

09.81.11

CNEA-AC- 1/81 -

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

MICROANALISIS DISPERSIVO EN ENERGIA
EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

M.IPOHORSKI y N.J.MARCONE

BUENOS AIRES - ARGENTINA

1981

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a las siguientes personas e instituciones :

- Al Departamento de Materiales, Gerencia de Desarrollo, CNEA, donde se ha efectuado el presente trabajo
- Al Sr.Oscar Curotto por la coordinación de las tareas de impresión, y por su permanente colaboración
- A la Srta.Gloria Fernandez por el esmerado trabajo de dactilografía
- A las Srtas. Laura Garaycochea y Susana Losada por la operación del Microscopio Electrónico de Barrido
- A los Sres. P.N.Nieto y F.R.Segovia por el trabajo de fotografía realizado
- A los investigadores del Departamento de Materiales que facilitaron las micrografías reproducidas en el presente trabajo.

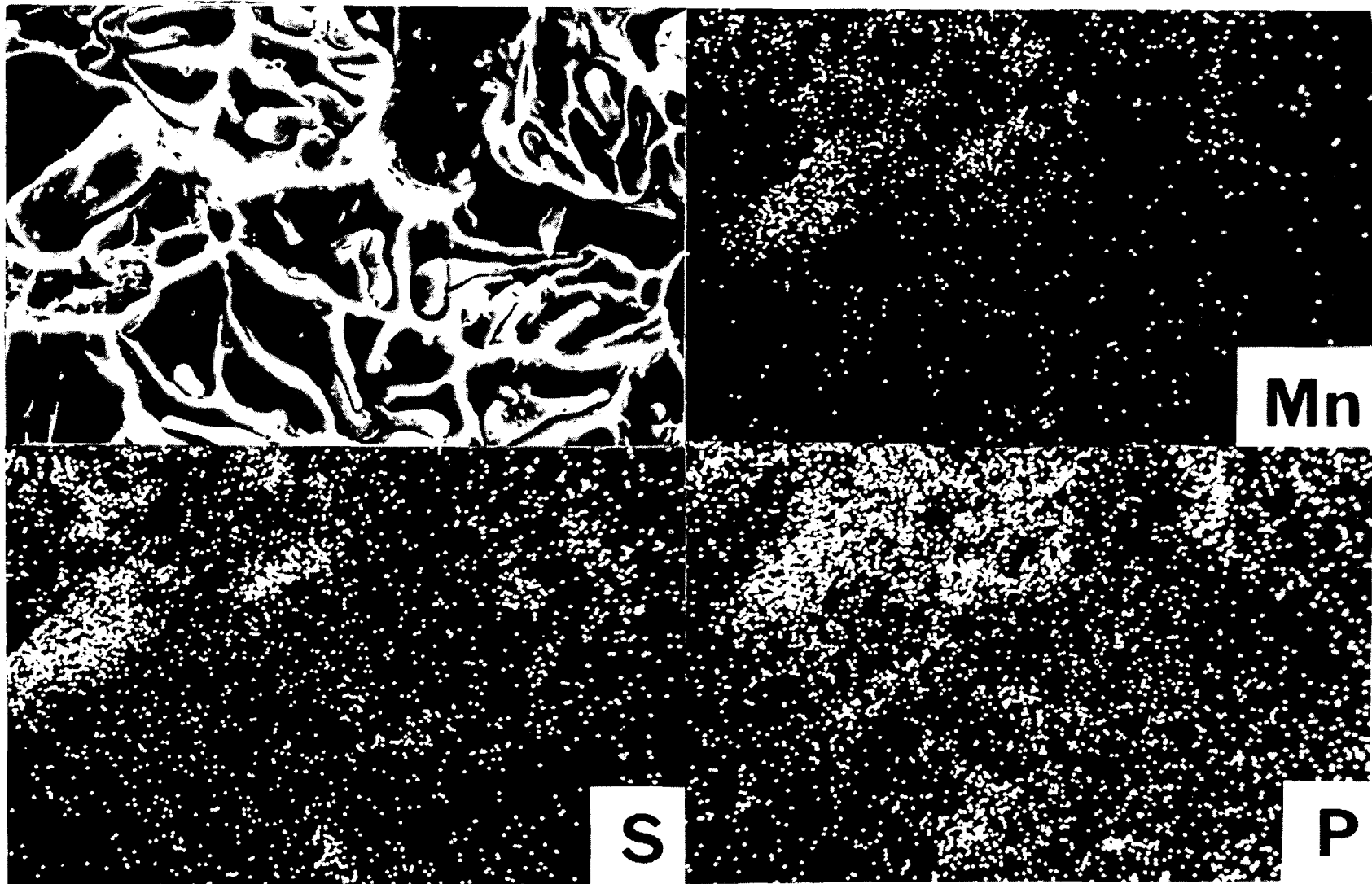


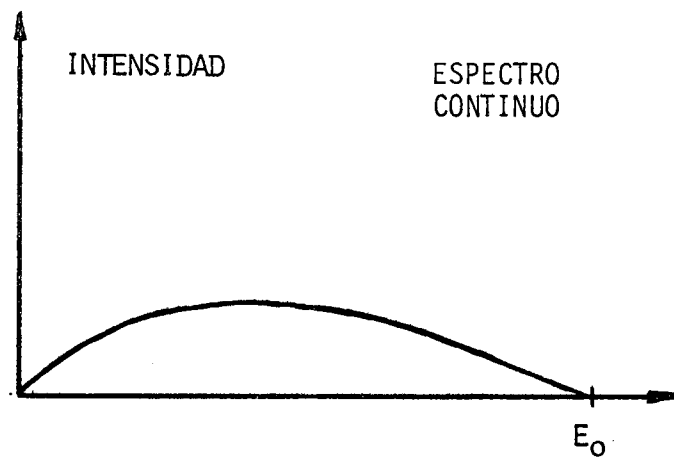
Fig. 1 Ejemplo de "Mapas de Rayos X" o "Mapas de Distribución de Elementos"

a) Superficie de fractura de un acero, donde se observan inclusiones, b) Distribución de Mn,
c) Distribución de S, d) Distribución de P.

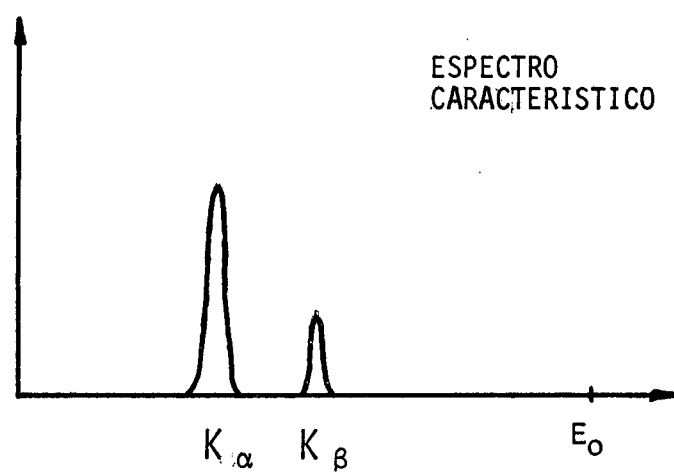
Cuando un haz de electrones de alta energía (10 a 50KeV) incide sobre la superficie de una muestra, da origen a la emisión de rayos X mediante dos procesos. Por un lado, los electrones del haz son frenados al aproximarse a la nube electrónica negativa de los átomos de la muestra, y parte de su energía es emitida como radiación electromagnética de longitud de onda muy corta (0.1 a $20 \text{ \AA}$), en el rango correspondiente a los rayos X. La cantidad de energía perdida por frenado, o sea la energía de los fotones X emitidos, depende de una serie de parámetros y no es siempre la misma. El espectro total de las energías de los rayos X originados de esta manera se denomina espectro continuo, *brehmstrahlung*, o radiación blanca. La energía máxima corresponde al caso de frenado total, y es por lo tanto igual a E_0 , la energía del haz de electrones incidente, ver Fig. 2.a

Por otro lado la energía de los electrones del haz puede ser transferida parcialmente a los átomos de la muestra arrancando los electrones de las distintas órbitas. Las vacancias electrónicas así creadas son inmediatamente llenadas (en menos de 10^{-15} segundos) por algún electrón de las órbitas superiores, y la diferencia de energías es radiada en forma de fotones X. La energía de esta radiación es igual a la diferencia entre las energías de ambos niveles, y es por lo tanto característica del átomo considerado Fig. 2b. Entonces mediante el análisis de la energía de esta radiación, denominada "característica" o de "fluorescencia" es posible identificar los elementos que constituyen la muestra. En la Fig. 3 se muestra en forma esquemática algunas transiciones posibles, o "líneas características", que puede emitir un átomo, y la nomenclatura corriente para identificarlas. Por ejemplo si un electrón del haz incidente arranca un electrón de la órbita atómica K, un electrón de la órbita siguiente L puede ocupar su lugar a la emisión de un fotón X denominado $K\alpha$. De la misma manera un electrón de la órbita M puede saltar al lugar vacío de la capa K y dar origen a un fotón de energía mayor, denominado $K\beta$. La energía de estas radiaciones X es característica de cada elemento de la tabla periódica, por ejemplo

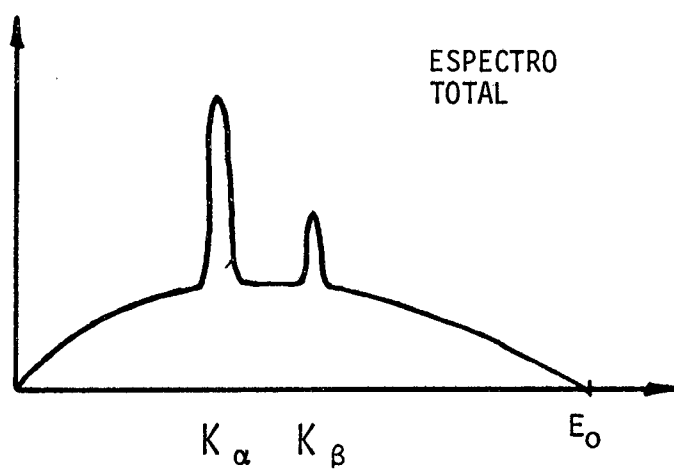
Cobre	{	$K\alpha \equiv 8040 \text{ eV}$	$K\alpha \equiv 1486 \text{ eV}$
		$K\beta \equiv 8904$	Aluminio



a)



b)



c)

Fig. 2 Espectro de energías de los rayos X emitidos cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre una muestra.

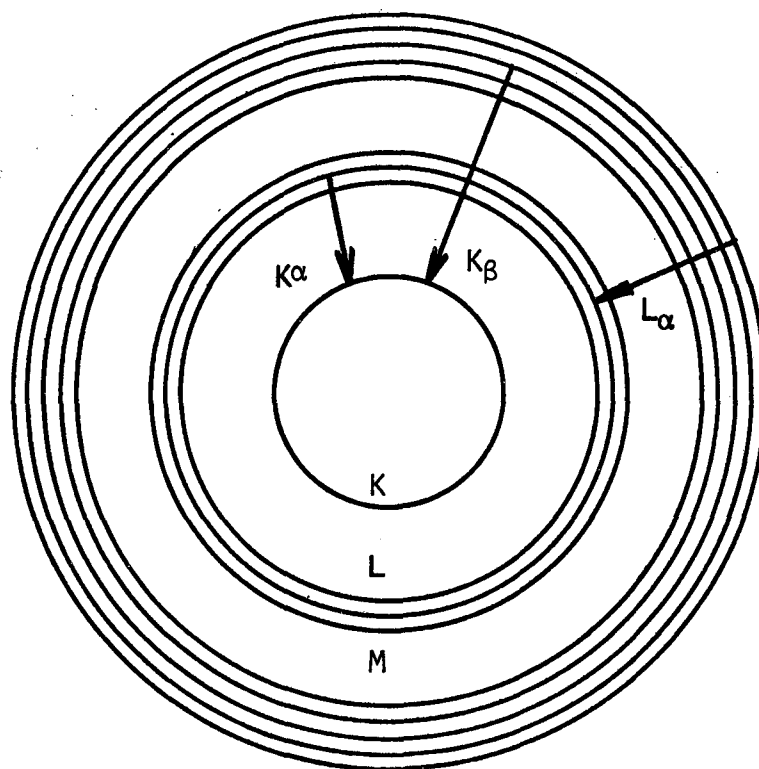


Fig. 3 Transiciones atómicas que dan origen a la radiación X característica de un elemento químico dado. Por ejemplo, si el haz incidente arranca un electrón de la órbita atómica K, un electrón de la capa siguiente L ocupa su lugar, y se emite un fotón X denominado $K\alpha$.

Entonces el problema del análisis por fluorescencia de rayos X es el de medir la energía de la radiación característica de cada elemento. En el sistema utilizado por la microsonda electrónica se determina la longitud de onda de los fotones X haciendo incidir esta radiación sobre un cristal de espaciado cristalino d bajo un cierto ángulo θ , de tal manera que si se verifica la ley de Bragg

$$2d \sin \theta = \lambda$$

existe un fuerte haz difractado para la radiación de longitud de onda λ , cuya intensidad se pudo determinar mediante un detector adecuado, generalmente un contador proporcional. La longitud de onda λ está relacionada con la energía E del fotón X por la relación

$$E(\text{KeV}) = \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{I.1})$$

Puesto que el análisis de la energía se basa en el fenómeno de difracción, éstas técnicas se denominan ANALISIS DISPERSIVO EN LONGITUD DE ONDA - Más detalles pueden consultarse en una publicación del laboratorio (1).

En el presente trabajo se dan los aspectos básicos de una nueva técnica desarrollada en los últimos años, en la cual se mide directamente la ENERGIA de los rayos X característicos, y que se denomina ANALISIS DISPERSIVO EN ENERGIA. En realidad la longitud de onda y la energía están relacionadas por la expresión (I.1) y cualquiera de ellas caracteriza unívocamente la radiación X que se analiza.

Las energías de los rayos X característicos son analizadas por un detector de estado sólido. Este consta de una lámina de Si monocristalino tratado con Li (Fig.4). Cada fotón X que entra al detector pierde su energía E creando electrones por ionización de los átomos de Si. Como cada proceso de ionización necesita 3.8 eV de energía el resultado final de la interacción es un número N de átomos ionizados, y por lo tanto N electrones libres, igual a

$$N = \frac{E(\text{eV})}{3.8}$$

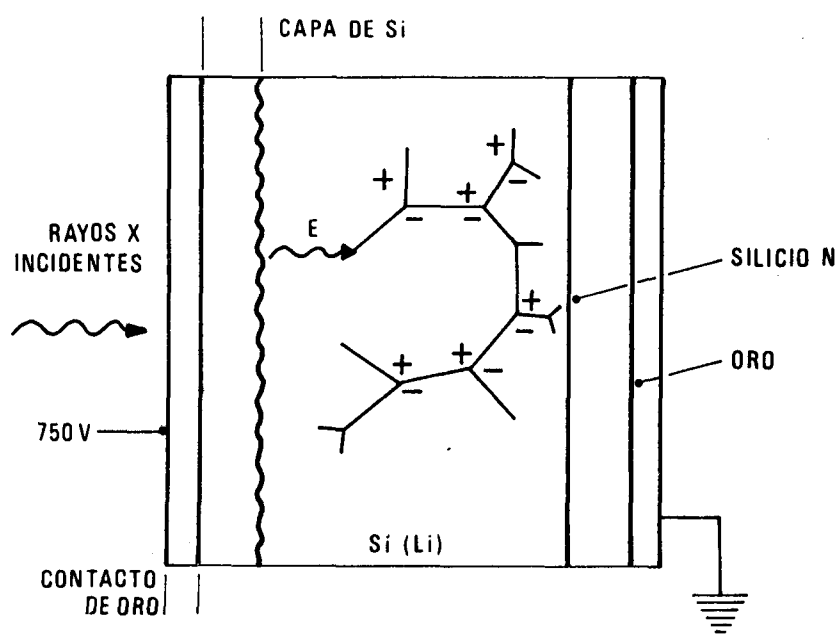


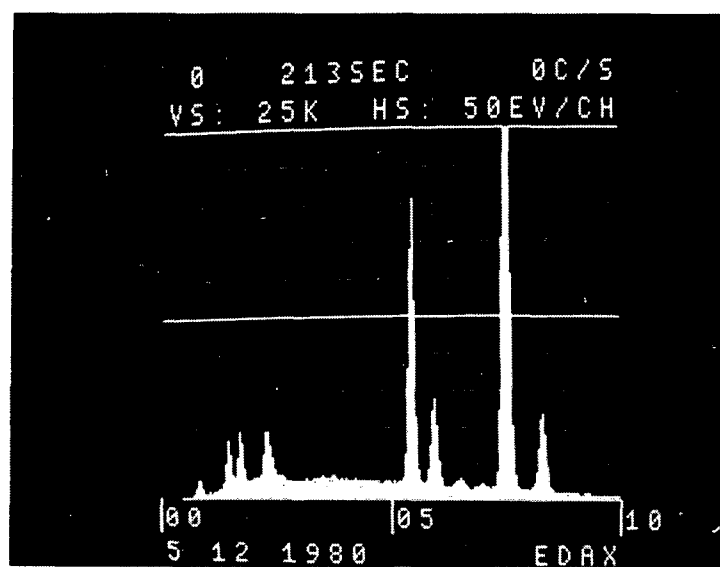
Fig. 4 Esquema de un detector de Si (Li) para la detección de rayos X característicos. Cada fotón X que entra al detector pierde su energía E por ionización de los átomos de Si. Las cargas así producidas dan origen a un pulso de tensión cuya altura es proporcional a la energía E de la radiación incidente.

Por ejemplo para la radiación Cu K α (E = 8040 eV) cada fotón produce:

$$\frac{8040}{3.8} \approx 2100 \text{ electrones}$$

La carga total inducida en el cristal de Si es por lo tanto proporcional a la energía de los rayos X característicos de cada elemento. Todos los N electrones así producidos se colectan en un tiempo del orden del microsegundo por una tensión aplicada al detector, dando origen a un pulso de tensión cuya altura es directamente proporcional a N, y por lo tanto a la energía de la radiación X incidente. Un analizador multicanal mide la altura de cada uno de éstos pulsos, y acumula en cada canal la cantidad de pulsos correspondientes a cada energía. No es necesaria ninguna corrección por tiempo muerto, puesto que el sistema electrónico la tiene en cuenta. El período de conteo es controlado por un reloj electrónico que produce pulsos de frecuencia conocida que son registrados por un escalímetro. La corrección electrónica por tiempo muerto opera interrumpiendo los pulsos del reloj cuando es procesada una señal dada por el detector. Durante este tiempo el analizador no recibe nuevos pulsos y se detiene paralelamente el conteo del tiempo. El resultado final del conteo durante un cierto tiempo es precisamente el espectro de energías de la radiación incidente que tiene la forma general que se mostró en la Fig. 2c. Un ejemplo típico de una muestra conteniendo dos elementos químicos se muestra en la Fig. 5. El analizador tiene además dos memorias de 400 canales cada una, que permite guardar dos espectros diferentes.

La resolución del detector y del sistema de amplificación se mide por el ensanchamiento del pico correspondiente a una energía dada. Se toma generalmente como referencia la línea K α del Mn correspondiente a 5894 eV. El ancho a la altura mitad del pico (FWHM) se toma como resolución del sistema. En la Fig. 6 se muestra el pico Mn K α obtenido con el equipo del laboratorio, siendo la resolución del orden de los 180 eV. Cuanto menor es este valor, tanto mejor es la resolución, y tanto mejor la capacidad del sistema para separar picos vecinos, es decir discriminar entre fotones X de energías próximas. Otro parámetro importante de todo detector de estado sólido es el rango de energías que puede detectar eficientemente. El detector de Si (Li) del sistema EDAX del laboratorio puede detectar las radiaciones características de to-



dos los elementos de la tabla periódica desde $Z=11$ en adelante. Removiendo una ventana protectora de Be es posible extender este rango espectral para radiaciones de menor energía aún, como las de C, N, O, teniendo ciertas precauciones experimentales.

Ambos sistemas tienen sus ventajas y sus limitaciones. El sistema dispersivo en longitud de onda tiene mejor sensibilidad en el rango de las energías bajas, y es por lo tanto más eficiente para detectar elementos livianos. Además como todo el sistema se ajusta para una longitud de onda dada, se pueden detectar elementos en muy bajas concentraciones.

En cambio, el sistema dispersivo en energía con detector de Si(Li) es ideal para un análisis cualitativo rápido, y registra simultáneamente todos los elementos presentes en la muestra. Esta es una gran ventaja para el análisis de muestras complejas. Asimismo es posible trabajar con un haz de electrones incidentes del orden de 1nA de intensidad, en vez de 20nA que se necesitan para el espectrómetro de cristal. Esta ventaja permite analizar una mayor variedad de muestras, incluyendo aquellas fácilmente dañables por el haz electrónico. La sensibilidad del sistema sin embargo no es tan buena como en el espectrómetro dispersivo en longitud de onda, siendo difícil la detección de concentraciones menores que el 1%.

IDENTIFICACION DE ELEMENTOS

La identificación de los elementos presentes en una muestra mediante la interpretación del espectro es prácticamente inmediata. El analizador guarda en la memoria las energías de las líneas K,L,M, de los elementos comprendidos entre $Z=11$ (Na) y $Z=92$ (U). Marcando los dos dígitos correspondientes al número Z de un elemento dado, aparece en la pantalla una línea brillante en los canales correspondientes. En la parte superior del espectro aparece además la energía de las líneas en eV, el número atómico Z , el símbolo químico del elemento, y la identificación de las líneas del elemento (K,L, o M). En el caso de las líneas K y L aparecen las líneas $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\gamma$, explícitamente. También aparece indicada la escala vertical (VS) y la escala horizontal (HS).

Normalmente no existe indeterminación para la identificación del e

lemento. En la Fig. 7 se ve claramente que los centros de los picos del espectro de una muestra de Cu coinciden con la posición de las dos líneas brillantes correspondientes al Cu. La que ocupa toda la escala vertical es $K\alpha$ (8040eV) y la menor es $K\beta$ (8904eV). La indeterminación puede surgir en los casos de superposición de energías. Por ejemplo, un pico ubicado en 5400 eV puede corresponder a la línea $K\alpha$ del Cr o la línea $K\beta$ del V. Pero analizando la posición de las líneas L y M normalmente se puede resolver esta ambigüedad. Así en el ejemplo citado, si el elemento analizado es realmente Cr deberá existir simultáneamente un pico correspondiente a $K\beta$ en 5950 eV de intensidad 6 veces menor. De la misma manera si el elemento es el V deberá aparecer una línea $K\alpha$ más intensa en 4950 eV. En las Tablas de Identificación de líneas (EPIC) aparecen las energías de todas las líneas K, L, M de los elementos de la Tabla Periódica, juntamente con la relación de intensidades entre ellas, y la posición de los cantos de absorción correspondiente. Si aún subsiste alguna indeterminación en la identificación de un espectro más complejo, siempre se pueden eliminar los picos de mayor energía disminuyendo la tensión de aceleración del haz electrónico. En resumen la identificación cualitativa de los elementos presentes se puede realizar sin mayores dificultades así como es posible tener idea de la concentración, por la altura relativa de sus picos.

La mayor ventaja del sistema dispersivo en energía es sin duda la posibilidad de obtener en forma rápida el análisis de los elementos presentes en una zona muy pequeña de la muestra ($< 1\mu$) previamente seleccionada mediante la observación de la imagen de electrones secundarios. Así por ejemplo en la imagen electrónica de la aleación de la Fig. 8 se ve claramente la presencia de pequeños precipitados de Zr-Cr-Fe de dimensiones próximas a unos 3μ . Mediante los sistemas de deflexión es posible fijar el haz de electrones sobre una de éstas partículas y realizar el análisis de la radiación característica emitida en la misma. Solamente es necesario tener en cuenta en el caso de partículas muy pequeñas ($> 0,5\mu$) que los electrones se dispersan en un volumen de dimensiones $\approx 1\mu$ y que por lo tanto puede haber contribución de los elementos presentes en las zonas adyacentes.

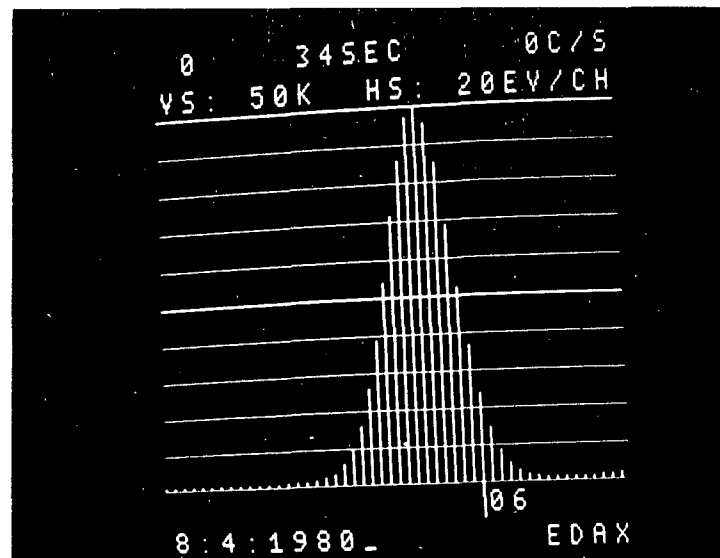


Fig. 6 Prueba de resolución de un sistema dispersivo en energía. Se toma generalmente como referencia el ancho a la altura mitad del pico Mn K α de energía 5894 eV. En este caso la resolución es de 180 eV.

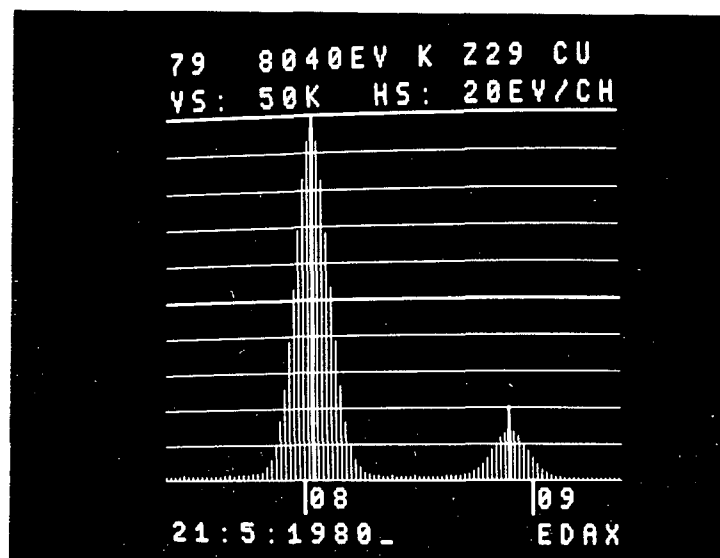


Fig. 7 Identificación de los elementos presentes en una muestra. Los picos presentes corresponden sin lugar a dudas a las líneas K α y K β del Cu.

Con la información que tiene la memoria del analizador sobre las líneas K, L y M no existe normalmente dificultad para la identificación de las líneas del espectro. Sin embargo existen tres posibilidades adicionales de aparición de picos de menor intensidad que aparentemente no corresponden a ningún elemento.

PICOS DE ESCAPE - Un fotón X incidente sobre el detector puede excitar un átomo de Si utilizando para ello una cantidad igual a 1740 eV de su energía original E_0 , y el resto utilizarse para producir electrones en el detector. Entonces la carga colectada, y la altura del pulso de tensión, será la correspondiente a una energía

$$E_{es} = E_0 - 1740 \text{ eV}$$

que se denomina pico de escape. En el registro del espectro este pico se sitúa exactamente a 1740 eV por debajo del pico correspondiente a E_0 . Por ejemplo para una muestra de Fe es

$$E_{es} = 6400 - 1740 = 4660 \text{ eV}$$

La intensidad de los picos de escape puede llegar a ser del orden del 1% del pico principal y es más apreciable en el rango de las energías bajas.

PICOS SUMA - Si dos fotones X de la misma energía E_0 inciden sobre el detector de Si simultáneamente la carga total colectada y por lo tanto el pulso de tensión serán los correspondientes a una energía $2E_0$. En el espectro aparecerá entonces una línea adicional ubicada en el canal correspondiente a $2E_0$. Los picos suma aparecen para grandes intensidades de conteo, puesto que es entonces cuando aumenta la probabilidad de incidencia de dos fotones del mismo tiempo. Una verificación de que una línea dada es un pico doble se puede realizar disminuyendo la intensidad del conteo por ej.: disminuyendo la corriente del haz electrónico incidente. Otra manera de identificar un pico doble es disminuir la tensión de aceleración del haz primario. Por ejemplo en el caso del Fe (6400eV) el pico doble (12800eV) aparecerá aún cuando la tensión del microscopio sea inferior a este último valor (12kV).

LINEAS L y M MENORES - El analizador guarda en su memoria la información sobre las líneas KLM principales. Ya se ha mencionado que registra las líneas $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\gamma$, y la más intensa de las líneas M. Sin embargo otras transiciones atómicas pueden dar origen a líneas L y M de intensidad mucho menor, del orden del 1% de las líneas principales, que pueden dar lugar a confusión en la identificación de los elementos presentes. Por ejemplo el espectro del Au además de las líneas L y M principales, puede presentar líneas menos intensas en 1660 eV y 8490 eV. En estos casos habrá que tener presente todas estas posibilidades, ver por ej.: ASTM Data DS 46, o alguna otra tabla completa de líneas.

El sistema electrónico permite asimismo la obtención de los llamados "Mapas de Rayos X" o mapas de distribución de elementos. Mediante el analizador es posible aislar de los 400 canales solamente un conjunto de ellos denominado genéricamente "ventana". Se puede variar la posición y el ancho de cada una de estas ventanas de tal manera de hacer coincidir la ventana seleccionada con el pico correspondiente a un elemento presente en la muestra, ver Fig.1. Se puede modular entonces la intensidad en la pantalla de observación de imágenes con las señales provenientes solamente de la ventana seleccionada. En otras palabras, cada vez que el haz electrónico incide sobre una zona de la muestra que contiene el elemento correspondiente, aparecerá en la pantalla un punto brillante. El resultado final de un barrido completo será una distribución de puntos brillantes en las zonas de mayor abundancia de ese elemento. Las zonas de mayor densidad de puntos corresponderán a mayor concentración del elemento. En la Fig. 1 se muestra un ejemplo típico. La Fig. 1 (a) es la imagen de electrones secundarios de una superficie de fractura de un acero con inclusiones. En la Fig. 1 (b) se muestra el mapa de distribución de Mn, y en la Fig. 1 (c) la distribución de S. Se ve claramente una gran acumulación de puntos brillantes en las zonas correspondientes a las inclusiones, indicando que éstas se componen de SMn. Asimismo en la Fig. 1 (d) se muestra la distribución de P.

Barriendo una sola línea sobre la muestra en forma muy lenta, e integrando las señales dadas por el detector, es posible trazar la curva de distribución relativa de un elemento dado sobre la línea barrida.

Con el uso de patrones adecuados y un sistema de computación es po

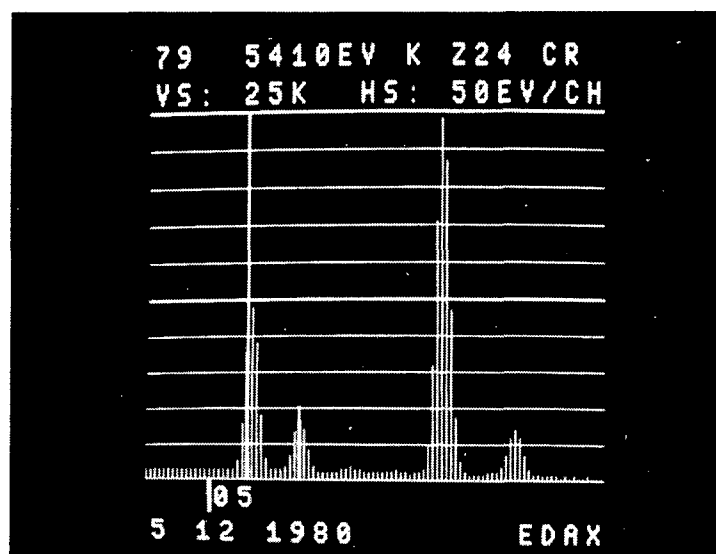
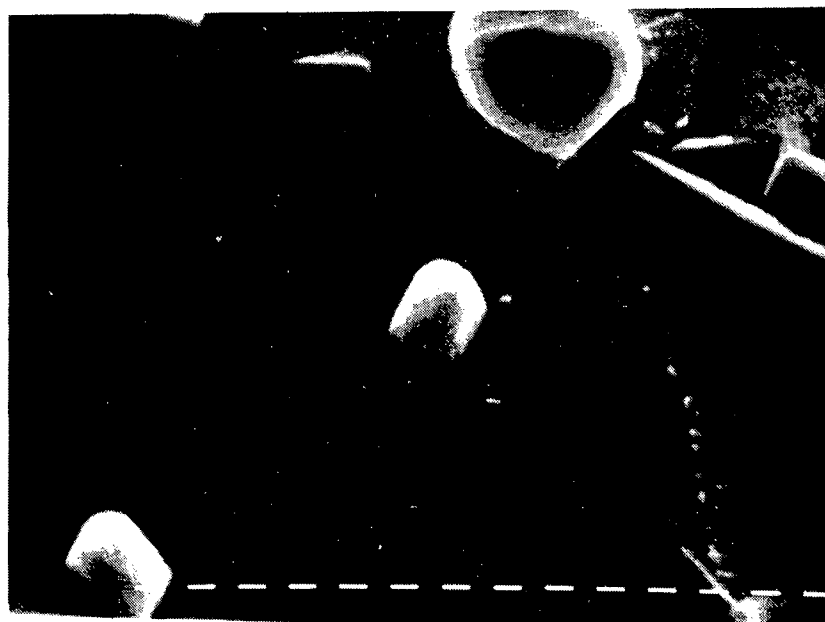


Fig. 8 Precipitados en una aleación $\text{Zr-2\% Cr-0.2\% Fe}$.
a) Imagen electrónica
b) Microanálisis de uno de los precipitados. Se nota claramente una fuerte concentración de Cr.
Atención : D.E.Arias .

sible realizar análisis cuantitativo. Un primer valor C' de la concentración (no corregida) de un elemento dado en la muestra se calcula mediante

$$C' = C_o \frac{I}{I_o}$$

donde:

I : Intensidad de la radiación característica emitida por el elemento en la muestra analizada.

I_o : Intensidad de la radiación característica emitida por el elemento en la muestra patrón.

C_o : Concentración del elemento en la muestra patrón.

La relación entre la concentración real C y el valor C' depende de la composición de la muestra y del patrón, y el valor C' debe ser corregido para tener en cuenta los siguientes efectos de la matriz:

- absorción de los rayos X analizados.
- posibles efectos de fluorescencia.
- electrones retrodifundidos.

Estas correcciones se pueden expresar de la forma:

$$C = C' \frac{F}{F_o}$$

donde F y F_o son los factores de corrección de matriz correspondientes a la muestra y al patrón. Como estos factores son dependientes de la composición

$$F_o = F_o(C_o) \quad F = F(C)$$

que no es conocida en el caso de la muestra analizada, son necesarios métodos iterativos, que necesitan de un sistema de computación adecuado. Asimismo es necesario tener en cuenta el efecto del fondo. Los picos dados por un detector de Si (Li) son en general anchos, y por lo tanto no es correcto suponer una variación lineal del fondo en todo el pico. Por ejemplo puede haber discontinuidades apreciables debidas a un canto de absorción. Existen numerosos programas que tienen en cuenta esta corrección.