

**Univerza v Ljubljani  
Naravoslovnotehniška fakulteta  
Odsek za materiale in metalurgijo**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**Henrik Kaker**

**ŠTUDIJ MOŽNOSTI UPORABE POVRATNO SIPANIH ELEKTRONOV  
ZA MIKROANALIZO BINARNIH FAZ V JEKLIH IN  
NIKLJEVIH ZLITINAH**

Ljubljana, 1997

**Univerza v Ljubljani  
Naravoslovnotehniška fakulteta  
Odsek za materiale in metalurgijo**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**Henrik Kaker**

**ŠTUDIJ MOŽNOSTI UPORABE POVRATNO SIPANIH ELEKTRONOV  
ZA MIKROANALIZO BINARNIH FAZ V JEKLIH IN  
NIKLJEVIH ZLITINAH**

Ljubljana, 1997

## **Zahvala**

Iskreno se zahvaljujem Prof. Dr. Veliboru Marinkoviću za mentorstvo, koristne napotke in dopolnitve pri tem delu, ter podjetju SŽ - Metal Ravne d.o.o., ki mi je omogočilo izdelavo doktorske disertacije. Zahvaljujem se Prof. Dr. Dragu Kolarju in gospodu Silvu Zupančiču za sintranje vzorcev BRM2 v Al.

## **Povzetek**

Osnova za analizo kemijske sestave materialov z uporabo povratno sipanih elektronov (PSE) v vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM) je monoton porast koeficienta PSE z atomskim številom elementov. S kombinacijo podatkov energijsko disperzivne spektrometrije (EDS) in analize s PSE je mogoče faze, ki vsebujejo lahke elemente, kot so n.pr. karbidi, karbonitridi, nitridi in boridi, identificirati in določiti njihovo sestavo, pri čemer pa je kvantitativna analiza omejena na binarne in psevdo-binarne faze. V vseh omenjenih primerih je za analize potrebno poznavanje odvisnosti koeficientov PSE od atomskega števila. V literaturi so podani razni analitični modeli pa tudi empirične enačbe za izračun koeficientov PSE. Za teoretične izračune je zaradi narave sipalnega procesa posebej primerna metoda Monte Carlo (MC) simulacije. Z MC simulacijo trajektorij elektronov v vzorcu - pri pogojih, ki so običajni v vrstičnem elektronskem mikroskopu - je mogoče dobiti kvantitativne podatke o dosegu in lateralnem sipanju elektronskega curka in o deležu, oz. koeficientu PSE. Osnovni namen tega dela je bil preizkusiti uporabnost MC simulacij kot pripomočka pri analizi eksperimentalnih podatkov, še posebej v primerih, ko dimenzije in geometrija faz v večfaznih vzorcih vplivajo na meritve koeficientov PSE. Uporabnost PSE je bila preiskušena za analizo binarnih faz in za meritve debeline plasti in delcev dispergiranih v neki osnovi.

Rezultati meritev koeficientov povratnega sipanja (absolutnih koeficientov povratnega sipanja) so neodvisni od geometrije v vrstičnem mikroskopu in so neposredno primerljivi z rezultati izračunanimi z ustreznim modelom MC simulacije. Debeline tankih plasti izračunane z metodo MC in po formuli Hungerja in Rogaschewskega se dokaj dobro skladajo med seboj in z meritvami plasti bakra na organski podlagi, medtem ko so rezultati po formuli Niedriga in Reuterja bistveno premajhni. Veljavnost uporabljenega modela MC simulacije za izračun koeficientov PSE za krogličaste delce je bila potrjena na delcih hitroreznega jekla BRM2 sintranih v aluminijski osnovi. Na tem modelnem sistemu so bile prvič izmerjene spremembe koeficienta PSE pri kontroliranem stanjševanju delcev hitroreznega jekla v matrici. Izračunane odvisnosti koeficientov PSE od opazovanega premera krogličastih delcev za različna razmerja debelin in premerov omogočajo oceno mejnih geometrijskih parametrov, pri katerih preneha vpliv geometrije delca na meritve koeficienta PSE.

Pri vzorcih analiziranih v tem delu znaša povprečna relativna napaka analize s PSE +/- 7.6 %. Njena praktična uporabnost je omejena na meritve sestave binarnih in psevdobinarnih faz, meritve lahkih elementov (bor, ogljik, kisik, dušik in fluor) v fazah v kombinaciji z EDS analizo ter meritve debelin tankih plasti na površinah vzorcev in delcev v matricah.

## **Abstract**

The basis for the chemical analysis with backscattered electrons (BSE) in the scanning electron microscope (SEM) is the monotonous increase of the backscattering coefficient with the atomic number of elements. By measurements of backscattering coefficients in combination with energy dispersive spectrometry (EDS) the presence of light elements can be detected in phases like carbides, carbonitrides, nitrides, and borides and in case of binary and pseudo-binary phases their quantitative analysis is possible. Many analytical models and empirical equations for the calculation of backscattering coefficients exist in the literature. Due to the nature of electron scattering process Monte Carlo (MC) simulations are especially suitable for calculations of the range and lateral scattering of primary electrons and of the backscattering coefficients. The basic goal of this work was to test the usefulness of the MC simulations as a tool for the analysis of experimental data, especially in cases when dimensions and geometry of analyzed phases in multiphase samples (as e.g. particles in a matrix or thin films on substrates) influence the measurements of the backscattering coefficients.

The results of the measurements of backscattering coefficients are independent of the geometry in the SEM and are directly comparable with the results of MC simulations. The thicknesses of thin films calculated by the MC method and by the formula of Hunger and Rogaschewski are in good agreement, while the Niedrig - Reuter model gives much to low values compared with the experimental data. The dependence of the backscattering coefficient on the observed particle diameters and thicknesses was for the first time measured in this work. The measurements performed on high-speed steel BRM2 particles in an aluminium matrix confirm the validity of the model used in MC calculations.

The practical application of BSE analysis was tested on several binary and pseudo-binary phases in steels and nickel alloys. The average relative error of analysis was about +/- 7.6%.

## KAZALO

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2 PREGLED LITERATURE</b>	<b>3</b>
2.1 Značilnosti povratno sipanih elektronov	3
2.2 Analitični izrazi za izračun koeficienta povratnega sipanja elektronov	6
2.3 Analiza s povratno sipanimi elektroni	10
2.4 Monte Carlo simulacija	16
2.4.1 Model večkratnega sipanja	16
<b>3 EKSPERIMENTALNO DELO</b>	<b>20</b>
3.1 Priprava vzorcev	20
3.2 Meritve koeficienta povratnega sipanja elektronov	21
3.3 Meritve relativnega koeficienta povratnega sipanja elektronov	24
3.4 Meritev koeficienta povratnega sipanja elektronov s kalibracijsko krivuljo	27
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>30</b>
4.1 Monte Carlo simulacija modelnih sistemov in primerjava z eksperimentalnimi rezultati	30
4.1.1 Izračun koeficienta povratnega sipanja elektronov za elemente in preizkus modela večkratnega sipanja	30
4.1.2 Izračun interakcijskega volumna za primarne in povratno sipane elektrone	36
4.1.3 Izračun koeficienta povratnega sipanja elektronov za binarne faze	37
4.1.4 Izračun koeficienta povratnega sipanja elektronov in meritve debeline delcev in tankih plasti	38
4.1.5 Primerjava izmerjenih in izračunanih koeficientov povratnega sipanja elektronov za sferične delce v matrici	46
4.1.5.1 Anomalije koeficienta povratnega sipanja elektronov na fazni meji delec – matrica	48
4.1.5.2 Meritve in izračun koeficientov povratnega sipanja elektronov za delce BRM2 v Al	52
4.2 Analiza s povratno sipanimi elektroni	58
4.2.1 Identifikacija faz, ki vsebujejo lahke elemente s kombinacijo analize s povratno sipanimi elektroni in EDS	58

4.2.2 Razločevalna sposobnost analize s povratno sipanimi elektroni	59
4.2.3 Ocena točnosti analize s povratno sipanimi elektroni	61
4.2.4 Analiza faz v jeklih in nikljevih zlitinah	63
<b>5 SKLEPI</b>	<b>70</b>
<b>6 LITERATURA</b>	<b>72</b>
<b>7 SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV</b>	<b>77</b>
<b>8 DODATKI</b>	<b>81</b>
A Program Monte Carlo	81
B Primerjava koeficientov povratnega sipanja elektronov	86
C Koeficienti povratnega sipanja elementov	87
D Faze v orodnih jeklih in nikljevih zlitinah	89
D1 Karbidi v orodnih jeklih	89
D2 Nekovinski vključki v orodnih jeklih	89
D3 Faze v nikljevih zlitinah	91

## 1 UVOD

Osnova za analizo kemijske sestave materialov z uporabo povratno sipanih elektronov (PSE) v vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM)<sup>1, 2</sup> je monoton porast koeficienta PSE z atomskim številom elementov in sicer je ta porast za lažje elemente ( $Z < 30$ ) nekoliko hitrejši kot za težje. Analiza s PSE ne more nadomestiti rentgenske mikroanalize z energijsko disperzivnim (EDS) ali valovno disperzivnim spektrometrom (WDS), ampak je predvsem dopolnilna metoda k EDS analizi faz z lahkimi elementi z atomskimi števili pod 11. Z EDS detektorji z berilijevim oknom teh ni mogoče analizirati zaradi absorpcije rentgenske svetlobe v oknu detektorja. S kombinacijo podatkov EDS analize in analize s PSE je mogoče take faze, kot n.pr. karbide, karbonitride, nitride in boride, identificirati in določiti njihovo sestavo, pri čemer pa je kvantitativna analiza omejena na binarne in psevdo-binarne faze.

V vseh omenjenih primerih je za analize potrebno poznavanje odvisnosti koeficientov PSE od atomskega števila. V literaturi so podani razni analitični modeli pa tudi empirične enačbe za izračun koeficientov PSE<sup>3</sup>. Za teoretične izračune je zaradi narave sipalnega procesa posebej primerna metoda Monte Carlo (MC) simulacije<sup>4</sup>. Z MC simulacijo trajektorij elektronov v vzorcu - pri pogojih, ki so običajni v vrstičnem elektronskem mikroskopu - je mogoče dobiti kvantitativne podatke o dosegu in lateralnem sipanju elektronskega curka in o deležu, oz. koeficientu PSE. Modeli oz. programi za MC simulacije so fleksibilni glede definiranja instrumentalnih parametrov in relevantnih karakteristik vzorca<sup>5 - 6</sup>, zato je metoda pomemben pripomoček pri analizi meritev povratnega sipanja elektronov. Uporaba MC simulacije je še posebej nepogrešljiva v primerih, ko so lateralne dimenzije analiziranih področij, n.pr. izločkov v matricah, primerljive s premeri interakcijskih volumnov elektronov.

Izračunane koeficiente PSE je možno preveriti na eksperimentalnih umeritvenih krivuljah, kar potem predstavlja osnovo za kvantitativno analizo. Eksperimentalno določene umeritvene krivulje so vsekakor potrebne pri uporabi enostavnejše merljivih relativnih koeficientov PSE, ki predstavljajo razmerja med detektorskimi signali vzorcev in standarda. Zaradi njihove znatne odvisnosti od pogojev analize, predvsem od geometrije vzorec - detektor v vrstičnem mikroskopu in od odziva detektorja, jih je treba določiti za različne pogoje analize. Kalibracija detektorskega signala v odvisnosti od  $Z$  omogoča določitev poprečnega atomskega števila  $Z_p$  neznanega vzorca. Pri binarnih in psevdobinarnih fazah je  $Z_p$  določeno z razmerjem obeh komponent.

Osnovni namen tega dela je bil preizkusiti uporabnost MC simulacij kot pripomočka pri analizi eksperimentalnih podatkov, še posebej v primerih, ko dimenzije in geometrija faz v večfaznih



vzorcih vplivajo na meritve koeficientov PSE ter preizkusiti uporabnost PSE za analizo binarnih faz in za meritve debeline površinskih plasti in delcev dispergiranih v neki osnovi. Poznavanje debeline delcev je potrebno za korekcijske programe (ZAF) pri rentgenski mikroanalizi.

V literaturnem pregledu v naslednjem poglavju so obravnavane osnovne značilnosti povratno sipanih elektronov, prikazani so analitični izrazi za koeficiente PSE in podan je pregled literature o analizi s PSE. Opisan je tudi MC model večkratnega sipanja, ki sem ga uporabil za izračun koeficientov PSE za elemente in binarne faze. Poglavje o eksperimentalnem delu vsebuje opise priprave vzorcev, meritev koeficientov PSE in določitve kalibracijske krivulje ter obravnavo faktorjev, ki vplivajo na meritve relativnih koeficientov PSE. Koeficiente povratnega sipanja sem meril z meritvijo toka vpadnega curka elektronov in absorbiranega toka, relativne koeficiente pa z meritvijo signala detektorja.

V četrtem poglavju so rezultati in diskusija. Preizkus modela večkratnega sipanja uporabljenega pri MC simulaciji je v primerjavi z modelom enkratnega sipanja pokazal nekoliko slabše ujemanje z eksperimentalnimi rezultati pri elementih z velikimi atomskimi števili. Zato je bil prilagojen k eksperimentalnim rezultatom z empirično funkcijo, ki upošteva odvisnost korekcijskega parametra od atomskega števila. V nadaljevanju so izračunani interakcijski volumni za primarne in povratno sipane elektrone in podana je primerjava izmerjenih in z metodo MC in s Castaingovo enačbo izračunanih koeficientov PSE za binarne faze.

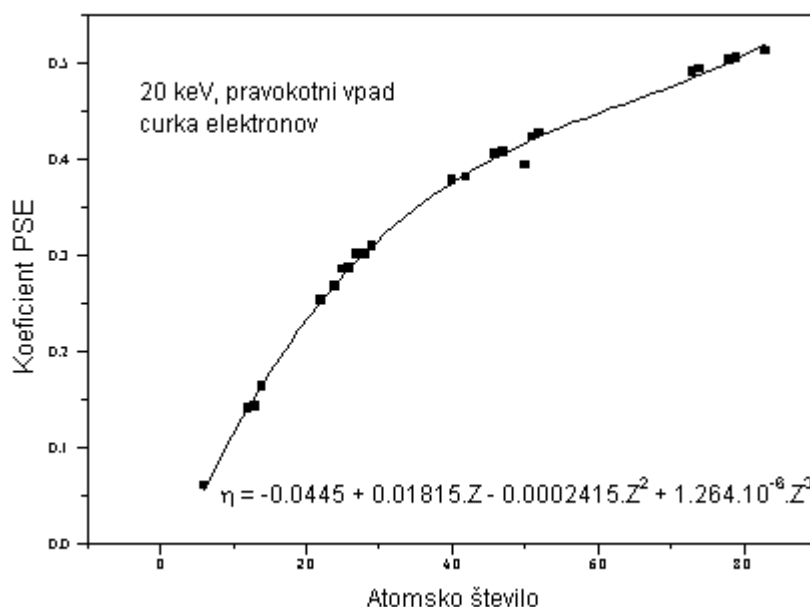
Nadalje so v četrtem poglavju preizkušeni MC izračuni in nekateri analitični izrazi na heterogenih vzorcih različnih geometrij. Podana je primerjava eksperimentalno določenih debelin tankih plasti bakra na organski podlagi z izračunanimi po metodi MC in analitičnimi izrazi ter preizkušena je ustreznost teh izrazov za določitev debeline delcev z opazovanimi premeri, večjimi od premera interakcijskega volumna elektronov. Prikazana je metoda za meritve debeline delcev ali plasti s povečanjem pospeševalne napetosti elektronov v kombinaciji z MC simulacijo. Opisane so tudi meritve koeficienta PSE pri kontroliranem stanjševanju modelnega sistema krogličastih delcev hitroreznega jekla BRM2, sintranih v aluminijevi osnovi, ki potrjujejo veljavnost uporabljenega MC modela za tako geometrijo delcev.

Na koncu četrtega poglavja so poleg obravnav strategije analize in razločevalne sposobnosti in točnosti analize s PSE podani rezultati kombinirane PSE in EDS analize za nekatere karbide, okside in karbonitride. Peto poglavje vsebuje sklepe, v dodatkih pa so navedeni uporabljeni program MC, tabele izračunanih in izmerjenih koeficientov PSE in opis faz v jeklih in nikljevih zlitinah.

## 2 PREGLED LITERATURE

### 2.1 Značilnosti PSE

Številni avtorji<sup>9 - 18</sup> so ugotovili, da se z naraščajočim atomskim številom elementa večja delež PSE, oziroma koeficient PSE (slika 1), ki je definiran kot razmerje med tokom PSE in tokom vpadnih elektronov. Ta odvisnost se lahko uporabi za identifikacijo in kvantitativno analizo binarnih in psevdo - binarnih faz<sup>12</sup>.



Slika 1: Odvisnost koeficienta PSE od atomskega števila vzorca<sup>12</sup>.

PSE so rezultat elastičnega sipanja vpadnih elektronov v Coulombovem polju atomskih jeder. PSE se sipljejo pod koti od 90 do 180°. Elastično sipanje opišemo z Rutherfordovim<sup>3</sup> elastičnim presekom. Rutherford je izračunal presek za paralelni curek elektronov, ki se v Coulombovem polju atomskega jedra elastično siplje v divergentni curek s prostorskim kotom  $d\Omega$  in sipalnim kotom  $\phi$  (slika 2). Rutherfordov elastični presek  $\sigma_E$  je podan z<sup>19</sup>:

$$\sigma_E = 5.21 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{Z^2}{E^2} \cdot \frac{4\pi}{\alpha_s(1+\alpha_s)} \cdot \left(\frac{E+511}{E+1022}\right)^2 \quad (\text{cm}^2) \quad (1)$$

kjer je  $E$  - energija elektronov v keV,  $Z$  - atomsko število in  $\alpha_s$  - faktor zasenčenja, ki upošteva, da vpadli elektron ne čuti celotnega naboja atomskega jedra. Faktor  $\alpha_s$  je podan z enačbo Bishopa<sup>20</sup>:

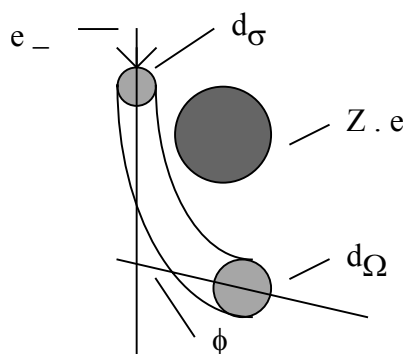
$$\alpha_s = 3.4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Z^{0.67}}{E} \quad (2)$$

Enačba (2) definira povprečno prosto pot elektronov  $\lambda$  med dvema sipalnima trkoma<sup>19</sup>:

$$\lambda = \frac{A}{N_a \cdot \rho \cdot \sigma_E} \quad (3)$$

kjer je  $N_a$  - Avogadrovo število,  $\rho$  - gostota v g/cm<sup>3</sup> in  $A$  - atomska masa. Njena dolžina je odvisna od energije elektronov in karakteristik vzorca in je običajno reda nekaj nanometrov.

Teoretični opis povratnega sipanja so podali Fathers in Rez<sup>21</sup>, Hoffmann in Schmoranz<sup>22</sup> in Kyser<sup>23</sup>. Analitični modeli obstajajo samo za poenostavljene sipalne situacije (Archard<sup>10</sup>, Everhart<sup>24</sup>, Williamson<sup>25</sup>, Werner<sup>26</sup>, Neubert<sup>27</sup>).



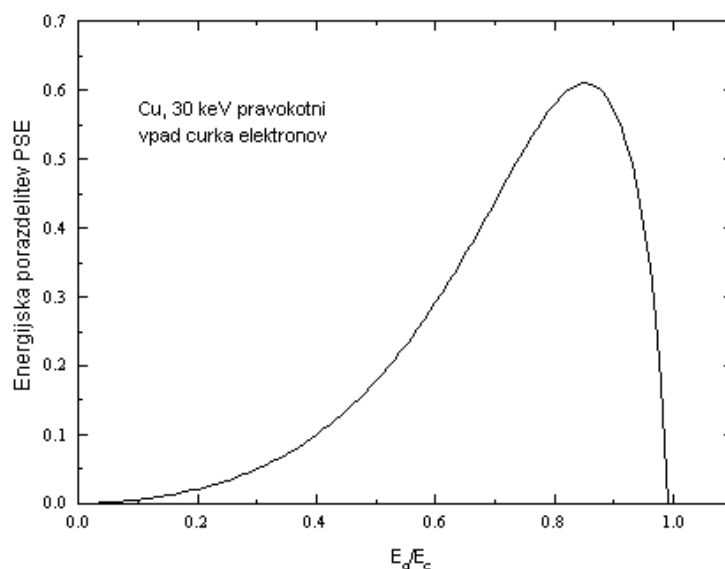
Slika 2: Sipanje elektronov v Coulombovem polju atomskega jedra<sup>3</sup>.

V nasprotju s SE, ki izstopajo iz tanke površinske plasti vzorca, je izstopna globina za PSE približno enaka polovici dosega elektronov<sup>28</sup>. Doseg elektronov  $R$  je odvisen od njihove energije  $E_0$  in je v grobem  $R \cong E_0^{1.7-2}$  v  $\mu\text{m}$ . Eksponent 1.7 sledi iz Bethejevega zakona<sup>29</sup> ali iz Monte Carlo izračunov<sup>30</sup>, eksponent 2.0 pa iz Thomson - Whiddingtonovega zakona<sup>31</sup>. Tabela 1 podaja vrednosti  $R/2$  za nekatere elemente v odvisnosti od energije curka elektronov, izračunane z uporabo Bethejevega zakona.

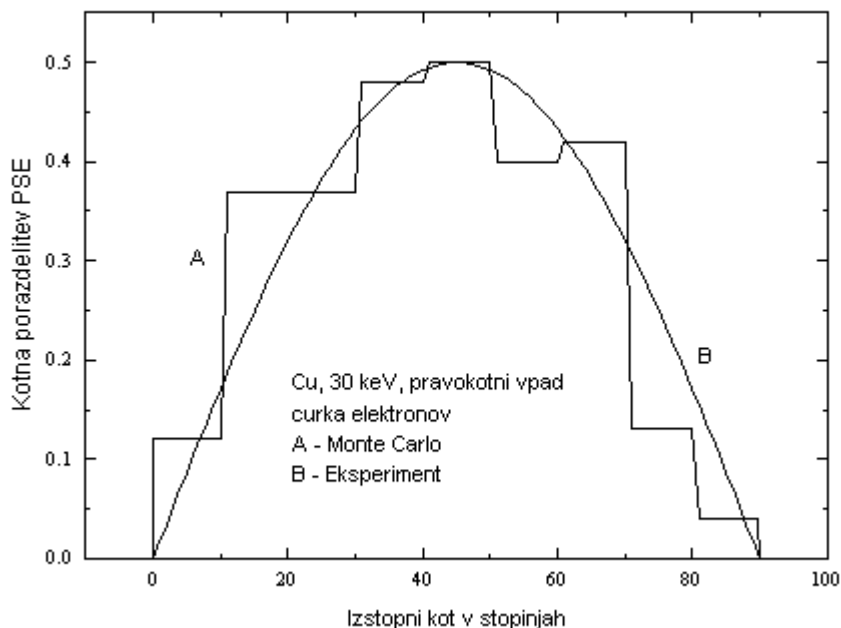
Tabela 1: Izračunane vrednosti  $R/2$  ( $\mu\text{m}$ ) v odvisnosti od  $E_0$ .

Element	C	Al	Fe	Mo	Au
Gostota (g/cm <sup>3</sup> )	2.27	2.70	7.87	10.22	19.28
5 keV	0.200	0.200	0.088	0.087	0.066
10 keV	0.699	0.660	0.276	0.262	0.192
20 keV	2.294	2.224	0.905	0.835	0.585
40 keV	8.032	7.675	3.062	2.775	1.877

V energijskem območju od 10 do 50 keV je koeficient PSE masivnih vzorcev neznatno odvisen od energije<sup>28</sup>. V primeru, da bi se vsi primarni elektroni povratno sipali pred prvim neelastičnim trkom, bi bila energija PSE enaka energiji curka elektronov. Seveda pa nastane znaten delež PSE po delni izgubi energije primarnih elektronov. Energijska porazdelitev PSE za baker (slika 3), izračunana po enačbi Czyzewskega<sup>32</sup>, ima energijski vrh v bližini energije elektronskega curka. Energijska porazdelitev PSE je odvisna tudi od nagibnega kota vzorca<sup>33</sup>. Kotna porazdelitev emitiranih PSE je odvisna od energije elektronov, vpadnega kota elektronov in atomskega števila vzorca<sup>3</sup>. V primeru pravokotnega vpada elektronov je porazdelitvena funkcija kosinusna<sup>34</sup> (slika 4) in izstopni kot PSE je definiran, kot kot med smerjo izstopajočega elektrona in normalo na površino vzorca.



Slika 3: Energijska porazdelitev PSE za baker pri 30 keV<sup>32</sup>, v odvisnosti od razmerja med vpadno ( $E_0$ ) in kritično energijo ( $E_c$ ).



Slika 4: Kotna porazdelitev PSE za baker pri 30 keV<sup>34</sup>.

## 2.2 Analitični izrazi za izračun koeficienta PSE

Everhart<sup>24</sup> je predpostavil, da vpadli elektroni potujejo premočrtno skozi vzorec in izgubljajo svojo energijo po Thomson - Whiddingtonovem zakonu<sup>31</sup>:

$$v^4 - v_o^4 = -c_T \cdot \rho \cdot x \quad (4)$$

kjer je  $v$  - hitrost elektronov pri razdalji  $x$  od površine vzorca,  $v_o$  - hitrost vpadlih elektronov in  $c_T$  - Terrillova konstanta,  $c_T = 5.05 \cdot 10^{33} \text{ m}^6 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-4}$ . Elektroni izgubljajo svojo energijo brez odklona, preden se sipljejo z enkratnim Rutherfordovim sipanjem v kote večje od  $90^\circ$ . V povratni smeri zapustijo vzorec samo elektroni, katerih poti so krajše od dosega elektronov  $R$ , izračunanega iz enačbe (4):

$$R = \frac{v_o^4}{c_T \cdot \rho} = \frac{4 \cdot E_o^2}{c_T \cdot \rho \cdot m_o^2} \quad (5)$$

kjer je  $m_o$  - masa elektrona. Everhart je iz enačbe (5) dobil izraz za izračun koeficienta PSE -  $\eta$ :

$$\eta = \frac{a - 1 + 0.5^a}{a + 1} \quad (6)$$

kjer je:

$$a = \frac{\pi \cdot Z^2 \cdot e^4 \cdot N_a}{(4\pi \cdot \varepsilon_0)^2 \cdot m_0^2 \cdot c_T \cdot A} = 0.024 \cdot \frac{Z^2}{A} \cong 0.012 \cdot Z \quad (7)$$

$\varepsilon_0$  - dielektrična konstanta in  $e$  - naboj elektrona. Ker so izračunane vrednosti iz enačbe (6) za faktor dva do tri manjše od eksperimentalnih, je priredil teoretične rezultate k eksperimentalnim z:

$$a = 0.045 \cdot Z \quad (8)$$

Po Archardovem modelu<sup>10</sup> elektroni potujejo premočrtno v vzorec vse do globine  $x_d$ , kjer se izotropno razpršijo v vseh smereh in to tako, da so njihove celotne poti enake dosegu elektronov (slika 5). Delež PSE, ki izstopajo iz vzorca je:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2 \cdot x_d}{R}\right) / \left(1 - \frac{x_d}{R}\right) \quad (9)$$

Za difuzijsko dolžino  $x_d$  je Archard izpeljal zvezo:

$$\frac{x_d}{R} \cong \frac{40}{7 \cdot Z} \quad (10)$$

Z vstavitvijo tega izraza v enačbo (9) dobimo:

$$\eta = \frac{7 \cdot Z - 80}{14 \cdot Z - 80} \quad (11)$$

Za atomska števila  $Z > 50$  se rezultati v grobem ujemajo z eksperimenti. Seveda pa k koeficientu PSE v tem območju prispevata enkratno in večkratno sipanje. Model popolnoma odpove za  $Z < 12$ , ker postane dolžina  $x_d$  večja od  $R / 2$ . Rahlo izboljšanje tega modela je dosegel Tomlin<sup>35</sup> z izrazom za izračun  $x_d$ :

$$\frac{x_d}{R} \cong \frac{8}{Z + 8} \quad (12)$$

in z njim dobil za koeficient PSE iz enačbe (9):

$$\eta = \frac{Z - 8}{2 \cdot Z} \quad (13)$$

Model Tomlina velja za  $Z > 8$ . Niedrig<sup>3</sup> podaja za izračun koeficienta PSE izraz:

$$\eta = a \cdot \frac{a + k - 1 + 0.5^{a+k}}{(a+k) \cdot (a+k+1)} + k \cdot \frac{a + k - 2 + 0.5^{a+k-1}}{(a+k) \cdot (a+k-1)} \quad (14)$$

kjer je  $a$  - neprirejeni Everhartov koeficient podan z enačbo (7) in  $k$  - koeficient, ki je podan z enačbo:

$$k = -0.2137 + 0.05108 \cdot Z - 7.499 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + 5.807 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3 - 1.8 \cdot 10^{-8} \cdot Z^4 \quad (15)$$

Niedrigov model je kombinacija modela enkratnega elastičnega sipanja in izboljšane Archardovega modela. Iz njega sledi za kotno odvisnost koeficienta PSE:

$$\eta(\alpha) = \frac{a}{q \cdot \cos^2 \alpha} \cdot \left[ 1 - \frac{2 \cdot \sin^2 \alpha}{q+2} \cdot (1 - y_m^{q+2}) - \frac{2 \cdot \cos^2 \alpha}{q+1} \cdot (1 - y_m^{q+1}) \right] + \frac{k}{q} \cdot \left[ 1 - \frac{\cos \alpha}{q-1} \cdot (1 - y_m^{q-1}) \right] \quad (16)$$

kjer sta:

$$q = \frac{a}{\cos^2 \alpha} + k, \quad y_m = \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \quad (17)$$

$a$  in  $k$  pa koeficienta podana z enačbama (7) in (15).

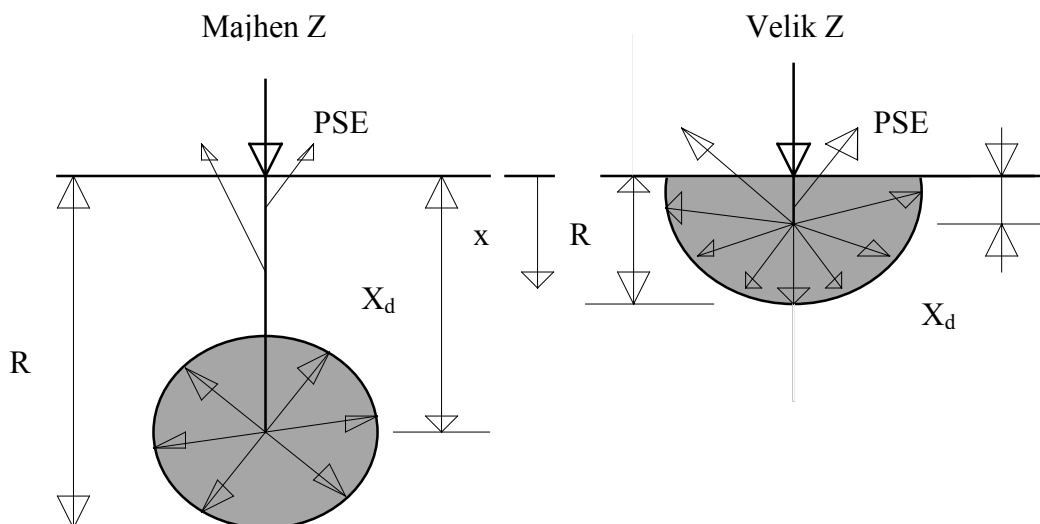
Poleg tega je v literaturi podanih še nekaj empiričnih izrazov za odvisnost  $\eta$  od  $Z$ , prirejenih izmerjenim vrednostim  $\eta$ .

Arnal, Verdier in Vincensini<sup>36</sup> so predložili za izračun koeficienta PSE empirični izraz:

$$\eta(\alpha) = \frac{1}{(1 + \cos \alpha)^x}, \quad x = \frac{9}{Z^{0.5}} \quad (18)$$

kjer je  $\alpha$  - kot med normalo na vzorec in smerjo curka elektronov. Za  $\alpha = 0$  dobi enačba (14) obliko:

$$\eta = \frac{1}{2^x} \quad , \quad x = \frac{9}{Z^{0.5}} \quad (19)$$



Slika 5: Archardov model povratnega sipanja<sup>10</sup>.

Reuter<sup>37</sup> je na osnovi Heinrichovih eksperimentalnih rezultatov<sup>12</sup> podal odvisnost koeficienta PSE od atomskega števila v obliki:

$$\eta = -0.0254 + 0.016 \cdot Z - 0.000186 \cdot Z^2 + 8.310 \cdot 10^{-7} \cdot Z^3 \quad (20)$$

Hunger in Kuhler<sup>38</sup> sta podala empirični izraz odvisnosti  $\eta$  od energije vpadnih elektronov:

$$\eta = K \cdot E_o^m \quad (21)$$

$$K = 0.19036 - 0.2236 \cdot \ln Z + 0.1292 \cdot (\ln Z)^2 - 0.01491 \cdot (\ln Z)^3 \quad (22)$$

$$m = 0.1382 - 0.9211 \cdot Z^{-0.5} \quad (23)$$

Heinrich<sup>39</sup>:



$$\eta = 0.5 - 2.28 \cdot 10^{-5} \cdot (80 - Z) \cdot |80 - Z|^{1.3} \quad (24)$$

Hermann<sup>40</sup>:

$$\eta = 1 - \exp(3 \cdot 10^{-2} - 1.55 \cdot 10^{-2} \cdot Z + 7.6 \cdot 10^{-5} \cdot Z^2) \quad (25)$$

Love in Scott<sup>41</sup>:

$$\eta = \eta_{20} \cdot \left(1 + H \cdot \ln Z \cdot \left(\frac{E_0}{20}\right)\right) \quad (26)$$

$$\eta_{20} = (-52.3791 + 150.48371 \cdot Z - 1.67373 \cdot Z^2 + 0.00716 \cdot Z^3) \cdot 10^{-4} \quad (27)$$

$$H = (-1112.8 + 30.29 \cdot Z - 0.15498 \cdot Z^2) \cdot 10^{-4} \quad (28)$$

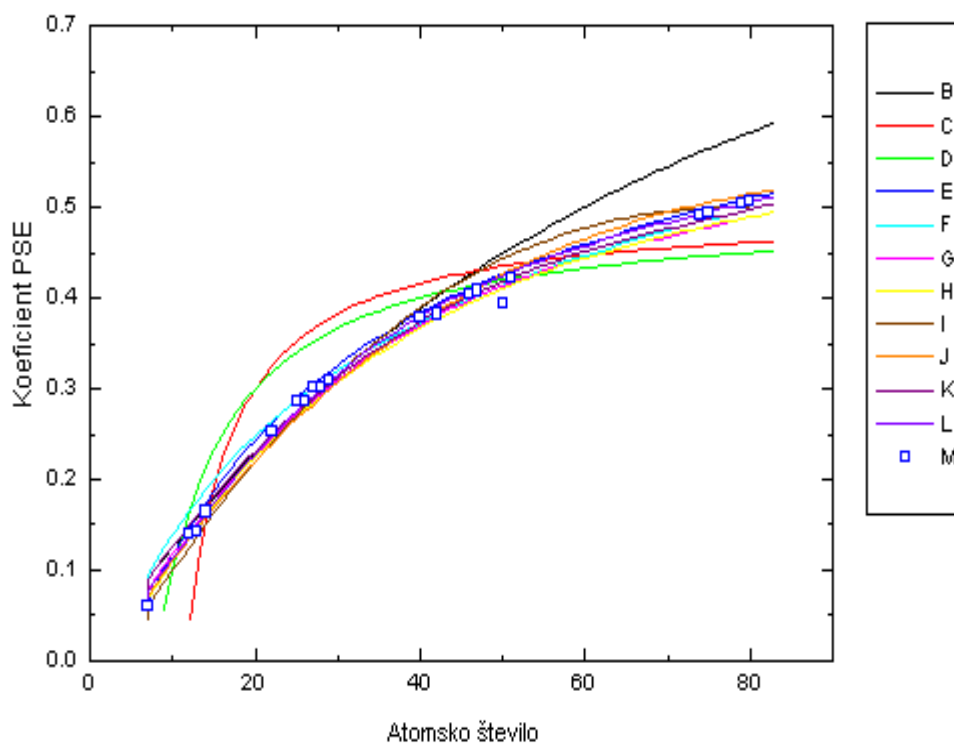
Pouchou in Pichoir<sup>42</sup>:

$$\eta = 1.75 \cdot 10^{-3} \cdot Z + 0.37 \cdot (1 - \exp(-0.015 \cdot Z^{1.3})) \quad (29)$$

Slika 6 prikazuje koeficiente PSE izračunane po enačbah (6), (11), (13), (14), (19 - 21) in (24 - 26, 29) v primerjavi z eksperimentalnimi vrednostmi<sup>12</sup>. Razlike v rezultatih so posledica uporabljenih sipalnih modelov. Vsi opisani analitični izrazi uporabljajo za opis povratnega sipanja poenostavljene sipalne modele, ki upoštevajo enkratno sipanje<sup>24</sup>, večkratno sipanje ali pa so kombinacija obeh modelov<sup>43</sup>.

## 2.3 Analiza s PSE

Metoda analize s PSE je v metalurgiji primerna za hitro kvalitativno in kvantitativno analizo faz v matrici (oksidi, sulfidi, karbidi, karbonitridi, nitridi, boridi), meritev povprečnega atomskega števila, preiskav področij z različno sestavo (kvalitativne in kvantitativne slike s PSE, kvalitativni in kvantitativni linijski profili), meritev debeline in sestave tankih plasti na substratih in meritev debeline delcev v matricah.



Slika 6: Primerjava izračunanih in izmerjenih koeficientov PSE<sup>12</sup>.  
 (B - Everhart (enačba 6), C - Archard (enačba 11), D - Tomlin (enačba 13),  
 E - Niedrig (enačba 14), F - Arnal, Verdier in Vincensini (enačba 19),  
 G - Reuter (enačba 20), H - Hunger in Kuchler (enačba 21), I - Heinrich  
 (enačba 24), J - Hermann in Reimer (enačba 25), K - Love in Scott (enačba 26),  
 L - Pouchou in Pichoir (enačba 29) in M - izmerjeni koeficienti PSE<sup>12</sup>).

**Castaing**<sup>44</sup> je predpostavil, da je koeficient PSE večkomponentnega vzorca  $\eta_p$  enak vsoti produktov masnih koncentracij elementov  $c_i$ , ki sestavljajo vzorec, in njihovih koeficientov PSE  $\eta_i$ :

$$\eta_p = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \eta_i \quad , \quad \sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad (30)$$

Enačba (30) omogoča določitev sestave binarnih in psevdobinarnih faz.

**Poole in Thomas**<sup>45</sup> sta opisala možnost določitve sestave binarnih faz z meritvijo absorbiranega toka. Pri meritvah sta zanemarila emisijo SE. Tok curka elektronov sta merila s Faradayevo kletko. Dobljeni koeficienti PSE se slabo ujemajo s Castaingovo enačbo. Metoda je primerna samo za semikvantitativno meritev sestave vzorcev.

**Heinrich**<sup>12</sup> navaja, da je možno sestavo faz določevati z natančnostjo okrog 1%. Avtor je izmeril koeficiente PSE številnih elementov (dodatek B) in analiziral serijo binarnih faz (GaP, UB, UB<sub>4</sub>, ZrB<sub>12</sub>) z meritvijo absorbiranega toka. Dobljeni rezultati se dobro ujemajo z enačbo (30). V zaključkih omenja, da je analiza s PSE primerna za hitro karakterizacijo binarnih faz.

**Bishop**<sup>15</sup> je opravil serijo meritev koeficienta PSE na vzorcih Cu - Au. Dokazal je linearno povezavo med sestavo in koeficientom PSE.

**Crewe in Lin**<sup>46</sup> omenjata, da se v primerjavi z območjem velikih atomskih števil (nad  $Z = 30$ ) koeficient PSE v območju majhnih atomskih števil (pod  $Z = 30$ ) hitro spreminja, zato je to primerno za kvalitativno in kvantitativno analizo s PSE.

**Goldstein in Yakowitz**<sup>1</sup> omenjata, da je s PSE možno meriti sestavo binarnih faz. Analiza faz, ki vsebujejo tri ali več komponent ni možna.

**Werlefors**<sup>47</sup> poroča, da je v jeklih možno razločiti posamezne vrste karbidov na osnovi signala PSE. Kontrast zaradi PSE se uporablja za slikovno diskriminacijo in identifikacijo kovinskih karbidov tipa MC, M<sub>2</sub>C in M<sub>6</sub>C. V primeru zelo podobnih karbidov, njihova diskriminacija ni mogoča.

**Reimer**<sup>17</sup> omenja, da je poznavanje koeficientov PSE posameznih materialov zelo pomembno za interpretacijo slikovnega kontrasta v SEM, kot tudi pri meritvah debeline tankih v litografiji. S specialno konstruiranim nosilcem vzorcev je izmeril koeficiente PSE številnih elementov (berilija, aluminija, silicija, bakra, germanija, molibdena, srebra, indija, kositra, antimona, telurja, volframa, zlata in bizmuta) za 1, 5 in 20 keV. Dobljeni rezultati se dobro ujemajo z literaturnimi podatki Heinricha<sup>12</sup>. Absolutno napako meritve je ocenil na okrog 2 %. Avtor poudarja, da je treba razlikovati 1) absolutne meritve koeficienta PSE in 2) relativne meritve koeficienta PSE z uporabo signala detektorja PSE. Meritve relativnega koeficienta PSE so odvisne od izkoristka detekcije, pozicije in velikosti detektorja in od energijske in kotne porazdelitve PSE. Ta vrsta meritev je zelo primerna za prakso, vendar rezultati variirajo od mikroskopa do mikroskopa.

**Robinson**<sup>49</sup> omenja, da so PSE v SEM uporabni za lokacijo področij z različnimi atomskimi števili, npr: nekovinski vključki v jeklih.

**Hall in Skinner**<sup>49</sup> sta uporabila večkanalni analizator EDS za meritve koeficienta PSE elementov, sulfidov in oksidnih faz v jeklih.

**Ball in McCartney**<sup>2</sup> sta uporabila odvisnost koeficienta PSE od atomskega števila kot osnovo za mikroanalizno metodo. Opisala sta postopek in pogoje meritve relativnega koeficienta PSE in ocenila teoretično točnost določevanja sestave. Praktično analizo sta opravila z meritvijo faz v sistemu Al - Cu - Ag. V zaključkih omenjata, da je možno s to metodo analizirati boride, nitrde in karbide.

**Hermann**<sup>40</sup> poroča, da sta poznavanje koeficientov PSE faz v materialih in njihov izračun potrebna za kvantitativno SEM. Avtor je z meritvijo absorbiranega toka analiziral številne binarne in psevdobinarne faze ter testiral točnost Castaingove formule. Dobljeni rezultati se zelo dobro ujemajo z enačbo (30) in Monte Carlo izračuni. Relativna standardna deviacija med izmerjenimi in z enačbo (30) izračunanimi rezultati je 0.009.

**Robinson**<sup>50</sup> je uporabil signal PSE za identifikacijo faz v materialih. Analiziral je fazo Al<sub>1,5</sub>TiB v zlitini Al - Ti - B, fazo CuBe<sub>0,15</sub> v zlitini Cu - Be, korozijsko plast Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na jeklu in oksidno plast na Cu cevi. Avtor poudarja, da metoda ni namenjena zamenjavi EDS mikroanalize, temveč kot dodatna metoda pri analizi lahkih elementov.

**Niedrig**<sup>28</sup> omenja, da se odvisnost koeficienta PSE od atomskega števila lahko uporabi za kvantitativno mikroanalizo. Sestava faz se izračuna z uporabo Castaingove formule.

Za kvantitativno analizo s SEM je potrebno poznavanje koeficientov PSE večkomponentnih vzorcev in njihov izračun iz koeficientov PSE elementov. Razlikujemo dva primera:

**Homogene faze:** Osnovna predpostavka v izračunu koeficienta PSE večkomponentnih vzorcev je, da so faze kemično homogene (kemijska spojina, trdna raztopina, slika 7a). Za fazo z molekulske maso:

$$M = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot A_i \quad (31)$$

kjer je  $\alpha_i$  - število atomov in  $A_i$  - atomska masa  $i$  - te komponente v fazi je atomska koncentracija  $a_i$  definirana z:

$$a_i = \frac{\alpha_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} \quad , \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (32)$$

in masna koncentracija  $c_i$  z:

$$c_i = \frac{\alpha_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot A_i}, \dots, \sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad (33)$$

Koeficient PSE faze izračunamo z uporabo enačbe (30). Poole in Thomas<sup>45</sup>, Heinrich<sup>12</sup>, Bishop<sup>14</sup> in Hermann<sup>40</sup> so ugotovili dobro ujemanje enačbe (30) z eksperimentalnimi rezultati. V literaturi<sup>40</sup> je za izračun koeficienta PSE dvokomponentnega vzorca predložena tudi enačba:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\frac{c_1}{1 - \eta_1} + \frac{c_2}{1 - \eta_2}} \quad (34)$$

Za izračun atomskega števila faze Z je v rabi enačba Danguya in Quivya<sup>51</sup>:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot Z_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot Z_i} \quad (35)$$

poleg nje pa še naslednja dva izraza<sup>40</sup>:

$$Z = (a_1 \cdot Z_1^2 + a_2 \cdot Z_2^2)^{1/2} \quad (36)$$

$$Z = \sum_{i=1}^n c_i \cdot Z_i \quad (37)$$

**Večfazni vzorci:** Pri njih razlikujemo tri možnosti, kot je to prikazano na sliki 7b - d. Za homogeno porazdeljene drobno disperzne faze v matrici, kot na sliki 7b, lahko uporabimo izraze podane za homogene faze. Če pa so faze v matrici istega reda velikosti kot doseg elektronov ali premer curka (sliki 7c in 7d), je možno, da del primarnih elektronov prodre v drugo fazo in tako zmanjšuje ali povečuje koeficient PSE. Vrednosti koeficientov PSE posameznih faz je mogoče izmeriti le, kadar je dimenzija faze večja od dosega in premera curka elektronov. V tem primeru je kvantitativna meritev signala PSE uporabna za identifikacijo različnih faz. V SEM je premer curka elektronov običajno manjši od premera interakcijskega volumna. Pri obsevanju večje površine (površinsko rastriranje), bo opazovani koeficient PSE sorazmeren površinskemu deležu

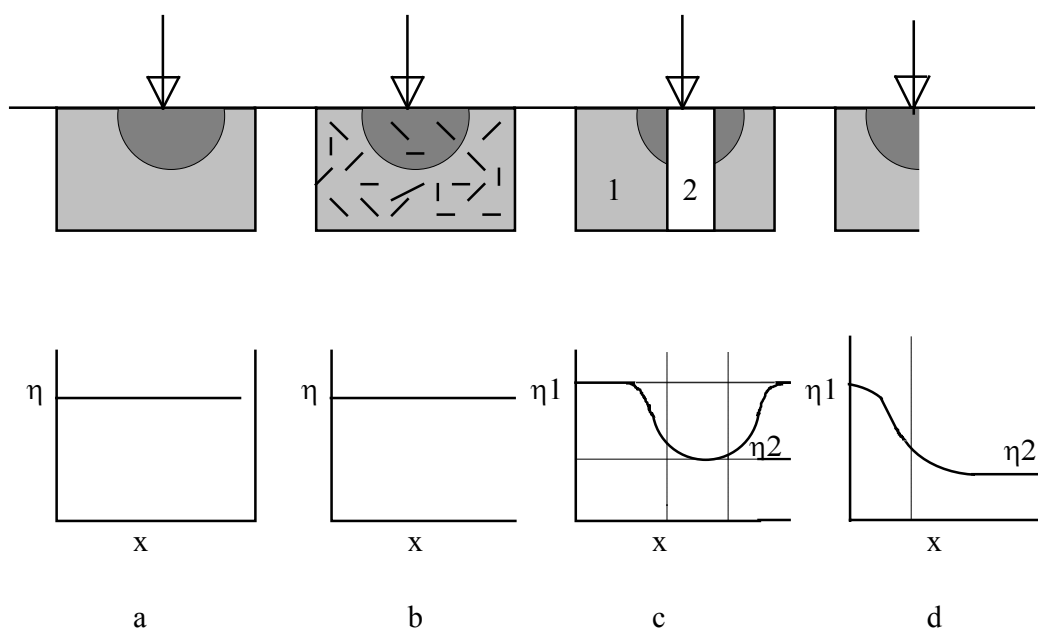
faze  $S_i$  v površini<sup>40</sup>. Osnovna enačba v stereologiji<sup>52</sup> pravi, da je razmerje površin  $S_i$  enako razmerju volumnov  $V_i$ :

$$S_1 : S_2 : S_3 \dots S_i = V_1 : V_2 : V_3 \dots V_i \quad (38)$$

volumen faze  $V_i = m_i / \rho_i \cong c_i / \rho_i$  in koeficient PSE je:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \eta_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^n c_i / \rho_i} \quad (39)$$

V nasprotju z izrazi za homogene faze vsebuje izraz tudi gostote posameznih faz.



Slika 7: Koeficient PSE: a) trdne raztopine, b) homogeno porazdeljene faze v matrici, c) lamelarne strukture in d) na meji dveh faz.

## 2.4 Monte Carlo simulacija

Interakcije elektronov z atomi vzorca so zelo kompleksne narave. Preden elektron izgubi svojo energijo ali izstopi iz vzorca doživi mnoge elastične in neelastične trke. Za obravnavo interakcij vpadnega elektrona se uporablja metoda Monte Carlo<sup>19, 53 - 67</sup>. Z metodo Monte Carlo simuliramo tridimenzionalno trajektorijo vpadnega elektrona v vzorcu. Trajektorije elektronov so sestavljene iz ravnih segmentov, katerih orientacija je določena s sipalnimi koti, ki sledijo iz sipalnih enačb. Metoda uporablja naključna števila pri izbiri sipalnega kota. Naključna števila se v simulaciji izbirajo z računalnikom. Realni curek elektronov je sestavljen iz mnogih elektronov, zato moramo v izračunu simulirati veliko število elektronov.

Monte Carlo simulacija se v elektronski mikroskopiji pogosto uporablja: za določitev velikosti primarnega interakcijskega volumna, lateralne in globinske porazdelitve PSE in SE, kotne in energijske porazdelitve PSE in SE, določitev rentgenskega, PSE in SE interakcijskega volumna, izračun koeficienta transmisije, porazdelitve rentgenskega signala z globino in simulacijo katodne luminiscence.

Razlogi za razširjenost metode so: 1) možnost istočasnega izračuna velikega števila veličin, 2) razširjenost osebni računalnikov in 3) možnost simulacije tirov elektronov za različne geometrije vzorcev, kot so tanka plast - substrat, majhni delci v matrikah, itd.

### 2.4.1 Model večkratnega sipanja

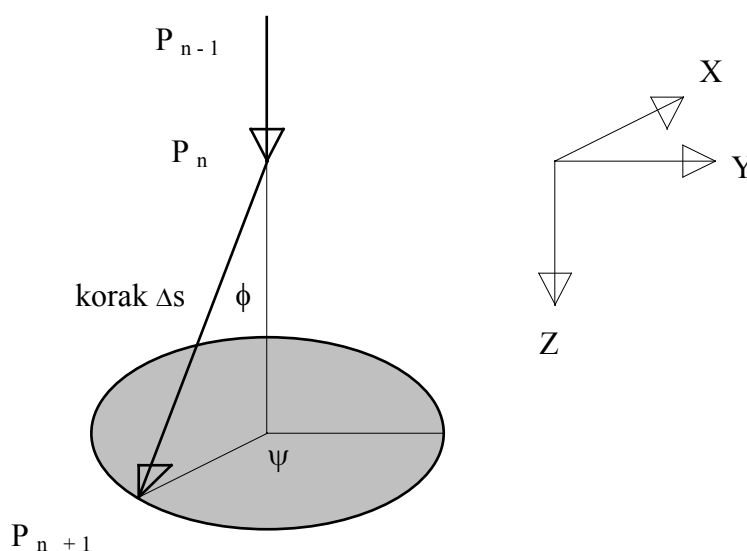
Za simulacijo sipanja elektronov z metodo Monte Carlo se uporabljajo različni modeli, ki se med seboj razlikujejo v načinu opisa trajektorij elektronov v vzorcu. Razdelimo jih na modele enkratnega in večkratnega sipanja. V nalogi sem uporabil model večkratnega sipanja<sup>19</sup>, ki je zaradi prednosti pred modelom enkratnega sipanja (časovno je pet do osemkrat hitrejši), primeren za opis karakteristik PSE v SEM v energijskem območju med 5 in 40 keV. Osnovne predpostavke v modelu večkratnih trkov so sledeče:

1. Model upošteva samo elastično sipanje. Elastično sipanje je opisano z Rutherfordovim presekom, ki opisuje interakcijo elektrona v Coulombovem polju atomskega jedra. Rezultat te interakcije je kotni odklon elektrona, običajno med 5 in 180°. Pri neelastičnem sipanju so kotni odkloni elektrona reda 2° ali manj. Zanimaritev neelastičnega sipanja v modelu povzroči majhno napako, zelo pa poenostavi izračun<sup>19</sup>.

2. Elektron izgublja svojo energijo v vzorcu zvezno v skladu z Bethejevim zakonom<sup>29</sup>.

3. V modelu je zanemarjena kristalna struktura kemično homogenega vzorca.

Predpostavimo, da se elektron v vzorcu nahaja v točki  $P_n$ , v katero je prišel iz točke  $P_{n-1}$  (slika 8) in se nato elastično siplje v točko  $P_{n+1}$ . Parametri, ki opisujejo trenutno stanje elektrona so njegova energija in smerni kosinusi trajektorijskega segmenta od  $P_n$  do  $P_{n+1}$ . Smerni kosinusi  $c_x$ ,  $c_y$  in  $c_z$  so definirani v laboratorijskem koordinatnem sistemu. V tem koordinatnem sistemu je os  $z$  pravokotna na površino vzorca in usmerjena v vzorec, os  $x$  je vzporedna nagibni osi vzorca in ravnina  $x$ - $y$  predstavlja površino vzorca. Da izračunamo pozicijo točke  $P_{n+1}$  moramo poznati razdaljo (korak)  $\Delta s$  med točkama  $P_n$  in  $P_{n+1}$  in elastične sipalne kote.



Slika 8: Geometrijske razmere pri simulaciji.

V modelu večkratnih trkov se celotna dolžina trajektorije elektrona izračuna s Simpsonovim pravilom numerične integracije Bethejevega dosega  $R_B$ <sup>29</sup>:

$$R_B = \int_0^{E_0} \frac{1}{dE/dS} dE \quad (40)$$

kjer je  $dE/dS$  specifična izguba energije elektrona v vzorcu, ki je podana z Bethejevo enačbo<sup>29</sup>:



$$\frac{dE}{dS} = -78500 \cdot \frac{\rho \cdot Z}{A \cdot E} \cdot \ln\left(\frac{1.166 \cdot E}{J}\right) \quad (\text{keV/cm}) \quad (41)$$

kjer je  $J$  - ionizacijska energija. Ta predstavlja povprečno izgubo energije zaradi neelastičnega sipanja in jo izračunamo po enačbi Bergerja in Selzerja<sup>68</sup>:

$$J = \left(9.75 \cdot Z + \frac{58.5}{Z^{0.19}}\right) \cdot 10^{-3} \quad (\text{keV}) \quad (42)$$

Ko energija elektrona pade pod vrednosti ionizacijske energije postane enačba (41) neuporabna in jo pri nizkih energijah nadomestimo z enačbo Rao - Sahiba in Wittrya<sup>69</sup>. Za  $E < 6.4$  J enačbo (41) zamenjamo z:

$$\frac{dE}{dS} = -\frac{62400 \cdot Z}{(E \cdot J \cdot A)^{1/2}} \quad (\text{keV/cm}) \quad (43)$$

Izračunani Bethejev doseg v modelu običajno razdelimo na 50 segmentov enakih dolžin. Dolžina posameznega segmenta (koraka) v trajektoriji elektrona je:

$$\Delta s = \frac{R_B}{50} \quad (44)$$

Energijo elektrona  $E(n)$  v  $n$  - tem koraku dobimo z numerično rešitvijo enačbe po metodi Runge - Kutta 4. reda:

$$E(n) = E(n-1) - \int_0^{E_0} (dE / dS) \cdot dS \quad (45)$$

$dE/dS$  pa dobimo za ustrezno energijsko območje iz enačb (41) in (43). V modelu je  $E(1)$  enaka energiji curka elektronov  $E_0$  in  $E(51) = 0$ . Sipanje elektronov opišemo s prirejeno Rutherfordovo enačbo (Curgenvin in Duncumb<sup>56</sup>), ki ima obliko:

$$\tan\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{b}{2p} \cdot \left(\frac{1}{RND^{1/2}} - 1\right) \quad (46)$$

kjer je  $RND$  naključno število v intervalu  $[0, 1]$ ,  $b$  - sipalni vektor<sup>62</sup>,  $b = 1.44 \cdot 10^{-2} \cdot Z/E$  in  $p$  - najmanjša razdalja med elektronom in atomskim jedrom pri elastičnem sipanju, ki je podana po

Myklebustu<sup>57</sup> s  $p = 0.263 \cdot Z^{0.4}$ . Elektron se lahko siplje v poljubno točko na obodu osnovne ploskve stožca na sliki 8. Zato je azimutni sipalni kot  $\psi$  podan z enačbo:

$$\psi = 2\pi \cdot RND \quad (47)$$

če so koordinate točke  $P_n(x, y, z)$  in točke  $P_{n+1}(x_n, y_n, z_n)$  je:

$$x_n = x + \Delta s \cdot ca \quad (48)$$

$$y_n = y + \Delta s \cdot cb \quad (49)$$

$$z_n = z + \Delta s \cdot cc \quad (50)$$

$$ca = (cx \cdot \cos\phi) + (V1 \cdot V3) + (cy \cdot V2 \cdot V4) \quad (51)$$

$$cb = (cy \cdot \cos\phi) + (V4 \cdot (cz \cdot V1 - cx \cdot V2)) \quad (52)$$

$$cc = (cz \cdot \cos\phi) + (V2 \cdot V3) - (cy \cdot V1 \cdot V4) \quad (53)$$

$$V1 = AN \cdot \sin\phi \quad , \quad V2 = AN \cdot AM \cdot \sin\phi \quad (54)$$

$$V3 = \cos\psi \quad , \quad V4 = \sin\psi \quad (55)$$

$$AN = (-cx/cz) \quad , \quad AM = 1/(1 + AN \cdot AN)^{1/2} \quad (56)$$

Sedaj lahko zapišemo vrstni red operacij za simulacijo poti elektrona v obliki algoritma:

Vnos vhodnih podatkov v model ( $E_0, Z, A, \rho, \alpha, N$ ).

Izračun ionizacijske energije  $J$ , enačba (42).

Izračun Bethejevega dosega  $R_B$ , enačba (40).

Izračun koraka  $\Delta s$ , enačba (44).

Izračun  $E(n)$  od  $n = 1$  do 50, enačba (45).

Start Monte Carlo zanke.

Od  $N = 1$  do končnega števila trajektorij  $N$ ,

od  $n = 1$  do 50,

začetna energija elektrona  $E(1) = E_0$  ,  
 začetne koordinate  $x, y, z$  za korak  $\Delta s$ ,  
 smerni kosinusi  $c_x, c_y, c_z$  glede na začetne osi,  
 izračun sipalnih kotov  $\phi$  in  $\psi$ , enačba (46) in (47),  
 izračun koordinat  $x_n, y_n, z_n$ , enačbe (48 - 56),  
 pogledj kje je elektron v vzorcu,  
 če se je povratno sipal, pojdi iz zanke in prištej 1 k celotni vsoti PSE,  
 sicer,  
 zamenjaj koordinate,  $x = x_n, y = y_n, z = z_n$ ,  
 zamenjaj smerne kosinuse,  $c_x = c_a, c_y = c_b, c_z = c_c$ ,

naslednji  $n$ ,

naslednja trajektorija.

konec programa.

Rezultat tega modela je grafično izrisani vzbujevalni volumen na ekranu računalnika, koeficient PSE, energijska in kotna porazdelitev PSE. Za doseg dobre aproksimacije k eksperimentalnim podatkom je potrebno simulirati veliko število trajektorij, seveda v odvisnosti od problema, ki ga rešujemo. Za doseg relativne napake nekaj procentov je potrebno simulirati nekaj tisoč trajektorij. Standardni odklon Monte Carlo simulacije je  $\sigma = N^{1/2}$ , kjer je  $N$  število trajektorij. Relativni standardni odklon je podan s  $\sigma_r = \sigma / N$ . Za doseg točnosti 1 % moramo v izračunu simulirati 10 000 trajektorij elektronov.

### 3 EKSPERIMENTALNO DELO

#### 3.1 Priprava vzorcev

Za meritve koeficientov PSE sem pripravil številne standarde (čistoča 99.9 mas.%) elementov, binarnih spojin in vzorce orodnih jekel, nikljevih zlitin in zlitin Sn - Pb. Standardi in vzorci so bili kemično analizirani v kemijskem laboratoriju firme SŽ - Metal Ravne d.o.o. z rentgenskim kvantometrom firme ARL. Vse vzorce sem skupaj z bakrovim standardom (čistoča 99.9 mas.%) zalil v hladno strjevalno maso. Nato sem jih brusil na SiC papirjih gradacije 240, 280, 320, 400, 600 in 1000, poliral z 6 in 1  $\mu\text{m}$  glinico in končno z 1/4  $\mu\text{m}$  diamantno pasto. Polirane vzorce sem ultrazvočno očistil in shranil v eksikator. Vse vzorce sem pred meritvijo kratek čas odpoliral z 1/4  $\mu\text{m}$  diamantno pasto, da sem odstranil eventuelni oksidni film in jih takoj vstavil v SEM.

Za meritve v točki 4.1.4 so bili vzorci pripravljene s sintranjem Al prahu z dodatkom približno 8 vol. % BRM2, dve uri pri 500 °C v atmosferi Ar s 7 vol. % vodika. Sferične delce jekla BRM2 sem pred meritvami preiskal s PSE (Z - kontrast) v SEM. Privzamemo lahko, da so kemično homogeni na mikronskem nivoju. Vsi delci so bili analizirani pri pospeševalnih napetostih 15, 20 in 25 keV in pravokotnemu vpadu curka elektronov z ocenjenim premerom (diagram Smitha<sup>70</sup>) 100 nm in pri delovni razdalji med detektorjem PSE in vzorcem 15 mm.

Sestava preiskovanih vzorcev je podana v tabeli 2 in njihove oznake so po razvrstitvi jekel firme SŽ - Metal Ravne d.o.o..

Tabela 2: Kemijska sestava vzorcev (v mas.%).

	CK 45	OC 120	OCR 12	OCR 12VM	PK 924	PK 12SP	BRC	BRM 2	NA204	N80A	N263
C	0.44	1.05	2.02	1.56	0.08	0.03	0.80	0.96	0.12	0.03	0.07
Al	-	-	0.019	0.042	0.69	0.017	0.08	-	0.002	1.26	0.35
Si	0.24	0.15	0.25	0.24	0.87	0.27	0.16	0.32	0.01	0.19	0.23
P	0.022	0.017	0.021	0.034	0.025	0.023	0.023	0.028	0.029	-	0.011
S	0.073	0.020	0.08	0.020	0.018	0.002	0.005	0.29	0.207	0.002	0.001
Ti	-	-	-	0.017	-	0.21	-	-	-	2.28	2.40
V	-	0.02	-	0.99	-	0.04	1.42	1.80	0.01	-	-
Cr	0.23	0.08	11.72	11.58	17.42	16.78	3.93	3.90	0.08	19.40	20.50
Mn	0.48	0.22	0.32	1.65	0.57	1.18	0.26	0.66	0.93	0.07	0.06
Fe	97.98	98.19	85.16	81.26	79.92	67.16	70.03	81.11	98.94	1.21	0.70
Co	-	-	-	0.078	-	0.04	4.66	-	-	-	19.30
Ni	0.23	0.02	0.21	0.11	0.13	12.02	0.21	-	0.11	75.55	50.27
Cu	0.27	0.23	0.12	0.21	0.20	0.16	0.15	-	0.24	0.01	0.01
Mo	0.03	-	0.08	2.11	0.08	2.05	0.56	4.80	0.02	-	6.10
W	-	-	-	0.10	-	-	17.71	6.08	-	-	-

### 3.2 Meritve koeficienta PSE

Vse meritve sem opravil z instrumentom SEM JEOL 35 - CF. Relativne koeficiente PSE sem meril s polprevodniškim detektorjem JEOL 35 - BEI, tokove pa z merilcem toka firme K.E. Developments<sup>71</sup> z merilnim območjem  $1.10^{-6}$  do  $1.10^{-10}$  A (točnost +/- 2 % v območju  $1.10^{-6}$  do  $1.10^{-9}$  A in +/- 5 % v območju  $1.10^{-9}$  do  $1.10^{-10}$  A).

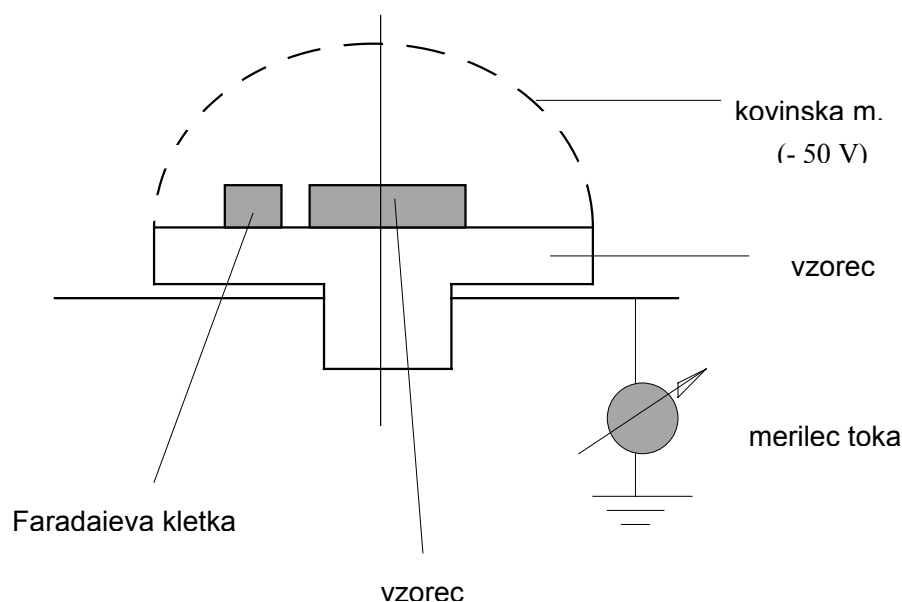
Koeficient PSE sem meril na modificiranem nosilcu vzorca prikazanem na sliki 9. Standardni nosilec vzorca ima vgrajeno Faradayevo kletko z izvrtino premera 1 mm. Preko vzorca in Faradayeve kletke je položena kovinska mrežica iz 0.25 mm debele medeninaste žice z 0.6 mm

dolgimi stranicami odprtin. Kovinska mrežica je električno izolirana od nosilca vzorca in pod negativno napetostjo - 50 V. Negativna napetost prepreči da bi SE dosegli detektor. K nosilcu vzorca je priključen tudi merilec absorbiranega toka (slika 9).

Iz zakona o ohranitvi naboja sledi:

$$i_{ABS} = i_P - i_{PSE} - i_{SE} - i_A \quad (A) \quad (57)$$

kjer je  $i_{ABS}$  - absorbirani tok,  $i_P$  - tok curka elektronov,  $i_{PSE}$  - tok PSE,  $i_{SE}$  - tok SE in  $i_A$  - tok Augerjevih elektronov. Ker je tok  $i_A$  v SEM zelo majhen, ga smemo v enačbi (57) zanemariti ( $i_A = 0$ ).



Slika 9: Shema meritve koeficienta PSE.

Zaradi potenciala - 50 V na mrežici<sup>72</sup>, je tudi  $i_{SE} = 0$ . Ob predpostavki, da je tok curka  $i_P$  konstanten, dobimo z vstavitvijo v enačbo (57):

$$i_{ABS} = i_P - i_{PSE} \quad (A) \quad (58)$$

Koeficient PSE (absolutni koeficient PSE) je definiran kot razmerje med tokom PSE in tokom curka:

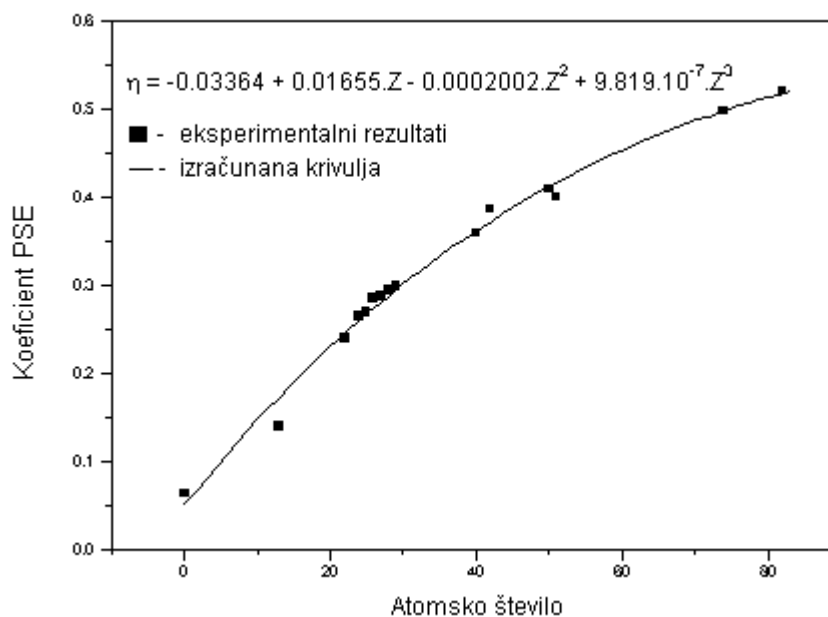
$$\eta = \frac{i_{PSE}}{i_P} = \frac{i_P - i_{ABS}}{i_P} \quad (59)$$

Tako z meritvijo toka curka in absorbiranega toka izmerimo koeficient PSE. Koeficienti PSE izmerjeni pri 20 keV in pravokotnem vpadu curka elektronov so prikazani na sliki 10 in v tabeli 3. Iz merskih podatkov, podanih v tretjem stolpcu v tabeli 3, sem z metodo najmanjših kvadratov dobil enačbo za izračun koeficienta PSE pri 20 keV v območju od  $Z = 6$  do  $Z = 83$ :

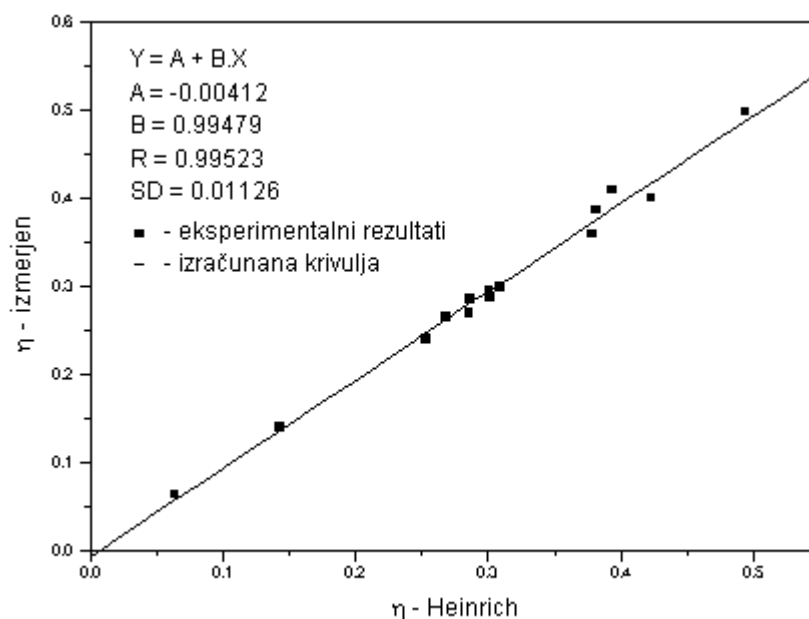
$$\eta = -3.364 \cdot 10^{-2} + 1.655 \cdot 10^{-2} \cdot Z - 2.002 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + 9.819 \cdot 10^{-7} \cdot Z^3 \quad (60)$$

Vrednosti koeficientov PSE izračunane iz te enačbe so podane v petem stolpcu tabele 3. V šestem stolpcu so vrednosti relativnih koeficientov, katerih meritve so opisane v točki 3.3, v sedmem in osmem stolpcu pa vrednosti koeficientov PSE izračunane v točki 4.1.1.

Slika 11 kaže dobro ujemanje izmerjenih koeficientov PSE z meritvami Heinricha<sup>12</sup> (četrti stolpec v tabeli 3), ki so doslej najbolj sistematične tovrstne meritve.



Slika 10: Koeficienti PSE izmerjeni pri 20 keV.



Slika 11: Primerjava v tem delu izmerjenih in Heinrichovih<sup>12</sup> koeficientov PSE pri 20 keV.

### 3.3 Meritve relativnega koeficienta PSE

Za detekcijo PSE se uporabljajo polprevodniški detektorji<sup>73 - 79</sup>. Polprevodniški detektor deluje na principu konverzije energije v naboj zaradi neelastičnega sipanja v polprevodniškem kristalu (slika 12). Običajni material za izdelavo detektorjev je silicij, ki ima zapolnjen valenčni pas in prazen prevodni pas. Neelastično sipanje elektronov v kristalu povzroči prehod elektronov iz valenčnega v prevodni pas (nastanek parov elektron - vrzel). Pri siliciju je za nastanek para elektron - vrzel potrebno 3.6 eV. Z ustreznim potencialom na kristalu se lahko ti elektronski pari separirajo brez rekombinacije. Tok iz detektorja se nato vodi v video ojačevalnik SEM-a. Polprevodniški detektorji so običajno izdelani kot simetrični elementi s centralno odprtino. Prostorski kot detekcije je reda velikosti  $\pi$ . Obstajajo številni komercialni detektorji<sup>77</sup> in mnogi od njih<sup>78</sup> omogočajo detekcijo PSE z energijami okrog 1 keV in ločljivostjo 0.1 Z.

Za meritev koeficienta PSE s polprevodniškim detektorjem je potrebno poznavanje karakteristik detektorja (spodnji prag detekcije, izkoristek), kotna in energijska porazdelitev PSE, kar pa je odvisno od sestave vzorca. Glede na to, da ti parametri večinoma niso poznani, so za identifikacijo in kvantitativno analizo binarnih faz pri uporabi polprevodniškega detektorja primerne le meritve relativnega koeficienta PSE.

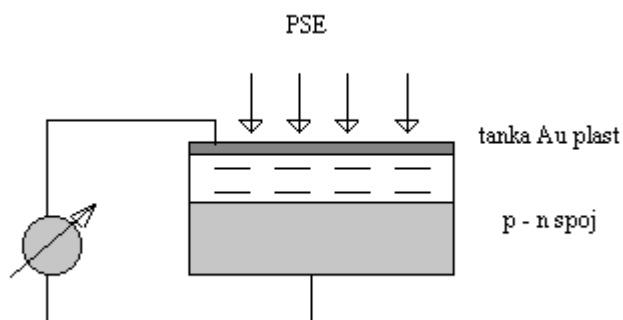
Tabela 3: Primerjava izmerjenih in izračunanih koeficientov PSE pri 20 keV.

Elem.	Z	$\eta$ izmerjen to delo	$\eta$ Heinrich <sup>12</sup>	$\eta$ enačba (60)	$\eta_r$ enačba (61) x 0.3	$\eta_{MC}$ enačba <sup>57</sup> (f = 0.263)	$\eta_{MC}$ enačba (62)
C	6	0.064	0.060	0.059	0.038	0.068	0.060
Mg	12	-	0.140	0.138	0.125	0.139	0.137
Al	13	0.140	0.143	0.150	0.138	0.162	0.144
Si	14	-	0.164	0.161	0.151	0.171	0.160
Ti	22	0.240	0.253	0.244	0.236	0.243	0.235
Cr	24	0.265	0.268	0.262	0.253	0.257	0.271
Mn	25	0.270	0.286	0.270	0.262	0.263	0.262
Fe	26	0.285	0.287	0.279	0.269	0.260	0.275
Co	27	0.288	0.302	0.287	0.277	0.284	0.288
Ni	28	0.295	0.301	0.294	0.285	0.285	0.301
Cu	29	0.299	0.309	0.302	0.292	0.282	0.304
Zr	40	0.360	0.379	0.371	0.353	0.349	0.360
Mo	42	0.387	0.382	0.381	0.361	0.347	0.391
Pd	46	-	0.405	0.400	0.376	0.371	0.394
Ag	47	-	0.408	0.404	0.378	0.373	0.408
Sn	50	0.410	0.394	0.416	0.390	0.379	0.434
Sb	51	0.400	0.423	0.420	0.393	0.407	0.424
Te	52	-	0.427	0.424	0.396	0.391	0.434
Ta	73	-	0.491	0.490	0.460	0.446	0.498
W	74	0.498	0.494	0.493	0.464	0.455	0.517
Pt	78	-	0.504	0.505	0.481	0.458	0.492
Au	79	-	0.506	0.508	0.485	0.416	0.510
Pb	82	0.521	-	0.519	0.501	0.473	0.523
Bi	83	-	0.513	0.522	0.506	0.452	0.511

Relativne koeficiente PSE sem izmeril s polprevodniškim detektorjem. Relativni koeficient PSE je definiran kot razmerje med signalom vzorca in signalom standarda. Pri vseh meritvah sem kot standard uporabil baker. Signal PSE sem meril neposredno na izhodu detektorja PSE. Meritev je uspešna ob pogoju, da so vse nastavitve na SEM konstantne za vzorec in standard. Faktorji, ki vplivajo na meritev relativnega koeficienta PSE so:

**1. Geometrija vzorec - detektor:** Razdalja med vzorcem in detektorjem je kritična, ker določa prostorski kot detekcije PSE. Pri uporabi polprevodniškega detektorja, nameščenega pod polove čevlje objektivne leče, se razdalja vzorec - detektor zelo natančno kontrolira z Z - goniometersko stopnjo (slika 13).





Slika 12: Polprevodniški detektor<sup>74</sup>.

**2. Meritev signala:** Signal iz detektorja PSE se ojači v ojačevalniku in vodi na SEM monitor. Ta napetostni signal se lahko uporabi za meritev relativnega koeficienta PSE. Vendar je treba v tem primeru zagotoviti konstantnost preveč parametrov (razdalja vzorec - detektor, tok curka elektronov, nastavitve ojačevalnika). Za eliminacijo vseh napak, ki izvirajo iz ojačevalnika, sem vse meritve signala opravil neposredno na izhodu detektorja z merilcem toka.

**3. Tok curka in odziv detektorja:** Ker je merjeni signal sorazmeren toku curka, so meritve relativnih koeficientov PSE reproducibilne samo, če je tok curka med meritvijo konstanten na vzorcu in standardu. Tok curka sem meril s Faradayevo kletko vgrajeno v nosilec vzorca. Za testiranje odziva detektorja sem opravil serijo meritev na bakrovem standardu v območju 6 do 30 keV (slika 14). Iz meritev se vidi, da je odziv detektorja linearen v območju nad 13 keV.

**4. Topografija vzorca:** Signal PSE je odvisen od variacij v topografiji vzorca<sup>2</sup>. Prispevek zaradi topografije vzorca se eliminira z zelo skrbno pripravo vzorcev in končnim poliranjem z 1/4  $\mu\text{m}$  diamantno pasto. Meritev hrapavosti poliranega vzorca je bila opravljena z merilcem Panthometer 5SP v metrološkem laboratoriju firme SŽ-STO Ravne d.o.o. V primeru poliranega vzorca jekla OCR 12 in petih meritev je povprečna vrednost  $R_a = 0.03 \mu\text{m}$  (aritmetično srednje odstopanje od izmerjenega profila hrapavosti).

**5. Kontaminacija površine vzorca:** V mnogih primerih na sveže poliranih vzorcih zelo hitro zraste na zraku oksidna plast<sup>2</sup> debeline do 5 nm. Dodatna plast kontaminacije se lahko nabere na površini vzorca v SEM kot posledica interakcije med curkom elektronov in ogljikovodikovimi komponentami preostale atmosfere. Vpliv kontaminacije se lahko določi z opazovanjem spremembe signala PSE v odvisnosti od časa. V času 200 sekund se merjeni signal PSE od

bakrovega standarda, obsevanega z 20 keV curkom, zmanjša za 0.5 %. Ker pa je običajni čas analize krajši od 5 sekund, je vpliv kontaminacije zanemarljiv.

**6. Kalibracija:** Z uporabo procedure in pogojev, ki so bili omenjeni, so s polprevodniškim detektorjem možne meritve relativnega koeficienta PSE, oziroma atomskega števila vzorcev. Za meritve sem uporabil številne vzorce čistih elementov, ki sem jih analiziral pri 15, 20 in 25 keV in pravokotnem vpadu elektronov, 10 mm razdalji vzorec - detektor in konstantnem toku curka. Vse vrednosti izmerjenih signalov so normalizirane glede na vrednost dobljeno na bakrovem standardu. Z metodo najmanjših kvadratov sem dobil enačbo za opis krivulj relativni koeficient PSE - atomsko število pri 15, 20 in 25 keV za območje od  $Z = 6$  do  $Z = 83$ :

$$\eta_r = a + b \cdot 10^{-2} \cdot Z + c \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + d \cdot 10^{-6} \cdot Z^3 \quad (61)$$

Vrednosti koeficientov a, b, c in d za vse tri energije so podane v tabeli 3.

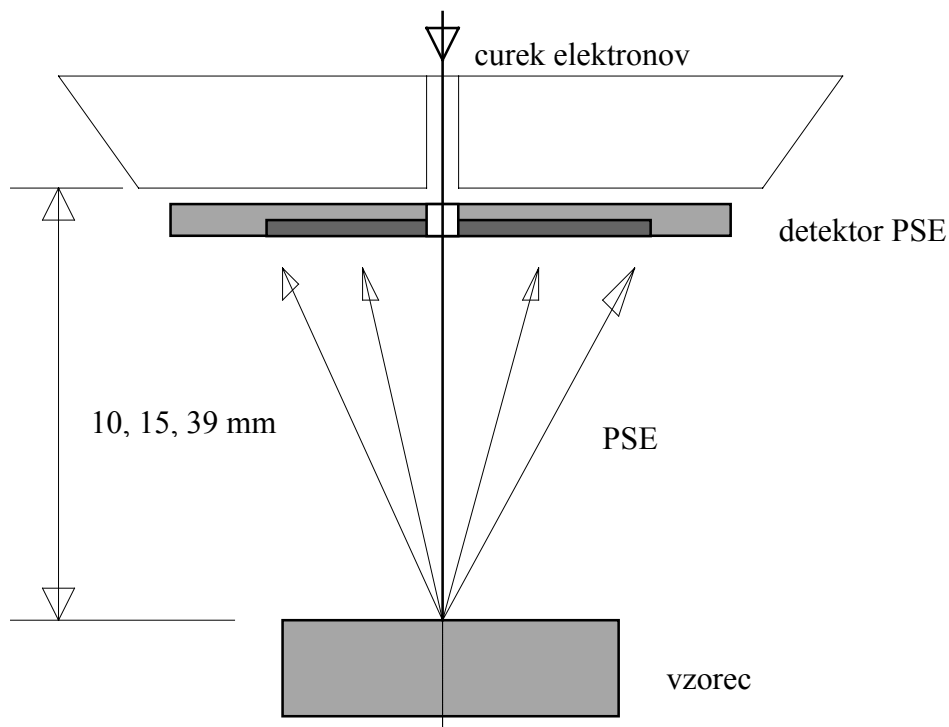
Tabela 4: Koeficienti a, b, c in d v enačbi (61).

keV	a	b	c	d
15	- 0.220	6.325	- 9.135	5.093
20	- 0.223	6.383	- 9.348	5.339
25	- 0.223	6.385	- 9.237	5.213

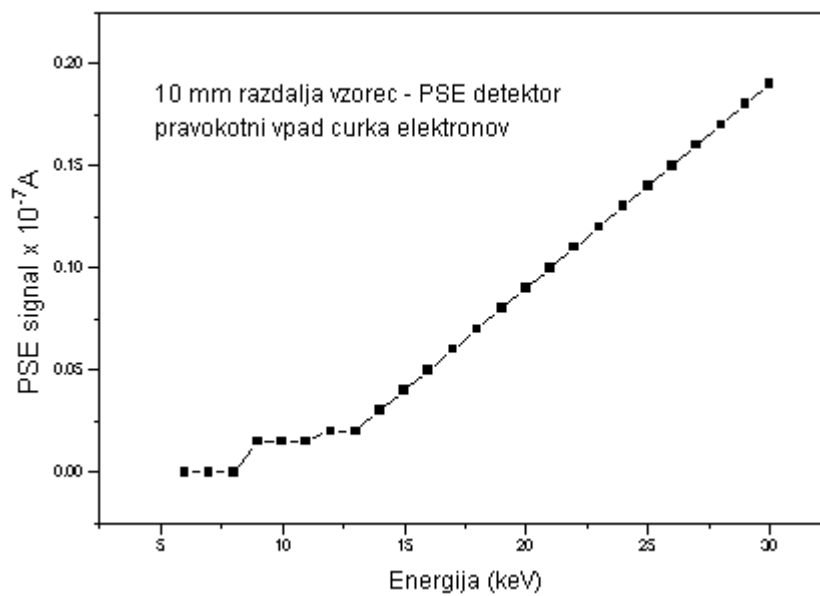
Izmerjeni relativni koeficienti PSE pomnoženi z vrednostjo koeficienta PSE bakra (0.3) so podani v šestem stolpcu tabele 3 in primerjani z izmerjenimi koeficienti PSE na sliki 15. Odstopanja pri majhnih in velikih Z so posledica tega, da imajo elementi, različno energijsko in kotno porazdelitev PSE.

### 3.4 Meritev koeficienta PSE s kalibracijsko krivuljo

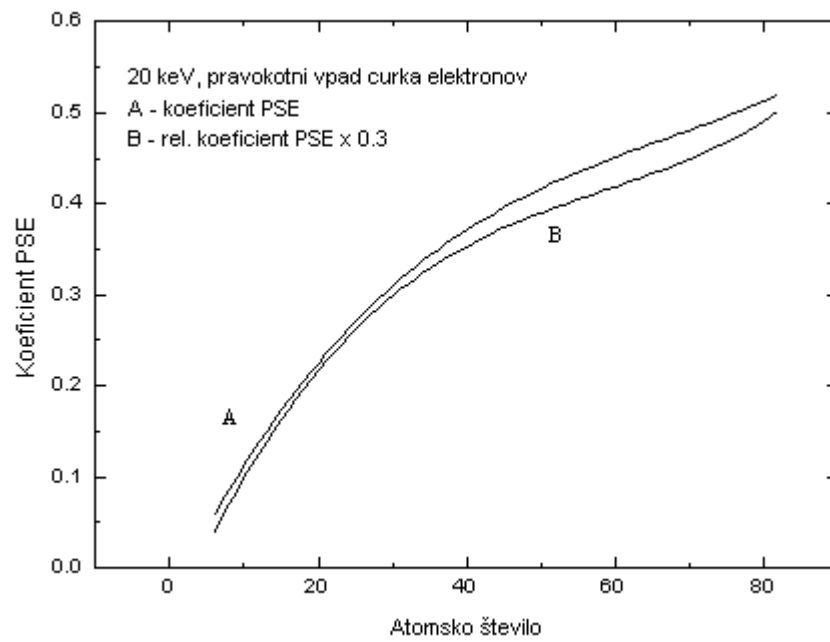
Kalibracijsko krivuljo signal detektorja PSE - koeficient PSE sem posnel na poliranih vzorcih ogljika, magnezija, aluminija, silicija, titana, kroma, mangana, železa, kobalta, niklja, bakra, cinka, cirkona, molibdena, antimona, kositra, tantala, volframa in svinca pri fiksni vrednosti signala detektorja PSE  $S = 0.7 \times 20$  nA na bakrovem standardu. Vrednosti koeficientov PSE na ordinati so iz Monte Carlo rezultatov v dodatku C. Slika 16 prikazuje tako posneto krivuljo signal detektorja PSE - koeficient PSE.



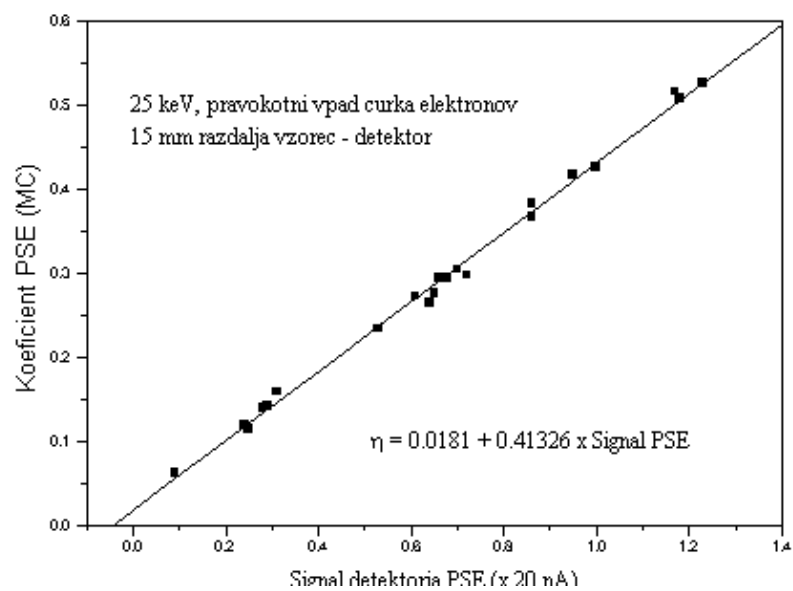
Slika 13: Shema meritve relativnega koeficienta PSE.



Slika 14: Izhod iz detektorja v odvisnosti od energije elektronskega curka.



Slika 15: Primerjava izmerjenih koeficientov PSE pri 20 keV.



Slika 16: Odvisnost signala detektorja PSE od koeficienta PSE pri 25 keV.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

V tem poglavju so opisani: preizkus opisanega modela Monte Carlo simulacije z objavljenimi literaturnimi podatki, izračun koeficientov PSE elementov in številnih binarnih faz, interakcijski volumni za primarne elektrone in PSE in teoretične krivulje koeficient PSE - atomsko število. Za uporabljeni model večkratnega sipanja sem napisal računalniški program v programskem jeziku Power Basic verzija 2.0 (Spectra Publishing, ZDA) za IBM PC ali kompatibilni računalnik. Program je podan v prilogi A. Pri izračunih sem simuliral od 1000 do 5000 trajektorij elektronov na računalniku IBM PC s 75 MHz Pentium procesorjem. Potreben čas za simulacijo 5000 elektronov je okrog 6 minut. S simulacijo 5000 elektronov sem v izračunih dosegel relativno napako simulacije 1.4 %.

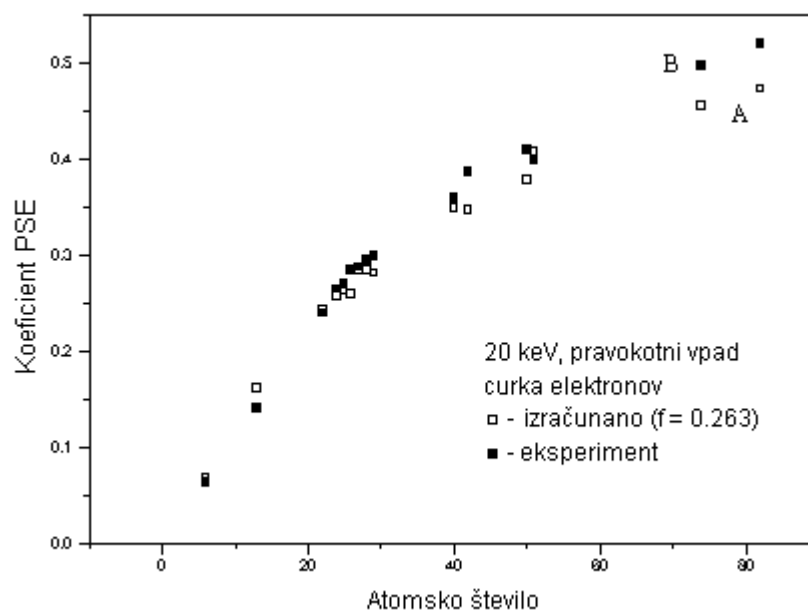
### 4.1 Monte Carlo simulacija modelnih sistemov in primerjava z eksperimentalnimi rezultati

#### 4.1.1 Izračun koeficienta PSE za elemente in preizkus modela večkratnega sipanja

Koeficiente PSE sem izračunal z računalniškim programom za model večkratnega sipanja. Iz primerjave z lastnimi izračunanimi in izmerjenimi vrednostmi v tabeli 3 (slika 17) sledi, da se v območju velikih atomskih števil, izračunane vrednosti slabše ujemajo z eksperimentalnimi podatki, kar omenjata tudi Joy<sup>19</sup> in Murata<sup>80</sup>. Večina avtorjev za to območje uporablja model enkratnega sipanja<sup>19</sup>. Model enkratnega sipanja daje boljše ujemanje z eksperimentalnimi podatki, vendar so izračuni časovno zelo dolgi (za faktor pet do osem v primerjavi z modelom večkratnega sipanja), saj se v izračunu simulira 250 do 400 interakcij (korakov) v primerjavi s 50 koraki v modelu večkratnega sipanja. Slika 18 prikazuje primerjavo izračunanih koeficientov PSE pri 20 keV po modelu večkratnega in enkratnega sipanja<sup>62</sup>. Zaradi tega sem se odločil za empirično prilagoditev rezultatov modela večkratnega sipanja k eksperimentalnim rezultatom<sup>12</sup>. Faktor, ki se za to uporablja je parameter  $p$  v enačbi (46). V opisanem modelu večkratnega sipanja je faktor  $p$  podan z enačbo<sup>57</sup>:  $p = f \cdot Z^{0.4}$  in  $f = 0.263$ .

Za določitev parametra  $f$ , ki čimbolj prilagodi izračunane rezultate k izmerjenim<sup>12</sup> sem za vrednosti faktorjev  $f = 0.200$ ,  $0.263$  in  $0.300$  izračunal koeficiente PSE za  $Z = 6$  do  $Z = 83$  in nato z linearno interpolacijo iz krivulj faktor  $f$  - koeficient PSE izračunal nove faktorje  $f$ , ki ustrezajo eksperimentalnim koeficientom PSE. Vrednosti faktorjev  $f$  ležijo v območju od  $0.21$  do  $0.29$ . Z metodo najmanjših kvadratov sem izračunal polinomično enačbo za izračun faktorja  $f$ :

$$f = 0.295 - 2.059 \cdot 10^{-3} \cdot Z + 2.016 \cdot 10^{-5} \cdot Z^2 - 8.082 \cdot 10^{-8} \cdot Z^3 \quad (62)$$

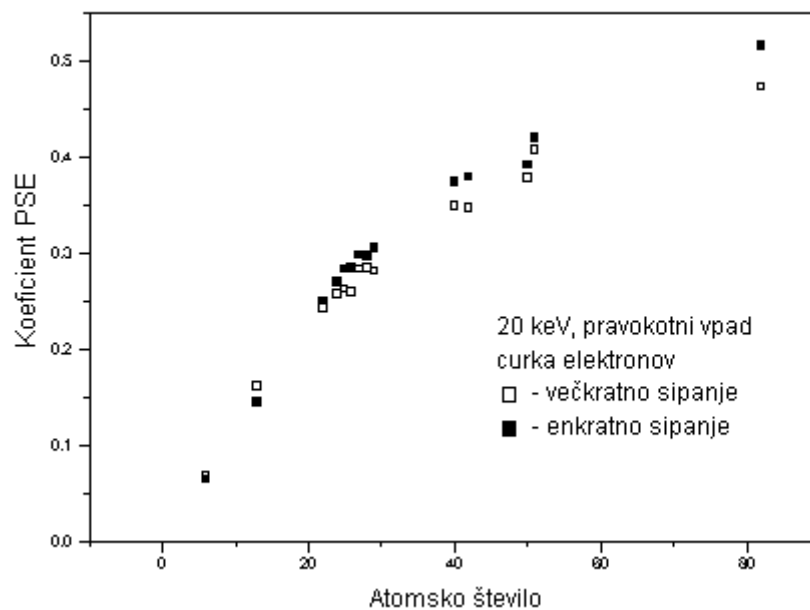


Slika 17: Primerjava izmerjenih koeficientov PSE pri 20 keV z izračunanimi po modelu večkratnega sipanja z  $f = 0.263$ .

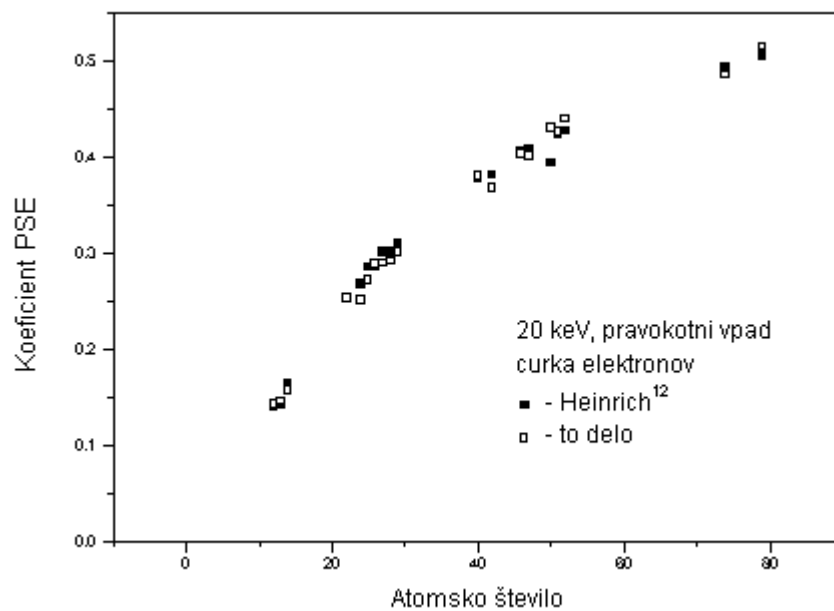
Sliki 19 in 20 prikazujeta zelo dobro ujemanje koeficientov PSE, popravljenih z uporabo enačbe (62) in podanih v osmem stolpcu tabele 3 s Heinrichovimi<sup>12</sup> in lastnimi vrednostmi pri 20 keV. Tabela 5 podaja primerjavo objavljenih koeficientov<sup>34</sup> PSE z izračunanimi.

Tabela 5: Primerjava koeficientov PSE po različnih avtorjih za 30 keV in pravokotni vpad elektronov.

Avtor	C	Al	Cu	Ag	Au
Murata <sup>34</sup>	0.031	0.124	0.278	0.417	0.527
Kantar <sup>81</sup>	-	0.170	0.320	0.430	0.490
Bishop <sup>15</sup>	0.060	0.155	0.319	0.420	0.521
Wittry <sup>13</sup>	0.050	0.135	0.291	0.388	0.481
Colby <sup>82</sup>	-	0.150	0.311	0.411	0.513
Heinrich <sup>12</sup>	0.052	0.148	0.306	0.407	0.512
To delo	0.053	0.157	0.295	0.414	0.519



Slika 18: Primerjava koeficientov PSE pri 20 keV izračunanih po modelu večkratnega in po modelu enkratnega sipanja<sup>62</sup>.



Slika 19: Primerjava Heinrichovih<sup>12</sup> rezultatov pri 20 keV s korigiranimi koeficienti PSE z uporabo enačbe (62) za faktor  $f$ .

Iz izračunanih koeficientov PSE za 20 keV sem z metodo najmanjših kvadratov izračunal enačbo za izračun koeficienta PSE v območju od  $Z = 6$  do  $Z = 83$ :

$$\eta = -4.172 \cdot 10^{-2} + 1.729 \cdot 10^{-2} \cdot Z - 2.129 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + 1.047 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3 \quad (63)$$

V dodatku B je podana primerjava koeficientov PSE po Heinrichu<sup>12</sup> in izračunanih korigiranih vrednosti po metodi Monte Carlo za 10, 20, 30 in 40 keV. Enačba (63) daje v primerjavi z enačbo (60) nekoliko nižje vrednosti koeficienta PSE. Slika 21 podaja izračunane razlike za rezultate dobljene s faktorjem  $f = 0.263$  in z uporabo enačbe (62). Razlika je podana z:

$$\Delta\eta = \eta_{\text{eksp}} - \eta_{\text{izr}} \quad (64)$$

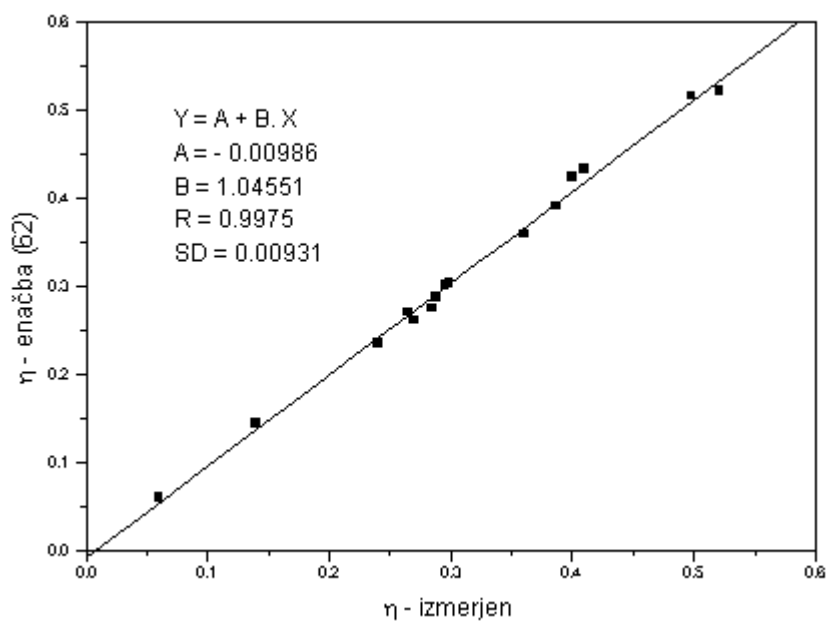
kjer je  $\eta_{\text{eksp}}$  - eksperimentalni koeficient PSE in  $\eta_{\text{izr}}$  - koeficient PSE izračunan z Monte Carlo simulacijo. Uporaba enačbe (62) daje v povprečju za faktor 3.5 manjše razlike kot pa model s fiksno vrednostjo faktorja  $f = 0.263$  (tabela 6).

Tabela 6: Primerjava razlik  $\Delta\eta$  z uporabo  $f = 0.263$  in enačbe (62).

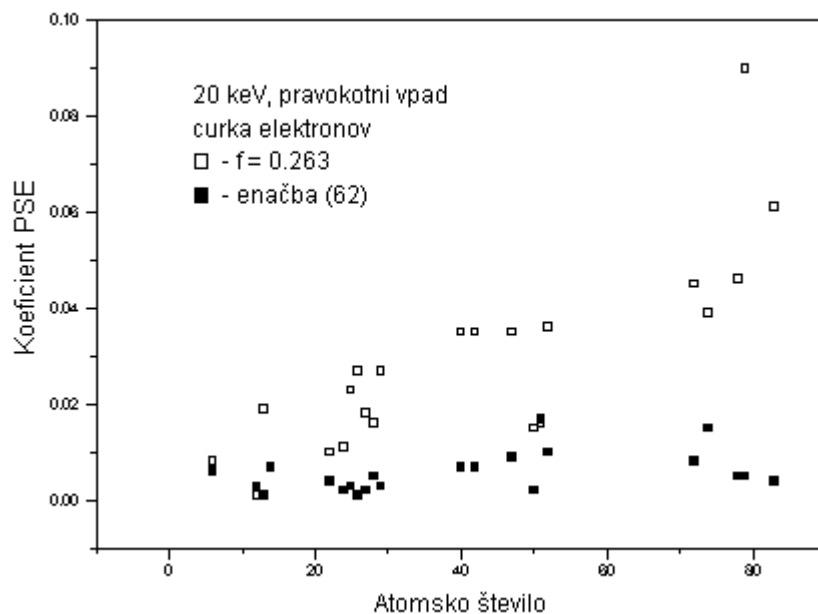
Faktor f	f = 0.263	Enačba (62)
Srednja vrednost	0.0282	0.0080
Standardni odklon	0.0199	0.0078
Minimum	0.0030	0.0000
Maksimum	0.0900	0.0370

Z uporabo enačbe (62) sem tudi izračunal koeficiente PSE za elemente od  $Z = 6$  do  $Z = 83$  za 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 in 40 keV ter pravokotni vpad elektronov (dodatek C). Slika 22 prikazuje izračunano odvisnost koeficient PSE - atomsko število za 20 keV. Majhne fluktuacije v krivulji so posledica variacije razmerja med atomsko maso in atomskim številom, ki močno odstopa od povprečja predvsem pri elementih z zapolnjeno zunanjo oblo<sup>12, 19</sup>. Joy<sup>83</sup> omenja, da za omenjene fluktuacije do sedaj še ni zadovoljive teoretične razlage. Koeficienti PSE so v območju 10 do 40 keV skoraj neodvisni od energije (slika 23), kar so ugotovili tudi drugi avtorji<sup>28</sup>. Pod 10 keV pa eksperimentalne meritve<sup>17</sup> kažejo, da se z zniževanjem energije vpadnih elektronov, koeficient PSE vzorcev z atomskim številom  $\geq 30$  zmanjšuje in vzorcev z atomskim številom  $\leq 25$  povečuje.

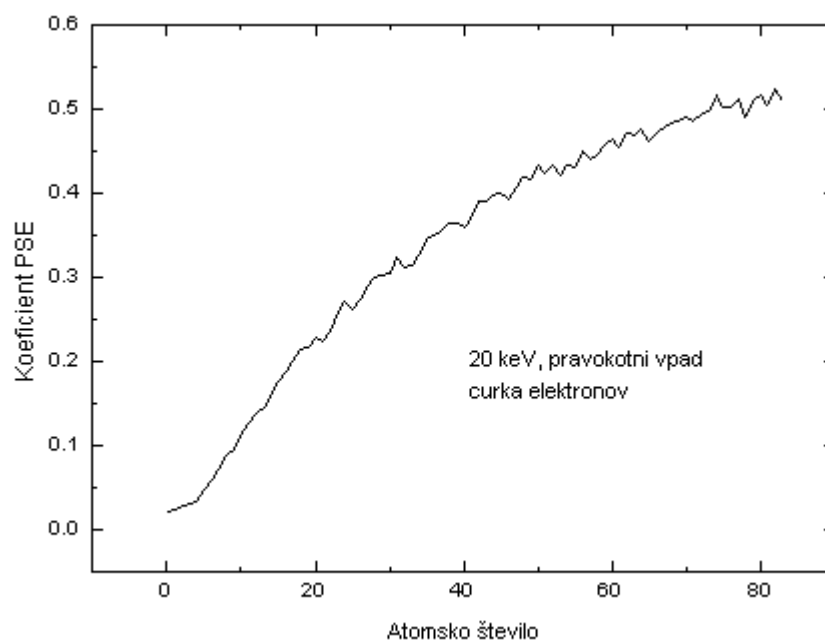




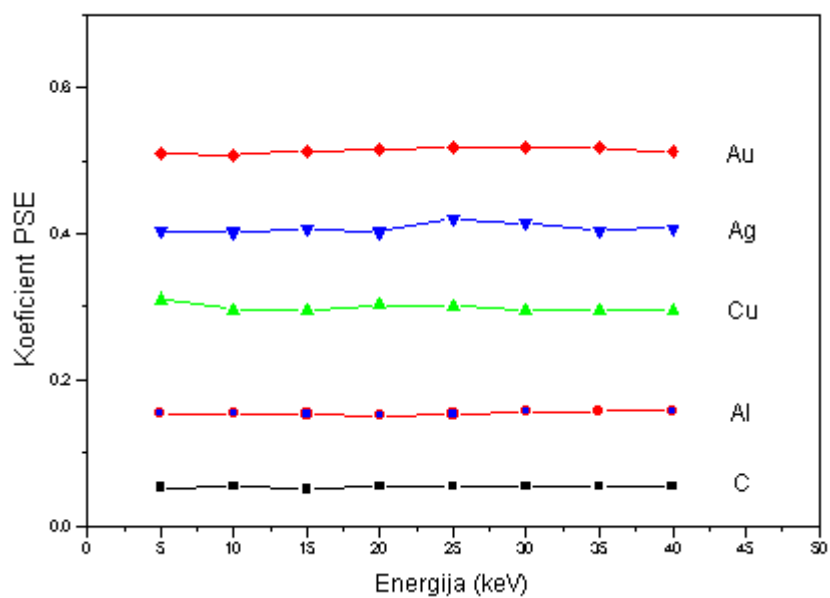
Slika 20: Primerjava lastnih meritev s korigiranimi koeficienti PSE pri 20 keV.



Slika 21: Primerjava razlik  $\Delta\eta$  za  $f = 0.263$  in  $f$  iz enačbe (62).



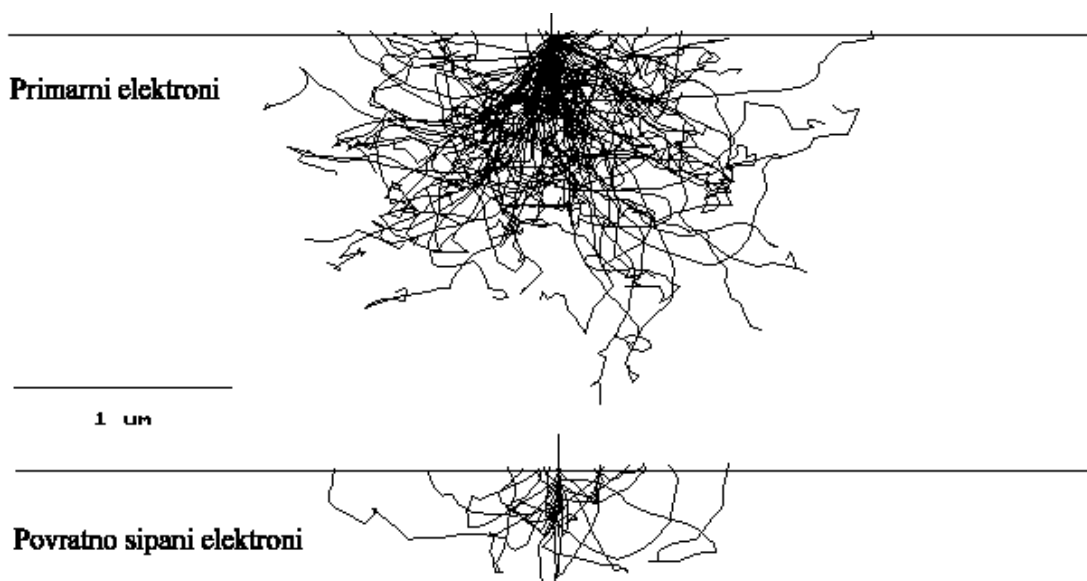
Slika 22: Odvisnost izračunanega koeficienta PSE od atomskega števila pri 20 keV.



Slika 23: Odvisnost koeficienta PSE od energije.

#### 4.1.2 Izračun interakcijskega volumna za primarne in PSE

Ločljivost analize s PSE je določena z volumnom iz katerega izstopajo PSE iz vzorca. Interakcijske volumne primarnih in povratno sipanih elektronov grafično simuliramo z metodo Monte Carlo. Izračune sem opravil za železo pri 25 keV in pravokotnem vpadu elektronov (slika 24). V izračunih sem simuliral 1000 elektronov. Izračuni so pokazali, da 90 % PSE izstopa iz površine, katere premer je okrog 30 % dosega elektronov<sup>65</sup>. Tabela 7 podaja izračunani Bethejev doseg za ogljik, aluminij, železo, molibden in zlato v odvisnosti od energije elektronov in za pravokotni vpad. Bethejev doseg se povečuje z energijo in pojema z atomskim številom vzorca. Tabela 8 podaja izračunane premere in globine (za primarne in PSE ter  $FeK_{\alpha}$ ) za železo v odvisnosti od energije pri pravokotnem vpadu elektronov. Iz rezultatov se vidi, da sta premer in globina za primarne elektrone (PE) in  $FeK_{\alpha}$  istega reda velikosti in večja od vrednosti za PSE. To pomeni, da je prostorska ločljivost<sup>65</sup> analize s PSE boljša kot z rentgensko mikroanalizo, ker PSE izstopajo iz manjšega interakcijskega volumna.



Slika 24: Interakcijski volumen za primarne elektrone in PSE za železo pri 25 keV in pravokotnem vpadu elektronov (simulacija 100 elektronov).

Tabela 7: Bethejev doseg ( $\mu\text{m}$ ) v odvisnosti od energije za ogljik, aluminij, železo, molibden in zlato.

Energija $E_0$ (keV)	C	Al	Fe	Mo	Au
1	0.029	0.033	0.015	0.014	0.012
5	0.401	0.400	0.176	0.174	0.137
10	1.399	1.321	0.552	0.524	0.385
15	2.743	2.678	1.101	1.027	0.731
20	4.589	4.448	1.810	1.670	1.171
25	6.855	6.608	2.673	2.450	1.695
30	9.530	9.153	3.683	3.358	2.303
35	12.603	12.070	4.836	4.393	2.987
40	16.065	15.350	6.125	5.550	3.755

Tabela 8: Izračunane dimenzije ( $\mu\text{m}$ ) interakcijskih volumnov v železu v odvisnosti od energije.

Energija $E_0$ (keV)	PE		Fe $K\alpha$		PSE	
	premer ( $\mu\text{m}$ )	globina ( $\mu\text{m}$ )	premer ( $\mu\text{m}$ )	globina ( $\mu\text{m}$ )	premer ( $\mu\text{m}$ )	globina ( $\mu\text{m}$ )
1	0.06	0.04	-	-	0.04	0.02
5	0.22	0.17	-	-	0.14	0.07
10	0.67	0.54	0.61	0.49	0.41	0.12
15	1.37	1.12	1.26	0.99	0.93	0.41
20	2.22	1.84	2.20	1.80	1.46	0.80
25	3.36	2.67	3.25	2.63	2.07	0.96
30	4.54	3.66	4.51	3.58	3.54	1.44
35	6.30	4.83	6.26	4.72	4.08	1.81
40	7.57	6.10	7.36	5.90	5.84	2.25

#### 4.1.3 Izračun koeficienta PSE za binarne faze

Za izračun koeficientov PSE binarnih faz sem uporabil prej opisani program Monte Carlo simulacije ter enačbi (30) in (34). Izračunal sem koeficiente PSE za 14 binarnih faz, ki sem jih tudi izmeril. Vsi izračuni so opravljeni ob predpostavki, da so faze homogene in njihova velikost večja od interakcijskega volumna elektronov. Atomsko število faz sem izračunal z enačbo (35). Izmerjeni in izračunani koeficienti so podani v tabeli 9 skupaj z izračunanimi razlikami med izmerjenimi in izračunanimi relativnimi koeficienti PSE. Majhne standardne deviacije kažejo na

dobro ujemanje Castaingove enačbe (30) z rezultati meritve in Monte Carlo simulacije, kar potrjujejo tudi podatki iz literature<sup>40</sup>. Za primerjavo enačbe (30) z rezultati Monte Carlo simulacije sem še dodatno izračunal 150 relativnih koeficientov (slika 25) PSE binarnih faz v jeklih (karbidi, oksidi, sulfidi, nitridi in boridi) in dobil standardno deviacijo  $\sigma = 0.004$ , kar tudi kaže na dobro ujemanje rezultatov.

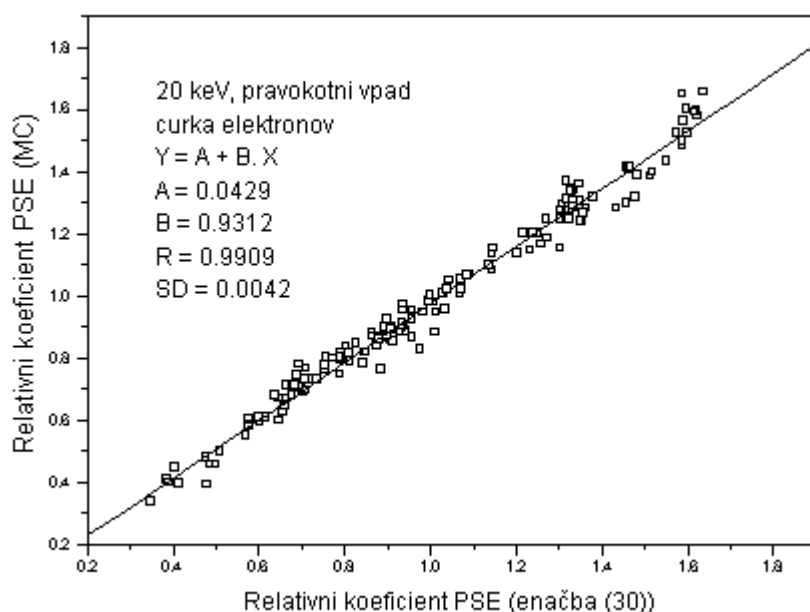
Tabela 9: Primerjava izmerjenih in izračunanih relativnih koeficientov PSE binarnih faz pri 20 keV.

Faza	Z	Meritev	MC	Razlika meritev - MC	Enačba (30)	Razlika meritev - enačba (30)	Enačba (34)	Razlika meritev - enačba (34)
MgO	10.40	0.350	0.408	- 0.058	0.370	- 0.020	0.373	- 0.023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.60	0.360	0.387	- 0.027	0.379	- 0.019	0.360	0.000
SiO <sub>2</sub>	10.80	0.365	0.400	- 0.040	0.396	- 0.036	0.402	- 0.042
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.02	0.580	0.604	- 0.024	0.582	- 0.002	0.610	- 0.030
CaO	16.57	0.610	0.618	- 0.008	0.588	+ 0.022	0.603	- 0.007
TiC	18.57	0.670	0.655	+ 0.015	0.656	+ 0.014	0.674	- 0.004
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.67	0.680	0.701	+ 0.021	0.688	- 0.008	0.718	- 0.038
VC	19.48	0.700	0.727	- 0.027	0.692	+ 0.008	0.699	+ 0.001
MnO	19.94	0.710	0.733	- 0.023	0.740	- 0.003	0.763	- 0.053
FeO	20.31	0.720	0.767	- 0.047	0.772	- 0.052	0.798	- 0.078
CrC	20.40	0.730	0.761	- 0.031	0.753	- 0.023	0.776	- 0.046
FeS <sub>2</sub>	20.49	0.734	0.749	- 0.015	0.749	- 0.015	0.760	- 0.026
WC	68.90	1.563	1.608	- 0.045	1.541	+ 0.022	1.583	- 0.020
PbS	71.22	1.520	1.572	- 0.052	1.541	- 0.021	1.594	- 0.074
Standardni odklon				0.015		0.012		0.024

#### 4.1.4 Izračun koeficienta PSE in meritve debeline delcev in tankih plasti

V praksi so pogosti primeri tankih površinskih plasti na različnih podlagah, npr: cementacijske in nitrirane površinske plasti. V takih primerih je z analizo s PSE mogoče, pri znani sestavi določiti tudi debelino plasti<sup>84</sup>. Poznavanje debeline delcev pa je potrebno pri mikroanalizi, pri kateri obstoječi modeli za analizo delcev, npr: Armstrong - Buseckov model<sup>85,86</sup>, uporabljajo poenostavljeno oceno za debelino delcev (premer ali polovico premera delca). Dokler so opazovani premeri delcev veliki v primerjavi s premerom interakcijskega volumna, lahko za njihovo analizo uporabljamo modele za tanke plasti na podlagah. Za analizo delcev, ki so manjši od vzbujevalnega volumna, pa je zaradi hkratnega vzbujanja osnove praktično uporabna le Monte

Carlo metoda. V tej poglavju so prikazane meritve tankih plasti Cu na polimerni podlagi, ocena debeline delcev Ti(C, N) in  $M_6C$ , izračunane po modelu Hungerja in Rogashewskega<sup>87,88</sup>, in izračunane debeline delcev Ti(C, N) iz krivulje energija curka vpadnih elektronov - relativni koeficient PSE.



Slika 25: Primerjava izračunanih z metodo MC in enačbo (30) relativnih koeficientov PSE binarnih faz pri 20 keV.

### Debelina tankih plasti

Za preiskus Monte Carlo izračunov za tanko plast na podlagi sem meril debelino treh vakuumsko naparjenih plasti bakra na substratu iz 0.1 mm debele PET (polietilen-tereftalat) folije (povprečno atomsko število 6). Debelina plasti med naparjanjem je bila merjena s kvarčno tehcnico (točnost +/- 10 %). Plasti Cu so bile debele 50, 75 in 100 nm. Vsi vzorci so bili analizirani pri 25 keV, pravokotnem vpadu curka elektronov in 15 mm razdalji vzorec - detektor PSE. Koeficiente PSE sem izračunal iz kalibracijske krivulje na sliki 16. Vrednost signala PSE za PET folijo brez prevleke je 0.09. Tabela 10 podaja rezultate meritve in izračuna. Za te vzorce sem z metodo Monte Carlo izračunal koeficiente PSE v odvisnosti od debeline plasti.

Monte Carlo rezultate in meritve sem primerjal z debelinami izračunanimi po Niedrig-Reuterjevem modelu<sup>3, 84</sup> in po modelu Hungerja in Rogashewskega<sup>87, 88</sup>. Prvi naj bi veljal za debeline plasti med 0 in R/3, drugi pa do debelin reda velikosti R (doseg elektronov).

Za  $0 < d < R/3$  velja:

$$\eta_{PS} = \eta_S \cdot e^{-\sigma \cdot \rho \cdot d} + \frac{a+k}{R} \cdot d_i \quad (65)$$

kjer je  $\eta_{PS}$  - koeficient PSE za plast - substrat,  $\eta_S$  - koeficient PSE substrata,  $\rho$  - gostota plasti v g/cm<sup>3</sup>, R - doseg elektronov v  $\mu\text{m}$ ,  $R = 0.033 \cdot (A/Z \cdot \rho) \cdot E_0^{1.65}$ ,  $E_0$  - energija curka elektronov, a - koeficient podan z enačbo (7), k - koeficient podan z enačbo (15),  $\sigma = 4.5 \cdot 10^5 \cdot E_0^{-1.65}$  in  $d_i$  - debelina plasti v cm. Debelina plasti se izračuna iterativno in za začetno debelino se uporabi enačba<sup>84</sup>:

$$d_i = \frac{\eta_{eksp}}{a+k} \cdot R \quad (66)$$

in vsaka naslednja debelina se izračuna z uporabo enačbe:

$$d_{i+1} = \frac{\eta_{eksp} - \eta_S \cdot e^{-\sigma \cdot \rho \cdot d_i}}{a+k} \cdot R \quad (67)$$

Za območje od 0 do R velja:

$$\eta_{FS} = (\eta_F - \eta_S) \cdot \tanh(a_1 \cdot s + a_2 \cdot s^2) + \eta_S \quad (68)$$

kjer so:

$$s = \frac{\rho \cdot d}{\rho \cdot d_{0.5}} \quad (69)$$

$$a_1 = \frac{2.153 \cdot Z - 14.789}{3.706 \cdot Z + 17.822} \quad (70)$$

$$a_2 = \frac{-0.1147 \cdot Z + 24.591}{3.706 \cdot Z + 17.822} \quad (71)$$

$$\rho \cdot d_{0,5} = (0.00682 \cdot Z + 0.821) \cdot E_0^{1.801 - 0.00381 \cdot Z} \quad (72)$$

kjer je  $\rho$  - gostota plasti v g/cm<sup>3</sup>,  $Z$  - atomsko število plasti in  $\rho \cdot d$  - masna debelina v  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  in  $E_0$  energija curka elektronov v keV.

V tabeli 10 so podani tudi rezultati izračuna po modelih Niedrig - Reuterja in Hunger - Rogaschewskega. Očitno se rezultati Niedrig - Reuterjevega modela najslabše skladajo z meritvami, medtem ko se rezultati po modelu Hunger - Rogaschewskega in rezultati Monte Carlo izračunov dokaj dobro skladajo med seboj in z meritvami.

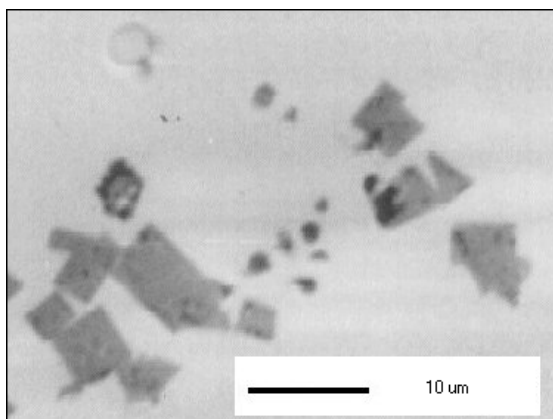
Tabela 10: Rezultati meritve debeline bakrovih plasti na substratu iz PET folije.

Signal det. PSE x 20 nA	$\eta$ iz kalibracijske krivulje na sliki 16	Dejanska debelina (nm)	Niedrig- Reuterjev model (nm)	Hunger- Rogaschewski model (nm)	Monte Carlo model (nm)
0.14	0.076	50 +/- 5.0	33.2	56.7	62.51
0.16	0.084	75 +/- 7.5	45.8	76.8	78.87
0.18	0.092	100 +/- 10.0	58.4	95.9	95.23

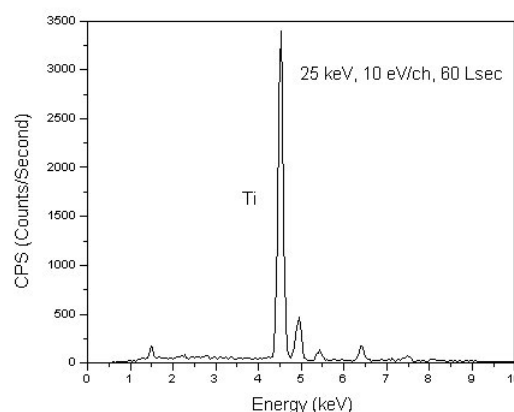
### Debelina delcev je večja od $R/3$ in manjša od $R$

V tem področju velikosti sem analiziral Ti(C, N) delce v jeklu PK 12SP in  $M_6C$  v hitroreznem jeklu BRC. Sliki 26 in 28 prikazujeta analizirane faze. V obeh jeklih sem analiziral samo tiste delce, katerih premer je večji od vzbujevalnega premera za PSE ( $3.07 \mu\text{m}$  za Ti(C, N) delce in  $0.87 \mu\text{m}$  za  $M_6C$  karbide). Na slikama 27 in 29 sta tudi podana EDS spektra analiziranih faz. Povprečna EDS sestava  $M_6C$  karbidov je 2.84 mas.% V, 4.01 mas.% Cr, 44.94 mas.% Fe, 2.86 mas.% Co in 38.42 mas.% W. Pri analizi delcev Ti(C, N) kjer je  $Z_{\text{delca}} < Z_{\text{matrice}}$  se bo koeficient PSE zmanjševal z naraščajočo debelino in pri  $M_6C$  karbidih, kjer je  $Z_{\text{karbida}} > Z_{\text{matrice}}$  bo pa naraščal. Debelino delcev izračunamo iz modela Hungerja in Rogaschewskega. Na slikah 30 in 31 so na krivulji za Ti(C, N) in  $M_6C$  karbide izračunani po modelu Hunger - Rogaschewskega nanešeni izmerjeni koeficienti PSE za 15 delcev Ti(C, N) in 11 karbidov  $M_6C$ . Vrednosti njihovih debelin na abscisah so le orientacijske narave, ker uporabljeni model ne upošteva geometrije delcev.

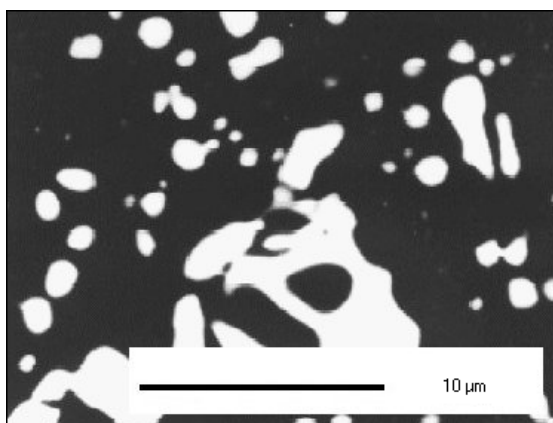
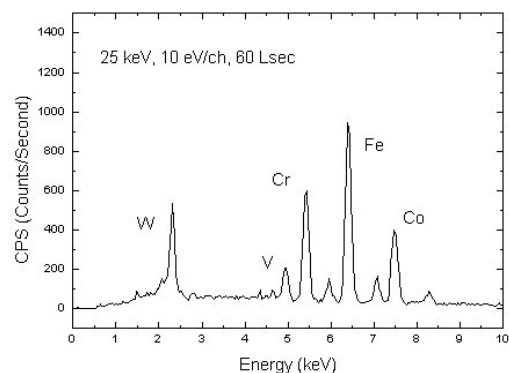




Slika 26: Ti(C, N) faze, Z - kontrast.

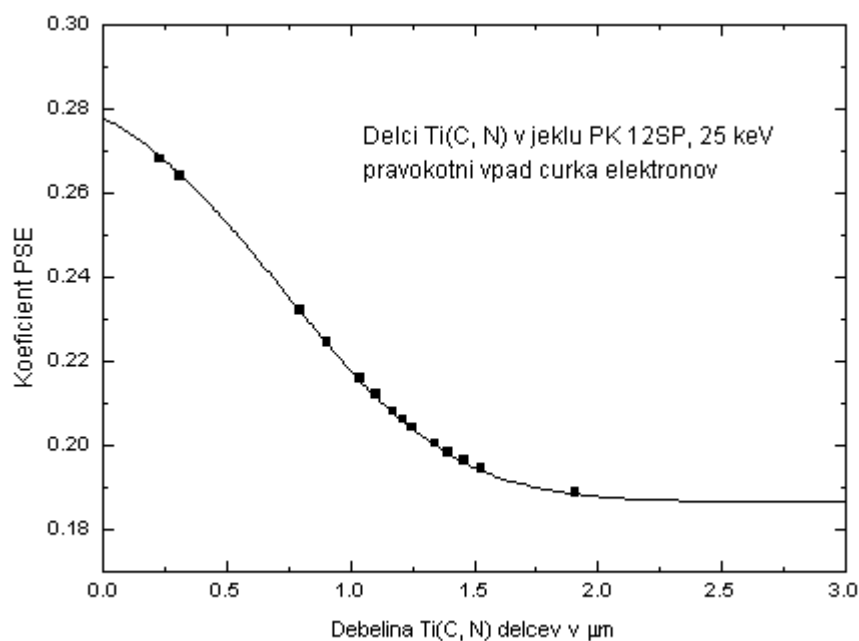


Slika 27: EDS spekter Ti(C, N) faze.

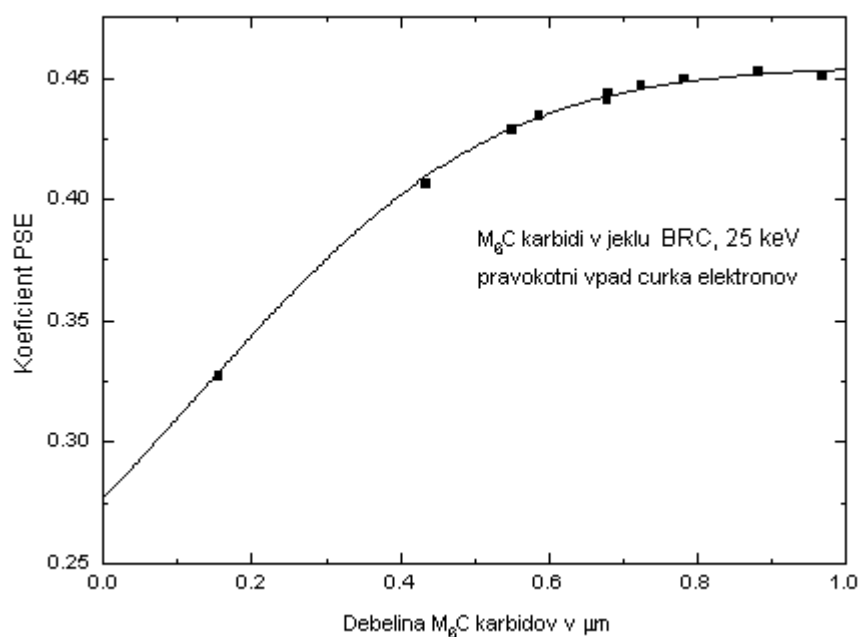
Slika 28: M<sub>6</sub>C faze, Z - kontrast.Slika 29: EDS spekter M<sub>6</sub>C faze.

### Določitev debeline delcev iz meritve napetosti za vzbujanje podlage

Metoda je uporabna v primerih, ko je debelina delcev (ali plasti) večja od dosega elektronov pri izbrani pospeševalni napetosti. Debelino izračunano tako, da merimo spreminjanje relativnega koeficienta PSE z rastočo energijo elektronov. Pospeševalno napetost, pri kateri curek elektronov doseže osnovo določimo grafično iz diagrama, kot na sliki 32, ali pa z rešitvijo dveh enačb, ki opisujeta odvisnost koeficienta PSE od energije. Debelino izbranih delcev izračunamo iz simuliranih interakcijskih volumnov PSE delca v osnovi.



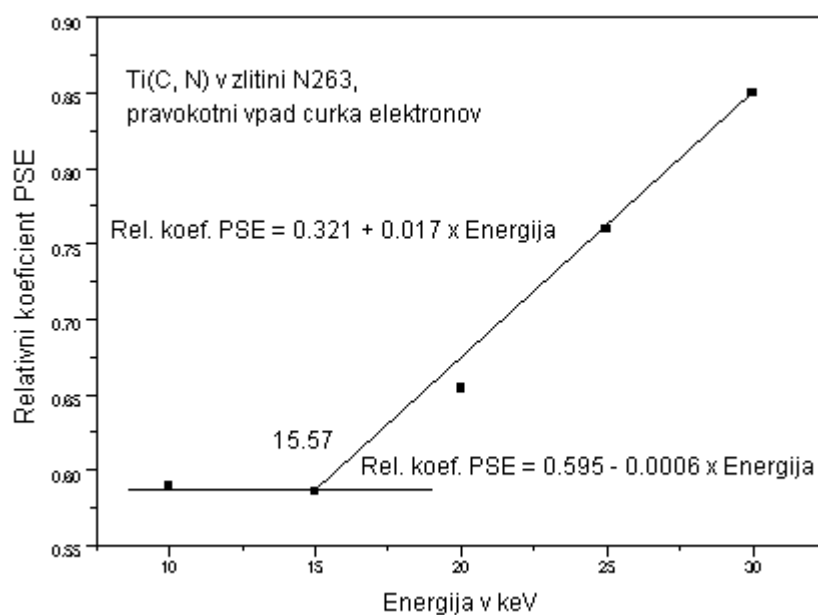
Slika 30: Izmerjeni koeficienti PSE različno debelih delcev Ti(C, N) in za energijo curka elektronov 25 keV, izračunano po modelu Hungerja in Rogaschewskega<sup>87, 88</sup>.



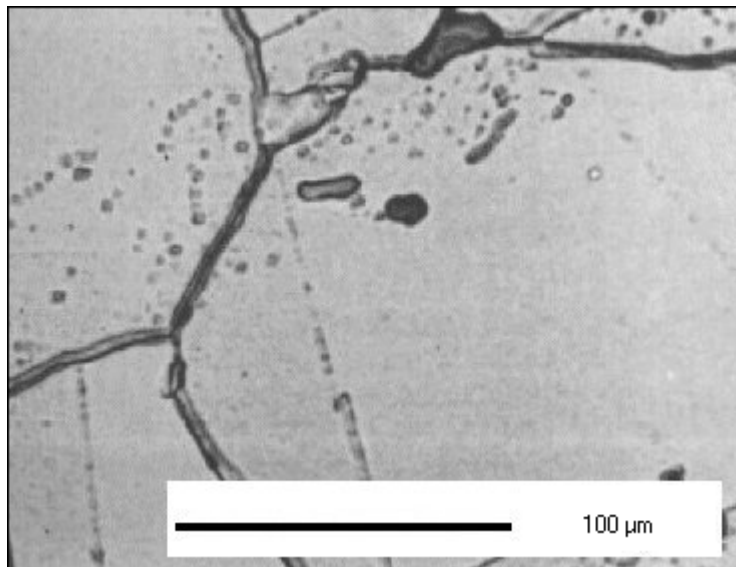
Slika 31: Izmerjeni koeficienti PSE različno debelih delcev M<sub>6</sub>C in za energijo curka elektronov 25 keV, izračunano po modelu Hungerja in Rogaschewskega<sup>87, 88</sup>.

Kot primer takšne analize sem meril debelino Ti(C, N) delcev v nikljevi zlitini N263 (slika 33). Premeri delcev Ti(C, N) faze na obrusu so med 1 in 10 μm. V izbranem primeru Ti(C, N) v nikljevi zlitini N263, pri katerem je  $\eta_{\text{Ti(C, N)}} < \eta_{\text{matrice}}$ , so izmerjene vrednosti  $\eta_r$  konstantne in ustrezajo

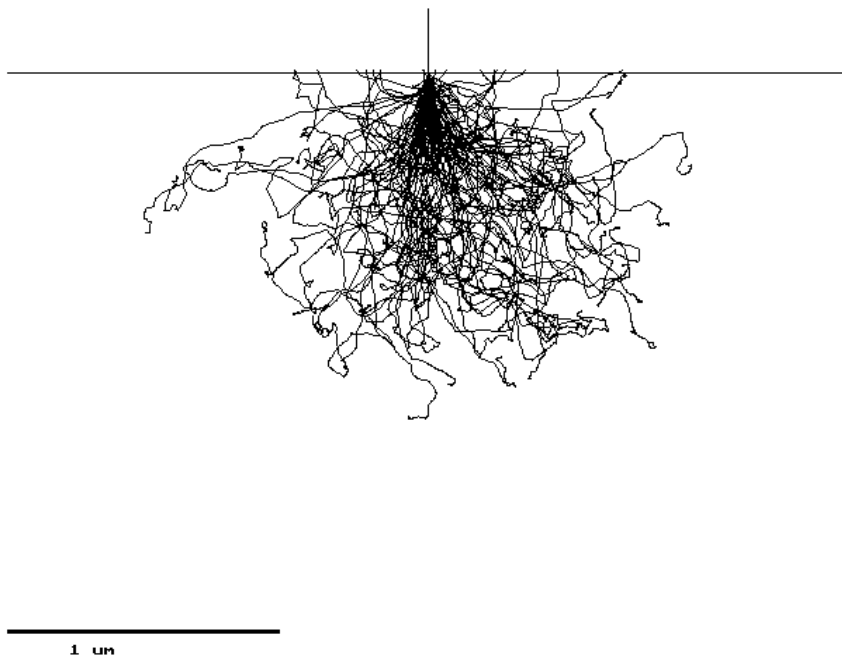
vrednosti za  $\eta_{\text{Ti(C, N)}}$ , dokler je izstopna globina za PSE manjša od debeline izbranega delca. To pomeni, da bo z rastočo pospeševalno napetostjo vrednost izmerjenega  $\eta_r$  začela naraščati tisti hip, ko bo energija elektronov tolikšna, da bodo prodrli v matrico pod izbranim delcem. Meritve debeline sem opravil na treh delcih. Rezultat meritve na enem delcu prikazuje slika 32. Iz nje se vidi, da pri 15.6 keV curek elektronov doseže in začne vzbujati osnovo. Za druga dva delca sta ustrezni energiji 11.4 in 19.1 keV. Debelina delcev je bila v meritvah neznana in sem jo izračunal iz simuliranih interakcijskih volumnov (za energijo 15.6 keV je prikazan na sliki 34). Izračunane debeline so: 0.22, 0.33 in 0.52  $\mu\text{m}$ .



Slika 32: Odvisnost relativnega koeficienta PSE od pospeševalne napetosti za delec Ti(C,N) faze.



Slika 33: Ti (C, N) faza v zlitini N263, Z - kontrast.



Slika 34: Interakcijski volumen za Ti(C, N) pri 15.57 keV,  
(simulacija 100 elektronov).

#### 4.1.5 Primerjava izmerjenih in izračunanih koeficientov PSE za sferične delce v matrici

Znano je, da pri masivnih vzorcih izmerjeni koeficient PSE narašča z naraščajočim poprečnim atomskim številom vzorca<sup>9-18</sup>. Pri tankoplastnih vzorcih pa lahko elektronski curek prodre skozi plast in vzbuja podlago. Izmerjeni koeficient PSE je v takem primeru odvisen<sup>89</sup> od atomskih števil elementov v plasti in podlagi, ter od debeline plasti in od pospeševalne napetosti. Z rastočo debelino plasti, ki ima atomsko število večje od atomskega števila podlage, narašča koeficient PSE od vrednosti za podlago do vrednosti za masivni material plasti. V obratnem primeru pojema od vrednosti za masivni material plasti do vrednosti za podlago.

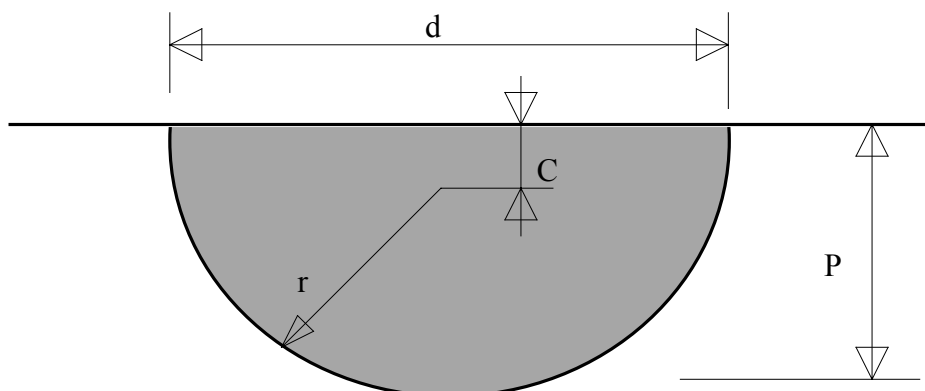
Z Monte Carlo simulacijo je bilo pokazano, da so pri meritvah koeficientov PSE za krogličaste delce v matrici možne anomalije<sup>90</sup>. Zaradi prodiranja elektronov v matrico in njihovega lateralnega sipanja vpliva na vrednost koeficienta PSE - poleg parametrov naštetih pri tenkoplastnih vzorcih - tudi geometrija delca in lokacija elektronskega curka na delcu. Vsled tega je izmerjeni koeficient PSE delca lahko večji ali manjši od svoje normalne vrednosti, vedno pa je v ozkem območju ob meji med delcem in matrico koeficient PSE faze z večjim atomskim številom večji, faze z manjšim atomskim številom pa manjši od svoje normalne vrednosti. Medtem ko je bil ta pojav že prej eksperimentalno ugotovljen na mejah med plastmi v prečno prerezanih tenkoplastnih strukturah<sup>91,92</sup>, pa po podatkih iz literature do sedaj še ni bila opravljena sistematična študija vpliva premera, debeline in atomskega števila sferičnih delcev v matrici na koeficient povratnega sipanja.

Zato sem primerjal meritve profilov PSE na sferičnih delcih z ustreznimi Monte Carlo izračuni za dva primera:

1. za delce jekla BRM2 v matrici z manjšim atomskim številom (Al);
2. za delce MnS v matrici z večjim atomskim številom (Fe).

V zvezi z Monte Carlo izračuni je pomembna tudi izbira modela simulacije. Model večkratnega sipanja običajno odpove, ko je dolžina koraka v simulaciji enaka ali večja od premera delca. Zato se uporablja model enojnega sipanja ali pa kombinacija obeh modelov (hibridni model). V modelu enojnega sipanja je dolžina koraka (v odvisnosti od vzorca in vzbujevalnih pogojev je običajno med 1 in 100 nm) približno za faktor deset manjša kot v modelu večkratnega sipanja.

Geometrija sferičnega delca v matrici je opisana s premerom delca  $d$  (opazovani premer delca), radijem  $r$ , debelino  $P$  in razdaljo  $C$  med središčem delca in površino vzorca (slika 35).



Slika 35: Geometrija delca v matrici.

Če sta poznana opazovani premer in debelina se radij celega delca izračuna iz enačbe:

$$r = \frac{P^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2}{2 \cdot P} \quad (73)$$

Z razdaljo med središčem delca in površino vzorca:

$$C = P - r \quad (74)$$

je enačba površine delca:

$$x^2 + y^2 + (z + C)^2 = r^2 \quad (75)$$

Ko elektron potuje v vzorcu, je v vsakem trenutku simulacije možno določiti, ali se nahaja v delcu ali v matrici z uporabo enačbe (75) in koordinat elektrona  $(x, y, z)$ . Za Monte Carlo simulacijo sem za opisano geometrijo uporabil program Casino<sup>5-8</sup>, ki uporablja model enojnega sipanja. V programu so namesto Rutherfordovega elastičnega sipalnega preseka uporabljene tabelirane Mottove vrednosti po Czyzewskem<sup>93</sup>, za izračun specifične energije elektrona pa empirična enačba po Joyu in Luou<sup>94</sup>. Za sistem, ki vsebuje le po en element v delcu in matrici, je program zelo enostaven in podoben temu v prilogi A. Če pa delec in matrica vsebujeta več elementov, pa

je treba v vsakem koraku elektrona vedeti, na katerem atomu se je elektron elastično sipal. Za izbiro le tega si definiramo niz verjetnosti P:

$$P_j = \frac{\sum_{i=1}^j a_i(\sigma_E)_i}{\sum_{i=1}^n a_i(\sigma_E)_i} \dots (i, j = 1, n) \quad (76)$$

kjer je  $a_i$  - atomski delež in  $\sigma_E$  - elastični sipalni presek elementa  $i$  v  $n$  komponentnem sistemu. Za izbiro ustreznega elementa nato v programu uporabimo naključno število. Vpadni elektron trči z  $j$  - tim atomom če je izpolnjen pogoj:

$$P_{j-1} \leq RND \leq P_j \quad (77)$$

Nadalje je potrebno v programu spremeniti enačbi (41) in (43) za izračun specifične izgube energije elektrona:

$$\frac{dE}{dS} = -\frac{78500 \cdot \rho}{E_i} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{c_j \cdot Z_j}{A_j} \cdot \ln\left(\frac{1.166 \cdot E_i}{J_j}\right) \quad (\text{keV/cm}) \quad (78)$$

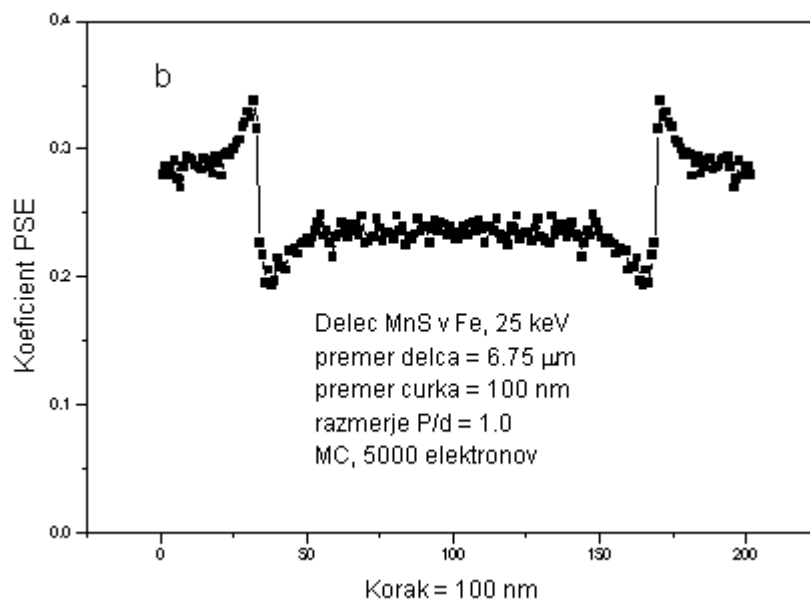
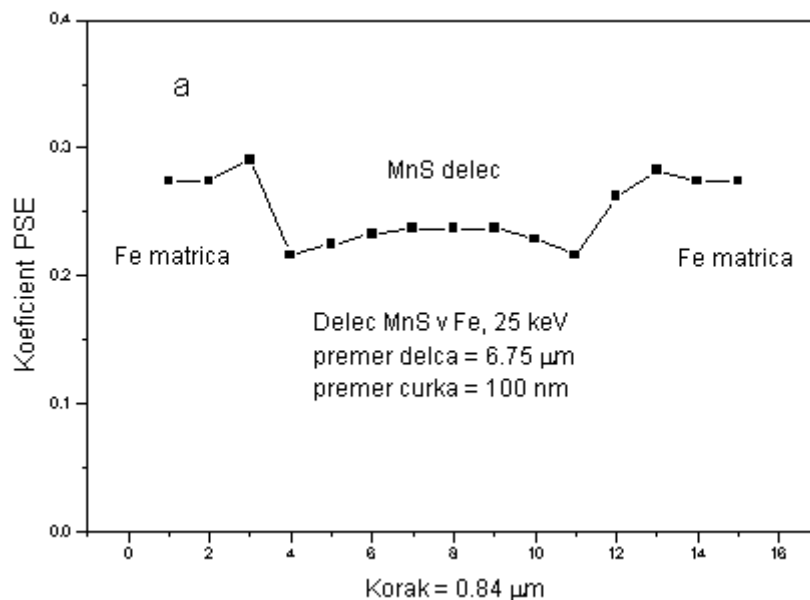
$$\frac{dE}{dS} = -\sum_{j=1}^n \frac{c_j \cdot 62400 \cdot Z_j}{(E_i \cdot J_j \cdot A_j)^{1/2}} \quad (\text{keV/cm}) \quad (79)$$

kjer je  $\rho$  - gostota delca,  $E_i$  - energija elektrona,  $c_j$ ,  $Z_j$ ,  $A_j$  in  $J_j$  masni delež, atomsko število, atomska masa in ionizacijska energija elementa  $j$ . Vsi ti izračuni so časovno zamudni, saj potekajo znotraj Monte Carlo zanke. Za simulacijo 5000 elektronov z začetno energijo 25 keV rabi računalnik s procesorjem Pentium 75 MHz okrog 6 minut.

#### 4.1.5.1 Anomalije koeficienta PSE na fazni meji delec - matrica

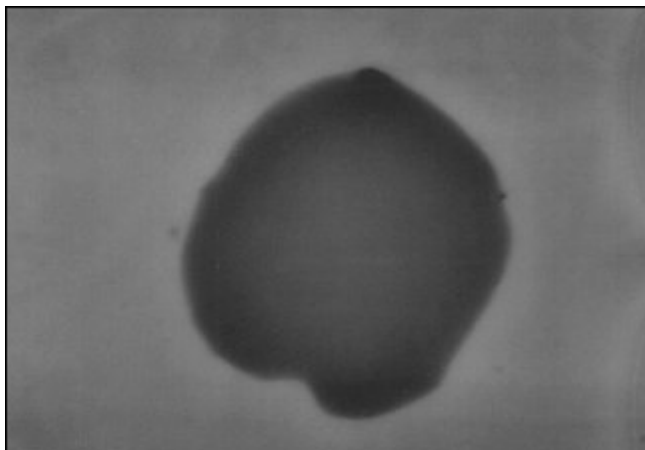
Uvodoma omenjene anomalije na meji delec - matrica se pokažejo pri snemanju linijskih PSE profilov preko preseka delcev, kot je razvidno iz slike 36 za vključek MnS v jeklu. MnS vključki v jeklu NA204 imajo približno sferično obliko (slika 37) in imajo vedno stehiometrično sestavo<sup>95</sup> (36.8 mas.% S in 63.2 mas.% Mn). Atomsko število MnS vključka (21.48) je manjše od

atomskega števila Fe matrice (26). Na sliki 36, ki prikazuje izmerjeni in izračunani PSE profil preko delca MnS s premerom  $6.75\ \mu\text{m}$ , sta jasno razvidna minimum in maksimum na mejnem področju na strani matrice. Koeficient PSE narašča od vrednosti Fe do maksimuma na matrični strani meje in po minimumu na drugi strani meje naraste do vrednosti koeficienta MnS.



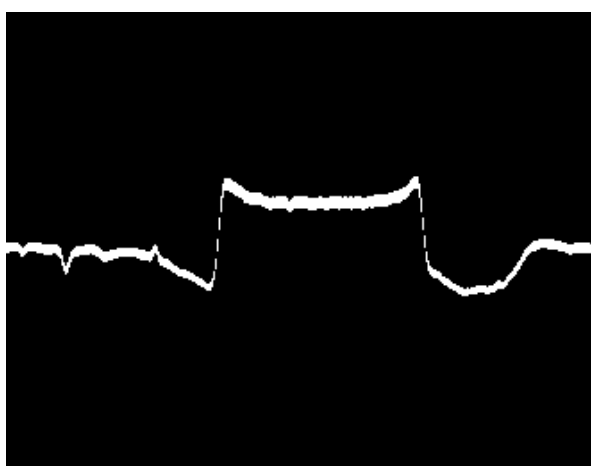
Slika 36: Izmerjeni (a) in izračunani (b) PSE profil pri 25 keV za delec MnS s premerom  $6.75\ \mu\text{m}$  v Fe matrici.



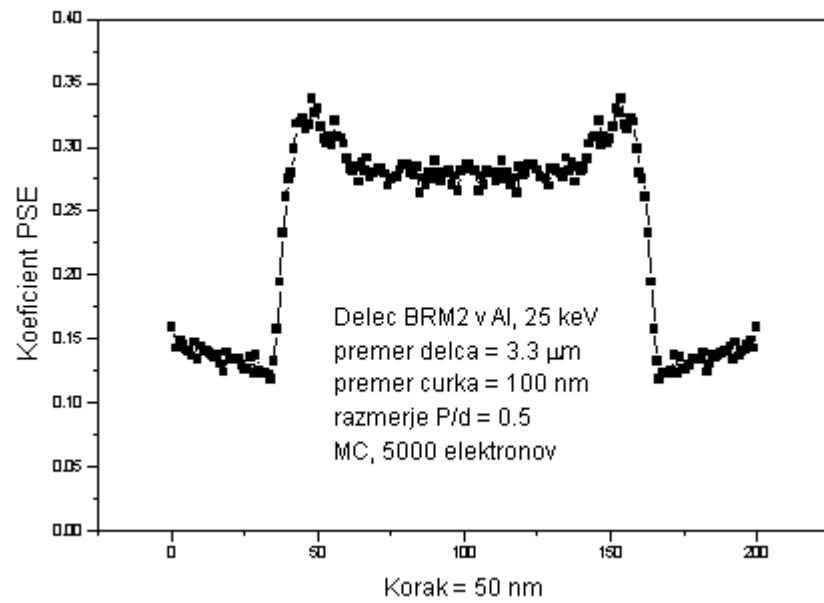


Slika 37: Vključek MnS v jeklu NA204, 25 keV,  
Z - kontrast, horizontalna širina slike = 13.4  $\mu\text{m}$ .

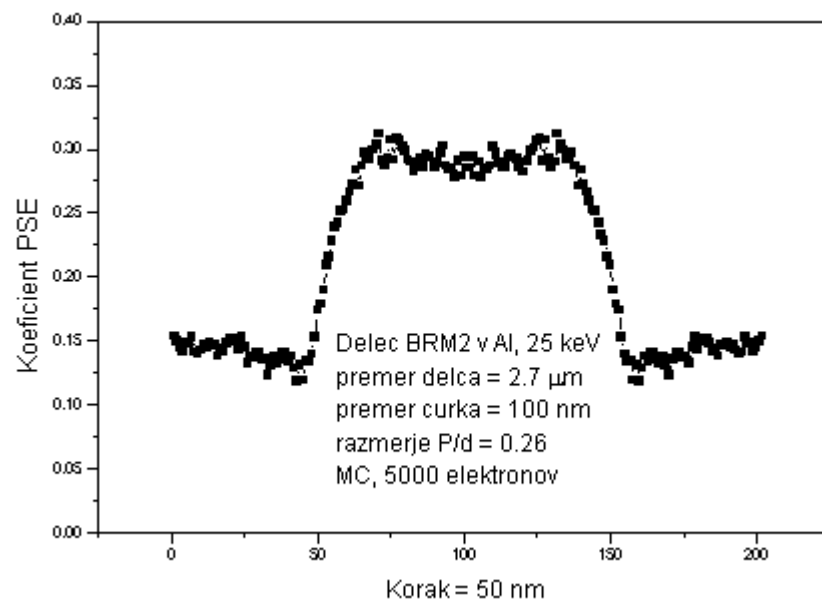
Kot je bilo že omenjeno je vzrok za pojav minimuma in maksimuma v ozkem območju na meji matrica - delec posledica lateralnega sipanja elektronov na delcu in delnega zasenčenja PSE signala vsled delca. Velikost ekstrema na meji matrica - delec je odvisna od razlike atomskega števila delca in matrice. Na slikah posnetih s PSE (Z - kontrast) je ta pojav viden kot svetli - temni pas na meji matrica - delec, kar je lepo razvidno ob delcu MnS v Fe (slika 37). Slika 38 kaže PSE profil za delec BRM2 v Al matrici. Na slikah 39, 40 in 41 pa so prikazani izračunani profili za tri različne premere delca BRM2 z radijem 1.65  $\mu\text{m}$  v Al matrici, iz katerih je očitno da se z zmanjševanjem razmerja med debelino in premerom delca poleg vrednosti koeficienta PSE v sredini delca spreminja tudi njegov opazovani premer.



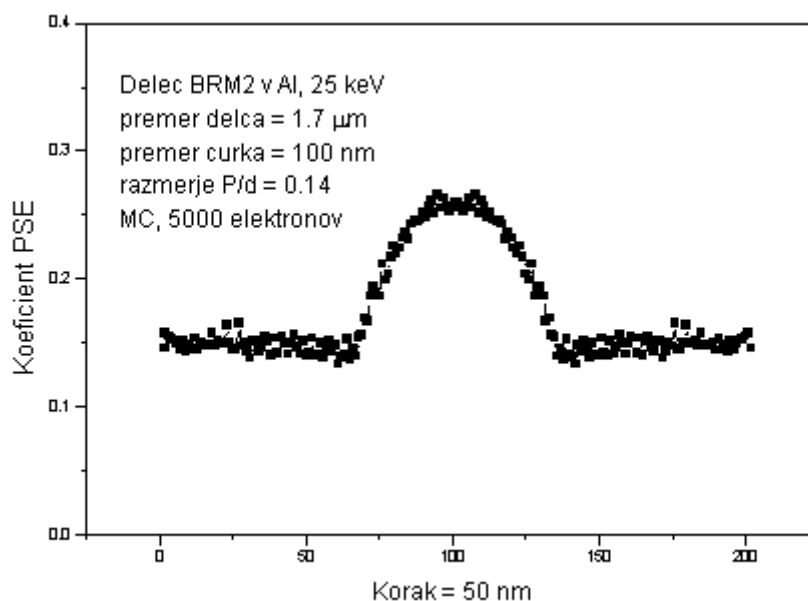
Slika 38: Posneti PSE profil preko delca BRM2 premera  
6.5  $\mu\text{m}$ , horizontalna širina slike = 19.0  $\mu\text{m}$ .



Slika 39: Izračunani PSE profil preko delca BRM2 premera 3.3 μm pri 25 keV.



Slika 40: Izračunani PSE profil preko delca BRM2 premera 2.7 μm pri 25 keV.



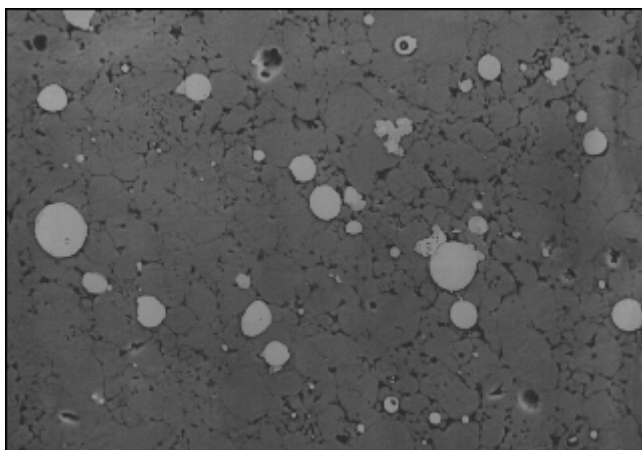
Slika 41: Izračunani PSE profil preko delca BRM2 premera 1.7  $\mu\text{m}$  pri 25 keV.

Tudi ti profili kažejo, da v ozkem območju ob meji matrica - delec pade koeficient PSE na strani Al pod vrednost za Al (minimum), na strani delca pa zraste nad vrednost koeficienta za BRM2 (maksimum). Koeficient PSE na strani Al pade od vrednosti za Al (0.138, izračunane z MC) do minimalne vrednosti 0.11, na strani delca naraste do maksimalne vrednosti 0.34 in nato pade na vrednost koeficienta PSE za BRM2 (0.299, izračunane z MC).

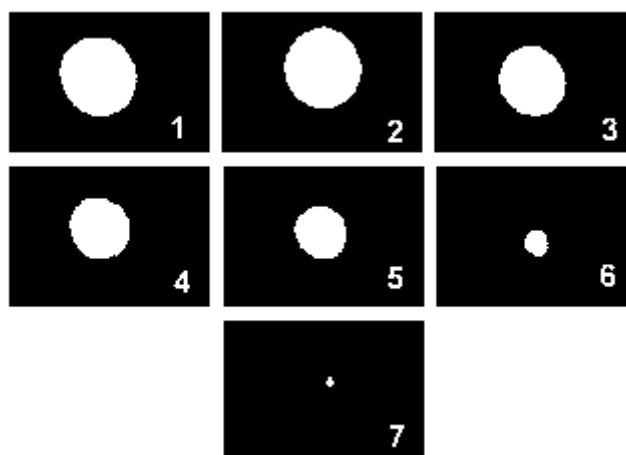
#### 4.1.5.2 Meritve in izračun koeficientov PSE za delce BRM2 v Al

Meritve koeficienta PSE sem opravil na sferičnih delcih jekla BRM2 v Al matrici (slika 42). Preiskava delcev BRM2 v SEM z Z-kontrastom je pokazala, da mikrostrukura delcev vsebuje tanko karbidno mrežo na mejah zrn in enakomerno porazdeljene drobne karbide velikosti pod 0.5  $\mu\text{m}$  in vseh meritvah sem privzel, da so delci homogeni. Atomsko število delca (34.34) je večje od atomskega števila matrice (13). Koeficiente PSE sem izračunal iz diagrama na sliki 16. Za ugotovitev odvisnosti koeficienta PSE od geometrije delca sem opravil sedem meritev na različnih prerezih istega delca, ki sem jih pripravil z zaporednim poliranjem (čas 30 s, 1/4  $\mu\text{m}$  diamantna pasta, 150 obratov/min). Zaporedni posnetki merjenega delca so prikazani na sliki 43. Opazovani premer delca naraste od začetne vrednosti 4.5  $\mu\text{m}$  do maksimalne vrednosti 4.6  $\mu\text{m}$ , ki ustreza ekvatorskemu preseku delca, ter nato pada do premera 0.6  $\mu\text{m}$ .

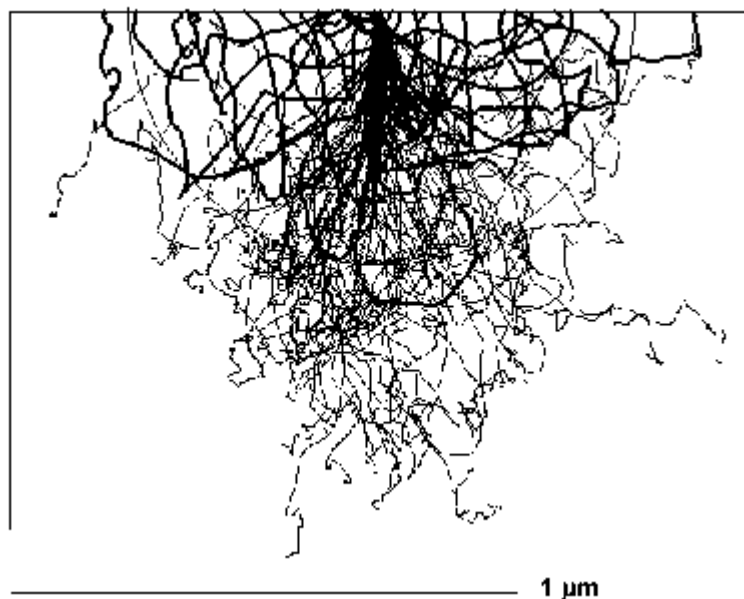
Monte Carlo izračuni so bili opravljeni za enake eksperimentalne pogoje kot pri meritvah. Za simulacijo sem uporabil 5000 elektronov. Slika 44 prikazuje interakcijski volumen za delec premera  $1\ \mu\text{m}$  in razmerje  $P/d = 1$ . Glede na to, da lahko ravnina vzorca prereže vključke pri različnih vrednostih  $P$  (slika 35), velja približno, da pri razmerju  $P/d = 0.1$  večina interakcij poteka v matrici, medtem ko pri razmerju  $P/d = 2$  le-te skoraj v celoti potekajo v delcu. Na sliki 45 so primerjane izmerjene vrednosti koeficienta PSE na sredini delca prikazanega na sliki 43, po zaporednih poliranjih z vrednostmi izračunanimi z Monte Carlo simulacijo za delec BRM2 s premerom  $4.6\ \mu\text{m}$ . Očitno je, da se meritve dovolj dobro skladajo z izračunano krivuljo. Na slikah 46 in 47 so prikazane izračunane odvisnosti koeficienta PSE od opazovanih premerov delcev za delca s premerom  $3.3$  in  $6.1\ \mu\text{m}$ . Točke na vejah P1 ustrezajo presekom delcev nad ekvatorsko ravnino, na vejah P2 pa pod njo.



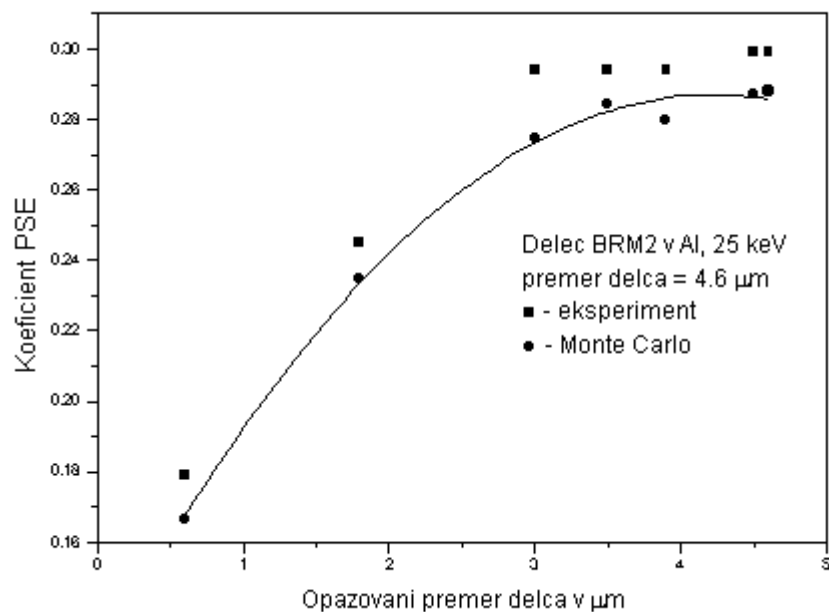
Slika 42: Delci BRM2 v Al matrici, 25 keV, sekundarni elektroni, horizontalna širina slike =  $570.0\ \mu\text{m}$ .



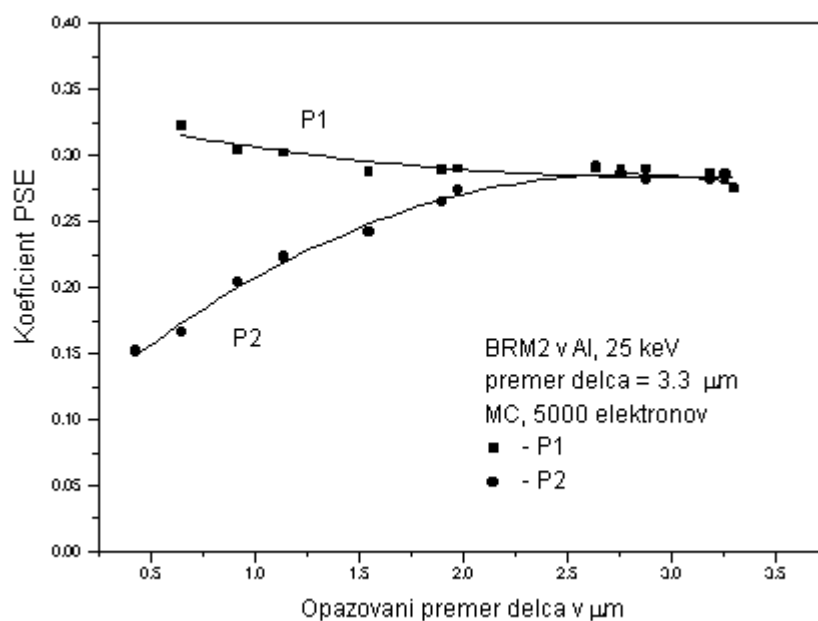
Slika 43: Binarne slike delca BRM2 v Al matrici po poliranjih do premerov:  
1 ( $4.5\ \mu\text{m}$ ), 2 ( $4.6\ \mu\text{m}$ ), 3 ( $3.9\ \mu\text{m}$ ), 4 ( $3.5\ \mu\text{m}$ ), 5 ( $3.0\ \mu\text{m}$ ), 6 ( $1.8\ \mu\text{m}$ ), 7 ( $0.6\ \mu\text{m}$ ),  
horizontalna širina slike =  $11.4\ \mu\text{m}$ .



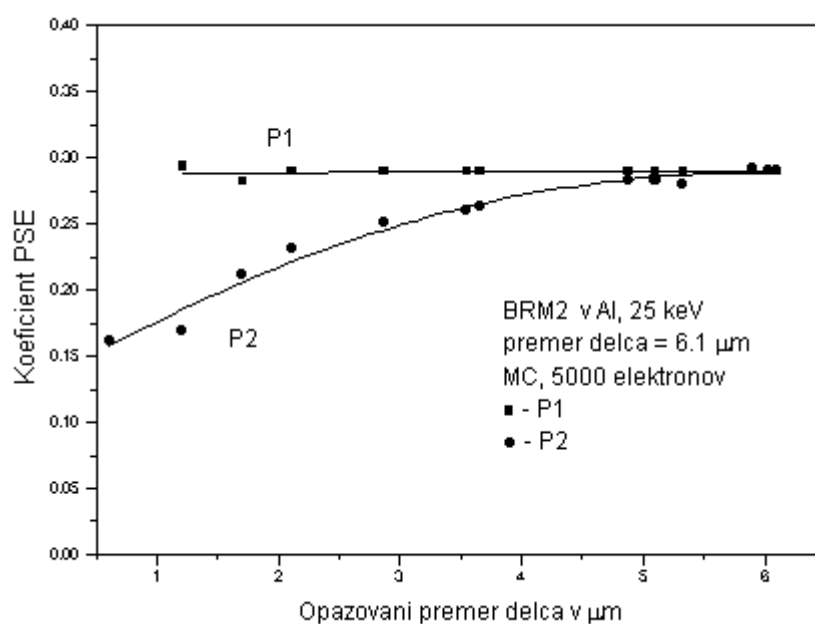
Slika 44: Interakcijski volumen za delec BRM2 s premerom  $1 \mu\text{m}$  in razmerjem  $P/d = 1$  (25 keV, simulacija 100 elektronov).



Slika 45: Primerjava izmerjenih in izračunanih koeficientov PSE v odvisnosti od premera delca BRM2 pri 25 keV.



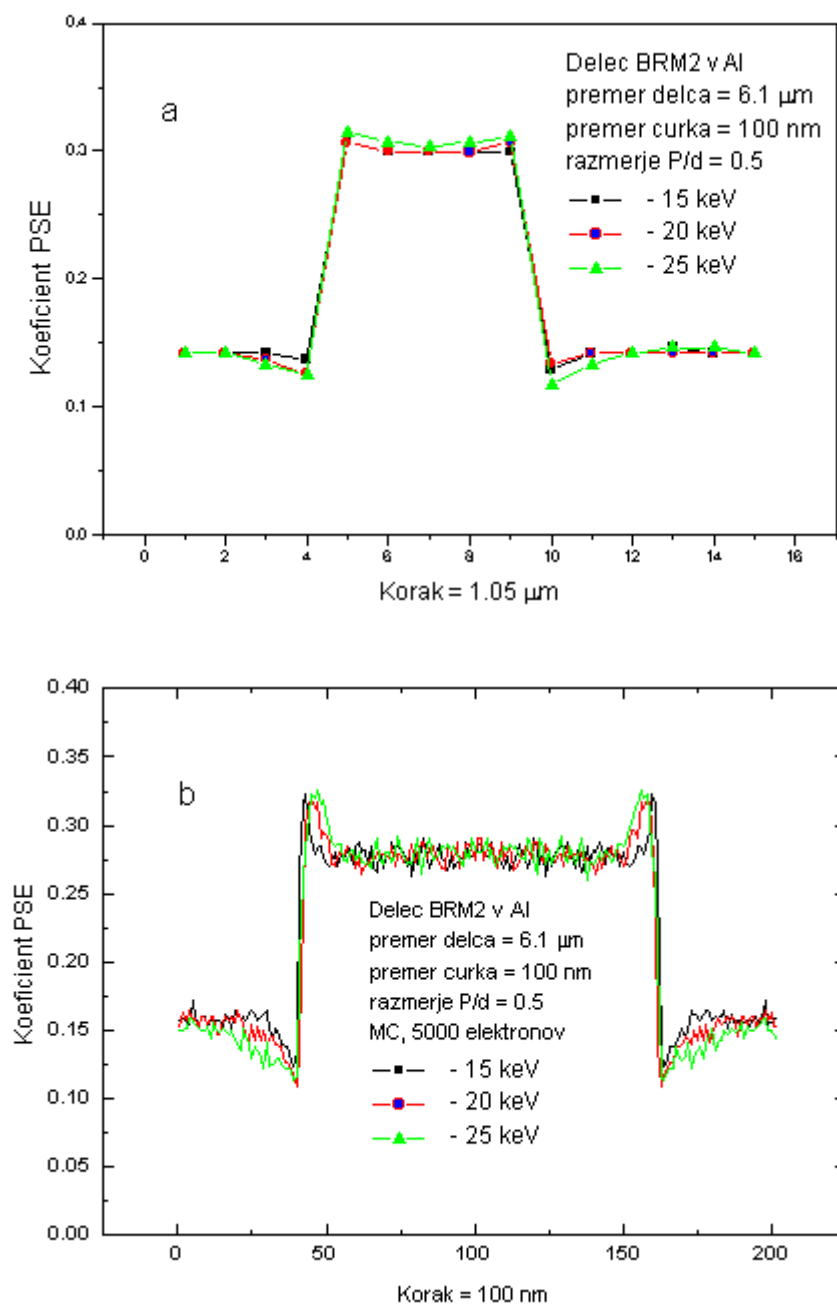
Slika 46: Izračunana odvisnost koeficienta PSE od delca BRM2 premera 3.3  $\mu\text{m}$  pri 25 keV.



Slika 47: Izračunana odvisnost koeficienta PSE od delca BRM2 premera 6.1  $\mu\text{m}$  pri 25 keV.

Odvisnost koeficienta PSE od pospeševalne napetosti sem meril na delcu s premerom 6.1  $\mu\text{m}$  pri 15, 20 in 25 keV ter pri enakih pogoji kot pri prejšnji meritvi. Na istem delcu sem opravil sedem

meritev pri premerih 5.83, 6.0, 6.1 (ekvator delca), 5.83, 5.33, 5.0 in 1.5  $\mu\text{m}$ . Pri vseh meritvah sem dobil tipični profil, ki je prikazan na sliki 48 za delec premera 6.1  $\mu\text{m}$ . Iz slike je razvidno, da ostajata v energijskem območju med 15 in 25 keV koeficient PSE in oblika PSE profila skoraj nespremenjena. Majhne razlike so opazne le v ozkem obmejnem območju, kjer z rastočo pospeševalno napetostjo nekoliko naraste maksimalna in pade minimalna vrednost koeficienta PSE.

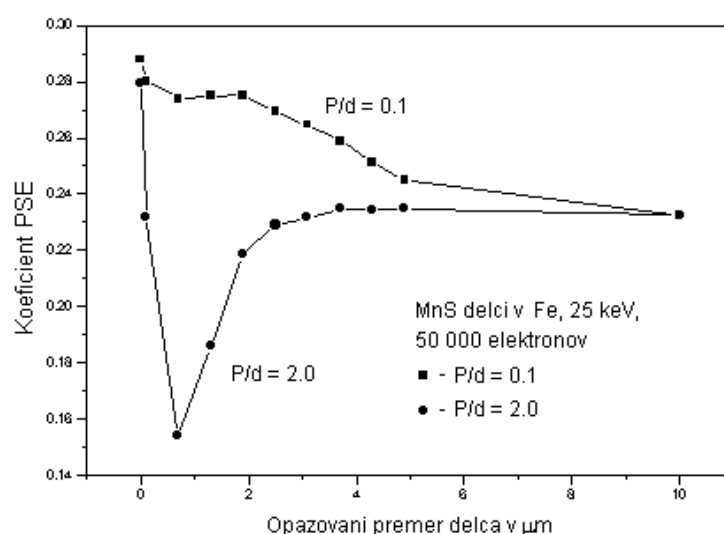


Slika 48: Izmerjeni (a) in izračunani (b) PSE profili pri 15, 20 in 25 keV za delce BRM2 v Al matrici in premer delca = 6.1  $\mu\text{m}$ .

Za razliko od diagramov na sl. 46 in 47, ki kažeta odvisnost  $\eta = f(d)r = \text{konst.}$  za delce BRM2 v aluminiju, je na sliki 49 prikazana odvisnost koeficientov PSE od opazovanih premerov delcev [ $\eta = f(d)P/d = \text{konst.}$ ] za dve dovolj ekstremni vrednosti razmerja  $P/d$  (glej sliko 35) in sicer za  $P/d = 0.1$  in  $P/d = 2$ . Seveda ustreza pri tem vsaki vrednosti  $d$  na posamezni krivulji drugačna vrednost polmera delca. Iz enačbe (73) sledi, da je pri konstantni vrednosti  $P/d$  zveza med  $r$  in  $d$  linearna:

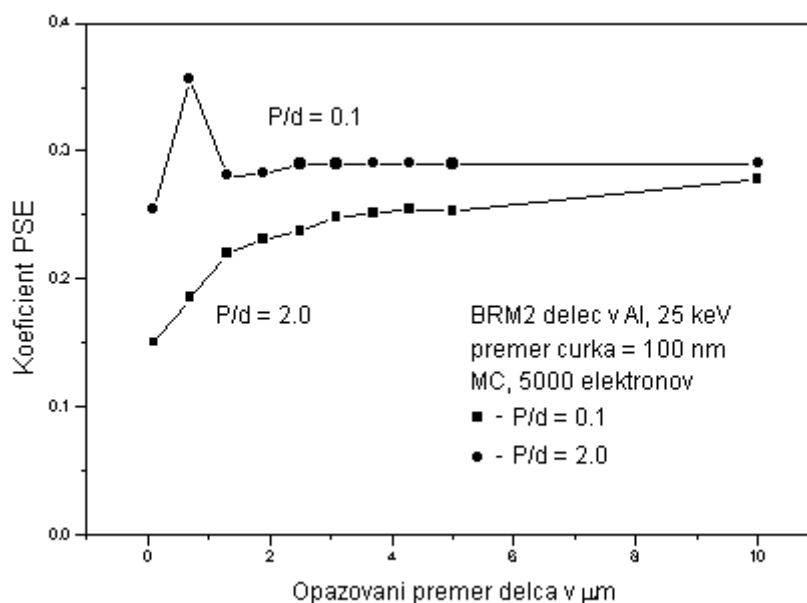
$$r = \frac{d \left[ 1 + 4(P/d)^2 \right]}{8(P/d)} \quad (80)$$

tako, da na krivulji s  $P/d = 0.1$  v območju  $0 \leq d \leq 10 \mu\text{m}$  polmer delca linearno raste od 0 do  $13 \mu\text{m}$ , na krivulji s  $P/d = 2$  pa od 0 do  $10.6 \mu\text{m}$ . Vrh na krivulji za  $P/d = 2$  pri  $d = 0.6 \mu\text{m}$  (in pri podobnih majhnih delcih na krivuljah za druge vrednosti  $P/d$ , ki zaradi preglednosti niso prikazane na sliki) je posledica stranskega sipanja elektronov iz delca z večjim atomskim številom v matrico z manjšim atomskim številom. Take krivulje, izračunane za različne pospeševalne napetosti, omogočajo oceno vrednosti geometrijskih dimenzij delcev (razmerja  $P/d$  in polmera), nad katerimi geometrija delca nima vpliva na meritev koeficienta PSE delca v matrici. Iz krivulj za še druge vrednosti  $P/d$ , ki zaradi preglednosti na sliki 49 niso prikazane, sledi, da za delce BRM2 v aluminiju to velja za razmerja  $P/d \geq 0.5$  in sicer pri  $P/d = 0.5$  za delce z  $r \geq 2.5 \mu\text{m}$ , pri vrednostih  $P/d$  med 1 in 2 pa za delce z  $r$  nad cca  $2 \mu\text{m}$ . Na sliki 50 je enak prikaz za delce MnS v Fe. V tem primeru je na krivulji za  $P/d = 2$  izrazit minimum, ker je poprečno atomsko število za izločke MnS manjše od atomskega števila železa.



Slika 49: Izračunani opazovani premer delca BRM2 v Al v odvisnosti od koeficienta PSE pri 25 keV.





Slika 50: Izračunani opazovani premer delca MnS v Fe v odvisnosti od koeficienta PSE pri 25 keV.

## 4.2 Analiza s PSE

### 4.2.1 Identifikacija faz, ki vsebujejo lahke elemente s kombinacijo analize s PSE in EDS

Za rutinske analize metoda absolutne meritve koeficienta PSE ni primerna in to predvsem zaradi konstrukcije nosilca vzorca (kovinska mrežica nad vzorcem, merilna oprema). Za te namene je mnogo prikladnejša metoda meritve relativnega koeficienta PSE s polprevodniškim detektorjem. Osnovni podatek iz analize je relativni koeficient PSE. Povprečno atomsko število faze  $Z_p$  se določi iz krivulje relativni koeficient PSE - atomsko število. V primeru, da dve dobljeni vrednosti povprečnih atomskih števil ležita zelo blizu na krivulji, ju praktično ni mogoče razlikovati zaradi eksperimentalne napake (npr: AlN z  $Z_p = 10.9$  in  $\text{SiO}_2$  z  $Z_p = 10.8$ ). Fazi pa lahko identificiramo z EDS. Eksperimentalna napaka analize s PSE je odvisna od vrste uporabljenega detektorja in njegove sposobnosti razločevanja faz z različnim atomskim številom. Po podatkih iz literature<sup>73-79</sup> je razločevalna sposobnost polprevodniških detektorjev  $\Delta Z \approx 0.2$ . V SEM pa je možno faze identificirati z EDS. S klasičnim EDS ne moremo analizirati faz, ki vsebujejo lahke elemente ( $Z < 11$ ), zaradi absorpcije rentgenskega sevanja v berilijevem oknu detektorja. Sestavo faz z lahkimi elementi pa lahko ugotovimo s kombinacijo podatkov EDS analize in analize s PSE. Strategija

analize je sledeča: Analizi s PSE in EDS dajeta podatke o povprečnem atomskem številu faze, prisotnih elementih in njihovi količini oziroma relativnih deležih teh elementov. Povprečni atomski števili faze  $Z_{EDS}$  in  $Z_{PSE}$  izračunamo po enačbi (35) iz podatkov EDS in PSE analize. V primerih, ko je  $Z_{EDS} \cong Z_{PSE}$ , faza ne vsebuje lahkih elementov, če pa je  $Z_{EDS}$  večje od  $Z_{PSE}$ , pomeni, da analizirana faza vsebuje lahke elemente. Iz tako dobljenih podatkov nato sestavo faze izračunamo z uporabo enačbe (30). Analiza s PSE je v primerjavi z EDS zelo hitra, saj se podatki od vsake analize točke zberejo v nekaj sekundah.

#### 4.2.2 Razločevalna sposobnost analize s PSE

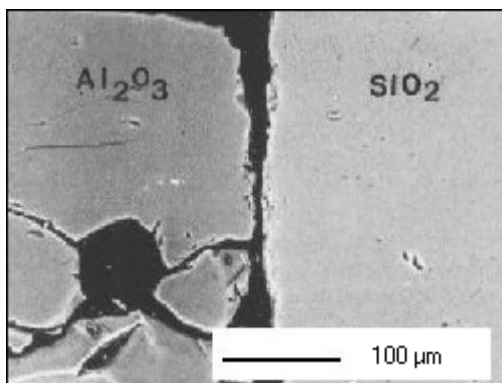
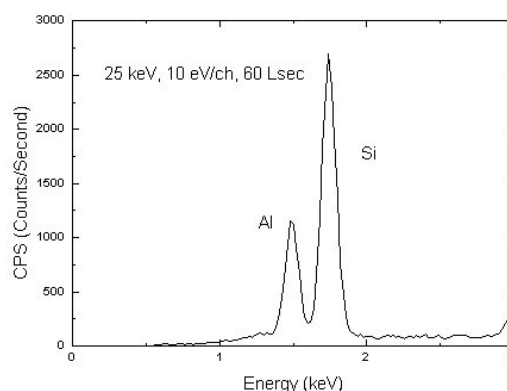
Točnost določevanja sestave s polprevodniškim detektorjem je določena s potrebnim minimalnim tokom curka, ki daje vidni kontrast na sliki. Za polirani vzorec brez raz, se sposobnost razločevanja atomskega števila (Z - kontrast ali kontrast zaradi atomskega števila) oceni iz izraza Wellsa<sup>96</sup>, ki podaja potrebni minimalni tok curka za doseg vidnega kontrasta na sliki:

$$i_p \geq \frac{1.6 \cdot 10^{-17}}{C^2 \cdot t_p} \quad (A) \quad (81)$$

kjer je  $i_p$  - minimalni tok curka elektronov,  $C$  - kontrast na sliki in  $t_p$  - čas na slikovni element (piksel). Kontrast na sliki je definiran kot:

$$C = \frac{s_1 - s_2}{s_p} \quad (82)$$

kjer sta  $s_1$  in  $s_2$  slikovna signala v točkah 1 in 2 in  $s_p$  - povprečna vrednost slikovnega signala. Ball<sup>2</sup> je izračunal, da razlika v atomskem številu med fazami v vzorcu z  $\Delta Z = 1$ , daje približno 1 % kontrast na sliki (to je  $C \cong 0.01 \cdot \Delta Z$ ). Ker je SEM običajno opremljen s polprevodniškim detektorjem, v našem primeru s silicijevim p - n polprevodniškim detektorjem, lahko z njim snemamo slike, katerih kontrast je posledica razlik v atomskem številu faz (Z - kontrast). Kot referenčni standard sem uporabil vzorec izdelan iz  $Al_2O_3$  (atomsko število 10.6) in  $SiO_2$  (atomsko število 10.8) z razliko 0.2 v atomskem številu. Slika 51 prikazuje vzorec  $Al_2O_3 - SiO_2$  z vidnim kontrastom kot posledica razlik v atomskem številu med obema oksidoma in slika 52 pa EDS spekter. To pomeni, da je detektor sposoben ločiti faze z medsebojno razliko v atomskem številu 0.2, kar predstavlja praktično ločljivost detektorja.

Slika 51: Vzorec  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Z - kontrast.Slika 52: EDS spekter vzorca  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Najmanjšo merljivo razliko v sestavi  $\Delta C$  za primer binarnega vzorca AB, pri čemer je:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1}{1 - C_2} \quad (83)$$

razmerje atomskih koncentracij obeh komponent, izračunamo tako, da ga vstavimo v enačbo (35):

$$Z_p = \frac{Z_1^2 \cdot \frac{C_1}{1 - C_1} + Z_2^2}{Z_1 \cdot \frac{C_1}{1 - C_1} + Z_2} \quad (84)$$

ki jo odvajamo in uredimo:

$$\frac{dZ_p}{dC_1} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot (Z_1 - Z_2) \cdot (1 - 2 \cdot C_1)}{\left[ C_1 \cdot Z_1 + (1 - C_1)^2 \cdot Z_2 \right]^2} \quad (85)$$

Za razredčeni trdni binarni sistem je  $C_1 \approx 1$  in enačba (85) se poenostavi v:

$$\frac{dZ_p}{dC_1} = \frac{Z_2 \cdot (Z_2 - Z_1)}{Z_1} \quad (86)$$

Variacija povprečnega atomskega števila s sestavo je tem večja, čim večja sta razlika in razmerje atomskih števil obeh komponent vzorca. Če je  $\Delta Z_p$  najmanjša merljiva razlika v atomskem številu se merljiva razlika v sestavi  $\Delta C_1$  oceni iz enačbe (86):

$$\Delta C_1 \cong \Delta Z_p \cdot \frac{Z_1}{Z_2} \cdot \frac{1}{(Z_2 - Z_1)} \quad (87)$$

#### 4.2.3 Ocena točnosti analize s PSE

Za oceno točnosti analize s PSE sem analiziral 10 naključno izbranih mest na poliranem vzorcu zlitine Sn - Pb (93.15 mas.% Sn in 6.84 mas.% Pb). Vse analize so bile opravljene pri 25 keV, pravokotnem vpadu curka elektronov, na površini 130 x 100  $\mu\text{m}$ , na istem mestu s PSE in EDS. Sestavo določeno s PSE sem izračunal z uporabo enačbe (30). Slika 53 prikazuje mikrostrukturo poliranega vzorca, sestavljeno iz evtektične faze Sn - Pb in matrice bogate s Sn. EDS spekter je prikazan na sliki 54. Dobljena povprečna rezultata analize s PSE in EDS sem primerjal z rezultatom kemijske analize in absolutne in relativne napake izračunal po enačbah:

$$an = C_{KA} - C_{PSE,EDS} \quad (88)$$

$$rn = \frac{C_{KA} - C_{PSE,EDS}}{C_{KA}} \cdot 100 \quad (89)$$

kjer je  $an$  - absolutna napaka,  $C_{PSE, EDS}$  - masna koncentracija elementa določena s PSE ali EDS,  $C_{KA}$  - masna koncentracija elementa določena s kemijsko analizo (KA) in  $rn$  - relativna napaka analize. Rezultati analize so podani v tabeli 11, ki kaže, da daje analiza s PSE rezultate, ki po svoji točnosti ustrezajo rezultatom semi-kvantitativne analize<sup>97</sup> z EDS.

Celotna napaka analize s PSE je vsota posameznih napak, ki jih razdelimo v :

##### 1. Napake zaradi operaterja

- napake v pripravi vzorcev in standardov (topografija vzorčne površine)
- geometrijske napake (točnost nastavitve razdalje vzorec - detektor)

##### 2. Napake zaradi instrumenta

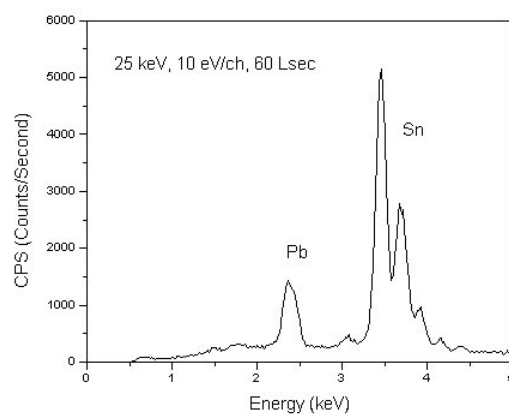
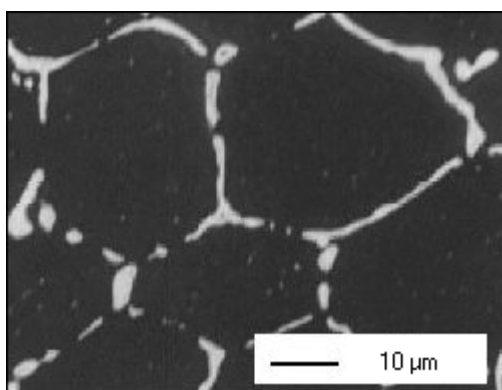
- nestabilnost elektronskega toka
- kontaminacije vzorčne površine
- napake merilnega instrumenta
- napake detektorja PSE

### 3. Napake v modelu

- napake zaradi uporabljenih enačb

Tabela 11: Rezultati analize Sn - Pb vzorca pri 25 keV.

Analiza	mas. % Sn	mas. % Pb	Absolutna napaka $\sigma_{Sn}$	Relativna napaka $\sigma_{Sn}$	Absolutna napaka $\sigma_{Pb}$	Relativna napaka $\sigma_{Pb}$
Kemijska analiza	93.15 +/- 0.4	6.84 +/- 0.2	-	-	-	-
EDS analiza	94.80 +/- 0.6	5.20 +/- 0.6	1.65	1.77	1.64	23.97
PSE analiza	95.77 +/- 1.6	4.23 +/- 1.6	2.62	2.81	2.61	38.15



Slika 53: Vzorec Pb - Sn, Z - kontrast.

Slika 54: EDS spekter vzorca Pb - Sn.

Točnost meritve signala detektorja PSE je +/- 2 %. V času 200 s se merjeni signal PSE od bakrovega standarda obsevanega s 25 keV curkom elektronov, spremeni zaradi nestabilnosti toka curka za 0.6 %. Reproducibilnost ali ponovljivost analize je zmožnost metode za ponovitev

istih pogojev in meritve. Podaja se kot  $(\sigma / \eta_r) \cdot 100$  v procentih. Pri 30 meritvah signala detektorja PSE na vzorcih silicija, kroma, molibdena, antimona in volframa pri 25 keV, analiznem času 1 s in pravokotnem vpadu curka elektronov sem dobil rezultate podane v tabeli 12, ki kaže da je povprečna variacija 2.3 %. Vpliv ostalih napak je težko izmeriti brez preciznejše merilne opreme (npr: merilec toka Keithley). Literatura<sup>98 - 100</sup> omenja, da je celotna relativna napaka analize s PSE +/- 5 %.

Tabela 12: Rezultati meritve reproducibilnosti analize.

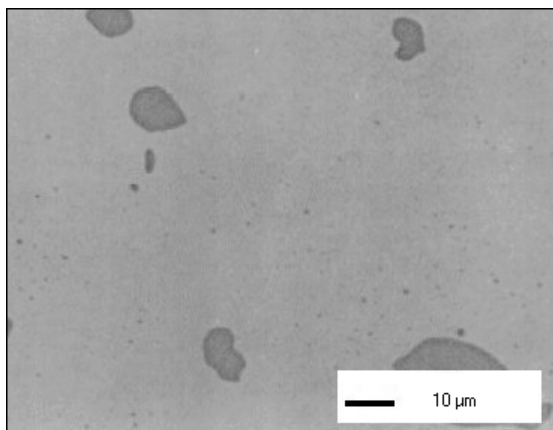
Vzorec	Srednja vrednost relativnega koeficienta PSE $\eta_r$	Reproducibilnost $(\sigma / \eta_r) \cdot 100$ (%)
Si	0.46 +/- 0.01	2.2
Cr	0.84 +/- 0.02	2.4
Cu	1.01 +/- 0.02	2.0
Mo	1.21 +/- 0.03	2.5
Sb	1.32 +/- 0.03	2.3
W	1.55 +/- 0.06	3.8

#### 4.2.4 Analiza faz v jeklih in nikeljevih zlitinah

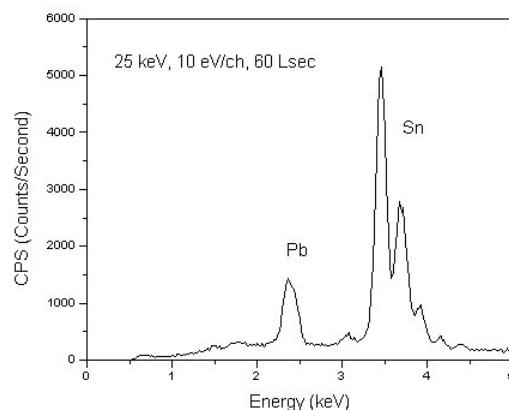
Uporabnost PSE za analizo faz, ki vsebujejo lahke elemente sem preiskusal na vzorcih orodnih jekel, nerjavnih jeklih ter nikeljevih zlitinah. Analiziral sem sulfidne vključke, okside, karbide in karbonitride. Tabela 2 podaja kemijsko sestavo vzorcev. Vse analize sem opravil na 5 naključno izbranih mestih z metodo točkovne analize, pravokotnem vpadu elektronov, 10 mm razdalji vzorec - detektor in analiznem času 3 s. Pospeševalne napetosti pri meritvah so bile izbrane v skladu z velikostjo delcev, tako da ni prišlo do prodiranja elektronov v matrico in lateralnega sipanja elektronov. Premer curka elektronov se v SEM meri z linijskim rastriranjem preko roba zlomljene Si rezine in meritvijo signala presevnih elektronov. Ker SEM JEOL JSM 35 - CF ni opremljen z detektorjem presevnih elektronov<sup>101</sup> sem premer curka elektronov ocenil z uporabo diagrama Smitha<sup>70</sup>. Za pospeševalne napetosti med 10 in 30 keV, tokove  $10^{-8}$  do  $10^{-10}$  A in volframovo nitko je ocenjeni premer curka elektronov med 10 in 200 nm in je bistveno manjši od premera analiziranih faz. Meritve relativnega koeficienta PSE sem opravil s polprevodniškim detektorjem JEOL 35 - BEI, EDS analizo z energijskim spektrometrom EDAX 9100/40<sup>102</sup> in rentgensko uklonsko analizo (XRD) s strukturnim rentgenom Siemens Kristalloflex 4. Sestavo faz pri PSE in EDS analizi sem izračunal z rešitvijo enačbe (30) in metodo ZAF<sup>103</sup> (program CITZAF<sup>104</sup>). Tabela 13 podaja rezultate Monte Carlo simulacije, analize s PSE in EDS ter

korigirane sestave faz. Delci analiziranih faz so imeli večji premer od premerov izračunanih interakcijskih območij z Monte Carlo simulacijo. Z njo sem tudi izračunal relativne koeficiente PSE posameznih faz. Atomsko število faz dobljeno s EDS analizo sem izračunal z uporabo enačbe (35). Korigirana sestava faz je bila izračunana z uporabo Castaingove enačbe (30). Atomsko število faz dobljeno z PSE in relativne koeficiente PSE posameznih elementov v fazah sem izračunal iz kalibracijske krivulje podane z enačbo (61). Primerjava izračunanih in izmerjenih relativnih koeficientov PSE kaže, da daje Monte Carlo simulacija v povprečju za 0.025 višje absolutne vrednosti. Razlika je posledica tega, ker je izračunani relativni koeficient PSE (koeficient PSE faze deljen z vrednostjo PSE bakra) samo prvi približek za izmerjeni relativni koeficient PSE in se v izračunu ne upoštevajo karakteristike detektorja (izkoristek, energijski prag, prostorski kot detekcije) in energijska ter kotna porazdelitev PSE (detektor ne zazna vseh PSE).

Rezultat PSE analize MnS v jeklu CK 45 se precej dobro ujema z rezultati EDS analize in stehiometrično sestavo (36.8 mas.% S in 63.2 mas.% Mn). Relativna napaka analize izračunana po enačbi (88) je v primerjavi s stehiometrično sestavo: 8.1 mas.% za S in 4.9 mas.% za Mn. Sestava faze se tudi dobro ujema z objavljenim eksperimentalnim podatkom Schwaaba<sup>105</sup> (39.8 mas.% S in 60.2 mas.% Mn). Slika 55 prikazuje MnS vključek. EDS spekter pa je podan na sliki 56.



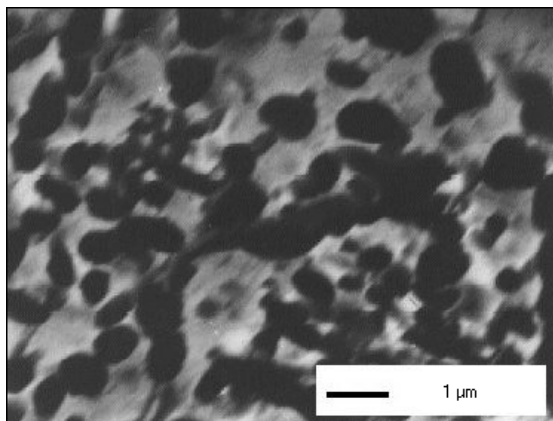
Slika 55: MnS vključki, Z - kontrast.



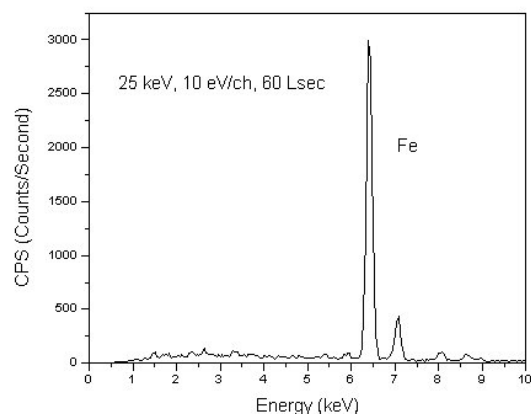
Slika 56: EDS spekter MnS vključka.

Sestava faze  $\text{Fe}_3\text{C}$  v jeklu OC 120 se slabo ujema s stehiometrično sestavo (6.7 mas.% C in 93.3 mas.% Fe). Relativna napaka analize je v primerjavi s stehiometrično sestavo: 29.8 mas.% za C in 2.1 mas.% za Fe. Russ<sup>106</sup> je v jeklu s krogličnim perlitom dobil sestavo  $\text{Fe}_3\text{C}$  (analizirano z EDS za detekcijo lahkih elementov): 6.50 mas.% C in 93.02 mas.% Fe s točnostjo +/- 10 %. Slika 57 prikazuje  $\text{Fe}_3\text{C}$  fazo. EDS spekter analizirane faze pa je podan na sliki 58.

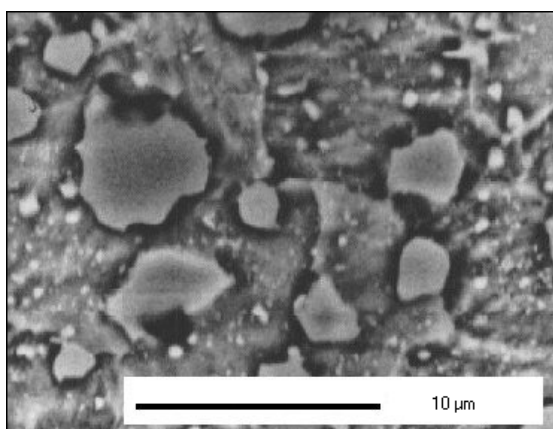
Izračunana empirična formula karbidne faze ( $\text{Cr}_{4.02}\text{Fe}_{3.03}\text{C}_{3.00}$ ) v jeklu OCR 12 ( $M/C = 2.35$ ) se dobro ujema z rezultatom XRD analize ( $M/C = 2.33$ ). Slika 59 prikazuje karbidno fazo, slika 60 EDS spekter in slika 61 rentgenogram analizirane faze.



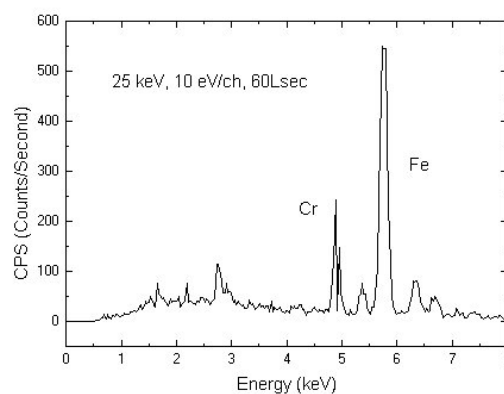
Slika 57:  $\text{Fe}_3\text{C}$  faze, Z - kontrast.



Slika 58: EDS spekter  $\text{Fe}_3\text{C}$  faze.



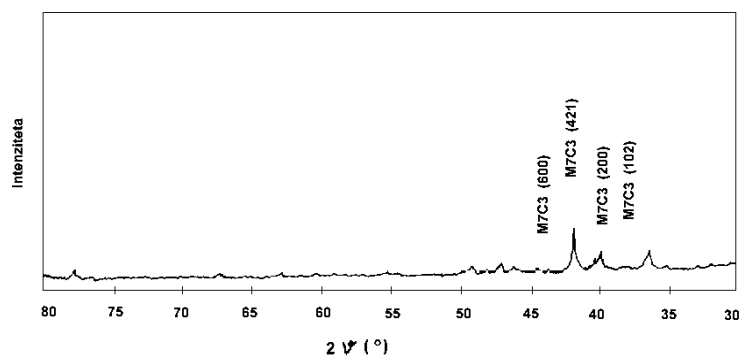
Slika 59:  $\text{M}_7\text{C}_3$  faze, Z - kontrast.



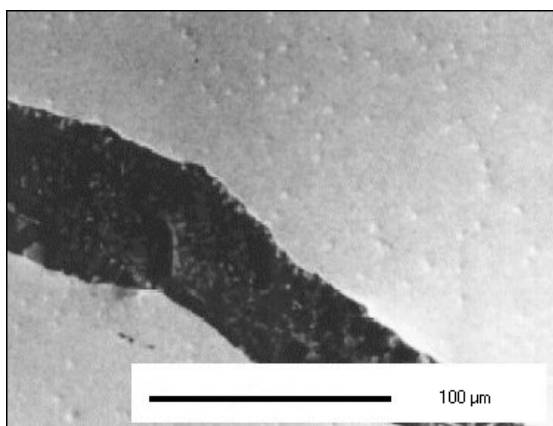
Slika 60: EDS spekter  $\text{M}_7\text{C}_3$  faze.

Sestava faze  $\text{SiO}_2$  v jeklu OCR 12VM se dobro ujema s stehiometrično sestavo (46.7 mas.% O in 53.3 mas.% Si). Relativna napaka analize je v primerjavi s stehiometrično sestavo: 5.1 mas.% za O in 4.5 mas.% za Si. Analizirana faza je glede na svojo velikost (dolžine do 200 in širine do 50  $\mu\text{m}$ ) verjetno endogenega<sup>95</sup>. Slika 62 prikazuje  $\text{SiO}_2$  fazo. EDS spekter pa je podan na sliki 63.

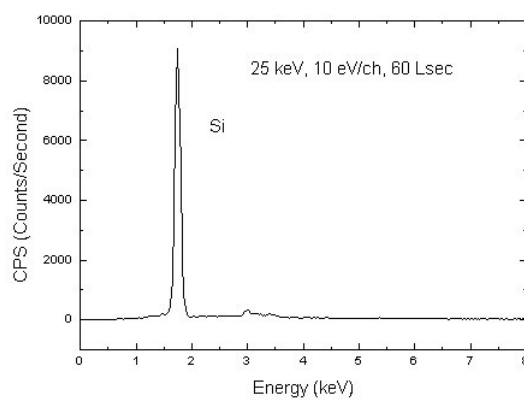




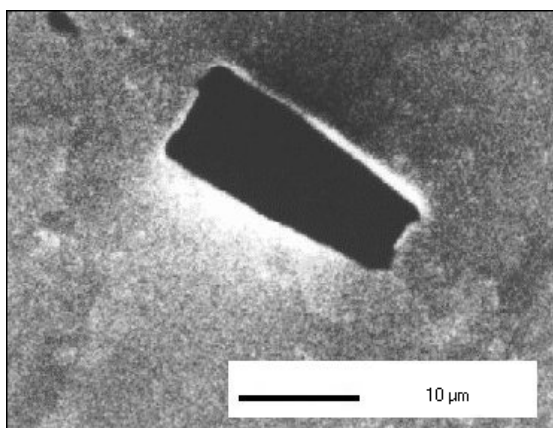
Slika 61: Rentgenogram  $M_7C_3$  karbidne faze v jeklu OCR 12.



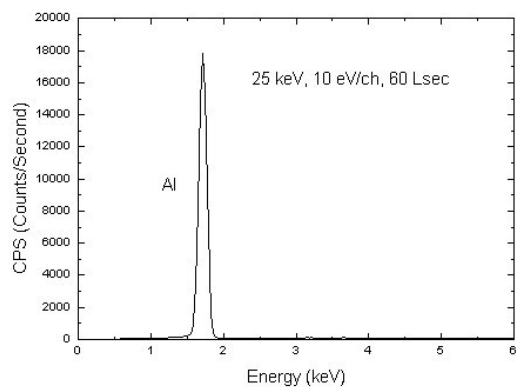
Slika 62:  $SiO_2$  faza, Z - kontrast.



Slika 63: EDS spekter  $SiO_2$  faze.



Slika 64:  $Al_2O_3$  faza, Z - kontrast.

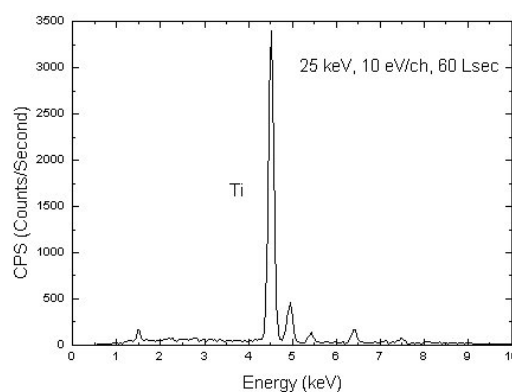
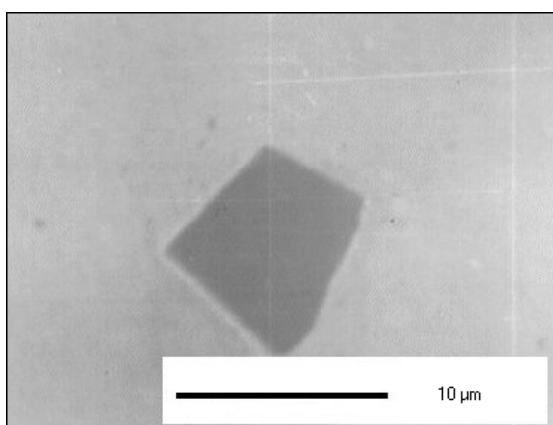


Slika 65: EDS spekter  $Al_2O_3$  faze.

Sestava faze  $Al_2O_3$  v jeklu PK 924 se dobro ujema s stehiometrično sestavo (47.1 mas.% O in 52.9 mas.% Al). Relativna napaka analize je v primerjavi s stehiometrično sestavo: 1.3 mas. % za O in 5.5 mas. % za Al. V analiziranem jeklu X10CrAl8 z vsebnostjo 0.69 mas.% Al pride, po

podatkih iz literature<sup>95</sup> do nastanka čiste faze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kar je potrdila tudi analiza z EDS in PSE. Slika 64 prikazuje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazo. EDS spekter analizirane faze pa je podan na sliki 65.

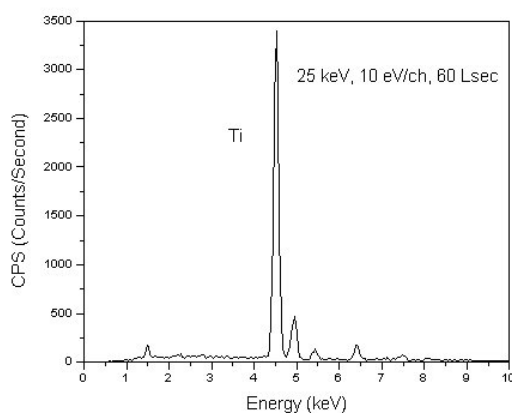
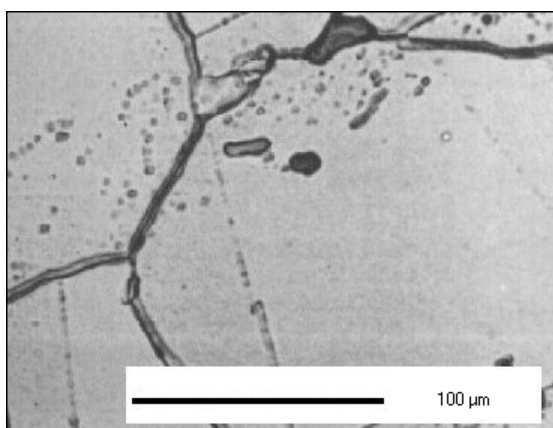
Sestava faze  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  v zlitini N80A je izračunana s predpostavko, da je razmerje atomskih procentov ogljika in dušika približno enako 50:50 in ustreza empirični formuli  $\text{Ti}_{1.28}(\text{C}_{1.00}, \text{N}_{1.00})$ . Po podatkih iz literature<sup>107</sup> imajo  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  faze variabilno sestavo, ki je odvisna od razmerja ogljika in dušika v talini zlitine v času strjevanja. Slika 66 prikazuje  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  fazo. EDS spekter analizirane faze pa je podan na sliki 67.



Slika 66:  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  faza, Z-contrast.

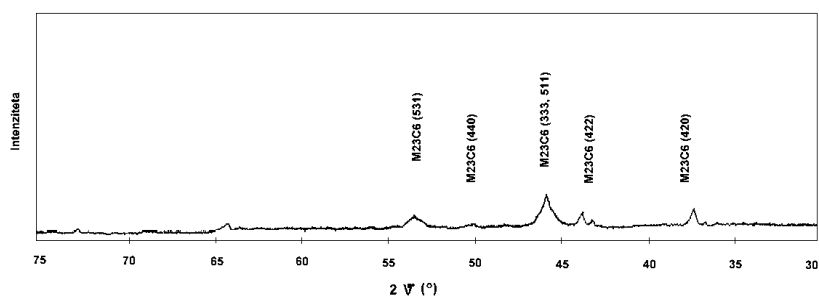
Slika 67: EDS spekter  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  faze.

Izračunana empirična formula karbidne faze  $(\text{Mo}_{1.00}\text{Ti}_{1.77}\text{Cr}_{15.01}\text{Ni}_{4.01})\text{C}_{3.53}$  v zlitini N263 (M/C = 6.2) se slabo ujema z XRD analizo (M/C = 3.8). Slika 68 prikazuje analizirano karbidno fazo, EDS spekter je podan na sliki 69 in rentgenogram na sliki 70. Rezultat dobljen z EDS mikroanalizo kaže na nekoliko veliko vsebnost Ni (19.6 mas.%) v karbidni fazi, kar pa so ugotovili tudi drugi avtorji<sup>110</sup>.



Slika 68: Karbidna faza v N263, Z - contrast.

Slika 69: EDS spekter karbidne faze v N263.



Slika 70: Rentgenogram karbidne faze v zlitini N263.

Povprečna relativna napaka analize s PSE je  $\pm 7.6\%$  in s stališča EDS mikroanalize ustreza rezultatom semi kvantitativne mikroanalize<sup>97, 97a</sup> ( $\pm 10\%$ ). Odstopanje rezultatov od dejanske sestave si lahko razlagamo kot posledico netočnosti merilne opreme ( $\pm 5\%$ ), nestabilnosti curka elektronov (večina SEM nima vgrajenih naprav za stabilizacijo toka curka elektronov) in karakteristik uporabljenega detektorja PSE (izkoristek). Možni vzrok je lahko tudi Castaingova enačba (30). Joy<sup>83</sup> poroča, da je objavljenih zelo malo podatkov o koeficientih PSE spojin in da enačba (30) daje v splošnem dobro aproksimacijo koeficientov PSE, vendar pa v določenih primerih odpove, npr: povečanje atomskega števila povzroči padec koeficienta PSE (vendar avtor ne navede primerov).

Tabela 13: Rezultati Monte Carlo izračuna in analize faz v jeklih in nikljevih zlitinah.

Analizirana faza	Vzorec	Posp. napetost (kV)	Premer faze ( $\mu\text{m}$ )	PE vzbujevalni volumen		PSE vzbujevalni volumen	
				premer ( $\mu\text{m}$ )	globina ( $\mu\text{m}$ )	premer ( $\mu\text{m}$ )	globina ( $\mu\text{m}$ )
MnS	CK 45	25	2.5 - 35	5.58	2.58	4.58	0.83
Fe <sub>3</sub> C	OC 120	15	0.4 - 2	0.98	0.40	0.64	0.15
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	OCR 12	25	1 - 10	3.45	1.50	2.45	0.55
SiO <sub>2</sub>	OCR 12VM	25	10 - 200	8.23	3.80	4.94	1.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PK 924	25	10 - 50	4.64	2.35	3.35	0.71
Ti(C, N)	N80A	25	5 - 10	4.57	2.14	3.07	0.78
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	N263	25	2 - 7	2.80	1.08	1.78	0.94

Analizirana faza	Relativni koeficient PSE (MC) $\eta_r$	Relativni koeficient PSE (izmerjen) $\eta_r$	Atomsko število dobljeno s PSE $Z_p$	Atomsko število dobljeno s EDS $Z_p$	EDS sestava v mas. %
MnS	0.78	0.76	21.10	21.51	38.8 % S, 61.2 % Mn
Fe <sub>3</sub> C	0.93	0.86	24.71	26	100 % Fe
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0.88	0.81	22.86	24.90	55.1 % Cr, 44.9 % Fe
SiO <sub>2</sub>	0.39	0.37	9.78	14	100 % Si
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.36	9.53	13	100 % Al
Ti(C, N)	0.59	0.60	16.02	22	100 % Ti
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0.92	0.88	25.47	26.08	8 % Mo, 7.1 % Ti, 65.3 % Cr, 19.6 % Ni

Analizirana faza	Korigirana sestava v mas. %	Korigirana sestava v at. %	Korigirano atomsko število $Z_p$
MnS	39.8 % S, 60.2 % Mn	52.6 % S, 47.4 % Mn	21.42
Fe <sub>3</sub> C	4.7 % C, 95.3 % Fe	18.6 % C, 81.4 % Fe	25.06
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	8.7 % C, 50.3 % Cr, 40.9 % Fe	29.8 % C, 39.1 % Cr, 30.3 % Fe	23.3
SiO <sub>3</sub>	49.1 % O, 50.9 % Si	63.4 % O, 36.6 % Si	11.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.2 % O, 55.8 % Al	57.8 % O, 42.2 % Al	10.79
Ti(C, N)	13.9 % C, 16.1 % N, 70.0 % Ti	30.7 % C, 30.7 % N, 38.6 % Ti	17.36
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	3.4 % C, 7.7 % Mo, 6.8 % Ti, 63.1 % Cr, 18.9 % Ni	14.0 % C, 3.9 % Mo, 7.1 % Ti 60.5 % Cr, 14.5 % Ni	25.37

## 5 SKLEPI

V delu so opisane možnosti uporabe povratno sipanih elektronov za meritve debelin površinskih plasti in delcev v matricah ter za analizo binarnih faz na osnovi odvisnosti koeficienta povratnega sipanja elektronov od atomskega števila vzorca. Iz opravljenih meritev in izračunov z metodo Monte Carlo simulacije sklepam:

1. Rezultati meritev koeficientov povratnega sipanja (absolutnih koeficientov povratnega sipanja) so neodvisni od geometrije v vrstičnem mikroskopu in so neposredno primerljivi z rezultati izračunanimi z ustreznim modelom Monte Carlo simulacije. Za primere, ko je vzbujevalni volumen elektronov manjši od volumna analizirane faze, sem uporabil model večkratnega sipanja, ki je zaradi manjšega števila računskih korakov kot pri modelu enkratnega sipanja, primernejši za izračune z osebnim računalnikom.
2. Uporabljeni model večkratnega sipanja omogoča natančen izračun koeficientov PSE in se ujemajo z eksperimentalnimi vrednostmi, kar sem dosegel z vpeljavo korekcijskega izraza, ki opisuje zvezno odvisnost sipalnega parametra  $p$  od atomskega števila.
3. Primerjava izmerjenih in z metodo MC izračunanih koeficientov PSE za binarne faze je pokazala, da je za izračun sestave faz najprimernejša Castaingova enačba.
4. Debeline tankih površinskih plasti, izračunane z metodo MC in po formuli Hungerja in Rogaschewskega se dokaj dobro skladajo med seboj in z meritvami plasti bakra na organski podlagi, medtem ko so rezultati po formuli Niedriga in Reuterja bistveno premajhni.
5. Formula Hungerja in Rogaschewskega je uporabna tudi za določevanje debeline delcev, katerih lateralna debelina se, kot n.pr. pri kubičnih karbidih z eno od kubičnih osi vzporedno elektronskemu curku, ne zmanjšuje z globino.
6. Veljavnost uporabljenega modela MC simulacije za izračun koeficientov PSE za krogličaste delce je potrjena na delcih hitroreznega jekla BRM2, sintranih v aluminijevo osnovo. Na tem modelnem sistemu so bile prvič izmerjene spremembe koeficienta PSE na različno debelih delcih v matrici oziroma pri kontroliranem stanjševanju delcev v matrici.

7. Izračunane odvisnosti koeficientov PSE od opazovanega premera krogličastih delcev za različna razmerja debelin in premerov omogočajo oceno mejnih geometrijskih parametrov, pri katerih preneha vpliv geometrije delca na meritev koeficienta PSE.

8. V primerih ko je debelina delcev ali površinskih plasti večja od dosega elektronov pri začetni izbrani pospeševalni napetosti, je (v kombinaciji z MC simulacijo interakcijskih volumnov) njihovo debelino mogoče izmeriti s povečanjem pospeševalne napetosti elektronov na vrednost, pri kateri elektroni vzbudijo osnovo. Seveda je metoda uporabna le v omejenem območju debelin in pospeševalnih napetosti.

9. Čeprav so meritve absolutnega koeficienta PSE neodvisne od geometrije v vrstičnem mikroskopu, pa zaradi motečega vpliva kovinske mrežice na nosilcu vzorca in potrebne dodatne merilne opreme metoda ni najprimernejša za rutinske analize. Za te namene je podatke o poprečnem atomskem številu faze enostavneje dobiti z meritvami relativnih koeficientov PSE s polprevodniškim detektorjem. Pri tem so podatki za vsako analizirano fazo zbrani v nekaj sekundah. Rezultati meritve se normalizirajo glede na vrednost dobljeno s standardom. Za uspešno analizo morajo biti zagotovljeni enaki eksperimentalni pogoji za vzorec in standard (pospeševalna napetost, razdalja vzorec - detektor in tok curka elektronov).

10. Pri vzorcih analiziranih v tem delu znaša povprečna relativna napaka analize s PSE  $\pm 7.6\%$ . Praktična uporabnost analize z uporabo relativnih koeficientov PSE pa je omejena na meritve sestave binarnih in psevdobinarnih faz, na meritve lahkih elementov (bor, ogljik, kisik, dušik in fluor) v fazah v kombinaciji z EDS analizo ter na meritve debelin površinskih tankih plasti in delcev v matricah. Poleg analize snovi z majhnim atomskim številom sta njeni prednosti še boljša prostorska ločljivost v primeri z rentgensko mikroanalizo in relativno velika hitrost meritev. Zajemanje podatkov v analiznem postopku je mogoče poenostaviti z analogno - digitalnim vmesnikom in PC osebnim računalnikom. Za zanesljivejše interpretacije rezultatov je v mnogih primerih koristna podpora meritev z MC izračuni.

## 6 LITERATURA

- 1 Goldstein J. I., Jakowitz H.**, Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, 1977, 57 - 64, 119.
- 2 Ball M. D., McCartney D. G.**, Journal of Microscopy, 124, 1981, 57 - 68.
- 3 Niedrig H.**, J. Appl. Phys. 53 (4), 1982, R15 - R30.
- 4 Joy D. C.**, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, 1, 1988, 23 - 32.
- 5 Hovington P., Drouin D., R. Gauvin R.**, Scanning, 19, 1997, 1-14.
- 6 Drouin D., Hovington P., Gavuin R.**, Scanning, 19, 1997, 20 - 28.
- 7 Hovington P., Drouin D., Gavuin R.**, Scanning, 19, 1997, 29 - 35.
- 8 Program CASINO**, World Wide Web (URL = <http://www.gme.usherb.ca/casino/>).
- 9 Cosslett V. E., Thomas R. N.**, Brit. J. Appl.Phys. 16, 1965, 779 - 790.
- 10 Archard G. D.**, J. Appl. Phys. 32, 1961, 1505 - 1509.
- 11 Kanter H.**, Phys. Rev. 121, 1961, 681 - 684.
- 12 Heinrich K. F. J.**, in Proceedings of the 4th International Congress on X - Ray Optics and Microanalysis, Paris 1965, Hermann Press, 159 - 167.
- 13 Wittry D. B.**, in Proceedings of the 4th International Congress on X - Ray Optics and Microanalysis, Paris, 1965, Hermann Press, 168 - 180.
- 14 Bishop H. E.**, in Proceedings of the 4th International Congress on X - Ray Optics and Microanalysis, Paris, 1965, Hermann Press, 153 - 158.
- 15 Bishop H. E.**, Brit. of J. Appl.Phys. 18, 1969, 703 - 715.
- 16 Darlington E. H., Cosslett V. E.**, J. Phys. D5, 1972, 1969 - 1981.
- 17 Reimer L., Tollkamp C.**, Scanning, 3, 1980, 35 - 39.
- 18 Heinrich K. F. J.**, Quantitative electron probe microanalysis: a progress report: in Proceedings on Quantitative Electron Probe Microanalysis, 1967, Gaithersburg, NBS SP 298, 5 - 12.
- 19 Joy D. C.**, EUREM 88, York, 1988, 1, 23 - 32.
- 20 Bishop H.**, in Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, Eds. K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury H. Jakowitz, NBS SP 460, 1976, 5 - 15.
- 21 Fathers D. J., Rez P.**, in Electron Beam Interactions with Solids, 1982, SEM Inc, AMF O' Hare (1984), 193.
- 22 Hoffmann K. E., Schmoranzner H.**, in Electron Beam Interactions with Solids, 1982, SEM Inc, AMF O' Hare (1984), 209 - 215.
- 23 Kyser D. F.**, Scanning Electron Microscopy - I, 1981, 47.
- 24 Everhart T. E.**, J. Appl. Phys. 31, 1960, 1483 - 1490.

- 25 Williamson W., Antolak A. J., Meredith R. J.**, J. Appl. Phys, 61, no. 9, 1987, 4612 - 4618.
- 26 Werner U., Bethge H., Heydenreich J.**, Ultramicroscopy, 8, 1982, 417 - 428.
- 27 Neubert G., Rogaschewski S.**, J. Phys. D: Appl. Phys.17, 1984, 2439 - 2454.
- 28 Niedrig H.**, EUREM 88, York, 1, ch. 4, 1988, 225 - 230.
- 29 Bethe H. A.**, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 1930, 325 - 400.
- 30 Parikh M., Kyser D. F.**, J. Appl. Phys. 50, 1979, 1104.
- 31 Thomson J. J.**, Conduction of Electricity Through Gases (Cambridge University Press, (1906).
- 32 Czyzewski Z.**, Phys. Stat. Sol. A, 92, 1985, 563.
- 33 Gaber M.**, X - Ray Spectrometry, 16, 1987, 17 - 21.
- 34 Murata K., Matsukawa T., Shimizu R.**, Japanese Journal of Applied Physics, 10, no. 6, 1971, 678 - 685.
- 35 Tomlin S. G.**, Proc. Phys. Soc., London, 82, 1963, 465 - 466.
- 36 Arnal F, Verdier P., Vincensini P. D.**, C. R. Acad. Sci., 298, 1969, 1526 - 1529.
- 37 Reuter W.**, in Proceedings of 6th International Conference on X - Ray Optics and Microanalysis, University of Tokyo Press, 1972, 121 - 130.
- 38 Hunger H. J., Kuchler L.**, Phys. Stat. Sol.(a), 56, K45, 1979.
- 39 Heinrich K. F. J.**, Electron Beam X - Ray Microanalysis, Van Nostrand - Reinhold, New York, 1981, 245.
- 40 Hermann R., Reimer L.**, Scanning, 6, 1984, 20 - 29.
- 41 Love G., Scott V. D.**, J. Phys. D, 11, 1978, 1369.
- 42 Pichoir F., Pouchou J. L.**, in Proceedings of 11th International Conference on X - Ray Optics and Microanalysis, London, Ontario, Eds. J.D.Brown and Packwood, 1986, 249.
- 43 Thummel H. W.**, Durchgang von Elektronen-und Betastrahlung durch Materieschichten, Teil 9 - 11, Akademie-Verlag, Berlin, GDR, 1974.
- 44 Castaing R.**, in Adv.Electronic and Electron Physics 13, Academic Press, New York, 1960, 317 - 386.
- 45 Poole D. M., Thomas P. M.**, J. Inst. Metals, 90, 1962, 228.
- 46 Crewe A. V., Lin P. S. D.**, Ultramicroscopy 1, 1976, 231 - 238.
- 47 Werlefors et. al.**, Scandinavian Journal of Metallurgy, 8, 1979, 221 - 231.
- 48 Robinson V. N. E.**, Scanning, 3, 1980, 15 - 26.
- 49 Hall M. G., Skinner G. K.**, Journal of Microscopy, 124, 1981, 57 - 68.
- 50 Robinson V. N. E.**, Scanning Microscopy 1, 1987, 107 - 117.
- 51 Danguy L., Quivy R.**, J. Phys. Radium, 16, 1956, 320.
- 52 ASTM Special Technical Publications 504**, 1971, 5 - 38.



- 53 Love G., Cox M. G. C., Scott V. D.**, J. Phys. D: Appl. Phys, 10, 1977, 7 - 23.
- 54 Bright D. S., Myklebust R. L., Newbury D. E.**, Journal of Microscopy, 136, 1984, 113 - 120.
- 55 Czyzewski Z., Joy D. C.**, Scanning, 12, 1990, 5 - 12.
- 56 Curgenvan L., Duncumb P.**, Tube Investments Research Laboratories Report 301, 1971.
- 57 Myklebust et. al.**, in Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, Eds. Heinrich et. al., NBS SP 460, 1976, 151 - 164.
- 58 Russ J., et. al.**, Journal of Computer - Assisted Microscopy, 2, no. 2, 1990, 59 - 89.
- 59 Kotera M., Suga M.**, Microbeam Analysis -1987, San Francisco Press, 1987, 102 - 104.
- 60 Newbury D. E.**, Microbeam Analysis - 1987, San Francisco Press, 1987, 110 - 114.
- 61 Joy D. C.**, Journal of Microscopy, 137, 1985, 1 - 10.
- 62 NBS SP 460**, Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, Gaithersburg, 1975, 1 - 164.
- 63 Desai V., Reimer L.**, Scanning, 12, 1990, 1 - 4.
- 64 Joy D. C.**, Journal of Microscopy, 143, 1986, 233 - 248.
- 65 Joy D. C.**, Journal of Microscopy, 136, 1984, 241 - 258.
- 66 Reimer L., Stelter D.**, Scanning, 8, 1986, 165 - 277.
- 67 Newbury D. E.**, Microbeam Analysis - 1988, 139 - 142.
- 68 Berger M. J., Seltzer S.**, Nat. Res. Council. Publ.1133 (Washington: Nat.Acad.Sciences), 1964, 205.
- 69 Rao - Sahib T. S., Wittry D. B.**, J. Appl. Phys., 45, 1974, 5060.
- 70 Smith K. C. A.**, Ph.D. Dissertation, University of Cambridge, 1956.
- 71 Komercialni prospekt**, Probe Current Meter, K. E. Developments, Ltd., Toft, Cambridge, CB37RL, Anglija.
- 72 Rothwell T. E.**, Microbeam Analysis - 1988, 149 - 152.
- 73 Komercialni prospekt**, BSE detector, Cambridge Technology 47A Newnham Road, Cambridge, CB3 9EY, Anglija.
- 74 Newbury D. E.**, Microbeam Analysis - 1981, San Francisco Press, 1981, 1 - 8.
- 75 Stephen J., Smith B. J., Marshall D. C., Wittam E. M.**, J. of Phys. E: Scientific Instruments, 8, 1975, 607 - 610.
- 76 Gerdcke D. A., Ayers J. B., De Nee P.B.**, SEM - I / 1978, SEM Inc., AMF O' Hare, 581 - 594.
- 77 Komercialni prospekt**, Backscattered Electron Image Features & Some Applications, Jeol Ltd., 1 - 35.
- 78 Komercialni prospekt**, Backscattered Electron Detector, K. E. Developments Ltd., Toft, Cambridge, CB3 9RL, Anglija.

- 79 Niedrig H.**, Scanning Electron Microscopy, 1981 / I, SEM Inc, AMF O'Hare, 29 - 45.
- 80 Murata K.**, Microbeam Analysis - 1988, San Francisco Press Inc, 1987, 133 - 137.
- 81 Kanter H.**, Ann. Phys., 20, 1957, 144.
- 82 Colby J. W., Wise W. N., Conley D. K.**, Advan. X - Ray Anal., 10, 1967, 447.
- 83 Joy D. C.**, Microbeam Analysis, 1, 1992, 19 - 23.
- 84 Raeymaekers B. J., et. al.**, Analytical Chemistry, 59, 1987, 930 - 937
- 85 Armstrong J. T., Buseck P. R.**, X - Ray Spectrometry, 14, 1985, 172 - 182.
- 86 Armstrong J.T.**, in Electron Probe Quantitation, Eds. Heinrich K. F. J. and Newbury D. E., Plenum Press, New York, 1991, 281.
- 87 Hunger H. J., Rogaschewski S.**, Scanning, 8, 1986, 257 - 263.
- 88 Hunger H. J.**, Scanning, 10, 1988, 65 - 72.
- 89 Ly D. Tran, Howitt D.**, Scanning 14, 1992, 11 - 15.
- 90 Gauvin R., Hovington P., Drouin D.**, Scanning 17, 1994, 202 -219.
- 91 Lyster M., Booker G.R.**, Inst. Phys. Conf. Ser. 90, 1987,197.
- 92 Merli P.G., Nacucchi M.**, Ultramicroscopy 50, 1993, 83.
- 93 Cyzewski Z., et. al.**, J. Appl. Physics 68, 7, 1990, 3066 - 3072.
- 94 Joy D.C., Luo S.**, Scanning, 11, 1989, 176 - 180.
- 95 Kiessling R., Lange N.**, Non - metallic inclusions in steel, I, II, III ,The Iron and Steel Institute London, 1964, 1966, 1968, I: 1 - 92, II: 1 - 163, III: 1 - 118.
- 96 Wells P. C.**, in SEM / 1974, Proceedings of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, USA, 1974, 1.
- 97 Russ J. C.**, Principles of Edax Analysis in the Electron Microscope, Edax International Inc., 1978, 52.
- 97a Kaker H.**, Železarski Zbornik, 22, 1988, 7 - 12.
- 98 Wilson D. J., Curzon A. E.**, Thin Solid Films, 1965 (1988), 217 - 225.
- 99 Rajora O. S., Curzon A. E.**, Thin Solids Films, 199 (1991), 313 - 320.
- 100 Sogard M. R.**, Scanning, 3, (1980), 210 - 214.
- 101 Kaker H.**, Multinacional Congress on Electron Microscopy, October 5 - 8, 1997, Portoroz, Slovenia, Book of Abstracts.
- 102 Kaker H.**, Computer Program for Connection Edax 9100 - PC, MAS software library, University of Michigan, USA, (FTP: freebie.engin.umich.edu).
- 103 Kaker H.**, Microanalysis Software for PC, MAS software library, University of Michigan, USA, (FTP: freebie.engin.umich.edu).
- 104 Armstrong J. T.**, Program CITZAF, MAS software library, University of Michigan, USA, (FTP: freebie.engin.umich.edu).
- 105 Schwaab P.**, Practical Metallography, 23, 1986, 15 - 25.
- 106 Russ J. C.**, in Energy Dispersive X - Ray Spectrometry, Ed. K. F. J. Heinrich,

NBS SP 604, Gaithersburg, USA, 1981, 91.

**107 Betteridge W.**, The Nimonic Alloys, Edward Arnold, London, 1974, 72 - 96.

**108 Brandis H., et. al.**, Thyssen, Edelsthal, Technische Berichte, Special Issue, December 1983, 5 - 12.

**109 Rodič J.**, Mehanizem in morfologija lomov Cr - Mo - V orodnih jekel, doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 1978, XV.

**110 Link T., Osterle W.**, Practical Metallography, 28, 1991, 101 - 114.

**111 Kaker H.**, Železarski Zbornik, 1987, 39 - 43.

## 7 SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

A	atomska masa
$A_i$	atomska masa elementa i
a	koeficient podan z enačbo (7)
$a_i$	atomska koncentracija elementa i
$a_1$	koeficient podan z enačbo (70)
$a_2$	koeficient podan z enačbo (71)
AN	koeficient podan z enačbo (56)
an	absolutna napaka analize
AM	koeficient podan z enačbo (56)
at.%	koncentracija v atomskih %
$\alpha$	vpadni kot elektrona je kot med smerjo normale na površino vzorca in smerjo curka elektronov (stopinje)
$\alpha_i$	število atomov elementa i v formulski enoti
$\alpha_S$	koeficient podan z enačbo (2)
b	sipalni vektor
C	kontrast na sliki, koncentracija elementa, razdalja med središčem delca in površino vzorca ( $\mu\text{m}$ )
$C_{\text{PSE}}$	masna koncentracija elementa določena s PSE
$C_{\text{KA}}$	masna koncentracija elementa določena s kemijsko analizo
$c_T$	Terrillova konstanta, $c_T = 5.05 \cdot 10^{33} \text{ m}^6 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-4}$
$c_i$	masna koncentracija elementa i
cx	smerni kosinus osi x
cy	smerni kosinus osi y
cz	smerni kosinus osi z
ca	parameter v Monte Carlo simulaciji
cb	parameter v Monte Carlo simulaciji
cc	parameter v Monte Carlo simulaciji
$\Delta\eta$	razlika, $\Delta\eta = \eta_{\text{eksp}} - \eta_{\text{izr}}$
$\Delta C$	merljiva razlika koncentracije v fazi
$\Delta Z$	razločevalna sposobnost detektorja PSE

$\Delta s$	korak v Monte Carlo simulaciji
$d$	debelina plasti na substratu (cm, $\mu\text{m}$ , nm), sferični premer delca ( $\mu\text{m}$ )
$dE/dS$	specifična izguba energije elektrona (keV/cm)
EDS	energijsko disperzivni spektrometer
$e$	naboj elektrona, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ As
$E$	energija elektrona (keV)
$E_0$	energija curka vpadnih elektronov (keV)
$\epsilon_0$	dielektrična konstanta, $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ As $\text{V}^{-1} \text{m}^{-1}$
$E(n)$	energija elektrona v $n$ - tem koraku simulacije
$f$	faktor v enačbi za izračun $p$ , $p = f \cdot Z^{0.4}$
$\phi$	sipalni kot (stopinje), premer vzbujevalnega volumna ( $\mu\text{m}$ )
$i_P$	tok curka elektronov (A)
$i_{\text{ABS}}$	absorbirani tok (A)
$i_{\text{PSE}}$	tok PSE (A)
$i_{\text{SE}}$	tok SE (A)
$i_A$	tok Augerjevih elektronov (A)
$J$	srednja ionizacijska energija (keV)
$k$	koeficient v Niedrigovim modelu
$K$	koeficient podan z enačbo (22)
KA	kemijska analiza
$H$	koeficient podan z enačbo (28)
$\psi$	azimutni sipalni kot (stopinje)
$\lambda$	povprečna prosta pot med dvema sipalnima trkoma
$M$	molekularna masa
$m$	koeficient podan z enačbo (23)
mas.%	koncentracija v masnih %
$m_i$	masa faze (kg)
$m_0$	masa elektrona, $m_0 = 9.1055 \cdot 10^{-31}$ kg
$n$	število podatkov
$N$	število elektronov v Monte Carlo simulaciji
$N_a$	Avogadrovo število, $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$ mol
$\eta$	koeficient PSE
$\eta_r$	relativni koeficient PSE
$\eta(\alpha)$	odvisnost koeficienta PSE od nagibnega kota vzorca
$\eta_i$	koeficient PSE elementa $i$
$\eta_{20}$	koeficient PSE pri 20 keV
$\eta_{\text{izr}}$	koeficient PSE izračunan z Monte Carlo simulacijo

$\eta_{\text{eksp}}$	eksperimentalni koeficient PSE
$\eta_S$	koeficient PSE substrata
$\eta_{PS}$	koeficient PSE za plast - substrat
PSE	povratno sipani elektroni
PE	primarni elektroni
$\rho$	najbližja razdalja med elektronom in atomskim jedrom pri elastičnem sipanju
$P_n$	točka v vzorcu določena s koordinatami $x, y, z$
$P_{n+1}$	točka v vzorcu določena s koordinatami $x_n, y_n, z_n$
$P_{n-1}$	točka v vzorcu določena s koordinatami $x - x_n, y - y_n, z - z_n$
$P$	debelina delca ( $\mu\text{m}$ )
$P_i$	relativna sipalna verjetnost elementa $j$
$P/d$	razmerje debeline in sferičnega premera delca
PET	polietilen - tereftalat
$q$	koeficient podan z enačbo (17)
$R$	doseg elektronov ( $\mu\text{m}$ ), v diagramih tudi koeficient korelacije
$R_a$	aritmetično srednje odstopanje od izmerjenega profila hrapavosti ( $\mu\text{m}$ )
$r$	radij delca ( $\mu\text{m}$ )
$R_B$	Bethejev doseg elektronov ( $\mu\text{m}$ )
$\rho$	gostota ( $\text{gcm}^{-3}$ )
$\rho_i$	gostota elementa $i$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )
$\rho d$	masna debelina ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
RND	naključno število
$r_n$	relativna napaka analize
$\sigma_E$	Rutherfordov elastični sipalni presek ( $\text{cm}^2$ )
$\sigma$	standardni odklon, koeficient podan z enačbo (65), tudi oznaka SD
$\sigma_r$	relativni standardni odklon
$S$	signal detektorja PSE
$S_i$	površina faze $i$
$s$	koeficient podan z enačbo (69)
$s_{1,2}$	video signal v točki 1 in 2
$sp$	povprečna vrednost video signala
SEM	vrstični elektronski mikroskop
SE	sekundarni elektroni
$t_p$	čas/slikovni element (piksel)
V1-V4	parameteri v Monte Carlo simulaciji
$V_i$	volumen faze $i$
$Z$	atomska število

$Z_i$	atomsko število elementa $i$
$x$	razdalja od površine vzorca
$X_i$	kemijski element v formuli
$x_d$	difuzijska dolžina ( $\mu\text{m}$ )
$y_m$	koeficient podan z enačbo (17)
$v$	hitrost elektrona v razdalji $x$ od površine vzorca ( $\text{ms}^{-1}$ )
$v_0$	začetna hitrost elektrona ( $\text{ms}^{-1}$ )
WDS	valovno disperzivni spektrometer
XRD	rentgenski uklonski spektrometer

## 8 DODATKI

### A Program Monte Carlo

' Monte Carlo simulacija - model večkratnega sipanja v Power Basicu v.2.0.

' Model za izračun koeficienta povratnega sipanja elektronov.

cls

dim energy (51)

title\$="Monte Carlo simulacija - model večkratnega sipanja"

locate 2,(80-len(title\$))/2

print title\$

title\$="Copyright (c) 1990 by H.Kaker"

locate 3,(80-len(title\$))/2

print title\$

'Vnos vhodnih podatkov

locate 8,1

input"Energija elektronskega curka je ",IncEnergy

locate 10,1

input"Atomsko število vzorca je ",AtNum

locate 12,1

input"Atomska teža vzorca je ",AtWht

locate 14,1

input"Gostota vzorca v g/cm<sup>3</sup> je ",Density

locate 8,45

input"Nagibni kot v stopinjah je ",Tilt

locate 10,45

input"Število trajektorij je ",TrajNum

'Izračun Bethe-jevega območja za dane pogoje

'Specifična izguba energije v voltih/mikron



```

defnsp(energy)=78500*AtNum*(log(1.166*(energy+.85*MnlonPot)/_
      MnlonPot))/(AtWht*energy)
'Srednji ionizacijski potencial (Berger in Selzer)
MnlonPot=(9.76*AtNum+(58.5/(AtNum^0.19)))*.001
'Rutherfordov sipalni parameter b
f=0.295-2.059e-3*AtNum+2.016e-5*AtNum^2-8.082e-6*AtNum^3
ah=f*(AtNum^.4)
b=0.072*AtNum/ah
b=b*((IncEnergy/15)^0.95)
'Izračun območja z predpostavko, da elektroni kontinuirno izgubljajo svojo energijo
'Simpsonova numerična integracija
for m=1 to 21
  energy=(m-1)*IncEnergy/20
  if energy>=(6.34*MnlonPot) then
    f=1/fnsp(energy)
    exit if
  else
    f=(sqr(energy*MnlonPot))*AtWht/(62400*AtNum)
  end if
  l=2
  if m/2=int(m/2) then l=4
  if m=1 or m=21 then l=1
next m
'Izračun dosega in koraka za dane pogoje
r=fs*IncEnergy/60
ss=r/50
e(1)=IncEnergy
'Izračun 50 koračnega energijskega profila za curek elektronov z
'Runge - Kutta metodo 4 - reda
for m=2 to 51
  if energy(m-1)<(6.34*MnlonPot) then goto jump:
    a1=ss*fnsp(energy(m-1))
  if a1/2>energy(m-1) then goto jump:
    a2=ss*fnsp(energy(m-1)-a1/2)
  if a2/2>energy(m-1) then goto jump:
    a3=ss*fnsp(energy(m-1)-a2/2)
  if a3>energy(m-1) then jump:
    a4=ss*fnsp(energy(m-1)-a3)

```

```

end if
energy(m)=energy(m-1)-(a1+2*a2+2*a3+a4)/6
      goto skok:
jump:
em=energy(m-1)^1.5-93500*AtNum*ss/(AtWht*sqr(MnIonPot))
energy(m)=0
if em>1e-09 then
      energy(m)=em^0.6667
end if
skok:
next m
energy(51)=0
'Gladitev energijskega profila
for m=2 to 50
      energy(m)=(energy(m)+energy(m+1))/2
next m
'Bethe doseg v mikronih
Range=ss*500000/Density
'Dolžina koraka v mikronih
Step=Range/50
locate 16,1
print"Bethejev doseg je ";
print using"###.###";Range,
print" mikronov "
locate 18,1
print"Število elektronov: "
locate 20,1
print"Povratno sipani elektroni: "
locate 22,1
print"Koeficient PSE: "

'Monte Carlo zanka-glavni program
'Začetne koordinate
BSE=0
Num=0
for i=1 to TrajNum
      Num=Num+1
      locate 18,8

```

```

print;Num
x=0
y=0
z=0
cx=0
cy=sin(ti/57.4)
cz=cos(ti/57.4)
for k=1 to 50
  'Sipalni kot
  nu=rnd^.5
  nu=((1/nu)-1)
  an=nu*b/energy(k)
  sp=(an+an)/(1+(an*an))
  cp=(1-(an*an))/((an*an)+1)
  'Azimutni sipalni kot
  ga=6.28318*rnd
  if cx=0 then cx =.0001
  m=-(cx/cz)
  n=1/sqr(1+(m*m))
  'Izračun novih koordinat
  v1=n*sp
  v2=n*m*sp
  v3=cos(ga)
  v4=sin(ga)
  ca=(cx*cp)+(v1*v3)+(cy*v2*v4)
  cb=(cy*cp)+(v4*(cz*v1-cx*v2))
  cc=(cz*cp)+(v2*v3)-(cy*v1*v4)
  xn=x+Step*ca
  yn=y+Step*cb
  zn=z+Step*cc
  'Test prisotnosti elektrona v vzorcu
  if zn<=0 then
    BSE=BSE+1
    locate 20,26
    print;BSE
    exit for
  end if
  'Resetiranje koordinat

```

```
        cx=ca
        cy=cb
        cz=cc
        x=xn
        y=yn
        z=zn
    next k
next i

'Konec programa
locate 22,18
print using"#.###";BSE/Num
title$="Pritisni katerokoli tipko..."
locate 23,(80-len(title$))/2
print title$
do while instat
wend
cls
end
```

### B Primerjava koeficientov PSE

Elem.	Z	10 keV		20 keV		30 keV		40 keV	
		H	MC	H	MC	H	MC	H	MC
C	6	0.069	0.059	0.060	0.060	0.052	0.063	0.054	0.059
Mg	12	0.145	0.135	0.140	0.137	0.136	0.142	0.132	0.141
Al	13	0.148	0.149	0.143	0.144	0.148	0.144	-	0.151
Si	14	0.174	0.160	0.164	0.160	0.159	0.162	0.153	0.157
Ti	22	0.262	0.237	0.253	0.235	0.243	0.233	0.245	0.241
Cr	24	0.273	0.261	0.268	0.271	0.265	0.270	0.259	0.274
Mn	25	0.292	0.271	0.286	0.262	0.284	0.264	0.277	0.264
Fe	26	0.289	0.277	0.287	0.275	0.275	0.283	0.276	0.275
Co	27	0.309	0.284	0.302	0.288	0.302	0.298	0.297	0.291
Ni	28	0.307	0.299	0.301	0.301	0.298	0.305	0.289	0.301
Cu	29	0.318	0.306	0.309	0.304	0.306	0.292	0.303	0.292
Zr	40	0.376	0.359	0.379	0.360	0.379	0.363	0.381	0.365
Mo	42	0.384	0.394	0.382	0.391	0.386	0.374	0.384	0.383
Pd	46	0.403	0.392	0.405	0.394	0.397	0.399	0.402	0.403
Ag	47	0.397	0.402	0.408	0.408	0.407	0.404	0.403	0.406
Sn	50	0.420	0.415	0.394	0.434	0.416	0.439	0.417	0.432
Sb	51	0.425	0.420	0.423	0.424	0.423	0.431	0.426	0.430
Te	52	0.481	0.430	0.427	0.434	0.427	0.440	0.426	0.443
Ta	73	0.482	0.497	0.491	0.498	0.487	0.510	0.501	0.499
W	74	0.486	0.506	0.494	0.517	0.489	0.503	0.499	0.508
Pt	78	0.483	0.515	0.504	0.492	0.499	0.502	0.503	0.504
Au	79	0.498	0.514	0.506	0.510	0.512	0.513	0.510	0.520
Bi	83	0.495	0.500	0.513	0.511	0.516	0.515	0.519	0.524

Vsi izračunani koeficienti PSE veljajo za pravokotni vpada curka elektronov. H - eksperimentalni rezultati Heinricha<sup>12</sup>, Z - atomsko število, MC - Monte Carlo (to delo).

## C Koeficienti PSE elementov

Energija (keV)									
Elem.	Z	5	10	15	20	25	30	35	40
C	6	0.062	0.059	0.066	0.060	0.062	0.063	0.060	0.059
N	7	0.072	0.071	0.070	0.070	0.070	0.069	0.067	0.069
O	8	0.089	0.086	0.090	0.088	0.085	0.082	0.082	0.082
F	9	0.093	0.091	0.095	0.096	0.099	0.101	0.103	0.095
Ne	10	0.106	0.107	0.106	0.111	0.115	0.116	0.114	0.112
Na	11	0.125	0.124	0.123	0.127	0.127	0.126	0.122	0.123
Mg	12	0.135	0.135	0.142	0.137	0.140	0.142	0.142	0.141
Al	13	0.141	0.149	0.147	0.144	0.142	0.144	0.145	0.151
Si	14	0.165	0.160	0.160	0.160	0.159	0.162	0.159	0.157
P	15	0.171	0.178	0.174	0.176	0.176	0.169	0.169	0.178
S	16	0.187	0.190	0.186	0.187	0.186	0.186	0.188	0.187
Cl	17	0.192	0.197	0.200	0.200	0.204	0.198	0.196	0.202
Ar	18	0.212	0.206	0.210	0.215	0.205	0.203	0.198	0.203
K	19	0.213	0.210	0.207	0.217	0.210	0.204	0.212	0.216
Ca	20	0.217	0.222	0.222	0.228	0.230	0.229	0.221	0.226
Sc	21	0.227	0.235	0.229	0.225	0.232	0.235	0.231	0.236
Ti	22	0.237	0.237	0.244	0.235	0.234	0.233	0.244	0.241
V	23	0.253	0.250	0.249	0.259	0.259	0.259	0.259	0.259
Cr	24	0.261	0.261	0.270	0.271	0.273	0.270	0.270	0.274
Mn	25	0.270	0.271	0.263	0.262	0.265	0.264	0.265	0.264
Fe	26	0.278	0.277	0.276	0.275	0.277	0.283	0.281	0.275
Co	27	0.292	0.284	0.289	0.288	0.294	0.298	0.290	0.291
Ni	28	0.297	0.299	0.302	0.301	0.294	0.305	0.304	0.301
Cu	29	0.298	0.308	0.300	0.304	0.305	0.292	0.296	0.292
Zn	30	0.304	0.309	0.309	0.305	0.298	0.305	0.304	0.308
Ga	31	0.318	0.318	0.327	0.324	0.320	0.320	0.324	0.321
Ge	32	0.326	0.326	0.318	0.312	0.322	0.325	0.333	0.332
As	33	0.326	0.318	0.323	0.314	0.314	0.321	0.333	0.330
Se	34	0.326	0.321	0.327	0.326	0.333	0.329	0.332	0.329
Br	35	0.328	0.336	0.332	0.347	0.337	0.350	0.345	0.341
Kr	36	0.343	0.341	0.342	0.350	0.349	0.347	0.345	0.340
Rb	37	0.362	0.352	0.361	0.354	0.354	0.352	0.353	0.356
Sr	38	0.358	0.354	0.349	0.364	0.363	0.362	0.358	0.353
Y	39	0.360	0.361	0.363	0.366	0.361	0.360	0.361	0.369
Zr	40	0.347	0.359	0.356	0.360	0.368	0.363	0.363	0.365

Nb	41	0.388	0.377	0.384	0.370	0.383	0.384	0.381	0.380
Mo	42	0.386	0.394	0.385	0.391	0.383	0.374	0.382	0.383
Tc	43	0.375	0.394	0.389	0.392	0.390	0.390	0.386	0.389
Ru	44	0.389	0.386	0.391	0.398	0.396	0.398	0.391	0.396
Rh	45	0.394	0.394	0.409	0.400	0.396	0.400	0.389	0.388
Pd	46	0.396	0.392	0.397	0.394	0.392	0.399	0.399	0.403
Ag	47	0.415	0.402	0.414	0.408	0.409	0.404	0.404	0.406
Cd	48	0.400	0.413	0.411	0.418	0.418	0.420	0.416	0.418
In	49	0.413	0.416	0.410	0.418	0.414	0.415	0.421	0.415
Sn	50	0.427	0.415	0.419	0.434	0.427	0.439	0.431	0.432
Sb	51	0.420	0.420	0.419	0.424	0.439	0.431	0.422	0.430
Te	52	0.413	0.430	0.430	0.434	0.432	0.440	0.439	0.443
I	53	0.425	0.424	0.418	0.421	0.434	0.432	0.432	0.435
Xe	54	0.432	0.447	0.443	0.433	0.434	0.441	0.444	0.444
Cs	55	0.440	0.438	0.441	0.431	0.428	0.430	0.440	0.435
Ba	56	0.453	0.453	0.458	0.450	0.444	0.450	0.447	0.447
La	57	0.443	0.443	0.442	0.440	0.439	0.436	0.437	0.439
Ce	58	0.447	0.443	0.438	0.447	0.447	0.448	0.452	0.448
Pr	59	0.457	0.446	0.444	0.459	0.472	0.461	0.459	0.454
Nd	60	0.451	0.452	0.459	0.464	0.460	0.457	0.466	0.460
Pm	61	0.464	0.451	0.465	0.456	0.452	0.462	0.458	0.457
Sm	62	0.466	0.462	0.478	0.473	0.469	0.468	0.472	0.471
Eu	63	0.467	0.471	0.470	0.469	0.474	0.473	0.476	0.467
Gd	64	0.480	0.471	0.466	0.476	0.473	0.472	0.475	0.485
Tb	65	0.462	0.462	0.456	0.463	0.463	0.465	0.463	0.460
Dy	66	0.470	0.484	0.480	0.471	0.481	0.461	0.471	0.473
Ho	67	0.482	0.487	0.472	0.479	0.482	0.482	0.484	0.488
Er	68	0.487	0.483	0.484	0.484	0.473	0.486	0.484	0.484
Tm	69	0.489	0.483	0.484	0.486	0.488	0.490	0.488	0.488
Yb	70	0.483	0.490	0.496	0.491	0.488	0.493	0.496	0.495
Lu	71	0.494	0.483	0.492	0.487	0.494	0.484	0.480	0.487
Hf	72	0.490	0.500	0.502	0.494	0.495	0.492	0.499	0.492
Ta	73	0.512	0.497	0.503	0.498	0.517	0.510	0.501	0.499
W	74	0.505	0.506	0.506	0.517	0.508	0.503	0.506	0.508
Re	75	0.500	0.500	0.501	0.503	0.517	0.518	0.506	0.508
Os	76	0.495	0.499	0.499	0.503	0.512	0.505	0.510	0.507
Ir	77	0.507	0.501	0.502	0.514	0.517	0.522	0.513	0.511
Pt	78	0.515	0.515	0.496	0.492	0.502	0.502	0.501	0.504
Au	79	0.515	0.514	0.518	0.510	0.521	0.513	0.512	0.520
Hg	80	0.516	0.521	0.506	0.517	0.515	0.512	0.513	0.501
Tl	81	0.505	0.508	0.505	0.505	0.520	0.514	0.520	0.514
Pb	82	0.528	0.527	0.520	0.523	0.527	0.523	0.533	0.532
Bi	83	0.499	0.500	0.516	0.511	0.513	0.515	0.517	0.524

Vsi izračunani koeficienti PSE veljajo za pravokotni vpad curka elektronov in so izračunani z MC programom v tem delu ter uporabo enačbe (62). Z - atomsko število.

## **D Faze v orodnih jeklih in nikeljevih zlitinah**

### **D1 Karbidi v orodnih jeklih**

Orodna jekla so jekla z ogljikom in legirana jekla, ki se lahko kalijo in popuščajo. Glavni element v teh jeklih je železo. V splošnem se v njih nahajajo ogljik, mangan, fosfor, žveplo, silicij, nikelj, krom, vanadij, volfram, kobalt in majhne količine aluminija, titana in cirkona. Ogljika je v orodnih jeklih do 2.35 mas.%, mangana in silicija od 0.15 do 3.0 mas.%, niklja do 0.5 mas.%, kroma od 0.2 do 12 mas.%, vanadija od 0.2 do 5 mas.%, volframa in molibdena od 0.15 do 10 mas.% in kobalta do 12 mas.%. Karbide v orodnih jeklih delimo na primarne, ki nastanejo v času strjevanja jekla in na sekundarne, ki precipitirajo iz avstenitne ali martenzitne matrice. Vrsta primarnih karbidov v orodnih jeklih je odvisna od sestave jekla in njegove toplotne obdelave<sup>108</sup>. V nelegiranih orodnih jeklih so karbidi vrste  $Fe_3C$ , ki lahko včasih vsebujejo sledove kroma, vanadija, volframa in molibdena. V jeklih z manj kot 3 mas.% kroma so karbidi vrste  $(Cr, Fe)_3C$ , med 3 in 5 mas.% kroma so karbidi  $(Cr, Fe)_3C$  in  $(Cr, Fe)_7C_3$  nad 5 mas.% kroma pa karbidi vrste  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Pri 11 ali več mas.% kroma se v jeklih začno tvoriti karbidi vrste  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ , ki zamenjujejo karbide  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Kadar so v legiranih jeklih titan, vanadij in niob v ustreznih količinah, se tvorijo karbidi vrste MC. V jeklih z volframom, vanadijem, molibdenom ali kromom nastopajo  $M_6C$ ,  $M_2C$  in MC. Karbidi  $M_6C$  se prednostno tvorijo z volframom in stabilizirajo s silicijem in nikljem, medtem ko legirna elementa molibden in vanadij prednostno tvorita karbide vrste  $M_2C$ . V jeklih s titanom pride tudi do nastanka  $Ti(C, N)$ . Karbidi MC,  $M_2C$  in  $M_6C$ , ki se pojavljajo v jeklih ne ustrezajo čistim karbidom VC,  $Mo_2C$ , WC in  $Fe_4W_2C$  iz binarnih in ternarnih diagramov<sup>108</sup>, ampak vsebujejo številne legirne elemente, kot je podano v tabeli 14. Topnost posameznih elementov v karbidih<sup>109</sup> je podana v tabeli 15.

### **D2 Nekovinski vključki v orodnih jeklih**

Količina, sestava in porazdelitev nekovinskih vključkov v orodnih jeklih je odvisna od sestave jekla, talilne metode, dezoksidacije, litja in termomehanske obdelave jekla. Glede na izvor vključke razdelimo na eksogene (obzidava peči, ponovce in livnega sistema, ferolegure) in endogene (dezoksidacija, žindra).



Tabela 14: Sestava karbidov v jeklu 4Cr - 4Mo - 3V - 10W - 3Co (v atomskih %) <sup>109</sup>.

Karbid	C	Cr	W	Mo	V	Fe
VC	49.8	-	-	-	50.2	-
MC	47.8	3.1	4.7	5.2	36.3	2.9
Mo <sub>2</sub> C	33.7	-	-	66.3	-	-
M <sub>2</sub> C	33.2	10.2	14.4	19.4	15.6	7.2
Fe <sub>4</sub> W <sub>2</sub> C	14.3	-	28.6	-	-	57.1
M <sub>6</sub> C	12.4	5.7	14.1	15.5	4.4	47.9

Tabela 15: Topnost elementov v karbidih (v masnih %) <sup>109</sup>.

Karbid	Vrsta karbida	W	Cr	Fe
Fe <sub>3</sub> C	M <sub>3</sub> C	0 - 1	0 - 18	-
W <sub>2</sub> C	M <sub>2</sub> C	-	0 - 45	< 25
WC	MC	-	majhna	majhna
Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	M <sub>6</sub> C	60 - 70	0 - 10	25 - 35
Fe <sub>21</sub> W <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0 - 20	0 - 95	0 - 85
Cr <sub>21</sub> W <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0 - 20	0 - 95	0 - 85
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0 - 20	0 - 95	0 - 85
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	majhna	-	20 - 50

Najpomembnejši so oksidni in sulfidni vključki. Običajni vključki <sup>95</sup> v jeklih so:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vključki se v jeklih pojavljajo samo kot  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in izvirajo iz procesa dezoksidacije ali iz ognjestalnih materialov. So v čisti obliki ali pa vsebujejo majhne količine oksidov kot so FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO in MgO. Korund topi tudi do 20 mas.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

SiO<sub>2</sub> nastopa v modifikacijah kremen - visoko temperaturni kremen - tridimit - kristobalit. Kristobalit lahko topi del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in drugih kovinskih oksidov. Tridimit se običajno pojavlja v čisti obliki ali pa vsebuje sledove Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki izvira iz procesa dezoksidacije ali iz ognjestalnih materialov.

Drugi oksidi se v jeklih pojavljajo v kompleksni obliki kot: Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .2SiO<sub>2</sub>, MnO.SiO<sub>2</sub>, 3MnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3MnO.Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> .SiO<sub>2</sub>, FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg - Al oksidi, Ca - Al oksidi in Ca - Si oksidi.

V jeklih so najpogostejši vključki MnS. Vključki imajo vedno stehiometrično sestavo<sup>95</sup> (36 mas.% S in 64 mas.% Mn). V legiranih jeklih nastopajo vključki (Mn, M)S, kjer je M, titan, vanadij, krom, železo, kobalt ali nikelj. Sulfidni vključki vrste (Mn, M)S vsebujejo različno količino legiranih elementov, vendar je njihova sestava odvisna od vrste jekla in uporabljenega postopka dezoksidacije. Kiessling<sup>95</sup> poroča, da imajo sulfidni vključki v nerjavnem jeklu 18Cr - 9Ni sestavo: 38 - 48 mas.% Mn, 10 - 18 mas.% Cr in 35 - 38 mas.% S in v brzoreznem jeklu 4Cr - 5Mo - 7W - 2V pa sestavo: 44 mas.% Mn, 16 mas.% Cr in 36 mas.% S.

### D3 Faze v nikljevih zlitinah

Večina nikljevih zlitin ima kompleksno sestavo saj poleg osnovnega elementa niklja, vsebujejo še krom, železo, aluminij, titan, niob, kobalt, molibden, volfram, tantal, manjše količine ogljika, žvepla, silicija, fosforja in sledove bora, cirkona, antimona, kositra, bizmuta in svinca. Nekovinskih vključkov je v teh zlitinah malo. Titan in cirkon imata močno afiniteto do žvepla in ogljika, lahko tvorita karbosulfide vrste  $M_2SC$ . Kalcij, magnezij in cer, ki se uporabljajo v procesu dezoksidacije in odžveplanja, lahko tvorijo nekovinske vključke. Prisotnost ogljika v teh zlitinah povzroča nastanek serije karbidnih faz<sup>107, 110, 111</sup>:

Karbonitridi vrste  $M(C,N)$ , kjer je M običajno titan, se tvorijo v času strjevanja zlitine in so locirani v meddendritnih prostorih in na mejah zrn. Razmerje ogljik/dušik v karbonitridih zavisi od količine ogljika v zlitini in topnosti dušika v tekoči talini. XRD analiza teh faz je pokazala, da je okrog 20 mas.% ogljika zamenjanega z dušikom. V Nimonic PE16 ima faza sestavo od 80 do 90 mas.% titana, od 5 do 15 mas.% molibdena in sledove kroma in niklja. V litih zlitinah je titan delno zamenjan z volframom, molibdenom, niobom, tantalom in hafnijem.

Karbidi vrste  $M_{23}C_6$  precipitirajo iz matrice pri temperaturah med 760 in 1000 °C. V teh karbidih je M običajno krom in elementi kot so volfram, molibden, tantal in niob. Z EDS analizo precipitativ v kovanih zlitinah je ugotovljena sestava: 92 mas.% kroma, 3 mas.% železa, 5 mas.% niklja. EDS analiza  $M_{23}C_6$  precipitativ v dveh litih zlitinah<sup>110</sup> je dala sestavo: 75 mas.% kroma, 15 mas.% niklja, 5 mas.% kobalta in 5 mas.% volframa.

Karbidi  $M_7C_3$  in  $M_6C$ , kjer je M običajno krom, so stabilni nad 1000 °C. V kovani zlitini Inconel 600 imajo karbidi sestavo<sup>110</sup>: 94 mas.% kroma, 3 mas.% železa in 3 mas.% niklja. V zlitinah z vsebnostjo molibdena nad 6 mas.% in volframa nad 3 mas.% pride do tvorbe karbidov vrste  $M_6C$  v temperaturnem območju od 815 do 980 °C in običajni formuli za ti fazi sta  $(Ni, Co)_3Mo_3C$  in  $(Ni, Co)_2W_4C$ .

V matricah teh zlitin je faza  $\gamma$ , ki je  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  ali pa  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  pri vsebnostih nioba nad 4 mas.%. Faza vsebuje tudi sledove legirnih elementov. V zlitinah se pojavljajo tudi faze  $\sigma$  s splošno formulo  $(\text{Cr}, \text{Mo})_x(\text{Ni}, \text{Co})_y$  kjer sta  $x$  in  $y$  med 1 in 7, Lavesove faze kot sta  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  in  $\text{Co}_2\text{Mo}$  in  $\mu$  faze  $\text{M}_7\text{Mo}$  kjer je M, železo, kobalt ali nikelj. Možna je tudi sestava<sup>110</sup>  $(\text{Co}, \text{Ni})_7(\text{Cr}, \text{W})_6$ . V zlitinah z borom pride do formiranja boridov vrste  $\text{M}_9\text{B}_2$  na mejah zrn. V literaturi<sup>110</sup> je podana sestava boridnih faz  $(\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.1})_3\text{B}_2$  in  $(\text{Mo}_{0.91}\text{Ti}_{0.07}\text{Cr}_{0.49}\text{Ni}_{0.06}\text{Co}_{0.07})_3\text{B}_2$ . Pri korozijsko odpornih zlitinah pri visokih temperaturah pride na površini do tvorbe tantalovih, kromovih ali aluminijevih oksidov. V te zlitine se dodajajo tudi sledovi elementov (cer, magnezij) z namenom vezave nečistoč. Npr, 30 ppm cera v kovani zlitini Inconel 901 povzroči tvorbo cerovih sulfidnih in oksisulfidnih delcev. Pri višjih vsebnostih cera pride do nastanka krhke faze  $\text{Ni}_5\text{Ce}$ , ki ima negativni vpliv na vročo predelovalnost.