



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Politechnika Świętokrzyska
Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn

Kierunek studiów:
Mechanika i Budowa Maszyn

Joanna Kowalczyk

Materiały dydaktyczne do przedmiotu

Podstawy nanotechnologii

opracowane w ramach realizacji Projektu
**„Dostosowanie kształcenia
w Politechnice Świętokrzyskiej do potrzeb
współczesnej gospodarki”**
FERS.01.05-IP.08-0234/23

Kielce, 2025



Spis treści

1.	Historia skaningowego mikroskopu elektronowego	3
2.	Mikroskopia elektronowa.....	4
3.	Budowa i zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego	5
3.1.	Budowa skaningowego mikroskopu elektronowego	5
3.2.	Zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego.....	7
3.3.	Wady soczewek	12
4.	Przygotowanie próbek i wykonywanie pomiarów	12
5.	Analiza EDS – Spektroskopia Dyspersji Energii Promieniowania Rentgenowskiego.....	17
5.1.	Podstawowe informacje o EDS	17
5.2.	Spektrum EDS.....	18
5.5.	Mikroanaliza ilościowa – stopień stężenia pierwiastków	22
5.6.	Analiza topografii powierzchni.....	23
5.7.	Metalografia.....	24
6.	Zastosowanie skaningowego mikroskopu elektronowego.....	24
7.	Literatura.....	25



Utwór objęty licencją Creative Commons BY 4.0.

Licencja dostępna pod adresem: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Historia skaningowego mikroskopu elektronowego

Mikroskopia elektronowa jest kluczową techniką badawczą, umożliwiającą szczegółową analizę struktury materiałów na różnych poziomach szczegółowości. Jej rozwój był możliwy dzięki przełomowym odkryciom naukowo-technologicznym, mającym duży wpływ na dziedzinę optyki i technologii elektronowej. Jedną z najistotniejszych prac było opracowanie przez E. Abbego w 1878 roku teorii rozdzielczości układów optycznych. Kolejnym osiągnięciem było postawienie przez L. de Broglie'a w 1924 roku hipotezy dotyczącej dualizmu korpuskularno-falowego wiązki elektronów. Wiązki te mogą działać jako źródło o długości fali znacznie mniejszej niż światło widzialne. Elektrony zaś mogą zachowywać się jak cząstki, a w niektórych sytuacjach jak fale. Z kolei badania E. Schrödingera nad mechaniką kwantową umożliwiły późniejsze zastosowanie elektronów jako narzędzi do badania struktury materiałów (Boryło et al., 2019).

Pierwsza wzmianka o pomysłach skaningowego mikroskopu elektronowego pochodzi z niemieckiego zgłoszenia patentowego H. Stintzinga (Erdman et al., 2019; Reichelt, 2007) z 1927 roku (Reichelt, 2007), gdzie zostało zaproponowane użycie wiązki elektronów do oświetlania próbki, przesuwając ją poprzecznie w stosunku do wiązki. Celem było mierzenie interakcji pomiędzy wiązką a próbką. Niestety nie umożliwiło to wówczas uzyskania powiększonego obrazu (Erdman et al., 2019; Reichelt, 2007).

Pierwszym urządzeniem wykorzystującym elektronowy strumień do oświetlania próbki był transmisyjny mikroskop elektronowy TEM, skonstruowany przez niemieckiego fizyka E. Ruska w 1931 roku. Za swoje osiągnięcia w tej dziedzinie, Ruska uhonorowano Nagrodą Nobla w 1986 roku. Z kolei skaningowy mikroskop elektronowy SEM, który działa na podobnej zasadzie co TEM, ale o nieco gorszej rozdzielczości (około 1 nm), powstał nieco później. Koncepcję SEM opracował niemiecki fizyk M. Knoll, który w 1935 roku stworzył pierwszy mikroskop o rozdzielczości rzędu 100 μm (Boryło et al., 2019). Skupiona wiązka elektronów skanowała powierzchnię próbki przez odchylenie magnetyczną linią po linii. Wygenerowane elektrony wtórne SE były konwertowane na sygnał elektroniczny, który był wzmacniany, a następnie używany do modulacji jasności lampy elektronowej. Zarówno wiązka elektronów skanera, jak i lampy wyświetlacza były skanowane synchronicznie przez prostopadłe pary cewek odchyłających na tej samej odległości. Dlatego też skaner wiązki elektronów miał wówczas powiększenie jednostkowe. Kontrast obrazu SE wynikał ze zmieniającej się efektywności wydzielania elektronów wtórnych, która była zależna od lokalnej różnorodności chemicznego składu powierzchni próbki (Reichelt, 2007).



W 1940 roku opracowano detektor elektronów wtórnych, a wkrótce potem powstał pierwszy mikroskop SEM w Stanach Zjednoczonych, charakteryzujący się rozdzielczością około 1 μm . Pierwsza produkcyjna wersja SEM została wprowadzona w 1965 roku, po odkryciu przez T.E. Everharta i R.F. Thornleya detektora scyntylacyjnego (Boryło et al., 2019).

Rozwój mikroskopów elektronowych w Europie został przerwany przez II wojnę światową, choć w USA kontynuowano prace nad skaningowym mikroskopem elektronowym SEM. Po wojnie rozpoczęły się dalsze badania nad skaningowym mikroskopem elektronowym, m.in. w Wielkiej Brytanii oraz Francji. W 1948 roku C.W. Oatley rozpoczął dynamiczny rozwój w tej technologii, prowadząc do powstania pierwszego komercyjnego mikroskopu SEM w 1965 roku (Erdman et al., 2019; Reichelt, 2007). Z kolei w 1966 roku japońska firma JEOL wprowadziła na rynek skaningowy mikroskop elektronowy (Barbacki, 2007).

W latach 60-70. XX wieku opracowano nowe technologie, w tym źródła elektronów, optykę, detektory (Erdman et al., 2019), a także przetwarzania sygnałów. Powstały ponadto pionierskie prace nad badaniem interakcji elektron – próbka, ponadto wyjaśniono podstawowe mechanizmy kontrastu i opracowywano metody przygotowywania próbek (Reichelt, 2007). Dzięki czemu SEM znalazł zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak obrazowanie powierzchni czy analiza składu chemicznego. Dodatkowo, mikroskopy SEM pozwalają na równoczesne zbieranie różnych sygnałów (np. elektronów wtórnych i rozproszonych), co umożliwia uzyskiwanie szczegółowych informacji o próbce podczas jednego skanu (Erdman et al., 2019).

Skaningowa mikroskopia elektronowa zyskała szybkie rozpowszechnienie i stała się dominującą metodą mikroskopii elektronowej, dzięki niezrównanej głębi ostrości, małej trudności w przygotowywaniu próbek, a także łatwości podczas przeprowadzania analiz uzyskanych obrazów (Barbacki, 2007).

2. Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia to metoda obserwacji, która eliminuje ograniczenia widoczności ludzkiego oka. Ludzie oko może rozróżnić dwa punkty, które są oddalone od siebie w odległości minimum 0.2 mm. Jest to zdolność rozdzielcza ludzkiego oka (Barbacki, 2007). Rozdzielczość uzyskana w obrazie SEM jest wynikiem złożonego oddziaływania wielu czynników, takich jak średnica wiązki elektronów, energia elektronów, interakcje elektron – próbka, wybrany sygnał, metoda detekcji, a także wzmacnianie i przetwarzanie sygnału elektronicznego (Reichelt, 2007).

Mikroskopia elektronowa jest zaawansowaną i coraz to bardziej popularną metodą wykorzystywaną do badania powierzchni, obszarów przy powierzchni, składu



chemicznego oraz struktur nanomateriałów. Stała się ona podstawowym narzędziem umożliwiającym obserwację struktur o rozmiarach atomowych. Istnieje wiele technik mikroskopowych i spektroskopowych, a między innymi:

- transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM,
- skaningowa mikroskopia elektronowa SEM,
- skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa STEM,
- spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS,
- spektroskopia strat energii elektronów EELS.

Techniki te opierają się na wykorzystywaniu wiązki elektronów oraz ich oddziaływań z materiałą, co umożliwia uzyskanie istotnych informacji na temat badanych próbek (Słowik, 2012).

3. Budowa i zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego

3.1. Budowa skaningowego mikroskopu elektronowego

Skaningowy mikroskop elektronowy składa się z następujących elementów:

- kolumny,
- komory wraz ze stolikiem do mocowania próbek oraz detektorami,
- układem próżniowym.

Części te pozwalają na powstanie skupionej wiązki elektronów, służącej do skanowania powierzchni badanej próbki. Ponadto przyczyniają się do emisji sygnałów, które dochodzą do detektorów i przekształcają je w obrazy.

Kolumna to elektrooptyczny układ mikroskopu, który formuje i skanuje wiązki elektronów. Składa się ona z następujących części rozpoczynając od góry mikroskopu:

- działo elektronowe – obejmuje ono katodę, cylinder Wehnelta i anodę. Katoda oraz cylinder Wehnelta połączone są ujemnym potencjałem elektrycznym, z kolei anoda i inne części kolumny – potencjałem zerowym. Katoda to stalowy drut o średnicy ok. 100 μm . Podczas podgrzewania wolframu ma miejsce termoemisja elektronów. Powstające napięcie pomiędzy cylindrem Wehnelta a anodą tworzy, tzw. napięcie przyspieszające elektronów, opisujące ich energię, a także długość fali. Natomiast prąd emisji to strumień elektronów emitowanych przez katodę. Zmianę prądu emisji osiąga się poprzez zmianę ujemnego potencjału pomiędzy cylindrem Wehnelta i katodą,



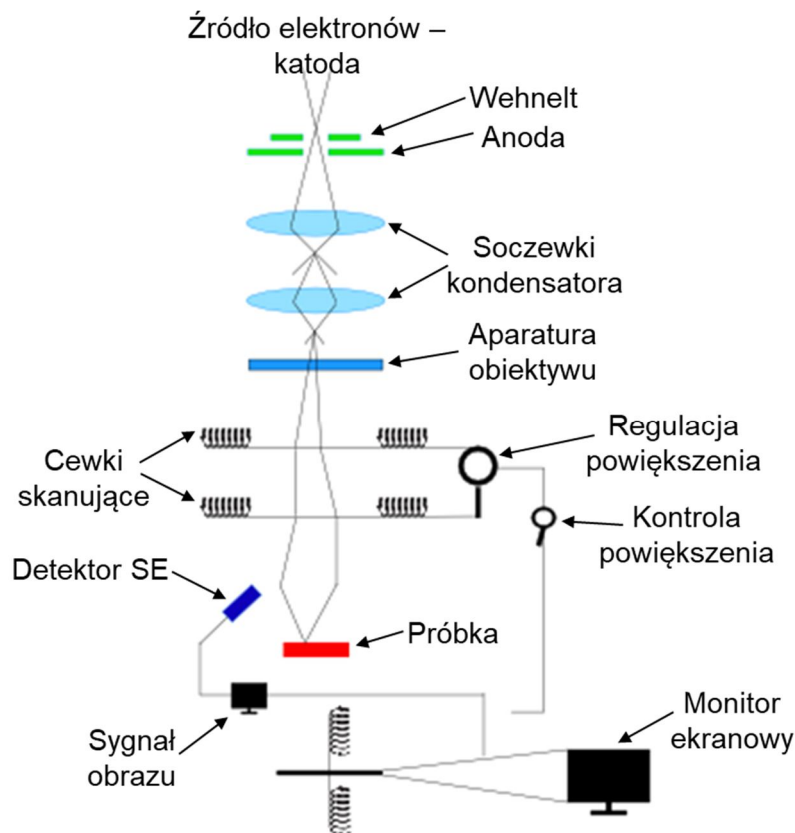
- cewki centrowania wiązki – umiejscowione są pod działem elektronowym. Ich zadaniem jest pochylanie wiązki w celu jej wycentrowania w stosunku do osi układu optycznego kolumny,
- dwa kondensatory – silne soczewki magnetyczne. Służą one do zmniejszania średnicy wiązki elektronów,
- aparatura – zmniejsza średnice wiązki elektronów do 50 μm ,
- soczewka pośrednia z cewkami centrującymi – jej zadaniem jest zmiana średnicy wiązki przemieszczającej się w kierunku obiektywu,
- stygmator – składa się z 8 cewek kompensujących astygmatyzm.
- dwustopniowe cewki skanujące – służące do regulacji wielkości skanowanego obszaru oraz szybkości skanowania.
- obiektyw – soczewka, która formuje wiązkę elektronów.

Komora ze stolikiem do mocowania próbek oraz detektorami – umiejscowiona jest pod kolumną. Detektor elektronów wtórnych znajduje się z boku cylindrycznej ściany komory. Zadaniem tego detektora SE jest przyspieszanie elektronów emitowanych przez próbkę, które mają małą energię, a także zbieranie ich na powierzchni scyntyлятора. Powstające świetlne impulsy w materiale oscylatora są następnie przesyłane światłowodem w kierunku fotopowielacza. Po czym z fotopowielacza sygnał wyjściowy jest wzmacniany oraz przekazywany w stronę obwodów elektronicznych kontrolujących jasnością plamki generującej obraz na monitorze. Detektor elektronów odbitych BSE ma kształt pierścienia. Może być usytuowany w bocznej ścianie komory mikroskopu bądź pod obiektywem. Elektrony odbite mają dużą energię dzięki czemu nie trzeba dodatkowego pola przyspieszającego, aby trafiły do powierzchni oscylatora.

Układ próżniowy odpowiada za niskie ciśnienie w kolumnie oraz komorze próbek. Układy elektroniczne mikroskopu to określona ilość niezależnych obwodów. Ich zadaniem jest sterowanie układem elektrooptycznym kolumny, a także próżniowym. Ponadto wzmacniają oraz przesyłają sygnały, które generują obraz na monitorze komputera. Komputer wykorzystywany jest do obsługi mikroskopu, obróbki zdjęć i archiwizacji uzyskanych wyników (Barbacki, 2007).

Na rysunku 1 przedstawiono schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM.

[Tekst alternatywny: Rysunek 1 przedstawia schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiony w formie graficznej. Rozpoczynając od góry: źródło elektronów - katoda, Wehnelt, anoda, soczewki kondensatora, aparatura obiektywu, cewki skanujące, regulacja powiększenia i jego kontrola, próbka, detektor SE, sygnał obrazu i monitor.]



Rys. 1. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego (Gilewska, 2010)

3.2. Zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego

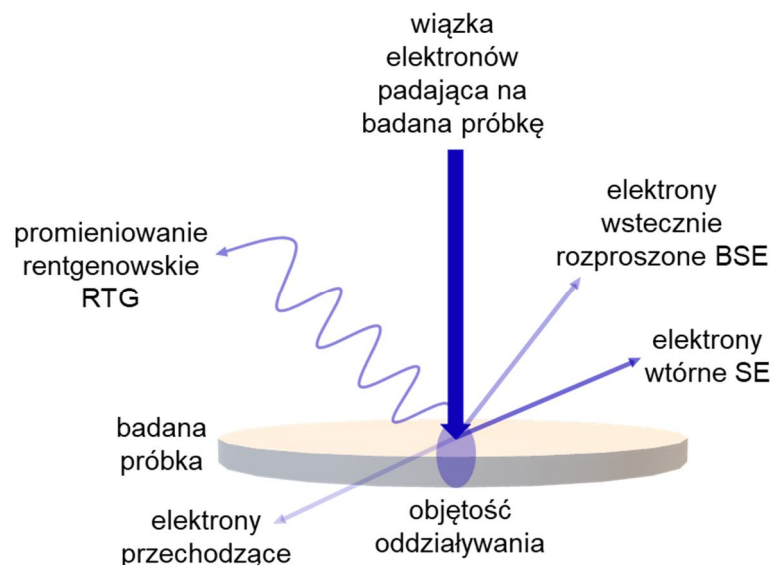
Wiązka elektronów generowana jest w dziale elektronowym, po czym przyspieszana przez pole elektryczne o potencjale około 30 kV, a następnie skupiana za pomocą soczewek elektromagnetycznych. Ruch skanujący nadają jej cewki odchylające (Gilewska, 2010).

W wyniku wiązki elektronów padających na próbkę, emitowane są różne sygnały, które wykrywane są przez odpowiednie detektory i przetwarzane na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego. Sygnały te mogą pochodzić od elektronów wtórnych SE, elektronów wstecznie rozproszonych BSE oraz od promieniowania rentgenowskiego RTG. Zostało to zaprezentowane na rysunku 2.

[Tekst alternatywny: Rysunek 2 przedstawia schemat efektów wywołanych przez padającą wiązkę elektronów na badaną próbkę. Na środku w dolnej części rysunku znajduje się badana próbka przedstawiona w formie płaskiego krążka, na który pionowo w dół skierowana jest gruba niebieska strzałka czyli wiązka elektronów padająca na badaną próbkę, od próbki odbijają się pod kątem strzałki skierowane



w prawą stronę do góry jako: elektrony wtórne SE i wstecznie rozproszone BSE, a także strzałka falista również skierowana do góry, ale znajdująca się po stronie lewej, czyli promienie rentgenowskie RTG. Ponadto w środku próbki zaznaczony jest niewielki owalny obszar – objętość oddziaływania, a przez próbkę przechodzi strzałka skierowana pod kątem w lewą stronę, czyli elektrony przewodzące.]



Rys. 2. Efekty wywołane przez padającą wiązkę elektronów na badaną próbkę (Barbacki, 2007; Gilewska, 2010)

Ponadto elektrony, które uderzają w próbkę, wchodzi w interakcję z jej atomami, co prowadzi do różnych efektów, takich jak:

- utratę części swojej energii kinetycznej,
- całkowite pochłonięcie,
- odbicie od próbki,
- emisję promieniowania,
- przeniknięcie przez materiał.

Część pochłoniętej energii przekształca się głównie w ciepło. Do dwóch głównych czynników, które mają wpływ na proporcje elektronów odbitych, przechodzących i pochłoniętych, to grubość próbki oraz jej skład chemiczny. Zwiększenie liczby atomowej pierwiastków w próbce powoduje zmniejszenie liczby elektronów pochłoniętych, podczas gdy liczba elektronów odbitych rośnie (Słowik, 2012).

Zasadniczo, istnieją dwa rodzaje interakcji: nieelastyczne i elastyczne (Khan et al., 2019). W przypadku cienkich próbek, wiele elektronów przenika przez materiał. Energia elektronów w wiązce jest tracona na skutek oddziaływań z elektronami

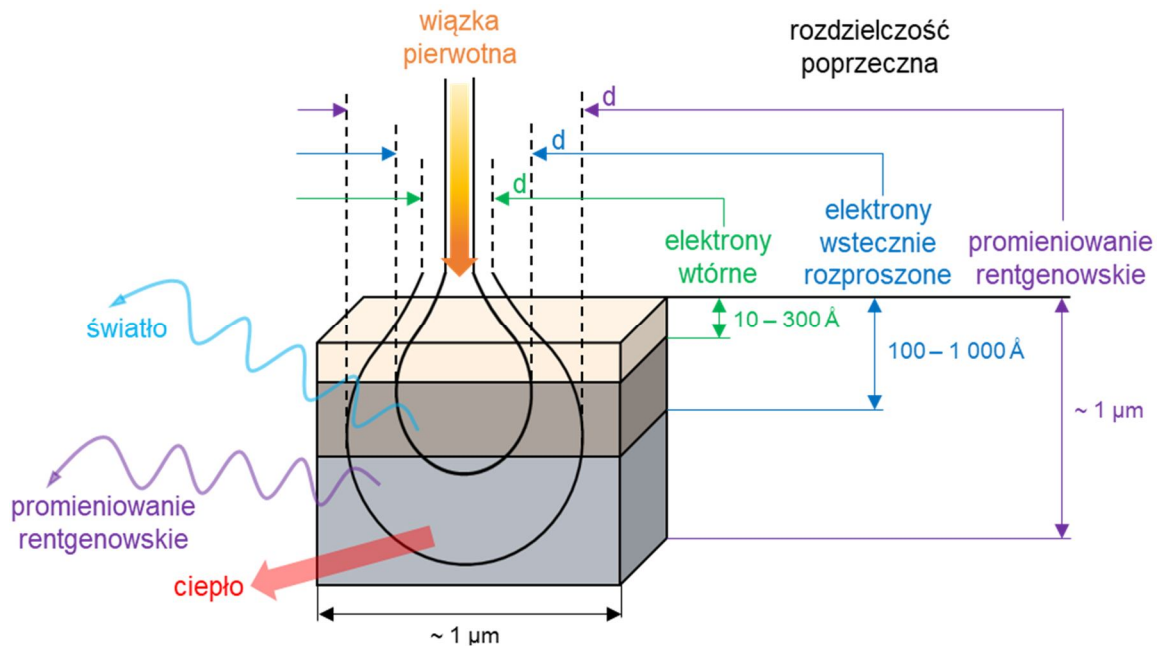


atomów próbki, wtedy ma miejsce rozpraszanie nieelastyczne (Słowik, 2012). Dochodzi do transferu energii z elektronu wiązki do atomu próbki, co skutkuje potencjalnym wyrzuceniem elektronu z tego atomu, ponieważ elektrony wtórne SE zwykle mają energię poniżej 50 eV. Łuk powstałą po emisji elektronu wtórnego wypełnia elektron z wyższego poziomu orbitalnego, a następnie wytwarzane jest promieniowanie rentgenowskie RTG charakterystyczne dla tej przemiany energetycznej (Khan et al., 2019). W innym przypadku, gdy elektron zmienia kierunek, ale nie traci energii, oddziałując z jądrami atomowymi, wówczas zachodzi rozpraszanie elastyczne (Słowik, 2012). Jeśli te elastycznie rozproszone elektrony odchylają się z powrotem z próbki, nazywane są one elektronami wstecznie rozproszonymi BSE. Mają one energię w zakresie od 50 eV do prawie równej energii elektronów wiązki. Zwykle BSE zachowują co najmniej 50% energii wiązki pierwotnej. W ten sposób elektron wiązki rozprowadza się w wyniku tych interakcji elastycznych oraz nieelastycznych po trójwymiarowej "objętości interakcji". Elektrony wtórne i wstecznie rozproszone wychodzą z różnych głębokości próbki, więc ich energia jest różna. Elektrony wtórne SE zazwyczaj wychodzą z głębokości około 5-50 nm, podczas gdy elektrony wstecznie rozproszone BSE wychodzą z głębokości wielokrotnie większej niż SE, a RTG jeszcze większej (Khan et al., 2019).

Intensywność rozpraszania nieelastycznego zależy od składu chemicznego, gęstości i grubości próbki. Wzrost tych parametrów prowadzi do intensywniejszego rozpraszania, które nie jest uzależnione od rodzaju próbki, czy jest ona krystaliczna, czy amorficzna.

Rysunek 3 prezentuje schemat sygnałów, które powstają w wyniku oddziaływania elektronów z próbką w skaningowym mikroskopie elektronowym SEM wraz z zaznaczonymi głębokościami i objętościami, z których te sygnały pochodzą. Obszar, w którym 95% elektronów ulega rozproszeniu, nazywany jest jako strefa oddziaływania (Słowik, 2012).

[Tekst alternatywny: Rysunek 3 ilustruje schemat oddziaływań elektronów z materiałem w przypadku grubej próbki (próbka objętościowa). Próbka przedstawiona jest w formie prostopadłościanu podzielanego na 3 części o różnych kolorach, na który naniesione są dwa obrysy obszarów w kształcie kropli, mniejszy oraz większy. Z obszaru mniejszego wychodzi falista niebieska strzałka wyrażona, jako światło, a z dużego fioletowa falista strzałka, jako promieniowanie rentgenowskie i czerwona grubsza strzałka, czyli ciepło. Na prostopadłościan od góry skierowana jest żółto-pomarańczowa strzałka – wiązka pierwotna. Z kolei po prawej stronie schematu zaznaczona jest rozdzielczość poprzeczna opisana w kolejności od góry: elektrony wsteczne, elektrony wstecznie rozproszone i promieniowanie rentgenowskie.]



Rys. 3. Schemat oddziaływań elektronów z materiałem w przypadku grubej próbki (próbka objętościowa) (Słowik, 2012)

Jeśli obrazy zostały uzyskane dzięki elektronom wtórnym SE kontrast obrazu zależy od topografii próbki – wypukłe obszary są jasne, a wklęsłe ciemne. Dzięki temu interpretacja tych obrazów jest stosunkowo prosta. Przypominają one obrazy uzyskiwane w świetle widzialnym – w odcieniach szarości. W obrazach powstałych dzięki elektronom wstecznie rozproszonym BSE kontrast powstaje na skutek różnicy w średniej liczbie atomowej pomiędzy poszczególnymi punktami próbki. Obszary zawierające pierwiastki o wyższej liczbie atomowej rozpraszają więcej elektronów, przez co na obrazach BSE są przedstawiane jako obszary jaśniejsze (Gilewska, 2010).

Podczas oddziaływania elektronów pierwotnych z próbką, generowane są różne typy elektronów, które służą do analizy składu chemicznego oraz obrazowania struktury próbki. Wśród nich wyróżnia się następujące elektrony:

- wtórne SE (Secondary Electrons) – mają energię kinetyczną poniżej 50 eV. Są to głównie elektrony pochodzące z atomów znajdujących się blisko powierzchni próbki, które to uwalniane są w wyniku zderzeń z elektronami wiązki pierwotnej. Do elektronów wtórnych można również zaliczyć elektrony pierwotne, które straciły całą swoją energię podczas rozpraszania i wydostały się z powierzchni. Gęstość emisji tych elektronów zależy od napięcia przyspieszającego, a ze względu na liczbę emitowanych elektronów, są one powszechnie wykorzystywane w obrazowaniu SEM,



- wstecznie rozproszone BSE (Backscattered Electrons) – to elektrony pierwotne, które uległy sprężystemu odbiciu od jąder atomowych w próbce, opuszczając powierzchnię po interakcji z minimalną zmianą energii kinetycznej. Wydajność tych elektronów nie jest zależna od napięcia przyspieszającego oraz jest stosunkowo niska w porównaniu do gęstości emisji elektronów wtórnych. BSE są używane w SEM do tworzenia obrazów, ponieważ ich emisja jest silnie powiązana z liczbą atomową Z , co pozwala na rozróżnianie faz o różnych liczbach atomowych,
- Augera i emisja promieniowania rentgenowskiego – elektrony Augera uwalniane są z powierzchniowej warstwy próbki. Powstają one w wyniku wzbudzenia atomu przez wybitcie elektronu z jego powłoki wewnętrznej. Gdy atom powraca do stanu równowagi, elektrony z wyższych poziomów energetycznych przeskakują na miejsce po wybitym elektronie. Procesowi temu towarzyszy uwolnienie nadmiaru energii, który może prowadzić do emisji elektronów Augera, promieniowania rentgenowskiego lub fotonów światła widzialnego. Elektrony Augera są istotne podczas analizy składu chemicznego badanej próbki – jej powierzchni. Ponadto do analizy składu chemicznego stosowana jest charakterystyczna dla pierwiastka energia i długość fali promieniowania rentgenowskiego (Słowik, 2012).

W mikroskopii SEM sygnały SE i BSE są używane głównie do uzyskiwania obrazów powierzchni, morfologii oraz struktury badanych próbek. Natomiast promieniowanie rentgenowskie daje informacje o ilościowym, jak również objętościowym składzie chemicznym badanego mikroobszaru. Sygnał BSE może także dostarczać informacje o budowie krystalograficznej i fazowej próbki (Boryło et al., 2019).

Oprócz wyżej wymienionych i opisanych sygnałów do otrzymywania informacji o materiale dodatkowo można stosować inne sygnały, takie jak:

- elektrony absorbowane AE – ich kontrast wynika z różnic w zdolności atomów do pochłaniania elektronów i wzrasta wraz ze spadkiem liczby atomowej Z . W tym przypadku są one podobne do elektronów odbitych. Obraz uzyskany w kontraście AE jest lustrzanym odbiciem (negatywem) obrazu BSE. Kontrast AE zależy również od różnic w orientacji krystalograficznej ziaren,
- katodoluminescencja CL – to emisja fotonów w zakresie światła widzialnego. Obrazy uzyskane za pomocą CL posiadają informacje o chemicznej strukturze oraz stanie fizycznym próbki. Ponadto są one istotne w badaniach materiałów oraz półprzewodników,



- prądy indukowane przez wiązkę elektronów EBIC – przydatne podczas badań jakości układów półprzewodnikowych,
- dyfrakcja elektronów EBS – pozwala na określenie położenia monokryształów oraz ziaren polikryształów, a także na analizowanie odkształceń wewnętrznych,
- emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego – jest wykrywana za pomocą dwóch metod mikroanalizy rentgenowskiej. Pierwsza z nich to pomiar długości fali WDS, a druga to pomiar energii promieniowania EDS (Barbacki, 2007).

3.3. Wady soczewek

Istotnym problemem soczewek mikroskopowych jest astygmatyzm, który polega na braku idealnej symetrii osiowej soczewki. W rezultacie soczewka posiada różne ogniskowe w dwóch prostopadłych kierunkach. Promienie, które przechodzą przez różne obszary soczewki są skupiane w innych punktach, co prowadzi do rozmycia obrazu w każdym kierunku, bądź uzyskania wyraźnych konturów w jednym kierunku. Aby skompensować ten błąd, stosuje się stygmatory. Aberracja chromatyczna jest związana z różnymi odchyleniami elektronów o zróżnicowanych prędkościach.

Z powodu rozkładu energii elektronów Boltzmanna, długość fali elektronów w określonym zakresie jest rozmyta. Rozmycie to jest uzależnione także od rodzaju katody i może być spowodowane niestabilnością napięcia przyspieszającego. Dodatkowo, w soczewkach, które odchylają wiązkę po przejściu przez materiał, rozmycie występuje również wskutek strat energii elektronów podczas tego procesu.

Aberrację chromatyczną można usunąć, wykorzystując monochromator zamontowany za działem elektronowym. Zjawisko różnego skupiania wiązki przez skrajne i centralne obszary soczewki nazywane jest aberracją sferyczną. Całkowite jej wyeliminowanie jest niemożliwe. Istotne jest, aby wiązka przechodziła przez centralną część soczewki. Można to wykonać odpowiednio centrując mikroskop i używając przesłon z małymi średnicami otworów (Słowik, 2012).

4. Przygotowanie próbek i wykonywanie pomiarów

Odpowiednie przygotowanie próbek jest fundamentem zapewniającym wiarygodność uzyskanych wyników. Niestety, istotność tego etapu bywa często niedoceniana.

W rzeczywistości przygotowanie próbek zależy w dużym stopniu od właściwości samej próbki, a także od rodzaju prowadzonego badania. Mianowicie czy dotyczy



obrazowania powierzchni, czy może przekrojów poprzecznych próbki, analizy krystalograficznej za pomocą dyfrakcji elektronowej lub badań mikroanalizy przy użyciu spektroskopii rentgenowskiej. Ze względu na różnorodność próbek o nieznanymi właściwościami oraz szeroki wachlarz możliwych technik badawczych, wybór optymalnych procedur przygotowawczych bywa skomplikowany. Prawidłowe przygotowanie próbek w wielu przypadkach zależy od doświadczenia oraz wprawy operatora. Aby badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM były skuteczne, próbki muszą spełniać następujące wymagania:

- mieć czyste powierzchnie (Reichelt, 2007),
- przewodzić prąd elektryczny i być elektrycznie uziemione – dzięki temu nie gromadzą się ładunki elektrostatyczne (SEM, 2025; Suzuki, 2003),
- być suche i niezaolejone (Reichelt, 2007) – zanieczyszczone, gdyż obecność zanieczyszczeń w wysokiej próżni mogłaby spowodować wzrost ciśnienia w komorze mikroskopu, co może prowadzić do uszkodzeń detektora lub zanieczyszczenia urządzenia (Gogolewski, 2009),
- charakteryzować się stabilnością radiacyjną, aby wytrzymać napromieniowanie elektronowe podczas obrazowania (Reichelt, 2007),
- odporne na warunki próżniowe (Reichelt, 2007) – podstawowym wymaganiem do działania SEM jest przeprowadzenie analizy w próżni, aby uniknąć interakcji elektronów z cząsteczkami gazu, co pozwala na uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości (Khan et al., 2019). Umieszczenie ich w próżni o wartości ciśnienia około $1,2 \cdot 10^{-2}$ Pa nie powinno prowadzić do żadnych zmian w ich strukturze czy składzie. Istnieje wyjątek od tej zasady, w przypadku SEM pracujących w niskiej próżni, które umożliwiają bezpośrednie obrazowanie próbek brudnych, mokrych lub zaolejonych, chociaż w takim przypadku próbki wrażliwe na promieniowanie mogą ulec uszkodzeniom (Reichelt, 2007).

Większość próbek nieorganicznych, które wykazują odpowiednią przewodność elektryczną, jak metale, stopy czy półprzewodniki, mogą być badane bez specjalnego przygotowania lub w minimalnym stopniu, co stanowi dużą zaletę skaningowej mikroskopii elektronowej. W pewnych sytuacjach może być konieczne oczyszczenie powierzchni próbki, na przykład za pomocą odpowiednich rozpuszczalników (Reichelt, 2007) (np. alkoholem lub acetonem) (SEM, 2025) albo przy użyciu myjki ultradźwiękowej, bądź plazmy gazowej w celu usunięcia zanieczyszczeń węglowodorowych. Takie techniki są szczególnie przydatne w przypadku próbek przewodzących. Następnie po oczyszczeniu próbki są przyklejone taśmą (węglową) (Ryczkowski, 2021) do stolika. Na początku dwustronną taśmę węglową przykleja się do stolika, a następnie na stolik badaną



próbkę (Akhtar et al., 2019). Tak przyklepioną próbkę wkłada się do komory mikroskopu (*SEM*, 2025). Zazwyczaj do przyklejenia próbki do stolika używa się taśmy węglowej, pasty srebrnej, taśmy miedzianej itp. (Akhtar et al., 2019).

Z kolei materiały nieprzewodzące ładują się podczas skanowania wiązką elektronów, co prowadzi do powstawania artefaktów, które zaburzają obserwacje (*SEM*, 2025; Suzuki, 2003). Do takich próbek zalicza się: ceramikę, minerały czy szkło. Wówczas konieczne jest nałożenie cienkiej warstwy przewodzącej (np. złota, platyny, wolframu, chromu) lub mieszanej powłoki przewodzącej (np. złoto/pallad, platyna/węgiel, platyna/iryd/węgiel), co zapewnia uzyskanie dobrego obrazu. Do celów mikroanalizy rentgenowskiej preferowana jest powłoka węglowa, ponieważ minimalizuje ona wpływ na widmo promieniowania rentgenowskiego. Taką powłokę można nałożyć metodami reaktywnego rozpylania diodowego lub magnetronowego. Aby uzyskać płaską powierzchnię do badań mikrostrukturalnych oraz mikroanalizy, próbki muszą być starannie szlifowane i polerowane zgodnie z metodyką metalograficzną. Celem eliminacji odkształceń mechanicznych, które mogą powstać w trakcie szlifowania, można zastosować polerowanie elektrochemiczne lub jonowe. W przypadku materiałów polikrystalicznych albo heterogenicznych można zastosować selektywne trawienie, jak również bombardowanie jonowe do uzyskania charakterystycznej topografii powierzchni, wynikającej z różnic w wydajności rozpylania między ziarnami czy różnymi materiałami. Inną metodą jest zatapianie badanego elementu w żywicy przewodzącej (*SEM*, 2025).

W wielu przypadkach, aby przeprowadzić pełną analizę, próbki muszą być badane zarówno powierzchniowo, jak i pod powierzchnią, na przykład w celu diagnozowania procesów materiałowych, analizy awarii, testów in situ czy rekonstrukcji mikrostruktury w trzech wymiarach, albo też pomiaru grubości powłoki. W tym celu wykorzystuje się przekroje poprzeczne próbek (Reichelt, 2007). Dodatkowo, jeśli próbka nie jest odpowiednio zabezpieczona przed działaniem wiązki elektronów lub przez dłuższy czas jest na nią narażona, bądź jest użyte zbyt duże jej napięcie dochodzi do niszczenia badanej próbki (*SEM*, 2025). Jest to spowodowane działaniem energii termicznej wiązki elektronów. Może dochodzić do pewnych zmian badanej próbki, a nawet do częściowego niszczenia (Cyran, 2020). Dlatego rozwiązaniem może być zastosowanie niskonapięciowej skaningowej mikroskopii elektronowej ($E < 5 \text{ keV}$), która to pozwala na wysoką rozdzielczość przestrzenną oraz zmniejszoną głębokość generowania promieni rentgenowskich. Umożliwia to określenie składu chemicznego cienkich warstw na podłożach bez konieczności korzystania z dodatkowej techniki przygotowania próbek. Jednak wadą jest to, że intensywność wytwarzanych promieni rentgenowskich jest zbyt mała ze względu na niską wydajność fluorescencji i nie wszystkie pierwiastki można analizować. Można



zanalizować pierwiastki o wyższej liczbie atomowej za pomocą promieni rentgenowskich powłoki L i M, ale są one znacznie bardziej skomplikowane niż proste emisje promieni rentgenowskich powłoki K. Chociaż zwiększona czułość powierzchni może być czasami przydatna, w wielu przypadkach jest bardziej prawdopodobne, że będzie stanowić problem. Jeśli wymagane jest powlekanie cienką warstwą, ta warstwa może stanowić znaczną część zakresu elektronów, a bez niej próbka może się naładować. Ponadto, utrzymywanie wiązki elektronów nieruchomo na próbce przez długi czas w celu zintegrowania słabych sygnałów powoduje jej zanieczyszczenie, które może zatrzymać elektrony zanim dotrą do rzeczywistej powierzchni próbki. Wtedy mikroanaliza rentgenowska w ogóle nie odnosi się do badanej próbki (Reichelt, 2007).

Kolejnym materiałem do badań mogą być proszki. Jednakże istnieje ryzyko, że badany proszek może ulec rozsypaniu podczas pompowania lub transportu próbki wewnątrz mikroskopu (Ryczkowski, 2021). Dlatego też, należy go bardzo dobrze przykleić na taśmę węglową, a jego nadmiar usunąć.

Materiały polimerowe i próbki biologiczne ze względu na ich niską przewodność cieplną łatwo ulegają uszkodzeniu pod wpływem wiązki elektronów. Aby nie doszło do uszkodzenia badanej próbki, można zastosować następujące rozwiązania:

- zmniejszyć intensywność wiązki elektronów,
- skrócić czas ekspozycji,
- stosować niskie powiększenia do obrazowania dużych obszarów skanowania,
- kontrolować grubość powłoki metalowej na powierzchni badanej próbki (Akhtar et al., 2019).

W tabeli 1 zestawiano zastosowanie SEM dla różnych badanych próbek.

Tabela 1. Zastosowanie SEM w zależności od rodzaju badanych próbek (Reichelt, 2007)

Próbka	Rodzaj badania
metale, stopy	powierzchnia próbki: topografia międzymetaliczna (trójwymiarowa); mikrochropowatość; pęknięcia; szczeliny; wielkość i kształt ziarna; tekstura; identyfikacja fazy; wielkość i kształt cząstek; skład pierwiastkowy; mapa pierwiastków wewnątrz próbki: struktury ziarna i fazy; trójwymiarowa mikrostruktura; pęknięcia; szczeliny; inkluzje materiałowe; skład pierwiastkowy



ceramika, minerały, szkło	powierzchnia próbki: topografia (trójwymiarowa); mikrochropowatość; pęknięcia; szczeliny; wielkość i kształt ziarna; pory; identyfikacja fazy; wielkość i kształt cząstek; skład pierwiastkowy wewnątrz próbki: struktura ziarna i fazy; trójwymiarowa mikrostruktura; pęknięcia; szczeliny; inkluzje materiału; pory; skład pierwiastkowy
polimery, drewno	powierzchnia próbki: morfologia, topografia (trójwymiarowa); mikrochropowatość; pęknięcia; szczeliny; pory; identyfikacja fazy; wielkość i kształt cząstek i włókien; skład pierwiastkowy wewnątrz próbki: pęknięcia; szczeliny; pory; struktura kompozytu; skład pierwiastkowy
półprzewodniki, układy scalone, urządzenia mikroelektroniczne	badania dyslokacji; jakość połączeń drutowych; wydajność elektryczna; wydajność układu; walidacja układu; diagnostyka błędów; testowanie
kości, zęby, zębina, chrząstka, włosy, paznokcie	powierzchnia próbki: morfologia; ultrastruktura, patologiczne zmiany ultrastruktury; mikrostruktura; chropowatość; pęknięcia; szczeliny; skład pierwiastkowy wewnątrz próbki: trójwymiarowa mikrostruktura; pęknięcia; szczeliny; skład pierwiastkowy
biominerały, np. kamienie żółciowe, nerkowe, kamień nazębny, zwapnienie	powierzchnia próbki: morfologia; mikrostruktura; pęknięcia; szczeliny; kształt i wielkość ziaren; skład pierwiastkowy wewnątrz próbki: kształt i wielkość ziaren; pęknięcia; szczeliny; jamy; skład pierwiastkowy
komórki tkanek miękkich, bakterie	powierzchnia próbki: morfologia; trójwymiarowa topografia; chropowatość; ultrastruktura; patologiczne zmiany ultrastruktury; wielkość i kształt komórek i bakterii; skład pierwiastkowy wewnątrz próbki: ultrastruktura; patologiczne zmiany ultrastruktury; skład pierwiastkowy
biomateriały, implanty, protezy	morfologia; biogodność; biostabilność; ultrastruktura oraz mechanizmy degradacji na styku kość-implant; apozycja minerałów, komórek i tkanek; zachowania adsorpcyjne fibrynogenu, albuminy i świeże osocze na implantach układu sercowo-naczyniowego; diagnostyka usterek protez; analiza uszkodzeń po testach obciążeniowych w symulatorze; zużycie protez; erozja powierzchni protez po użyciu



5. Analiza EDS – Spektroskopia Dyspersji Energii Promieniowania Rentgenowskiego

5.1. Podstawowe informacje o EDS

EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) jest techniką opartą na pomiarze promieniowania rentgenowskiego. Wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego następuje, gdy pierwotna wiązka elektronów, generowana w mikroskopie, wybija elektrony z wewnętrznych powłok (K, L, M) atomów próbki. Powstaje wówczas wolne miejsce, które jest zajmowane przez elektron z powłoki o większej energii. Różnica energii elektronów pomiędzy tymi poziomami prowadzi do emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, którego długość fali mieści się w zakresie od 0,7 do 110 Å. Promieniowanie to jest charakterystyczne dla każdego pierwiastka. Związane jest to z unikalną strukturą energetyczną atomów różnych pierwiastków. Zmiana liczby atomowej pierwiastka wpływa na energię tego promieniowania, co zostało opisane przez Moseleya równaniem (1):

$$E = [C_1 (Z - C_2)]^2 \quad (1)$$

gdzie:

E – energia linii danej serii (np. $K\alpha$),

Z – liczba atomowa pierwiastka emitującego promieniowanie,

C_1 i C_2 – stałe.

Po emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, konieczne jest jego przekształcenie, po to aby go zanalizować. W systemie EDS energia powstających fotonów promieniowania rentgenowskiego generuje ładunek elektryczny w detektorze półprzewodnikowym. Po czym ładunek ten jest przekształcany na impuls napięciowy, a następnie na sygnał cyfrowy. Energia promieniowania rentgenowskiego jest proporcjonalna do amplitudy impulsu napięciowego. Impulsy cyfrowe są analizowane w analizatorze wielokanałowym, gdzie każdy impuls jest przypisany do odpowiedniego kanału w zależności od energii. Dzięki temu spektroskopia EDS umożliwia analizę jakościową oraz ilościową badanego materiału. Detektor półprzewodnikowy na bazie monokryształu krzemu jest typowym detektorem w systemie EDS. Właściwości krystaliczne oraz czystość chemiczna krzemu mają duży wpływ na jego przewodnictwo. Zanieczyszczenia w kryształach mogą wpłynąć na rozmieszczenie elektronów, co przyczynia się do detekcji promieniowania rentgenowskiego. Detekcja polega na mierzeniu liczby



wolnych nośników ładunku, czyli dziur oraz elektronów, które powstają w wyniku interakcji fotonów z krystaliczną strukturą krzemu. Aby zminimalizować zakłócenia, detektor jest chłodzony ciekłym azotem, a w niektórych przypadkach stosuje się również dodanie atomów litu do krzemu – detektory Si(Li) (Słowik, 2012).

5.2. Spektrum EDS

Spektrum EDS to zbiór pików charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego łącznie z tłem promieniowania ciągłego. Na osi poziomej (odciętych) przedstawia się energię (w kiloelektronowoltach - keV), a na osi pionowej (rzędnych) liczbę impulsów (z ang. counts) lub liczbę impulsów na sekundę (counts per second – cps).

Piki w spektrum odpowiadają linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Oznaczenie linii spektralnej zawiera symbol pierwiastka chemicznego, a także nazwę powłoki, z której pochodzi wybity elektron (oznaczona dużą literą) oraz powłokę, którą ten elektron opuszcza (oznaczoną małą literą alfabetu greckiego). W mikroanalizie najważniejsze są linie $K\alpha$ i $L\alpha$, które mają najwyższe natężenie [13,14].

Wysokość pików w spektrum zależy od:

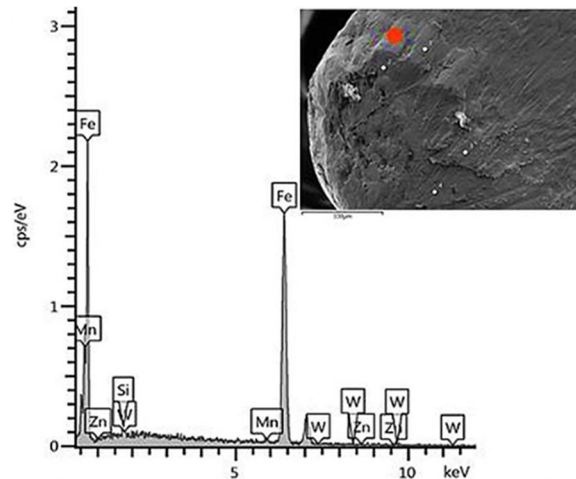
- średniej liczby atomowej próbki i liczby atomowej pierwiastka emitującego promieniowanie,
- wtórnej fluorescencji, będącej efektem absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez próbkę,
- prawdopodobieństwa, że powstałe promieniowanie rentgenowskie zostanie wyemitowane lub pochłonięte, zanim dotrze do powierzchni próbki.

EDS umożliwia przeprowadzenie mikroanalizy ilościowej próbki. Określenie zawartości pierwiastków odbywa się na podstawie proporcji między liczbą emitowanych impulsów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego a stężeniem pierwiastków w badanej objętości próbki. Aby uzyskać dokładne wyniki, konieczne jest porównanie z wzorcem o znanym składzie chemicznym.

Na rysunku 4 przedstawiono przykład analizy rozkładu pierwiastków powierzchni zużycia krawędzi narzędzia skrawającego po toczeniu z zastosowaniem chłodziwa zawierającego asparaginian cynku (Kowalczyk et al., 2020). Dzięki tej analizie zaobserwowano, że osadzenie się cynku na powierzchni narzędzia skrawającego z zastosowanej cieczy chłodziwo-smarującej. Cynk ten tworzy tribofilm, który wpływa na poprawę właściwości tribologicznych, na przykład zmniejsza zużycie.

[Tekst alternatywny: Rysunek 4 przedstawia wykres rozkładu pierwiastków powierzchni narzędzia skrawającego po toczeniu z użyciem płynu obróbkowego

zawierającego asparaginian cynku. Oś x – pozioma to keV, a os y – pionowa, to CPS/eV. Na wykresie widnieją piki z zaznaczonymi pierwiastkami rozpoczynając od początku wykresu: Mn, Fe, Zn, Si, W, Mn, Fe, W, Zn, W. Na górze wykresu widać fragment zużytego narzędzia z zaznaczonym czerwonym punktem, z którego zrobiona jest ta analiza.]



Rys. 4. Analiza rozkładu pierwiastków powierzchni narzędzia skrawającego po toczeniu z użyciem płynu obróbkowego zawierającego asparaginian cynku (Kowalczyk et al., 2020).

Interpretacja ilościowa widma EDS bywa trudna, ponieważ elektrony wchodzi w interakcje z promieniowaniem rentgenowskim, co prowadzi do powstawania dodatkowych pików oraz zmiany ich wysokości. Ponadto, dochodzi do poszerzenia pików, gdyż nakładają się one na siebie, co jest wynikiem ograniczonej zdolności rozdzielczej detektora (Słowik, 2012). Można je rozdzielać stosując złożone przeliczenia, które przeprowadzane są przez odpowiedni program zwany dekonwolucją pików (Barbacki, 2007).

Mimo tych wyzwań, nowoczesne systemy EDS, wyposażone w komputery, pozwalają na uzyskanie wyników ilościowych i spektrów w bardzo krótkim czasie, często w ciągu kilku sekund. Dzięki kalibracji detektora możliwe jest tworzenie danych wzorcowych w specjalistycznym oprogramowaniu do korekcji mikroanalizy. W związku z tym, choć mikroanaliza bez wzorcowa może nie być w pełni dokładna, ale jest szybka i wygodna (Słowik, 2012).

Współczesne mikroskopy elektronowe wykorzystywane w analizach umożliwiają badanie prawie wszystkich pierwiastków, z wyjątkiem: wodoru, helu, litu i berylu. Dokładność analizy składu chemicznego zależy jednak od rodzaju próbki, liczby atomowej analizowanych pierwiastków, średnicy i energii wiązki elektronów, możliwości mikroskopu oraz typu zastosowanego detektora (Błaż, 2006).

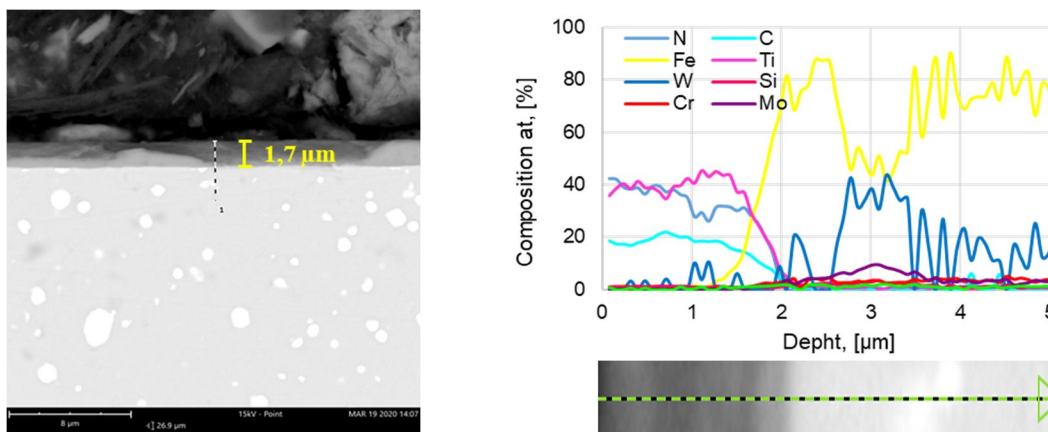
5.3. Liniowy rozkład stężenia pierwiastków

W celu otrzymania przebiegu zmian stężenia pierwiastka lub pierwiastków badanej próbki należy na obrazie jej powierzchni zaznaczyć linię analizy. Analiza ta może powstawać poprzez określenie:

- liczby punktów, z których ma zostać wygenerowany profil,
- odległości pomiędzy punktami,
- czasu zbierania impulsów – trwania analizy.

Linowy rozkład pierwiastków – mikroanaliza liniowa jest istotny wynikiem w formie ilustracji mówiącym o zmianie stężeń, którą można przeprowadzić np. na przekrojach poprzecznych powłok, szczególnie dyfuzyjnych. Przykładową analizę zaprezentowano na rysunku 5.

[Tekst alternatywny: Rysunek 5 składa się z 3 zdjęć. Po stronie lewej widnieje zdjęcie fragmentu próbki z powłoką, gdzie zaznaczona jest grubość powłoki 1,7 μm oraz przerywana linia, która pokazuje badany odcinek. Po prawej stronie na górze znajduje się wykres składu pierwiastków od głębokości, gdzie widoczne są kolorowe linie obrazujące zawartość pierwiastków. Po stronie prawej na dole przedstawiony jest powiększony fragment analizowanego obszaru ze strzałką pokazującą kierunek przeprowadzonej analizy rozkładu pierwiastków.]



Rys. 5. Liniowy rozkład pierwiastków powłoki TiN (Kowalczyk, 2020)

Ten liniowy rozkład pierwiastków powłoki TiN został wykonany na zglądzie metalograficznym. Z uzyskanych wyników można określić skład powłoki i podłoża, a także zmierzyć grubość powłoki. Powłoka TiN składała się z tytanu Ti i azotu N, ponadto widać pierwiastki pochodzące z podłoża, a mianowicie węgiel C, wolfram W, chrom Cr, a także żelazo Fe. Po przejściu dalej w głąb zglądu, za powłoką wyraźnie widoczny jest skład podłoża, gdzie dominuje żelazo Fe, wolfram W, molibden Mo,

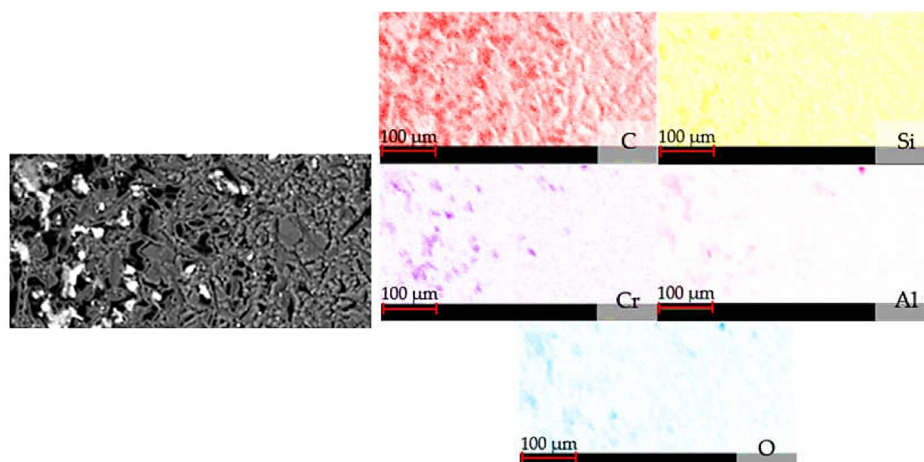


chrom Cr, węgiel C i pozostałe pierwiastki. Na zdjęciu zglądu bardzo dobrze widoczna jest powłoka, która różni się od podłoża ma ciemniejszy kolor. Dodatkowo na zyskanym zdjęciu widoczna jest przerywana kreska, czyli badany odcinek liniowego rozkładu pierwiastków.

5.4. Analiza mikroskopowa rozkładu stężenia pierwiastków – mapki

W czasie skanowania próbki wiązką elektronów istnieje możliwość stworzenia mapy rozkładu stężenia pierwiastków (mapping). Jest to bardzo zbliżone do powstawania obrazu SEM. Mapy te uzyskuje się poprzez analizę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wybranego pierwiastka. Zbiory plamek powstające na mapie odpowiadają impulsom promieniowania rentgenowskiego, a ich zagęszczenie wskazuje na wyższe stężenie pierwiastka w danym obszarze. Istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność mapy jest czas zbierania impulsów. Jednym z ograniczeń tej metody jest niemożność wychwycenia niewielkich różnic w stężeniu, szczególnie przy niskich stężeniach, gdyż plamki mogą być zakłócone przez tło (promieniowanie ciągłe). Na rysunku 6 przedstawiono mapę rozkładu pierwiastków dla powłoki a-C:H:Si.

[Tekst alternatywny: Rysunek 6 ilustruje mapę rozkładu pierwiastków. Po lewej stronie znajduje się zdjęcie badanego obszaru próbki. Po prawej stronie przedstawione są mapy rozkładu pierwiastków badanego obszaru próbki, które mają różne kolory, w zależności od zawartości pierwiastków. Kolor czerwony to węgiel, żółty – krzem, fioletowy – chrom, różowy – glin, a niebieski – tlen.]



Rys. 6. Mapa rozkładu pierwiastków na powierzchni piaskowanej z powłoką a-C:H:Si po tarcu na sucho (Piotrowska et al., 2023)



Obserwacjom poddano ślad wytarcia po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia technicznie suchego w kontakcie z kulą wykonaną z Al_2O_3 . Dzięki wykonaniu takiej analizy mapowej można zaobserwować rozkład pierwiastków w śladzie wytarcia oraz poza nim. Zarejestrowano, że powłoka a-C:H:Si składała się z węgla oraz krzemu. Ponadto odnotowano niewielkie stężenie tlenu wewnątrz i mniejsze na zewnątrz śladu wytarcia.

Mapy rozkładu różnych pierwiastków mogą być nakładane na siebie, tworząc jedną kompletną mapę przedstawiającą rozmieszczenie wszystkich pierwiastków w badanej próbce (Słowik, 2012).

5.5. Mikroanaliza ilościowa – stopień stężenia pierwiastków

Analizę tą przeprowadza się w oparciu o proporcjonalne zależności liczby powstających impulsów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od zawartości pierwiastków w badanej objętości. W czasie pomiaru próbki nieznannej niezbędne jest porównanie ze wzorcem, który ma znany skład chemiczny. Wzorcem może być rzeczywisty – próbka, bądź wytwarzany przez oprogramowanie. Jeśli jako wzorca użyje się próbki – wzorec rzeczywisty, wówczas należy zmierzyć liczby impulsów analizowanego pierwiastka w warunkach prądowo-napięciowo-czasowych takich samych, w jakich mierzy się liczbę impulsów emitowanych przez próbkę. W uproszczeniu należy dokonać pomiaru wysokości linii pierwiastka emitowanej przez próbkę i przez wzorec. Ponadto trzeba wyznaczyć poziomy dla tła wzorca i dla próbki, a następnie odciąć je od pików, w celu otrzymania wartości pików netto. Poniżej przedstawiono wzór (2) do obliczania ilorazu k (ang. k – ratio), który może stanowić przybliżenie rzeczywistego stężenia pierwiastka.

$$E = \frac{(N_p - N_b)_{\text{próbka}}}{(N_p - N_b)_{\text{wzorzec}}} \cdot C \quad (2)$$

gdzie:

- N_p i N_b – liczby impulsów netto dla próbki,
- N_p i N_b – liczby impulsów netto dla wzorca,
- C – stężenie analizowanego pierwiastka we wzorcu.

W związku ze złożonością oddziaływań wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego z atomami badanej próbki ten iloraz z reguły bardzo zniekształca, dlatego też niezbędna jest korelacja oznaczeń ilościowych, nazywana w skrócie ZAF (Barbacki, 2007).

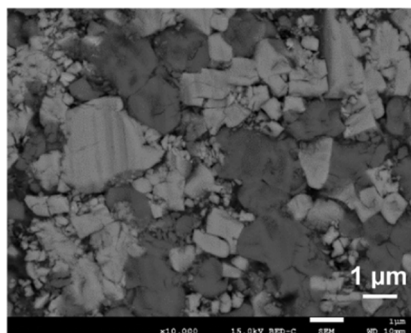


5.6. Analiza topografii powierzchni

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest doskonałą metodą pozwalającą na wykonanie analizy topografii powierzchni próbki (Słowik, 2012). Topografia wskazuje na cechy badanej powierzchni, jej teksturę oraz chropowatość. Natomiast morfologia oznacza kształt i rozmiar, np. ziaren (Akhtar et al., 2019).

Jednym z głównych zastosowań mikroskopu jest określanie jej rozmiarów, a także kształtu ziaren, co pokazano na rysunku 7. Przykładowo została przedstawiona mikrostruktura powierzchni narzędzia wykonanego z węglików spiekanych (rys. 7). Wykazuje ona strukturę fazową, gdzie zaobserwowano jaśniejsze, jak i ciemniejsze obszary.

[Tekst alternatywny: Rysunek 7 przedstawia zdjęcie fragmentu płytki skrawającej, gdzie widoczne są jaśniejsze i ciemniejsze obszary, jako nieregularne kształty - ziarna. W dolnym prawym rogu naniesiony jest marker mówiący o skali wynoszącej 1 μm .]



Rys. 7. Widok płytki skrawającej wykonanej z węglików spiekanych (Madej et al., 2019)

Obrazy uzyskane za pomocą SEM z powiększeniem od 200 do 50 000, charakteryzują się dużą głębią ostrości, co pozwala uzyskać efekt trójwymiarowy obrazu badanej powierzchni. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne mierzenie różnych obiektów, między innymi określanie ich grubości oraz ocenianie morfologii i porowatości. W katalizie heterogenicznej mikroskopia skaningowa jest powszechnie wykorzystywana do charakteryzowania katalizatorów. Pozwala to na obserwację zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora oraz porównanie jego stanu przed i po reakcji. W połączeniu z techniką spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, metoda ta umożliwiła identyfikację składu pierwiastkowego badanego materiału, a ponadto określenie jednorodności chemicznej katalizatorów w skali mezoskopowej (Słowik, 2012).



5.7. Metalografia

Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego można wykonywać analizę powierzchni różnych materiałów w tym także i kruchych. Istnieje możliwość obserwacji śladów wytarcia, korozji, jak również oceny rozmiarów oraz morfologii ziaren np. nanomateriałów. Ponadto można przeprowadzić pomiary małych odcisków wgłębników Vickersa, powstałych po badaniach mikrotwardości. Mając zgląd metalograficzny powłoki możliwe jest wykonanie pomiarów jej grubości, oceny morfologii węglików, porowatości warstwy itp. Korzystając z dużych powiększeń SEM istnieje możliwość obserwowania nie tylko struktury stali, np. austenitycznej na zglądzie metalograficznym połączenia spawanego, czyli jej ziarna o różnej wielkości, ale też i morfologię, np. ferrytu delta (Barbacki, 2007).

6. Zastosowanie skaningowego mikroskopu elektronowego

Skaningowy mikroskop elektronowy jest wykorzystywany w wielu dziedzinach, między innymi w:

- inżynierii materiałowej oraz metalurgii:
 - badania fraktograficzne,
 - badania po testach tribologicznych – w miejscach śladów wytarcia,
 - ocena uszkodzeń powstałych po korozji,
 - badanie i analiza powierzchni oraz obszarów przypowierzchniowych materiałów,
 - analiza składu chemicznego materiałów,
 - badanie orientacji krystalograficznych,
 - określanie właściwości magnetycznych, jak i elektrycznych materiałów,
 - analiza jakości materiałów (*SEM*, 2025).,
 - kształt i rozmieszczenie cząstek włókien nanomateriałów lub innych dodatków w kompozytach (Akhtar et al., 2019),
- biologii oraz medycyny:
 - określanie struktur i procesów zachodzących we wnętrzu komórek,
 - identyfikacja, a także rozpoznawanie substancji chemicznych,
 - badania zoologiczne,
 - kontrola jakości procedur medycznych,
 - analiza defektów,
- technice śledczej (*SEM*, 2025).



7. Literatura

- [1] Akhtar, K., Khan, S., Khan, S., & Asiri, A. M. (2019). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [2] Barbacki, A. (2007). *Mikroskopia elektronowa* (Wydanie III poprawione i uzupełnione). Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
- [3] Błaż, L. (2006). Analityczna mikroskopia elektronowa w badaniach struktury materiałów metalicznych. *Fizyka w Szkole*, 6, 4–24.
- [4] Boryło, P., Sozańska-Jędrasik, L., & Gołombek, K. (2019). Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów inżynierskich. *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, 24(2), 6–13.
- [5] Cyran, D. (2020). *Deposition of microplastics on glaciers and seasonal snow cover in alpine areas*. Master thesis [PhD Thesis]. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11370.75200>
- [6] Erdman, N., Bell, D. C., & Reichelt, R. (2019). Scanning Electron Microscopy. In P. W. Hawkes & J. C. H. Spence (Eds.), *Springer Handbook of Microscopy* (pp. 229–318). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_5
- [7] Gilewska, G. (2010). Przydatność różnych technik obrazowania struktur biologicznych wykorzystujących elektronowy mikroskop skaningowy. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 244, 161–169.
- [8] Gogolewski, G. L. (2009). Zastosowanie mikroskopu skaningowego do analizy uszkodzeń wewnątrzmaterialowych w betonach konstrukcyjnych. *Przegląd Budowlany*, 7–8, 64–68.
- [9] Khan, S., Khan, S., & Asiri, A. M. (2019). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [10] Kowalczyk, J. (2020). Evaluation of TiN coating properties deposits on HS6-5-2C steel. *Tribologia*, 219(3), 23–31.
- [11] Kowalczyk, J., Madej, M., & Ozimina, D. (2020). Evaluation of performance characteristics of the environmentally friendly cutting fluid with zinc aspartate. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*, 22(3), 465–471. <https://doi.org/10.17531/ein.2020.3.9>
- [12] Madej, M., Kowalczyk, J., Ozimina, D., Nowakowski, Ł., & Kulczycki, A. (2019). The influence of cutting fluid containing zinc aspartate on the wear of cutting tools during turning. *Tribologia*, 4, 53–61.



- [13] Piotrowska, K., Madej, M., Kowalczyk, J., & Radoń-Kobus, K. (2023). Surface Roughness Effects on the Properties of Silicon-Doped Diamond-like Carbon Coatings. *Coatings*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/coatings13091629>
- [14] Reichelt, R. (2007). Scanning Electron Microscopy. In P. W. Hawkes & J. C. H. Spence (Eds.), *Science of Microscopy* (pp. 133–272). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49762-4_3
- [15] Ryczkowski, J. (2021). *Absorbery i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*. Wydawnictwo Uniwersytet Rzeszowski.
- [16] SEM. (2025). https://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowy_mikroskop_elektronowy#cite_ref-sem11_25-0
- [17] Słowik, G. (2012). 12. Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych. In *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko* (pp. 219–243). Uniwersytet Rzeszowski.
- [18] Suzuki, E. (2003). High resolution scanning electron microscopy of immunogold labeled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy*, 208, 153–157. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.01082.x>