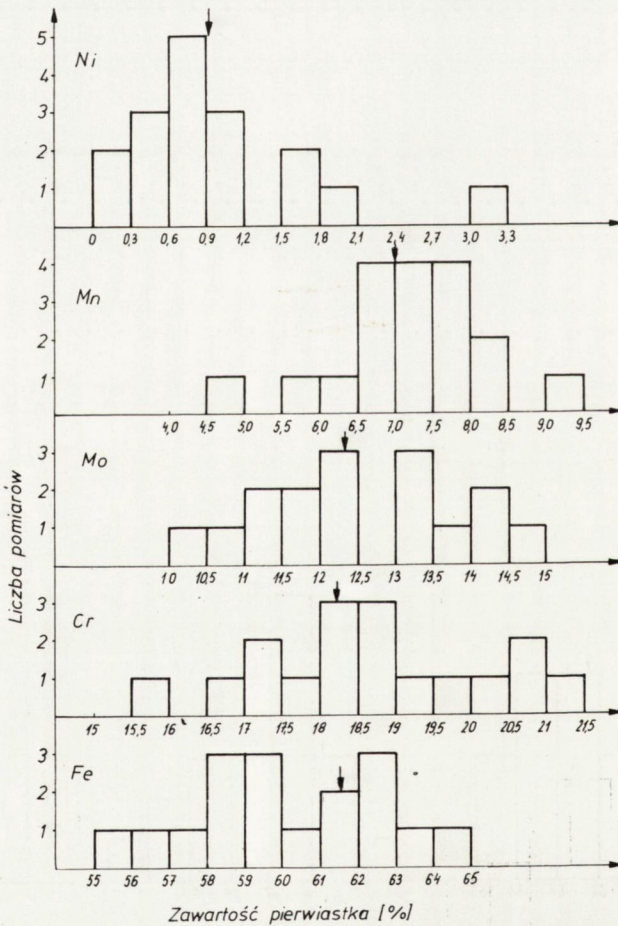
Rys. 22. Histogramy rozkładów stężeń Mn, S i Fe w siarczkach wyizolowanych ze stali 1141D



a) mikrografia elektronowa

b) dyfraktogram elektrony pas $[02\bar{2}]$

Rys. 23. Cząstka węgla M_6C wyizolowanego ze stali 15HM



Rys. 24. Histogramy rozkładów oznaczonego stężenia Fe, Cr, Mo, Mn i Ni w węglkach (strzałkami zaznaczono wartości średnie)

$$b = 625 \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A}\right)^{0,5} t^{1,5} \quad (53)$$

gdzie: b i grubość folii t wyrażone są w cm, energia elektronów E_0 w keV, gęstość ρ w g/cm^2 , natomiast Z i A są średnimi dla próbki liczbami porządkową i atomową.

W wyrażeniu (52) jako miarę średnicy wiązki przyjmuje się średnicę koła, w którym mieści się 90% elektronów padających, pomiąj rozproszenia wysokokątowe elektronów oraz oddziaływanie pierwotnego, wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego z próbką. Eksperymentalne oszacowania wskazują, że efekt poszerzenia może być większy niż to wynika z równań (52) i (53) [25].

7.2. Czułość metody

Czułość metody zdefiniowana jest poprzez minimalną wykrywalność masową (MWM) i minimalny udział procentowy (MUP) pierwiastka. Parametry te zależą od warunków prądowych, charakterystyki detektora oraz od przekroju czynnego na jonizację i od wydajności fluorescencyjnej pierwiastków.

Joy i Maher [26] obliczyli, że dla pierwiastków o liczbach atomowych od 10 do 40, MWM wynosi ok. 5×10^{-20} g ($t = 100$ s, $J = 20 \text{ Acm}^{-2}$). Według oszacowania Williamsa [27] MWM jest znacznie gorsza i wynosi od 10^{-18} do 10^{-19} g.

Romig i Goldstein [28] zaproponowali do oszacowania MUP wyrażenie:

$$\text{MUP} = 3(2I_B^A)^{0,5} \frac{k_{AB} C_B}{I_B} \quad (54)$$

gdzie: I_B^A - natężenie tła oznaczanego pierwiastka A,

I_B - natężenie promieniowania pierwiastka B o stężeniu C_B stanowiącego osnowę próbki, w stosunku do którego oszacowany został współczynnik k_{AB} .

Wyrażenie to wskazuje, że MUP jest tym lepsza im niższe jest tło analizowanego pierwiastka i im wyższa jest intensywność zliczeń. Zwiększenie rejestrowanej intensywności zliczeń można uzyskać poprzez zastosowanie katod o wysokiej jasności (LaB_6) oraz detektorów o wysokiej efektywności (bezokienkowych). Intensywność można także zwiększyć kosztem rozdzielczości stosując większą średnicę wiązki i większą grubość folii. Autorzy pracy [28] oszacowali dla Ni w folii Fe o grubości 150 nm, przy napięciu 100 kV i włóknie wolframowym MUP na ok. 0,5%.

7.3. Czynniki wpływające na dokładność mikroanalizy składu chemicznego

Błędy analizy składu chemicznego cienkich folii w transmisyjnej mikroskopii elektro- nowej z reguły są większe niż w klasycznej mikroanalizie próbek grubych. Wynika to z mniejszej intensywności promieniowania oraz mniejszej wartości stosunku pików do tła. Konieczna jest więc szczegółowa znajomość źródeł błędów i oszacowanie ich wpływu na wyniki. Na ostateczny błąd oznaczenia składu chemicznego analizowanego obszaru próbki składają się błędy metody, błędy statystyczne oraz błędy eksperymentalne.

7.3.1. Przybliżenia w metodzie Cliffa i Lorimera

Opracowana przez Cliffa i Lorimera metoda analizy ilościowej składu chemicznego folii zakłada, że spełnione jest tzw. kryterium cienkiej folii. Twórcy metody założyli, że przy grubościach folii poniżej 100 nm energia elektronów "prześwietlających" folię pozostaje niezmienną, oraz że efekty oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z folią są pomijalne. Pierwsze założenie nie jest w pełni spełnione w próbkach złożonych z ciężkich pierwiastków, natomiast drugie przy oddziaływaniu z próbką promieniowania długofalowego.

Na błąd metody składają się także błędy wyznaczenia stosowanych współczynników Cliffa i Lorimera k_{AB} oraz nietrafny wybór pierwiastka odniesienia. Na przykład stosowanie współczynników k_{XSi} do oznaczania składu próbki nie zawierającej krzemu lub zawierającej krzem w bardzo małej ilości powoduje zwiększenie błędu oznaczenia składu chemicznego do wartości dwukrotnie większej niż dokładność wyznaczenia współczynnika k_{XSi} . Wynika to z zależności:

$$k_{AB} = \frac{k_{ASi}}{k_{BSi}} \quad (55)$$

Stąd też w badaniach stali i stopów żelaza, bardziej użyteczne są współczynniki k_{XFe} , które pozwalają wyznaczyć zawartość pierwiastka X w próbce, stosując jako pierwiastek odniesienia żelazo.

Należy także zwrócić uwagę na fakt, że dokładność wyznaczenia współczynników k_{AB} dla pierwiastków lekkich jest niższa niż dla średnich i ciężkich.

7.3.2. Błędy statystyczne

Jeżeli założy się, że liczba rejestrowanych impulsów ma rozkład Poissona, wtedy błąd względny pomiaru natężenia I, przy poziomie ufności 2 σ można oszacować za pomocą wyrażenia:

$$\Delta = 2 \sigma I^{-1} 100\% = 2 I^{-0,5} 100\% \quad (56)$$

gdzie σ jest miarą odchylenia standardowego.

Obniżenie wartości błędów statystycznych wymaga zwiększenia liczby zliczeń poprzez zwiększenie prądu wiązki elektronów padających lub wydłużenie czasu analizy, pod warunkiem ograniczonej kontaminacji.

7.3.3. Źródła błędów eksperymentalnych

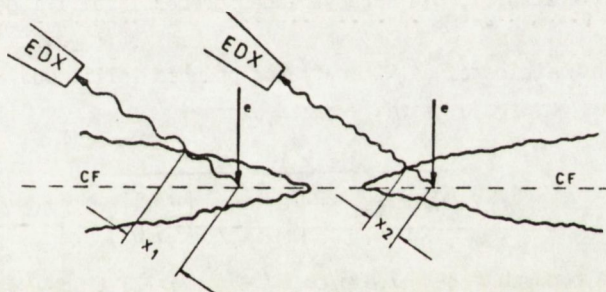
Pod pojęciem błędów eksperymentalnych rozumie się błędy popełniane na etapie pomiaru. Mogą one być związane z pracą aparatury jak również z badaną próbką.

Podstawowym utrudnieniem w mikroskopii analitycznej jest tzw. promieniowanie obce rejestrowane przez detektor. Promieniowanie to może być generowane przez rozproszone elektrony lub pierwotne promieniowanie rentgenowskie w elementach kolumny mikroskopu, w stoliku próbek lub siatce nośnej preparatu. Z tego powodu do analizy ilościowej stosuje się specjalne stoliki berylowe, dzięki czemu rejestrowane widmo próbki nie zawiera promieniowania składników stolika. Ponadto wskazane jest utrzymanie folii w pozycji

horyzontalnej, w celu ograniczenia rozpraszania elektronów na elementy kolumny mikroskopu.

Obcym promieniowaniem rentgenowskim rejestrowanym przez detektor jest także promieniowanie generowane w dalszych obszarach próbki, w wyniku zjawiska fluorescencji wywołanej przez wysokoenergetyczne ciągłe i charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Ilościowe oszacowanie tego efektu jest bardzo trudne, w odróżnieniu od fluorescencji charakterystycznej w obszarze próbki prześwietlanym przez wiązkę elektronów pierwotnych.

Korekcja efektów fluorescencji charakterystycznej i absorpcji promieniowania pierwotnego jest uwzględniona w metodyce analizy ilościowej, a zasady obliczania odpowiednich poprawek zostały przedstawione w rozdziale 5. Wymienione poprawki zakładają jednak, że folia ma stałą grubość i że droga wychodzącego z próbki promieniowania jest stała, niezależnie od miejsca analizy. W rzeczywistości folia może mieć zmienną grubość i należałoby ją mierzyć w każdym miejscu analizy. W związku z tym, że procedura pomiaru grubości jest pracochłonna, często wprowadza się jej przybliżoną wartość dla całej folii, co obniża dokładność korekcji efektu absorpcji. Ponadto badany obszar folii ma kształt klina i droga wychodzącego z próbki promieniowania zależy od położenia miejsca analizy w stosunku do otworu w folii (rys. 25). W celu ograniczenia efektu absorpcji należy usytuować miejsce analizy w folii po przeciwnej stronie otworu w stosunku do detektora (droga x_2).



Rys. 25. Schemat przedstawiający drogi x_1 i x_2 , jakie przebywa promieniowanie rentgenowskie w cienkiej folii (CF), w zależności od umiejscowienia wiązki elektronów (e) w stosunku do otworu w folii i detektora EDX (tzw. efekt klina)

Innym czynnikiem wpływającym na wyniki mikroanalizy ilościowej jest kontaminacja [11]. Polega ona na osadzaniu się na powierzchni folii w miejscu bombardowanym przez wiązkę elektronów warstwy węgla. Promieniowanie rentgenowskie wychodzące z próbki ulega w tej warstwie absorpcji, która jest znacząca dla promieniowania K_{α} pierwiastków lekkich, jak również dla długofalowego promieniowania L_{α} i M_{α} pierwiastków ciężkich.

Źródłem błędów w mikroanalizie ilościowej może być także selektywne rozpuszczanie składników stopu podczas trawienia folii. Na przykład w stopach Al-Cu i Al-Ag stwierdzono podczas trawienia wzbogacanie powierzchni folii w Cu i Ag [29].

W przeprowadzonym omówieniu czynników wpływających na dokładność mikroanalizy cienkich folii pominięto te, które koryguje program LINKA do analizy widm EDX. Program ten

koryguje błędy spowodowane zmianami warunków pracy mikroskopu i rozdzielczości systemu LINK, eliminuje nakładające się impulsy oraz piki ucieczki. Realizuje procedury odejmowania tła i rozplatania nakładających się linii spektralnych. Pozwala na dokonanie poprawnej identyfikacji wszystkich linii w zarejestrowanym spektrum, oblicza poprawki na efekt absorpcji dla podanej grubości folii oraz dokonuje normalizacji uzyskanych wyników.

7.3.4. Wpływ błędów eksperymentalnych na wyniki

Jednym z powszechnie występujących efektów w mikroskopii analitycznej jest rejestracja promieniowania obcego. Przy zastosowaniu typowego stolika z miedzi rejestruje się do 10% Cu w zależności od odległości miejsca analizy od uchwytu. Podobny efekt obserwuje się przy analizie replik ekstrakcyjnych na siatce miedzianej. W obu przypadkach oznacza się zawyżone stężenie miedzi w próbce i jedynym wyjściem jest zastosowanie berylowego lub grafitowego stolika i podobnej siatki nośnej. Jeżeli wiadomo, że badana próbka nie zawiera miedzi, można zignorować jej oznaczenie w komputerowych obliczeniach ilościowych. Na przykład przy zastosowaniu stolika miedzianego oznaczono w osnowie stali niskostopowej: 91,5% Fe; 6,5% Cu i 2% Mn. Normalizując wyniki do 100% z pominięciem Cu uzyskuje się wartości 97,9% Fe i 2,1% Mn, które są zbliżone z wartościami oznaczonymi przy zastosowaniu stolika berylowego.

Jednym z głównych efektów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z próbką jest jego absorpcja. Stosowany program obliczeniowy Linka pozwala skorygować wyniki analizy na efekt absorpcji, dla sprecyzowanej grubości folii i gęstości analizowanego mikroobszaru.

Zgodnie z kryterium Goldsteina [9] krytyczną grubość folii, powyżej której należy stosować korekcję na absorpcję, można wyrazić wzorem:

$$t = \frac{0,2 \times 10^7 \text{ nm}}{\rho \operatorname{cosec} \theta \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{pr}} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} \right]} \quad (57)$$

Dla stali niskostopowych ($\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$, $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^{\text{pr}} = 71$) i przy kącie odbioru promieniowania $\theta = 45^\circ$ wyrażenie przyjmie postać:

$$t = \frac{1,82 \times 10^5}{\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^{\text{Fe}} - 71 \right]} \quad [\text{nm}] \quad (58)$$

Z wyrażenia tego można wyliczyć, że poprawkę na efekt absorpcji należy uwzględnić, gdy grubości folii przekraczają następujące wartości krytyczne:

33 nm dla K_α	Mg
51 nm dla K_α	Al
77 nm dla K_α	Si
114 nm dla K_α	P
118 nm dla L_α	Zr
139 nm dla L_α	Nb
163 nm dla L_α	Mo

Dla pozostałych składników stopowych stali takich jak np.: Mn, Ni, Cr, Ti i V krytyczna grubość folii jest rzędu kilkuset nanometrów i nie ma znaczenia w praktyce laboratoryjnej.

Wspomniany program korekcji nie uwzględnia "efektu klina" (rys. 25). Przy grubych foliach i szerokokątym klinie efekt ten może być znaczny i stwarzać wrażenie dużej niejednorodności składu. Przeprowadzone badania wykazały, że szczególnie czułe na zmianę grubości folii jest natężenie generowanego promieniowania, co objawia się zróżnicowaniem błędów statystycznych. Przyjmują one największą wartość przy otworze, gdzie intensywność promieniowania jest najmniejsza, a następnie maleją z odległością.

7.4. Zależność pomiędzy rozdzielczością analizy a wykrywalnością pierwiastków i dokładnością oznaczeń

Transmisyjny mikroskop elektronowy JEM 2000 FX posiada duże możliwości w zakresie regulacji rozdzielczości obrazu. Zgodnie z wzorem (52) zależy ona od dwóch czynników: średnicy wiązki elektronów padających d_0 i poszerzenia b . Wartość poszerzenia, które zmienia się z napięciem pracy mikroskopu, można oszacować ze wzoru (53). Dla folii stalowych o grubościach: 100, 150 i 200 nm uzyskuje się odpowiednio następujące wartości parametru poszerzenia b :

- przy $U = 100$ kV : 20, 35, 55 nm,

- przy $U = 200$ kV : 10, 18, 28 nm.

W szerszym natomiast zakresie wartości, może zmieniać się średnica wiązki elektronów padających [30].

W systemie pracy L, przy maksymalnym zogniskowaniu wiązki, średnicę tę można zmieniać od 25 do 100 nm, w systemie S - od 4 do 10 nm. Jeszcze mniejszą średnicę wiązki można uzyskać przy zastosowaniu przystawki skaningowej (system PS).

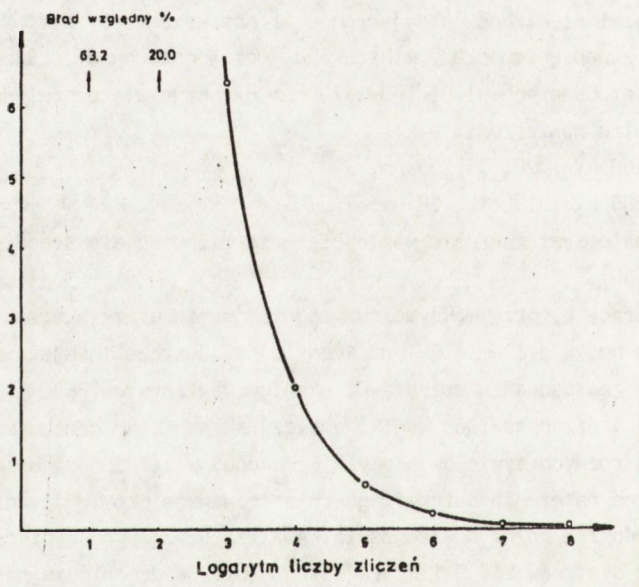
W tablicy 4 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego wzorca chromitu przy zastosowaniu różnych systemów pracy mikroskopu. W zależności od zastosowanego systemu uzyskano różne natężenia całkowitego rejestrowanego promieniowania i oznaczono skład chemiczny próbki z różną dokładnością. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że przy zastosowaniu systemów L6, S i PS rejestruje się bardzo niskie natężenia promieniowania, a wyniki obarczone są dużym błędem statystycznym.

Analizę wpływu liczby zliczeń na dokładność pomiaru przedstawiono na rys. 26. Dane te wskazują, że dla uzyskania błędu pomiaru ok. 1%, wymagana jest liczba zliczeń rzędu 5×10^4 . W warunkach mikroskopii transmisyjnej wymaganie to jest dość trudne do spełnienia, a praktycznie niemożliwe dla pierwiastków o niskim stężeniu w próbce. Na wartość rejestrowanego natężenia linii można wpływać regulując średnicę wiązki elektronów padających oraz czas pomiaru.

Wzrost średnicy wiązki jest ograniczony wielkością analizowanej cząstki a przy analizie osnowy wydajnością detektora. Ze wzrostem natężenia promieniowania emitowanego w próbce rośnie udział impulsów nakładających się, które są eliminowane przez system komputerowy. Ponadto zbyt wysokie natężenie promieniowania jest szkodliwe dla detektora, który jest zabezpieczony przez automatyczny system zamykający okienko. Drugim sposobem regulacji liczby zliczeń jest czas analizy. Także w tym przypadku możliwości

są ograniczone przez efekt kontaminacji próbki. Wpływa on znacząco na wyniki analizy przy czasie pomiaru dłuższym niż 5 minut.

Całkowita liczba zliczeń nie jest jedynym parametrem decydującym o dokładności pomiaru natężenia linii. Liczba ta obejmuje bowiem także tło, które przy małych zawartościach pierwiastków ma znaczący udział. Np. przy zawartości ok. 1% Mn w Fe uzyskano 196 zliczeń, przy czym udział tła w rejestrowanym natężeniu linii K_{α} Mn wyniósł 68%. Błąd względny pomiaru oblicza się dzieląc wartość statystycznego błędu bezwzględnego 2σ (28 zliczeń) przez wartość natężenia skorygowaną na tło (62 zliczenia), co daje wartość 45%. Przy niskich stężeniach pierwiastków w próbce i małej średnicy wiązki elektronów błędy statystyczne mogą przekraczać oznaczane stężenia (tablica 4). Wyniki te wskazują, że zapewniając wysoką rozdzielczość analizy, zwiększa się błędy statystyczne pomiarów, co ogranicza praktyczną wykrywalność i dokładność oznaczenia pierwiastków w próbce.



Rys. 26. Zależność pomiędzy względnym błędem statystycznym pomiaru a natężeniem rejestrowanego promieniowania

Wyniki oznaczeń stężenia pierwiastków z względnym błędem statystycznym przekraczającym 100% nie pozwalają wnioskować o wykryciu w próbce tych pierwiastków. Wyniki mikroanalizy wzorców złożonych wskazują, że dla pierwiastków o stężeniu poniżej 0,5% błąd rzeczywisty, jak i statystyczny są porównywalne z wartościami rzeczywistego stężenia. Można więc wnosić, że dolna granica wykrywalności pierwiastków mieści się w przedziale od 0,5 do 1%, co jest zgodne z oszacowaniem teoretycznym (rozdział 7.2.).

Przy badaniu segregacji pierwiastków w folii, np. segregacji na granicy ziarnia, zwiększając rozdzielczość analizy pogarsza się dokładność analizy i wykrywalność pierwiastków.

Tablica 4. Wyniki oznaczenia składu chemicznego wzorca chromitu za pomocą AME: procent wagowy + bezwzględny błąd statystyczny pomiaru natężenia linii

Skład wzorca	Całkowite natężenie promieniowania rentgenowskiego s ⁻¹									
	system L			system S				system PS		
	L6 (37)	L5 (163)	L4 (1700)	S6 (10)	S5 (30)	S4 (62)	PS3 (4)	PS2 (13)	PS1 (43)	
30,69Cr	29,23 ±2,45	31,91 ±1,24	31,32 ±0,45	28,57 ±6,10	32,88 ±3,00	33,54 ±2,07	24,08 ±10,9	30,45 ±5,59	32,82 ±2,90	
21,03Fe	21,24 ±2,24	21,85 ±1,13	22,60 ±0,43	27,89 ±6,52	19,78 ±2,62	24,68 ±1,93	32,62 ±12,3	25,08 ±5,33	23,61 ±2,63	
8,51Al	9,30 ±1,17	7,05 ±0,58	7,17 ±0,22	7,21 ±3,47	7,20 ±1,40	6,18 ±0,99	5,26 ±8,55	5,22 ±2,95	6,81 ±1,27	
5,44Mg	4,00 ±0,95	3,58 ±0,53	3,25 ±0,20	5,37 ±3,79	3,08 ±1,20	3,12 ±0,87	6,91 ±9,21	1,76 ±3,02	2,55 ±1,06	
0,56Ti	1,18 ±0,80	0,55 ±0,33	0,68 ±0,15	0,00 ±4,06	1,05 ±1,12	0,46 ±0,64	1,80 ±10,20	3,00 ±3,40	0,00 ±0,94	
0,24Mn	1,04 ±1,35	0,96 ±0,71	0,98 ±0,26	0,73 ±4,62	0,96 ±1,70	0,71 ±1,12	4,80 ±11,4	2,69 ±4,26	0,00 ±1,48	
0,19Ni	0,00 ±1,05	0,22 ±0,44	0,18 ±0,21	0,00 ±6,04	0,00 ±1,75	0,00 ±0,86	0,00 ±13,8	0,98 ±5,15	0,07 ±1,47	
0,11Zn	0,00 ±1,61	0,12 ±0,58	0,05 ±0,23	2,85 ±7,28	1,60 ±2,04	0,12 ±1,65	0,3 ±6,90	0,00 ±6,15	2,17 ±1,72	

Analityczna mikroskopia elektronowa AME pozwala połączyć obserwacje mikroskopowe próbki z jednoczesną analizą jej składu chemicznego. Ilościową analizę składu chemicznego wykonuje się najczęściej metodą Cliffa i Lorimera, przy czym zbieranie danych i ich opracowanie przeprowadza się komputerowo. Program komputerowy obejmuje także korekcję wyników na efekty absorpcji i fluorescencji, przy czym w stosowanym zakresie grubości folii i analizowanych długości promieniowania rentgenowskiego można pominąć poprawkę na absorpcję dla większości pierwiastków z wyjątkiem Mg, Al, Si, P, Zr i Nb.

Metoda AME jest bardzo użyteczna w oznaczaniu składu chemicznego cząstek dyspersyjnych występujących w cienkiej folii, jak i próbek w postaci proszku. Analizy te nie mają jednak charakteru oznaczeń rutynowych i wymagają specjalnej metodyki pomiarów i opracowania wyników, a w przypadku proszków także preparatyki błonek nośnych.

Metodą najbardziej użyteczną do oznaczania składu chemicznego małych cząstek jest analiza na replikach ekstrakcyjnych lub błonkach nośnych. W zastosowaniu do cienkiej folii można natomiast wykorzystać metodę ekstrapolacji ze zróżnicowaną średnicą wiązki elektronów. Przy cząstkach o rozmiarach mniejszych niż grubość folii nie jest możliwe wykonanie bezpośredniej analizy składu chemicznego poprzez zastosowanie odpowiednio zmniejszonej średnicy wiązki elektronów.

W porównaniu z mikroanalizą klasyczną dokładność oznaczeń i wykrywalność pierwiastków w AME są gorsze, co wynika z mniejszego natężenia emitowanego promieniowania.

Na dokładność oznaczeń bardzo duży wpływ mają błędy statystyczne, których wartość jest ściśle powiązana z natężeniem wiązki elektronów padających na próbkę. Z tego powodu należy unikać stosowania do mikroanalizy systemów pracy mikroskopu z małą wiązką (system S oraz przystawka skaningowa). Niską wydajność promieniowania przy wysokiej rozdzielczości analizy można częściowo rekompensować wydłużonym czasem pomiaru (rzędu kilku minut).

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Cliff G., Lorimer G.W.: *J. Microsc.*, 103 (1975) s. 203
- [2]. Castaing R.: Ph. D. Thesis, University of Paris, 1951
- [3]. Paduch J., Barszcz E.: *Arch. Nauki o Mat.* 11, (1990), z. 3-4, s. 163
- [4]. Powell C.J.: *NBS Spec. Publ.* 460 (1976) s. 45
- [5]. Paduch J.: *Arch. Nauki o Mat.* 8, (1987) z. 4, s. 259
- [6]. Wentzel G.: *Zeit. Phys.* 43 (1927) s. 524
- [7]. Wood J.E., Williams D.B., Goldstein J.L.: *J. Microsc.* 133 (1984) s. 255
- [8]. Tixier R., Philibert J.: *Proc. 5th Int. Con. on X-ray Optics and Microanalysis*, eds. G. Mollenstedt, K.H. Gaukler, Berlin (Springer-Verlag), 1969, s. 180
- [9]. Goldstein J.I., Costley J.L., Lorimer G.W., Reed S.J.B.: *SEM 1* (1977), ed. O. Johan, Iltri Chicągo, s. 315
- [10]. Philibert J., Tixier R.: *Physical Aspect of Electron Microscopy and Microbeam Analysis*, 1975, eds.: B.M. Siegel, D.R. Beaman, New York, s. 333
- [11]. Kaczyński Ł., Paduch J.: *Mat. Elektroniczne*, nr 3/71 (1990), s. 45
- [12]. Hirsch P.B. i in.: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, (Butterworths), 1965
- [13]. Kelly P.M. i in.: *Phys. Status Solidi (a)* 31 (1975) s. 771
- [14]. Ball C.J., Blake R.G., Jostsons A.: *Metals Forum* 8, no 2-3 (1985), s. 109
- [15]. Paduch J.: *Prace IMŻ*, 39, (1987) nr 3-4, s. 43
- [16]. Cliff G., Powell D.J. i in.: *Electron Microscopy and Analysis*, 1983, *Instr. Phys. Conf. ser. no. 68*, ed. P. Doing, Inst. Physics, London, 1984, s. 63
- [17]. Lorimer G.W., Cliff G. i in.: *Analytical Electron Microscopy*, ed. D.B. Williams, D.C. Joy, San Francisco Press, San Francisco, 1984, s. 153
- [18]. Horita Z., Sano T., Nemoto M.: *ISIJ International*, 29 (1989) nr 3, s. 179-190
- [19]. Paduch J.: *Sprawozdanie IMŻ nr 54/BM/90*, 1990, npubl.
- [20]. Dobrzański J.: *Sprawozdanie IMŻ nr 25/BM/90*, 1990, npubl.
- [21]. Yacaman M.J., Dominiquez J.M.: *J. Catal.* 67 (1981) s. 475
- [22]. Yacaman M.J., Zenith J., Contreras J.L.: *Appl. Surf. Sc.* 6 (1980) s. 71
- [23]. Dexpert H., Lynch J.P., Freud E.: *Inst. Phys. Conf. ser. 61* Cambridge, 1981
- [24]. Morra M.M., Morra J.M., Biederman R.R.: *Mater. Sci. Eng.*, A124 (1990) s. 55
- [25]. Goldstein J.I., Williams D.B.: *X-ray microanalysis of thin specimens*, *Proc. of Conf. University of Manchester, Institute of Science and Technology*, 25-27.03.1981
- [26]. Joy D.C., Maher D.M.: *jak w [3]*, s. 325
- [27]. Williams D.B.: *Proc. XIth Int. Congr. Electron Microsc.*, Kyoto 1986, v. I, s. 45
- [28]. Romig A.D., Goldstein J.I.: *Microbeam Analysis 1979*, ed. D.E. Newbury, San Francisco Press, 1979, s. 124
- [29]. Morris P.L. i in.: *EMAG 1977*, ed. D. Misell, (Institute of Physics Conf. Series 36), s. 377
- [30]. Paduch J., Wojtas J.: *Prace IMŻ*, nr 1-2 (1991) s. 28

1. Wstęp	5
2. Fizyczne podstawy mikroanalizy rentgenowskiej cienkich folii	5
3. Metoda analizy ilościowej Cliffa i Lorimera	11
4. Metody wyznaczania współczynników k_{AB}	12
4.1. Metodą bezwzorcowa	12
4.2. Metoda wzorców litych	12
4.3. Metoda folii wzorcowych	14
4.4. Metoda złożonych folii wzorcowych	14
4.5. Zbiory współczynników k_{AB}	14
5. Korekcja wyników mikroanalizy cienkich folii	15
5.1. Zakres stosowalności "kryterium cienkiej folii"	15
5.2. Poprawka na efekt absorpcji	17
5.3. Poprawka na fluorescencję	17
5.4. Pomiar grubości folii	18
5.4.1. Metoda plamek kontaminacyjnych	18
5.4.2. Metoda dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów	19
5.4.3. Metody kalibracyjne	20
6. Mikroanaliza małych cząstek	20
6.1. Analiza cząstek w cienkiej folii	22
6.1.1. Podstawy teoretyczne	22
6.1.2. Analiza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych i wydzielen w stalach niskostopowych	23
6.2. Mikroanaliza składu chemicznego proszków	24
6.2.1. Preparatyka błonek nośnych	24
6.2.2. Mikroanaliza siarczków i węglików	25
7. Możliwości i ograniczenia mikroanalizy ilościowej o wysokiej rozdzielczości przestrzennej	26
7.1. Rozdzielczość przestrzenna mikroanalizy	26
7.2. Czułość metody	27
7.3. Czynniki wpływające na dokładność mikroanalizy składu chemicznego	27
7.3.1. Przybliżenia w metodzie Cliffa i Lorimera	28
7.3.2. Błędy statystyczne	28
7.3.3. Źródła błędów eksperymentalnych	28
7.3.4. Wpływ błędów eksperymentalnych na wyniki	30
7.4. Zależność pomiędzy rozdzielczością analizy a wykrywalnością pierwiastków i dokładnością oznaczeń	31
8. Podsumowanie	34
Bibliografia	35

